

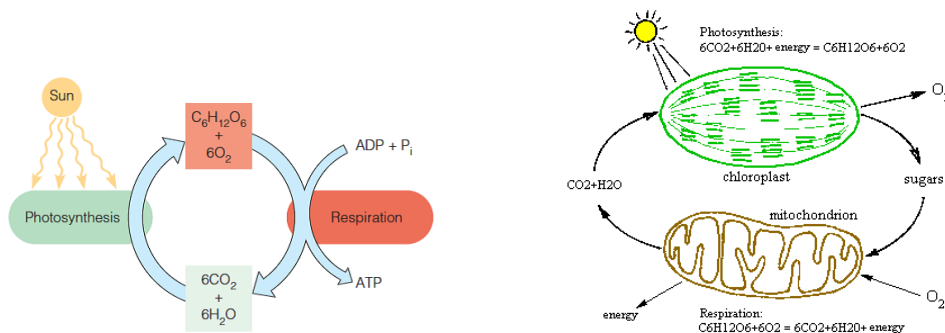
主題：Chapter 16- Photosynthesis	
教師：吳嘉霖	日期：2014/05/01
撰稿組：邱琳凌、王韻婷、陳加宜、陳欣佑	審稿組：劉宣妤、楊沛璇、陳美淇、侯品君

## 一、光合作用的特點

1. 植物、藻類及許多種類的真菌可行光合作用
2. 製造醣類以提供能量
3. 固定二氧化碳
4. 大氣中氧氣主要來源

## 二、The Basic Processes of Photosynthesis

1. 如下圖，在 Carbon cycle 中，CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 透過 photosynthetic 可以合成醣類，透過 photosynthetic 和 nonphotosynthetic 則皆可將醣類轉回 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。部分透過 photosynthesis and fuel oxidation 產生的能量以 ATP 的形式儲存。



2. 其反應所需還原 CO<sub>2</sub> 的 reductant 以 H<sub>2</sub>O 為主。

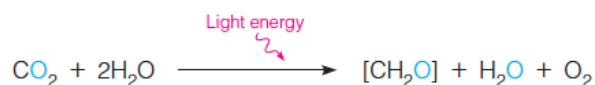
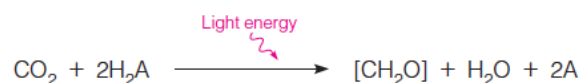
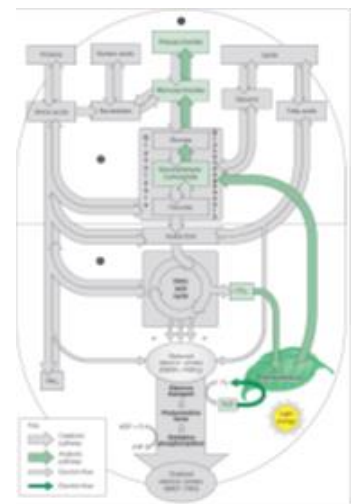
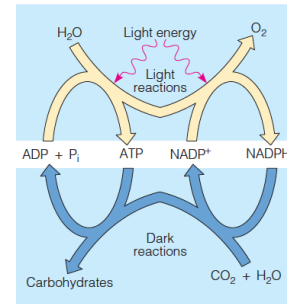


Table 16.1 Examples of some photosynthetic reactions		
Organisms	Reductant	Carbon Assimilation Reaction
Plants, algae, cyanobacteria	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O → [CH <sub>2</sub> O] + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>
Green sulfur bacteria	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> S → [CH <sub>2</sub> O] + H <sub>2</sub> O + 2S
Purple bacteria	[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2[HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] → [CH <sub>2</sub> O] + 2[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]
Nonsulfur photosynthetic bacteria	H <sub>2</sub> or many other reductants such as lactate	CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> → [CH <sub>2</sub> O] + H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub> + 2(HC—OH) → [CH <sub>2</sub> O] + H <sub>2</sub> O + 2(C≡O)
		$\text{CO}_2 + 2 \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC} - \text{OH} \\   \\ \text{COO}^- \\ \text{Lactate} \end{pmatrix} \rightarrow [\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O} + 2 \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{COO}^- \\ \text{Pyruvate} \end{pmatrix}$

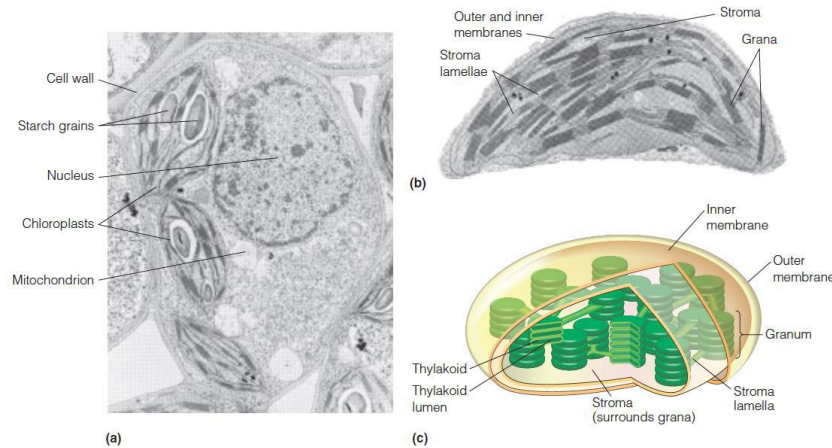
3. Photosynthesis 在代謝中扮演的角色如圖：  
CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→多醣類(綠色部分)。  
O<sub>2</sub> 是光合作用中由 H<sub>2</sub>O 釋放出的副產物。



4. 分成兩個過程: light reactions 和 dark reactions
- Light reactions: 以可見光為能量來源，製造 reducing power (NADPH), ATP, and  $O_2$ 。
  - Dark reactions: 以 NADPH 及 ATP 為驅動力，無論有無陽光都可將  $CO_2$  固定成醣類。



### 三、葉綠體簡介(一個細胞有 20-50 個葉綠體)



(a) Several chloroplasts are shown in a cross section of a cell from a Coleus leaf.

