**BIOCHEMIE HOOFDSTUK 20: Fotosynthese en Koolhydraatsynthese in planten**

2. Algemene eigenschappen van de fotofosforylatie

* Fotosynthese
  + = de **licht-afhankelijke reacties** en **koolstoffixatie**/ donker reacties (Calvin cyclus)
  + Lichtreacties
    - Zonlicht energie gebruiken voor synthese ATP en NADPH
  + Koolstof assimilatie reacties
    - ATP en NADH gebruikt om CO2 te reduceren tot triose fosfaat / triosesuikers via calvincyclus = CO2 fixatie
  + Locatie: in chloroplast (zowel lichtreacties als donkerreacties)
* Fotofosforylering (in lichtreacties)
  + Lijkt sterk op oxidatieve fosforylering
    - => bestaat uit e-transportreacties door membraan carriers
    - => e-transportreacties gekoppeld aan H+ transport over membraan
    - => H+ levert protonengradient => nodig voor ATP synthese in ATP synthase
  + Verschillend
    - Oxidatieve: NADH elektrondonor en O2 gereduceerd tot H2O
    - Foto: H2O donor en NADP+ => NADPH gevormd
      * H2O slechte e-donor (E’°=816mV) ⬄ NADH goede e-donor (E’°=-0,320mV)
        + => lichtenergie nodig om goede e-donor te maken

2. Lichtabsorptie

2.1 Inleiding

* Chloroplast
  + Hier gebeurt: lichtreacties (e-transport, ATP synthese) en koolstoffixatie
  + 2 membranen: binnen & buitenmembraan + intermembranaire ruimte
  + Stroma = ruimte in het binnenmembraan
  + Thylakoidmembraan = membranen in de stroma
    - grana thylakoid membraan = stapels, dicht gepakte thylakoidmembranen
    - stoma thylakoid membraan = niet op elkaar gepakt
* Lichtabsorptie
  + Zichtbaar licht: 400nm-700nm (violet tot rood)
  + Korte golflengten = hoge EN; lange golflengten = lage EN
  + Absorptie v/e foton (=**lichtkwantum**) in zichtbaar golflengte gebied vh EM spectrum
    - Absorptie van foton => e- hoger ENniveau => molecule in geexciteerde toestand
    - Valt snel terug naar niet geëxciteerde toestand (grondtoestand)
      * => energie vrijgesteld als: licht, warmte, chemisch proces
  + Exciton = kwantum van energie dat van geëxciteerde molecule op andere molecule kan worden overgedragen => dit proces= exciton transfer
    - ⬄ foton = kwantum van lichtenergie
* Chlorofyl
  + = belangrijkste lichtabsorberende pigment in fotosynthese (lichtreacties)
  + Functie: chlorofyl absorbeert lichtEN voor de fotosynthese
  + Voorkomen in chloroplast: Chlorofyl a EN chlorofyl b
  + Structuur
    - Polycyclische vlakke ringstructuur met heterocyclische N in
      * => 4 grote pyrole ringen aan elkaar => vormen polycyclische ring
    - In de ring: Mg2+ gecoördineerd door 4 naar binnen gericht N
    - Aan ring: zijgroepen die het verschil maken tssn typen chlorofyl
    - Fytol staart: heel hydrofoob, covalent gebonden aan de ring
      * Functie: helpt in verankering vd pigmenten in eiwitten
      * => pigmenten zijn dus gebonden aan pigment bindende eiwitten => voor de positionering
    - Alternerende dubbele en enkele bindingen
      * Gevolg: molecule is instaat om licht te absorberen
  + Chlorofyl heeft een hoge extinctiecoefficient (absorptiespectrum)
* Absorptiespectrum = absorptie ifv de golflengte
  + Absorptie chlorofyl in rode en blauwe licht spectrum
  + Chlorofyl a: 420nm – 680nm ; chlorofyl b: 450nm-650nm
    - => lichtjes verschoven tov elkaar, door verschil in zijgroepen & associering met eiwitten
  + Andere: fycoerythrin, fycocyanin = pigmenten in wieren
    - => Hebben een ander spectra
      * Reden: de ENverdeling/EN spectra verandert in water
* Energiespectrum vh zonlicht (zwarte lijn vanboven)
  + De moleculen zijn meest efficient daar waar EN ruim is
  + Ook zone waar chlorofyl weinig absorbeert (weinig fotosynthese doet)
    - Conclusie: er is wel EN, maar geen pigmenten voor fotosynthese
* Actiespectra = fotosynthese activiteit ifv golflengte
  + tonen golfafhankelijkheid van fotosynthese
  + Sterke fotosynthese activiteit rond golflengten waar chlorofyl absorbeert ~ aborptiespectrum
  + Primitief actiespectrum: groenwier belichten met versch golflengten (prisma licht breken) => in cultuur groenwieren zijn O2 minnende bacterien => bacterien concentreren zich waar veel O2 is = blauw/rood
* Accessoire pigmenten / Antenne pigmenten
  + = bijkomende pigmenten die het lichtabsorptie bereik vergroten
  + => **carotenen**: **β-caroteen**  en **luteïne** (xantofyll) => verschillen in OH groep ring
    - Structuur: apolair & alternerende bindingen
    - Absorberen licht op ander golflengtes als chlorofyl (blauwe spectrum)