(b) Enlarged view of a single chloroplast from a leaf of timothy grass.

(c) Schematic rendering of a chloroplast.

\*葉綠體基質(stroma)中有類囊體(thylakoids)

原核生物的光合作用:

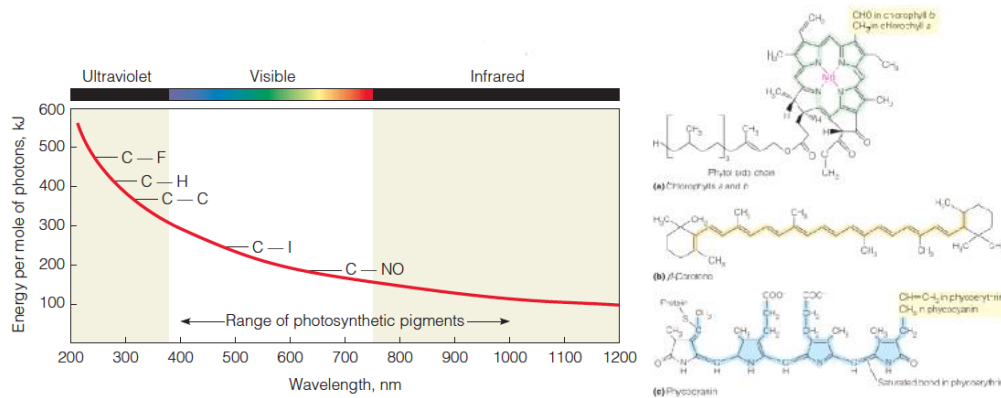
- Thin section of the cyanobacterium *Anabaena azollae*(滿江紅)在電子顯微鏡下呈現出 folded membranes，與真核生物葉綠體的類囊體相似。
- 光子的吸收與反應都發生在葉綠體囊膜上。
- 暗反應發生在葉綠體基質中。



### 四、光反應-光子的吸收

#### 1. 光子的能量

- 此圖比較出每一光子所帶能量與數種化學鍵結所擁有能量。
- 紫外線已有足夠能量直接破壞化學鍵結。
- 可見光能破壞較弱的鍵結。
- 紅外線波長長的部分只產生 heat-producing molecular vibration。



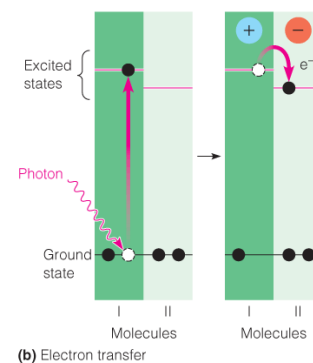
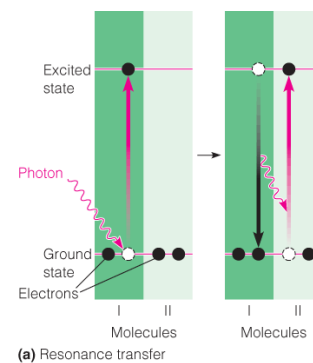
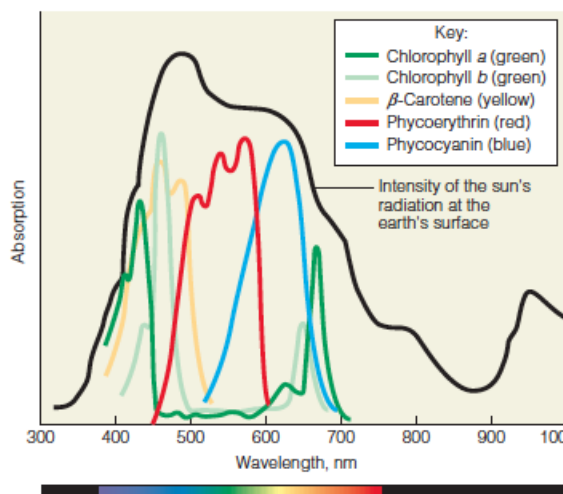
## 2. 光合色素

- Chlorophylls a 和 b 是植物和藻類中種類最多的色素。
- Phycocyanin(藻藍蛋白)及 phycoerythrin(藻紅蛋白)是透過 sulfhydryl group 附在 phycobiloproteins 上的 open-chain tetrapyrroles, 在水生光合植物中很常見。
- 這些色素在波長 500-600nm 時吸收最強，因此波長可有效通過水面。
- Bacteriochlorophylls 以稍稍不同於光合色素的結構存在。

✧ Heme 與葉綠素 a, b 結構相似，只差在中間分子(Fe v.s Mg)