2.2 Chlorofyl draagt geabsorbeerde EN over naar reactiecentra door exciton transfer

* **Fotosystemen** 
  + Fotosynthesecomplexen / accesorische pigmenten (chlorofyl a, b, carotenoiden) zijn georganiseerd in fotosystemen
  + Bevatten: chlorofyl a,b , carotenoiden
  + Functie: pigmenten absorberen EN, dragen geabsorbeerde EN over naar naburige pigmentmoleculen & uiteindelijk naar reactiecentra, door exciton transfer
  + Centraal fotosysteem: reactiecentrum
    - Bevat 2 Chl a moleculen (‘special pair’)
    - Hier gebeurt de eigenlijke fotochemische reactie
      * lichtenergie omzetten naar chemische energie (scheiding lading)
  + Rond reactiecentrum: antenne moleculen (chlorofyl a, b, carotenoiden)
    - Absorberen licht en sluizen door naar reactiecentrum
* **Light harvesting complex LHC** 
  + = licht oogstende eiwitcomplexen = eiwitten
  + Functie: capteren fotonen => transfer naar fotosystemen PS
  + Bevatten **veel** chlorofyl en carotenen gebonden op subeenheid
    - LHC/ eiwitten dienen om de pigmenten in positie te houden
    - Belangrijk voor de ENtransfer van ene naar andere pigment
      * => afstand mag niet te groot zijn
  + Rol LHC: LHC associeert met PSII (& PSI)
    - EN v/e foton w doorgegeven (pijlen) van pigment naar pigment (LHC) => kan ook doorgegeven w naar fotosysteem => EN komt in reactiecentrum => reactiecentrum (Chl a) geexciteerd (\*) => fotosynthese kan doorgaan
* **Fotochemische reactie/ Fotochemie werking** (\*)
  + Chl a moleculen (2) in fotochemisch reactiecentrum = special pair
    - W geexiteerd & gaan zo lichtenergie omzetten naar chemische EN
  + 1) foton valt in op antennepigm (fotosysteem) => door opname foton => pigmentmolecule geexciteerd naar hogere ENtoestand
    - EN kan verloren gaan indien ze nooit reactiecentrum bereikt
  + 2) Excitatie-EN wordt doorgegeven (=exciton transfer) naar andere pigmentmol. & kan ook doorgegeven w naar reacticentrum => special pair, 2Chl a (middelste band
  + 3) Als een Chl a molecule excitatie EN ontvangt => Chl a w geexciteerd
    - Chla wordt dan goede e-donor aan e-acceptors (band erboven)
  + 4) Geexiteerd e- in special pair reduceert een e- acceptor => e-acceptor w negatief geladen (heeft extra e-)
    - Blijft een e- hole achter in 1 vd chl a moleculen = positief geladen
  + 5) e- donor (onderste band) geeft e- aan chl a **=> e- recuperatie special pair**
    - E- donor w positief geladen
  + Conclusie:
    - 1) special pair is geassocieerd met e-donor & e- acceptor => recuperatie
    - 2) scheiding van lading = chemische EN
  + Fotochemische reactie = overgang v/e excitatie naar een ox/reductie en ladingsscheiding die chemische EN vertegenwoordigd