✧ 比較 Myoglobin、Hemoglobin、Cytochrome 的不同

## 3. 吸收光譜-比較各光合色素對可見光的吸收能力



## 4. Photoexcitation 兩種電子傳遞模式

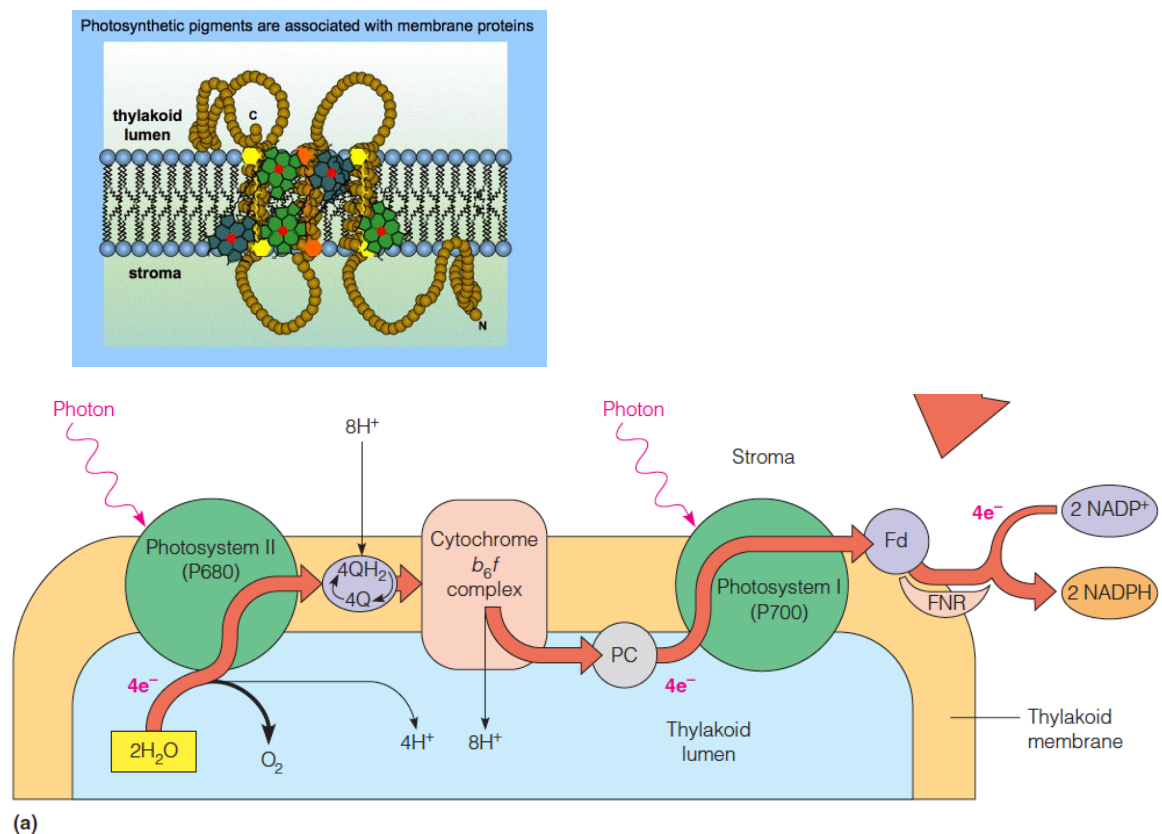
- (a) Resonance transfer: 在 molecule I 被激發電子傳遞到 identical molecule II，導致在 molecule I 高電位的電子回到基態。其速度極快。

- (b) Electron transfer: molecular I 的被激發電子傳到 slightly lower excited state 的 molecule II，使 molecule I 成為陽離子，molecule II 成為陰離子。

## 五、Photochemistry in Plants and Algae: Two Photosystems in Series

光反應概論：

1. 兩個光合作用系統(photosystem)(以發現次序命名)
  - a. 位於類囊體(thylakoid)膜上
  - b. 兩系統皆為多個次單元的、穿膜蛋白複合體(如下圖所示)
  - c. 包含天線色素、反應中樞色素、電子傳遞介質
  - d. Photosystem I (PSI, P700)；photosystem II (PSII, P680)
  - e. 在藻類、藍綠藻、高等植物中兩系統會相互連結成一系列的光反應
2. 反應概論
  - a. 將受光激發的電子從反應中樞傳遞到電子傳遞鏈
  - b. 電子源自水、傳遞至  $\text{NADP}^+$
  - c. 質子(有些源自水、有些源自基質)釋放至類囊體腔內
  - d. pH 梯度  $\rightarrow$  ATPsynthesis



## Photosystem II: The Splitting of Water

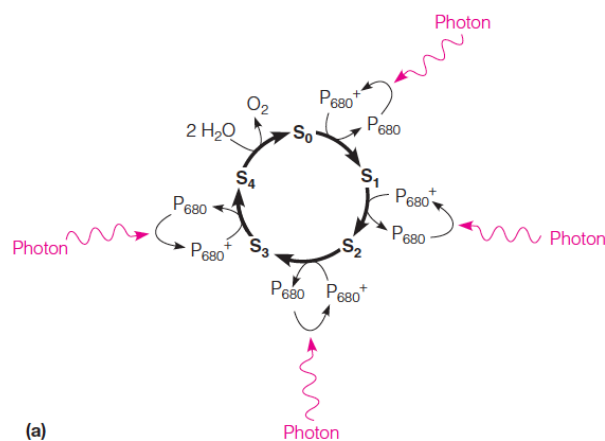
1. 光子激發 P680(-0.8V)將 1 個電子傳給→
2. Pheophytin a(Ph) :  
等於是中央的  $Mg^{2+}$  離子換成兩個質子的葉綠素→
3. (Plastoquinone molecules)  $Q_A \rightarrow Q_B$  :  
 $Q_B$  最後接收到兩個電子，兩個質子  
(新增的電子和兩個質子都源自基質)→
4. QH2(plastoquinol)(被釋放到類囊體膜上的脂質部分) :  
被 cytochrome  $b_6f$  complex 催化，還原 PC(兩階段式)， $b_6f$  同時將兩個質子  
打到類囊體腔裡面→
5. PC(plastocyanin，在類囊體腔中的可移動蛋白質(mobile protein)) :  
將電子傳遞到 P700 反應中心

水分解欲還原失去電子的  $P680^+$

→PSII 用 OEC(oxygen-evolving complex)接收電子

### OEC :

1. PSII 的每一個 monomer 包含天線蛋白(天線色素環繞著兩個包含 P680 反應中心和 water-splitting catalytic component 的次單元 D1，D2)
2. Cube-shaped cluster, four oxygen-bridged  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$
3. 金屬離子可以不同氧化程度存在(如課本圖 16.14(b))
4. 關於 OEC 電子和質子釋出有不同的模型
  - a. 光驅動循環使 OEC 可以分解兩個水分子、將四個電子分次傳給 P680，  
釋放 4 個質子到類囊體腔中(下圖，課本 16.15a)
  - b. 電子和質子成對釋出→釋放氫氣  
還原 P680 的電子供體為 PSII 的 D1 次單元(如課本圖是 16.15b，圖太複雜老師說不考)