3. Fotochemische reactiecentra

* Bij fotosynthetische bacterien: 2 **onafhankelijke** reactiecentra in fotosynthese
  + Purple bacterie
    - Heeft P870 = chlorofylachtige molecule = reactiecentra
      * Negatieve redoxpotentiaal, dus goede e-donor
    - Foton valt in => absorptie => P870 (chlorofyl, e-donor) excitatie => hogere ENtoestand P870\* (middenste band) => geeft e- door aan Feofytine (e-acceptor, bovenste band) => Quinon Q => Cyt bc1 complex => cyt c2 (e-donor, onderste band) => kan e- doorgeven aan P870 = recuperatie
      * H+ gradient opbouw over thylakoid membraan bij cyt bc1 complex!!!
      * Feofytine = chlorofyl zonder Mg
  + Groene S bacterie
    - Heeft P840 = reactiecentrum
      * Hogere redoxpotentiaal dan P870
    - Foton valt in => P840 (e-donor) excitatie => hogere ENtoestand P840\* (middenste band) => => e- geven aan Q (e-acceptor) => cyt bc1 complex => Cyt c553 (e-donor) geeft e- aan P840 = recuperatie
      * H+ gradient opbouw over thylakoid membraan bij cyt bc1 complex!!!
      * Er zijn Fe-S complexen betrokken bij doorgeven van e-
      * E- van P840\* kan ook naar Ferredoxine Fd => reductie tot NADH mbv Fd: NAD reductase
* Bij planten: 2 reactiecentra: PSII en PSI werken in **tandem** in fotosynthese
  + 2 reactiecentra: P680 van PSII en P700 van PSI
    - P700 hogere redoxpotentiaal dan P680
  + **Z-schema**: het lijkt op een Z
    - PSII: Foton valt in => P680 w geexciteerd naar P680\* => e- naar feofytine (e-acceptor) => naar plastoquinon => naar cyt b6f complex => naar plastocyanine (e-donor voor P700)
      * Cyt b6f complex bouwt H+ gradient op
    - PSI: foton valt in => P700 w geexciteerd naar P700\* => e- naar A0 en A1 => e- naar Fe-S centrum (e- acceptor) => naar Ferredoxine (e-acceptor) => e- doorgeven aan Fd: NADP+ oxidoreductase die NADP+ reduceert naar NADPH
  + Wat zijn de e-donors voor recuperatie special pair?
    - PSI: plastocyanine = koperhoudend eiwit = **mobiel** oplosbaar eiwit
      * Recupereert P700 na excitatie door e- te geven
    - PSII: water => wordt gesplitst in O2, H+ en e-
      * Recupereert P680 na excitatie door e- te geven
      * **Oxygene fotosynthese naam want het genereert O2**
* **PSII: P680** 
  + Orientatie: thylakoidmembraan: lumen en stroma kant
  + Structuur: bestaat uit 2 subeenheden D1 en D2
    - = eiwitcomplexen = dimeren
    - = belangrijkste eiwitten voor chlorofylbinding => binden special pair
    - In elk dimeer kan onafh e- transport optreden
    - In elk dimeer Mn clusters
    - In elk dimeer een Chlorofyl special pair + Chla + Chl b + carotenoiden
  + Reactiecentrum: 2 chlorofyl op D2 & 2 chlorofyl op D2
    - => reactiecentrum is een dimeer, dat bestaat uit 2 reactiecentra die elk functioneel zijn: de linske 2 Chl ku exciteren of de rechtse
    - => 1 vd beide pathways w gevolgd
  + Verloop: Chla excitatie => Chla\* => e- naar feofytine (Chl-Mg) => plastoquinon A (PQA) => PQB => cyt b6f complex
    - Recuperatie vh Chl a special pair door e- vh oxygen involving complex
      * = een watersplitsend enzym
      * = bevat Mn atomen die e- afstaan aan AZ Tyr => Tyr geeft e- aan Chla
        + Tyr = rol van e-acceptor & e-donor = speciaal!
  + Concentratie Chla ~ Chlb ⬄ PSI
  + Naam P680: verwijst naar absorptiemaximum bij 680nm
    - Maar absorptiemax van chla ≠ bij 680nm op p7?
    - Reden: p7 spectra is van chla dat is geisoleerd/ opgelost en dus ongebonden
      * Hier is special pair gebonden aan eiwit => max verschuift
* **PSI: P700**
  + Structuur: subeenheden A,B,C
  + Reactiecentrum: dimeer, 2 reactiecentra (zie uitleg PSII)
    - 2 symmetrische pathways die gevolgd ku worden
  + Verloop: Chla excitatie => Chla\* => e- naar A0 => FeS centra => ferredoxine => NADP+ reductive tot NAPDH