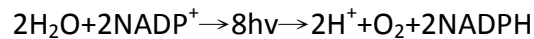
## Model 1

### Photosystem I : Production of NADPH

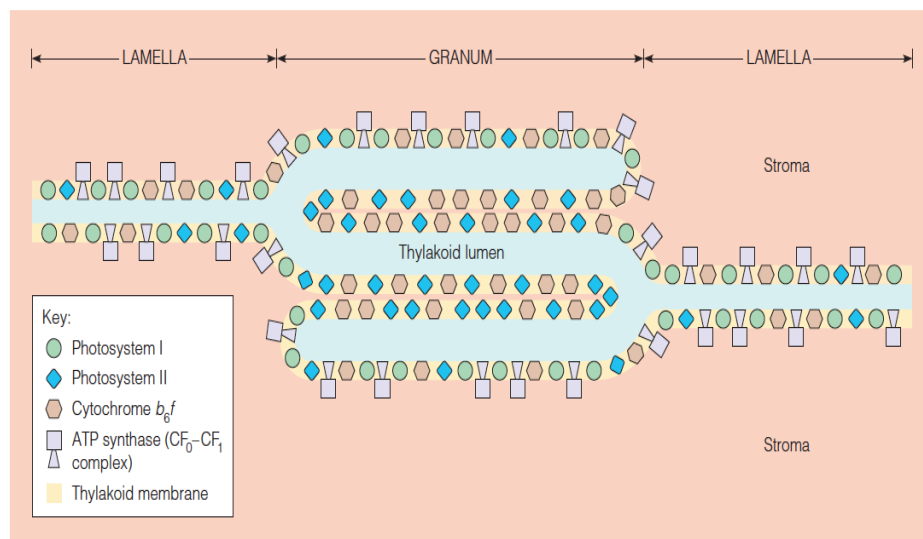
P700 電子激發→ $A_0$  →  $A_1$ (vitamin  $K_1$ ) →sulfur-iron protein( $F_x$ ,  $F_B$ ,  $F_A$ )→ $Fe_4S_4$ → $Fd$ →NADPH

1. NADPH 釋放到基質中
2. P680 的電子還原  $P700^+$
- 3.

### Summation of the Two System: The Overall Reaction and ATP Generation



1. ATP 生成： $CF_0$ — $CF_1$  複合體(和粒線體的  $F_0$ — $F_1$  複合體很像)
2.  $3H^+ = 1ATP$  , 4moles ATP=1 mole  $O_2$
3. Plastoquinone(脂質膜上) & Plastocyanin(類囊體內腔)的流動性→電子可以長距離移動(因為 PSI 和 PSII 可能距離很遠)
4. PSI 和 PSII 在類囊體膜上分布不同：  
PSI 多在靠近外界的膜上(stroma lamellae 上)；PSII 多在內部的膜上(interior membrane layers of the grana)(如下圖)



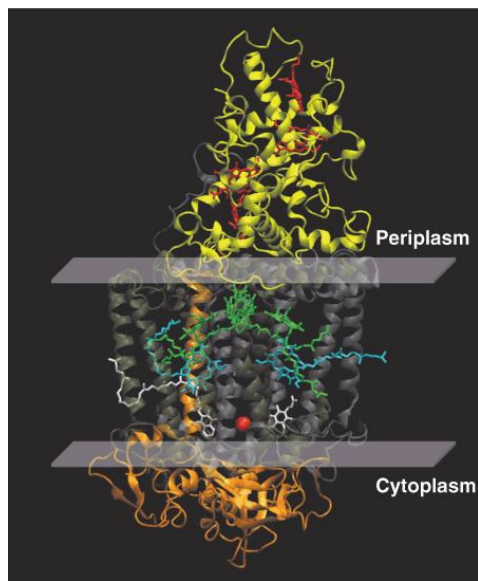
## 六、An Alternative Light Reaction Mechanism: Cyclic Electron Flow

1. 上述 PSI 和 PSII 的複合體的電子傳遞稱為 noncyclic electron flow, ATP 生成稱為 noncyclic photophosphorylation
2. 當  $NADP^+$  不多或是 NADPH 很多時，在 P700 所激發的電子並不會傳遞至  $NADP^+$ ，而是從 ferredoxin 傳遞至 cytochrome  $b_6f$  complex(也同時將質子打到類囊體內腔)再由 PC 還原  $P700^+$
3. 沒有產生 NADPH 和氧氣
4. 2 個電子產生 1 個 ATP
5. 維持 ATP 和 NADPH 產量的平衡



## 七、Reaction Center Complexes in Photosynthetic Bacteria

### 1. 由四條多肽鍊所組成的穿膜蛋白



Periplasmic space: c-type cytochrome carrying four heme groups

**Reaction Center(P870)**——L, M 次單元(largely  $\alpha$  helical)

1. 包含四個 bacteriochlorophyll b molecules: 2 bacteriopheophytins, 2 Quinones(  $Q_A$ ,  $Q_B$ ), bound iron atom

很像植物的 PSII (同樣包含

Pheophytin[bacteriopheophytin, BPh] and quinones)

Cytosolic face: Subunit H

Copyright © 2013 Pearson Canada Inc.