    - A0 = 1ste e- acceptor = afgeleide van chlorofyl
    - Ferredoxine = finale e- acceptor
    - Plastocyanine = e-donor voor e- hole P700
  + Concentratie Chla >> Chlb
* **Cyt b6f complex (bc complex)** (het 3de eiwitcomplex)
  + Verbindt het PSII en PSI
  + Structuur: plastoquinon, hemegroep bH,bL, plastoquinol, Fe-S centra, plastocyanine, carotene, heme f
    - Heme bL = redoxpot low, Heme bH = redoxpot high
  + Verloop: PQH2 => cyt b6 => Rieske FeS => cyt f => plastocyanine
    - Essentie: gereduceerd quinon/ plastoquinol => w geoxideerd => e- gaan naar plastocyanine
    - H+ transport bij oxidatie plastoquinol
      * H+ transport van stroma naar lumen => opbouw H+ gradient
  + Mechanistische werking: Q cyclus
    - de e- transfer verloopt via de **Q cyclus** (~ ox fosforylering)
    - gereduceerd PQH2 (2e-, 2H+) w geoxideerd
      * => 1e- via Rieske FeS eiwit naar ct f => plastocyanine
        + Hierbij 4H+ van – naar + side
      * => 1e- naar heme bL => heme bH => terug naar PQ => PQ w een semiquinon vorm (~ ox fosfo) => reduceert dan met 2e- en 2H+ volledig naar PQH2
        + Plastoquinon PQ = mobiel in membraan = kan migreren in Q cyclus = lipofiel ~ ubiquinon
* Cyclische fotofosforylering
  + Cyclisch elektronentransport tussen PSI en Cyt b6f
  + Functie: het verhoogt ATP productie tov NADPH
  + Verloop: e- van ferredoxine => Cyt b6f => Plastocyanine PC
    - Fd = oplosbaar eiwit
      * Kan associeren met PSI en met cytochroom b6f via plastocyanine
        + => cytochroom b6f reduceert dan
  + Gevolg: geen e- die naar Fd: NADP+ oxidoreductase gaan => geen vorming NADPH
    - Wel extra activiteit op het b6f complex
      * => O2 verbruikt &meer EN (e-) naar H+ gradient dus verhoogt de ATP productie
  + Conclusie:
    - Geen NADPH, geen O2, wel H+ gradient
    - cyclische fotofosforylering controleert/ reguleert de ratio ATP tv NADPH
* Tijdens faseovergangen verandert verdeling LHCn over fotosystemen
  + 1) Excitatie EN van PSI (P700) is lager dan voor PSII (P680) excitatie
    - Probleem: indien PSI en PSII aan elkaar aangesloten => exciton van PSII antennemoleculen kan migreren naar PSI reactiecentrum => hierdoor is PSII voortdurend ondergexciteerd
    - Oplossing: ruimtelijke scheiding van PSI en PSII in thylakoidmembraan
  + 2) Planten ku onder verschillende lichtomstandigheden voorkomen
    - = faseovergangen
    - Er moet een evenwichtige werking zijn tssn de 2 PS systemen => dan treedt een tandem werking pas op
    - Maar onder versch lichtomstandigheden kan het zijn dat de 2PS systemen niet evenredig geexiteerd worden
    - Oplossing: bij wijziging lichtintensiteit => herverdeling van LCHII, PSII, PSI
      * Voorkomen: PSI, PSII, ATP synthase, cyt b6f, LCH
      * Zijn niet gelijkmatig verdeeld in de membranen
        + PSII rijker in grana membraan dan PSI
      * Door herverdeling kan EN transfer tssn PSI en PSII veranderd w
* Oxygen evolving complex
  + = watersplitsend enzyme
  + Water universeel aanwezige e-donor, maar moeilijk te splitsen
    - Essentie: Mn in oxygen-evolving complex staat 4e- af
    - Werking: bevat Mn atomen => bij elk excitatie special pair => telkens 1e- vd gereduceerde Mn atomen doorgeven aan Tyr voor recuperatie special pair & stapsgewijs 1e- opnemen w voor de splitsing van water (x4)
      * Totaal: 4 fotonen nodig (4 stappen) voor splitsing van H2O
      * Hierbij w telkens H+ vrijgesteld in lumen => H+ gradient opbouwen
  + Directe e-donor is Tyr in D1
  + Structuur: Cluster stoelvormig
    - Mn geassocieerd met O en Ca in complex => stabilisatie complex
    - Verschillende H2O moleculen errond
    - Tyr 161 errond dat e- doorgeeft aan chlorofyl
    - => Cluster stoelvormig