以紫細菌為例

### 1. 電子傳遞順序：

反應中心電子被激發→pheophytins( $Q_A$ — $Q_B$ )→ $Q_B$  在接收第二個電子時解離→ $QH_2$ →cytochrome  $bc_1$  complex→反應中心

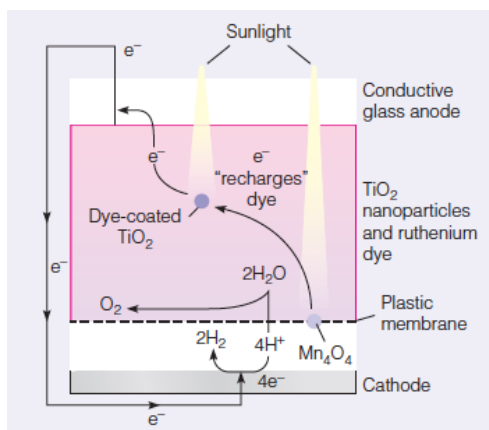
### 2. 沒有氧氣的產生→anoxygenic photosynthesis

### 3. 質子從 cytosol 打到 periplasmic space 使得 cytosol 變鹼(在 $QH_2$ 還原 cytochrome $bc_1$ complex 同時)

### 4. ATP 生成：質子由 ATP 合成酶再度打回 cytosol(分布在 plasma membrane 上)

### 5. 細菌的暗反應：用 ATP 的能量傳遞電子(從 $H_2S$ ， $S$ ， $S_2O_3^{2-}$ ， $H_2$ 到 $NADP^+$ 上)

其他細菌也有類似 PSI 的光反應系統，例如厭氧綠硫菌(type-I system)，催化線性的光驅動電子傳遞過程，其中氧化  $H_2S$  去補充反應中樞所失去的電子，釋出  $S_2$ 。



## 八、Artificial Photosynthesis

### 1. Manganese-oxygen catalyst( $Mn_4O_4$ ) plastic membrane：

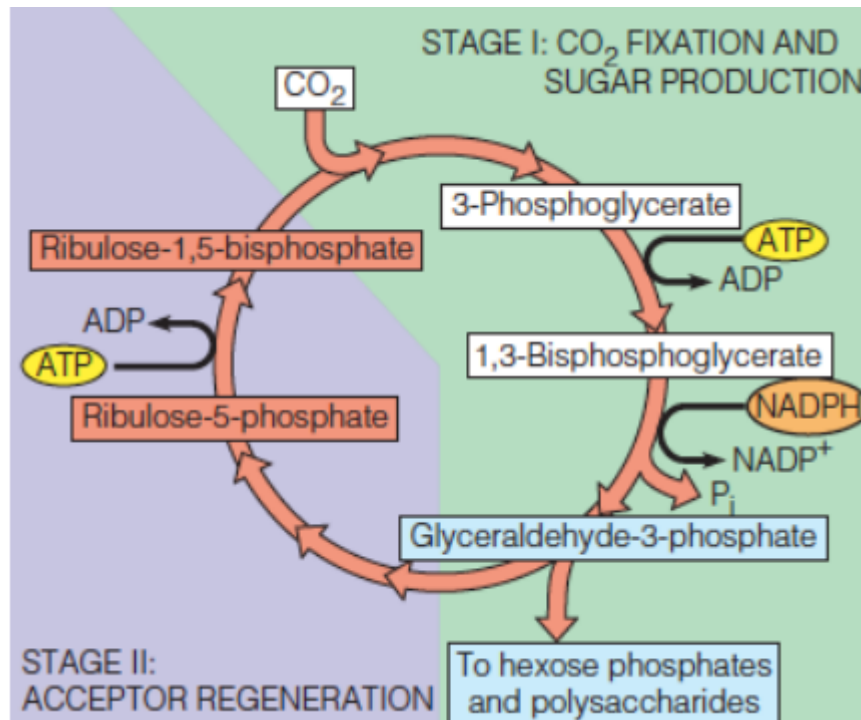
分開陰陽兩極、使質子只能單方向的穿越、催化水裂解並吸收質子

### 2. 陽極：充滿釷染料(ruthenium dye)的溶液，光激發染料裡的電子，並經由外電路而抵達陰極

### 3. 陰極：吸收從外電路來的電子並產生氫氣

## 九、暗反應-卡爾文循環(The Calvin cycle)

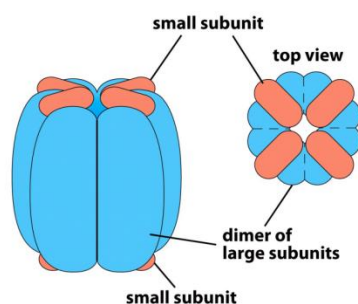
1. 重要功能：固碳、產生醣類
2. 反應發生處：葉綠體中的基質(stroma)
3. 能量需求：ATP、NADPH(光反應的產物)
4. 總反應