4. ATP synthese door fosforylatie

* H+ gradient koppelt het e-transport en fosforylering
  + Lumen = binnenin het thylakoidmembraan
    - = continu met de ruimte tussen binnen en buitenmembraan vd chloroplast
    - = dus eigenlijk de intermembranaire ruimte waar H+ naartoe gaat
      * ~ ox fosforylering
  + Thylakoidmembraan is H+ ondoorlaatbaar
  + H+ w getransporteerd van Stroma naar Lumen => in lumen gradient opbouw door:
    - 1) splitsing H2O
    - 2) door opname H+ door PQ bij reductie van PQH2 en vrijstellen H+ bij ox daarvan (zie ppt p22)
  + H+ transport en ATP synthese sterk gekoppeld
    - H+ gradient = drijvende kracht voor ATP synthese ~ ox fosfo
    - ATP synthase bestaat uit CF0 deel en CF1 deel~ ox fosfo mitoch
* Gelijkenissen ppt p28!
  + Relatieve membraanorientatie identiek tssn ox fosfo & fotofosfo
    - Reden: lumen chloroplast ~ intermembranaire ruimte mitoch
  + Bacterien hebben geen interne membranen
    - Wel soms 2 membranen die cel omwikkelen
    - E- transport gaat ook van cytoplasma naar buiten/ intermembr ruimte => ook H+ gradient => ook ATP synthese

5. Evolutie van zuurstof producerende fotosynthese

* Chloroplasten zijn geëvolueerd uit fotosynthetische bacterien
  + Aantal micro-organismen ontwikkelden PM invaginaties => dus toch ondanks het prokayoten zijn, zijn er toch interne membranen door invaginatie & membranen zijn sterk geladen met fotosynthetische pigmenten
    - Pigmenten = vroege voorlopers van chloroplasten
    - PM invaginaties nemen rol van ‘thylakoid’ waar
  + Gemeenschappelijke redox componenten in oxidatieve **en** fotofosforylering
    - => vergelijkbaarheid tssn ox fosfo en fotofosforylering (zie ppt)

6. Koolstoffixatie reacties

6.1 Inleiding

* Koolstoffixatie reacties
  + Beschrijft hoe CO2 gecapeerd w en gefixeerd w in suikers = de triosen
    - Hierbij w ATP, NADPH verbruikt uit de lichtafhankelijke reacties
    - Triosen = primaire 3C structuur **(hierom noemt dit C3 metabolisme)**
    - Uit triosen ontstaan andere suikers vb hexosesuikers
      * => bestemmingen: opslag (zetmeel), cellulose, sucrose of pentosesuikers voor nucleotidebouw,…..
  + Essentie: koolstoffixatie => 3C suikers => hexosen, pentosen

6.2 Koolstoffixatie gebeurt in 3 fasen

* Koolstofdioxidefixatie gebeurt in 3 fasen (cyclische pathway)
  + 1) Condensatie: (3) CO2+ (3) ribulose 1,5-bifosfaat (5C) => **2x** (6) 3-fosfoglyceraat (3C)
    - Condensatie = CO2 captatie
    - Ribulose 1,5-bifosfaat (5C) = initiele substraat S met 2 fosfaten P
  + 2) Reductie: 3 fosfoglyceraat tot (6) glyceraldehyde 3-fosfaat
    - Energie: ATP, NADPH verbruikt
  + 3) Regeneratie: ribulose 1,5-bifosfaat (3) + vrijstellen glyceraldehyde 3-P (1)
    - Energie: ATP vebruikt