### Stage I. 固碳產生醣類(Carbon Dioxide Fixation and Sugar Production)

(一)羧化作用：Ribulose-1,5-bisphosphate(二磷酸核酮醣)+CO<sub>2</sub>→3-phosphoglycerate

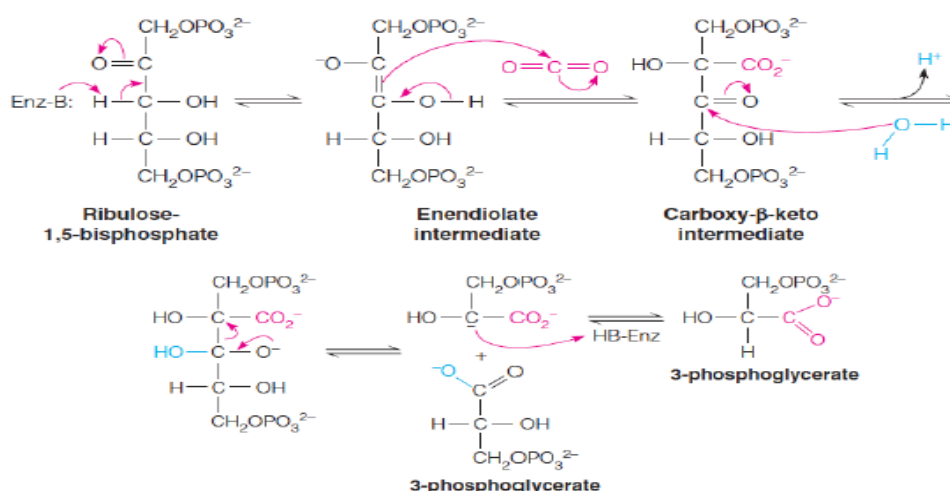
1. 催化劑：ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase(rubisco)
  - (1) 為世界上數量最多的酵素，有四種形式的 rubisco。
  - (2) Form I：常見於高等植物、藻類和許多藍菌(cyanobacteria)和變形菌(proteobacteria)中，由 8 個 large catalytic subunits(~50kDa)和 8 個 small noncatalytic subunits(~15kDa)所組。  
large catalytic subunits 是從葉綠體的基因轉錄轉譯而來，small noncatalytic subunits 則是從細胞核的基因轉錄轉譯而來。



- (3) 剩餘三種型式，因為在自然界中存在很少，所以就不詳加敘述。



## 2. 細部反應步驟

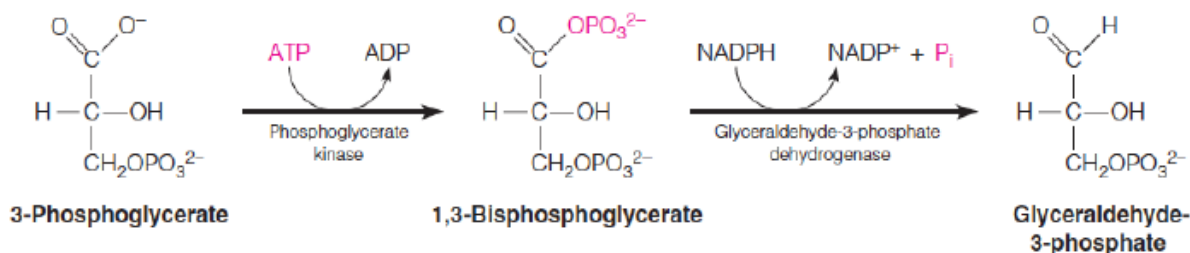


(1) 二氧化碳是在 Enediolate intermediate 才進入反應中。

(2) Mg<sup>2+</sup>會結合 RubBP，活化水分子去水解 Carboxy-β-keto intermediate

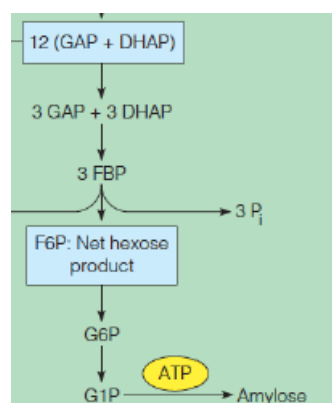
(3) 切割是藉由 HB-Enz active site 進行質子化作用

(二)還原作用：3-phosphoglycerate→1,3-Bisphosphoglycerate→  
Glyceraldehyde-3-phosphate



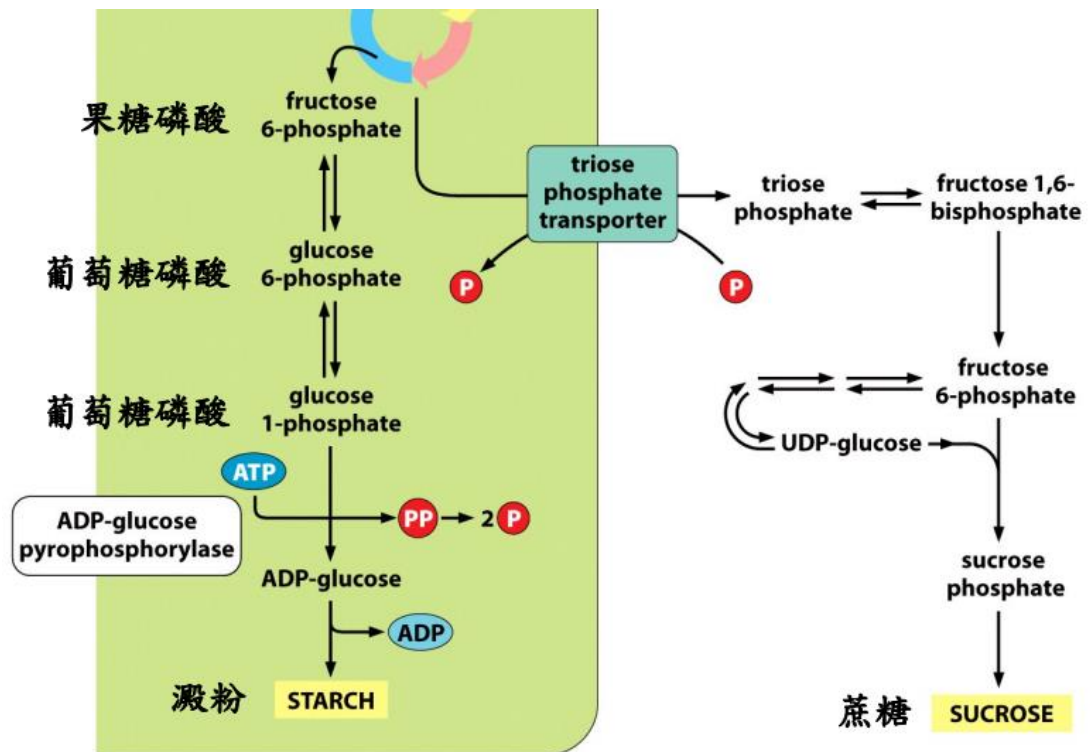
ATP 分子提供能量與磷酸根，每個 PG 分子增加磷酸根，再來，帶磷酸根的 PG 分子與 NADPH 反應，獲得 NADPH 提供的氫原子與電子，帶磷酸原子團的 PG 分子被還原成 Glyceraldehyde-3-phosphate(GAP 可藉由 triose phosphate isomerase 作用形成 DHAP)

## (三)產生醣類

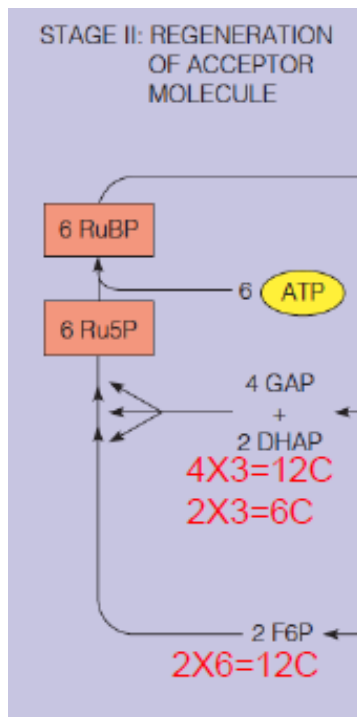


1. 6 個 GAP→3 個 FBP (fructose bisphosphate aldolase)

2. 3 個 FBP→3 個 F6P(fructose-1,6-bisphosphatase) (只有 1 個 F6P 可以被使用形成產物，其餘 2 個要進入 regeneration pathway)

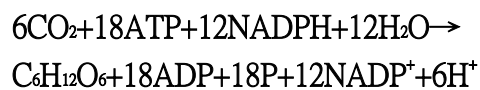


## Stage II. 再生



- 3 碳分子及 6 碳分子需要 transketolases 和 transaldolases 作用才可形成 5 碳的分子。
- 6 個 Ru5P → 6 個 RuBP
  - (1) ribulose-5-phosphate kinase
  - (2) 消耗 6 個 ATP
  - (3)

暗反應總反應式：

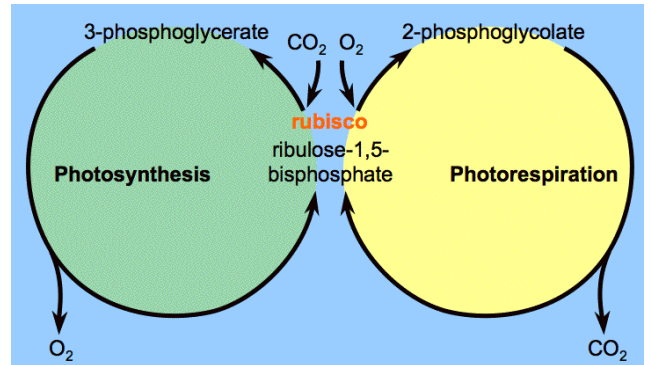


## 十、Photorespiration and the C<sub>4</sub> Cycle

**Rubisco** (Ribulose biphosphate carboxylase/oxygenase) 可以作為 加氧酶(oxygenase) 和 脫羧酶(carboxylase)。

→ 在脫羧反應中，會行光合作用，固定 CO<sub>2</sub> (詳細過程見光合作用)。

→ 在加氧反應中，則會行光呼吸作用，**Ribulose-1,5-bisphosphate** 會形成 enediolate intermediate 親核攻擊氧氣，最終形成 3-phosphoglycerate 和 phosphoglycolate。



在低 CO<sub>2</sub> 和高發生光呼吸作用，導致 O<sub>2</sub> 被消耗、CO<sub>2</sub> 被釋放，以下為詳細過程：

### 葉綠體中

Ribulose-1,5-bisphosphate 經由 Rubisco 催化，和 O<sub>2</sub> 形成 Phosphoglycolate  
Phosphoglycolate 脫去磷酸形成 Glycolate 進入過氧化體(peroxisome)。

### 過氧化體中

CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>Glycolate 氧化形成 Glyoxylate 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 會被過氧化氫酶(catalase)分解，Glyoxylate 則經轉氨作用(transamination)形成 Glycine，而後進入粒線體中。

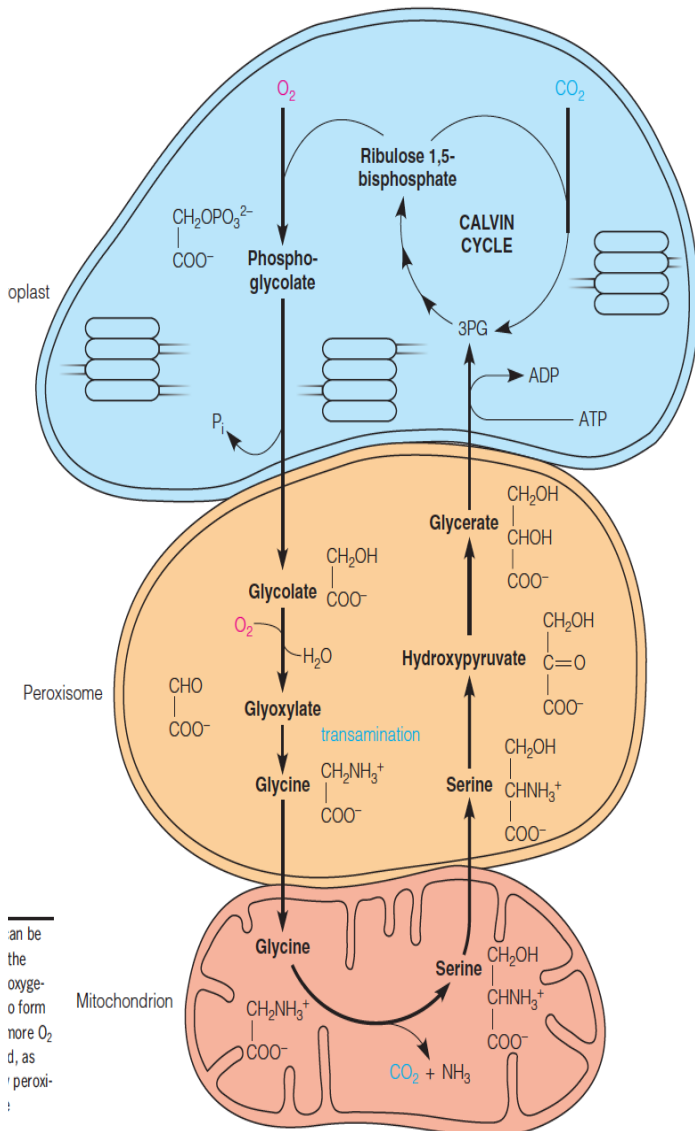
### 粒線體中

兩分子的 Glycine 進入粒線體中形成一分子的 Serine、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>，後兩者被釋放，Serine 則傳回到過氧化體。

### 過氧化體中 Serine → Glycerate

### 葉綠體中

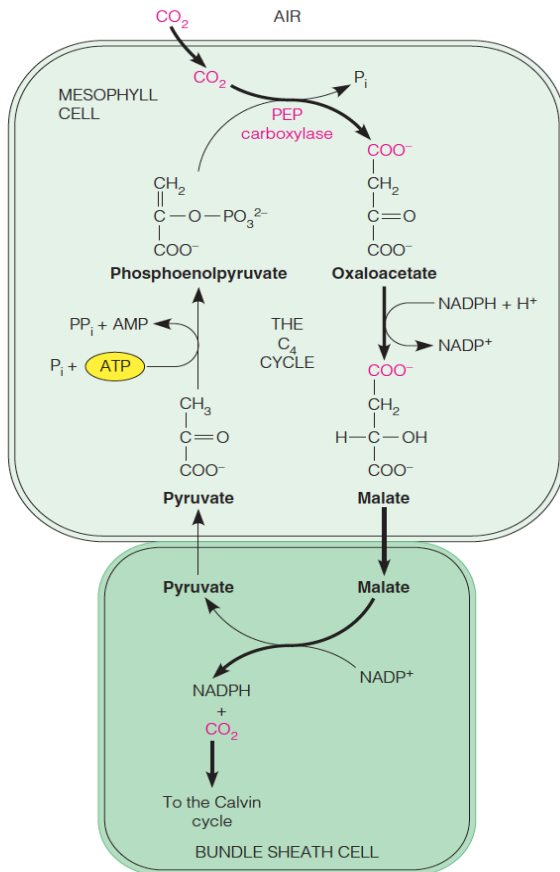
Glycerate 利用 ATP 再磷酸化，形成 3-phosphoglycerate(3PG)。



小結：

1. Ribulose-1,5-bisphosphate 在 Calvin cycle 中遺失。
2.  $\text{CO}_2$  的固碳作用的相反： $\text{O}_2$  被消耗， $\text{CO}_2$  被釋放到空氣中。
3. 只有約 75%的碳回到葉綠體中。
4. ATP 被消耗。

光呼吸作用看似是個浪費能量的過程，然而  $\text{C}_4$  植物中的  $\text{C}_4$  cycle 可回收光呼吸作用所釋放的  $\text{CO}_2$ 。



### $\text{C}_4$ cycle

對玉米或熱帶植物很重要，因為在高溫、高照明的情況下，光呼吸作用旺盛， $\text{C}_4$  因此發展出集中  $\text{CO}_2$  的機制。

#### 葉肉細胞(mesophyll cell)中

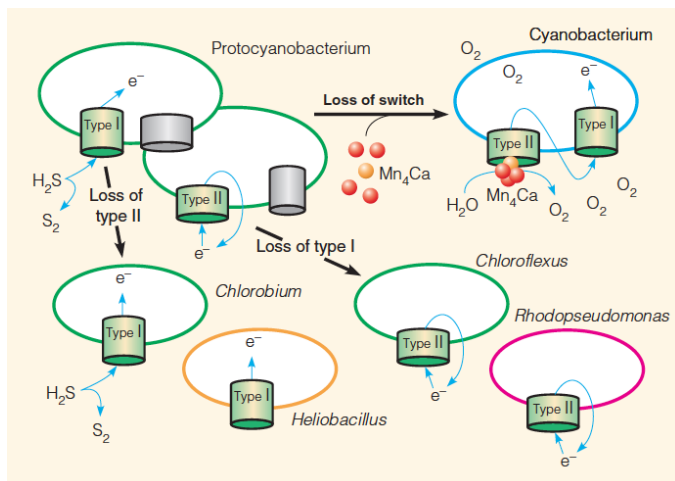
$\text{CO}_2$  經由氣孔進入，並經由 PEP carboxylase 固定  $\text{CO}_2$  在四碳的 Oxaloacetate 中。

#### 維管束鞘細胞(bundle sheath cell)中

經脫羧反應釋放  $\text{CO}_2$  進入 Calvin cycle

Rubisco 在維管束鞘細胞中，因為  $\text{C}_4$  cycle 的存在，Rubisco 偏向進行固定  $\text{CO}_2$  作用。另外， $\text{C}_4$  cycle 固定每分子  $\text{CO}_2$  會消耗額外兩分子的 ATP。

## 十一、Evolution of Photosynthesis



Protocyanobacterium 是 Anoxygenic photosynthesis 的祖先，同時擁有 type-I 和 type-II 的基因，但只表現其一。

若失去其中一種基因，會形成不同的無氧光合作用的種類(如圖下半部四種)。

若失去調控避免同時表現兩光合體細的轉換，並得到 manganese-metal cluster，則變成藍綠菌含氧光合作用的祖先。