Fase 1: fixatie CO2 in 3-fosfoglyceraat

* Enzyme: **ribulose 1,5-bifosfaat carboxylase/oxygenase (=rubisco)**
  + = eiwit dat in grote hoeveelheden voorkomt in natuur
  + Reden: (1) rubisco is niet efficient, (2) CO2 captatie heeft geen hoger turnover, (3) veel fotosynthese
  + Turnover: 3CO2/sec.mol
  + Structuur: 8 grote subeenheden / 8 kleine subeenheden
    - Grote subeenheden => gecodeerd in chloroplast
    - Kleine subeenheden => gecodeerd in nucleus
    - => fotosynthese ~ de genen in **kern** & in chloroplast
  + Activiteit rubisco
    - Rubisco structuur in actieve site: Asp, Glu, Lys
    - Actief centrum met carbamoyl-Lys (Lys hangt aan een CO2) en Mg2+
      * Mg**2+** => stabiliseert de **neg.** O in CO2 & ribulose 1,5-bifosfaat
    - 1) Inactief: gebonden met ribulose 1,5 bifosfaat en geassocieerd met Lys
      * Ribulose 1,5 bifosfaat verhindert de activiteit
    - 2) Enzym **Rubisco activase** verwijdert het S & zorgt dat er CO2 en Mg gebonden wordt => CO2 w gebonden op Lys => ontstaat carmbamoyl-Lys
      * Resultaat: actieve rubisco
      * Gepaard met ATP verbruik
* CO2 + ribulose 1,5-bifosfaat (5C) => 2x 3-fosfoglycerate
  + Enzym: **het geactiveerde rubisco**
  + Naam C3 metabolisme komt van 3-fosfoglycerate

Fase 2: 3-fosfoglyceraat => Glyceraldehyde 3-fosfaat

* Analoog aan inverse reactie glycolyse
* 1) Fosforylering 3-fosfoglyceraat in chloroplast => 1,3-bisfosfoglyceraat
  + Enzym: 3-fosfoglycerate kinase & ATP verbruik
* 2) 1,3-bisfosfoglyceraat gereduceerd => glyceraldehyde 3-fosfaat
  + Enzym: glyceraldehyde 3-fosfaat dehydrogenase reduceert het met NADPH & 1P van 1,3 bisfosfoglyceraat wordt afgesplitst
* 3) glyceraldehyde 3-fosfaat is in evenwicht met dihydroxyacetone fosfaat
* 3.1) samen vormen ze fructose 1,6-bisfosfaat
  + Enzym: triose fosfaat isomerase => verplaatst een FG ~ glycolyse
  + Fructose 1,6-bisfosfaat w opgeslagen als zetmeel in chloroplast
  + Essentie: uit 2 3C => 1 6C gevormd
* 3.2) dihydroxyacetone fosfaat w uit chloroplast getransporteerd door transporter Pi triosefosfaat antiporter (neemt Pi op en stelt dihydroxy… vrij)
  + Dihydroxyacetonefosfaat & Glyceraldehyde 3-fosfaat fuseren tot fructose 1,6-bisfosfaat => w sucrose => niet opgeslagen, maar dient voor metabolisme
  + Essentie: omgekeerde glycolyse

Fase 3: regeneratie ribulose 1,5-bisfosfaat (principe KE)

* Principe: 5x 3C => 3x 5C
* 1) Glyceradehyde 3-P (3C) / dihydroxyaceton P (3C)=> condensatie tot Fructose (6C)
  + Enzym: aldolase
* 2) een fructose (6C) => reageert opnieuw met glyceraldehyde 3-P => tot een 4C en 5C molecule
* 3) 5C molecule => wordt omgezet naar ribulose 1,5-bisfosfaat = al 1x5C molecule!!!
* 4) 4C molecule => reageert opnieuw met dihydroxyacetone-P (3C) => tot 7C molecule
* 5) 7C suiker reageert opnieuw met dihydroxyacetone-P (3C) => vormt 10C
* 6) 10C => 2x5C maken => 1x5C w gerecupereerd & gefosforyleerd tot ribulose 1,5-bisfosaat
  + 1x5C ondergaat isomeratiereactie naar ribulose 5-P => gefosforyleerd door tot ribulose 1,5-bisfosfaat
* Opm: in deze fase komen speciale suikers voor die enkel in de Calvin Cyclus voorkomen

6.3 Synthese van elke triose-fosfaat uit CO2 vergt 6 NADPH en 9ATP moleculen

* Stoichiometrie
  + 3x fixatie van CO2 nodig op ribulose 1,5-bisfosfaat => levert 6x 3-fosfoglycerate => 1 molecule w gebruikt voor synthese van zetmeel of suiker, 5 moleculen gebruikt voor de regeneratie van 3 moleculen ribulose 1,5-bisfosfaat
  + 9 ATP en 6NADPH w verbruikt

6.4 Enzymen uit de Calvin cyclus worden indirect gereguleerd door licht

* Regulatie door juiste ∆pH en ∆Mg2+ concentratie in stroma
  + pH verandert van 7->8 en Mg2+ van 2->5mM in stroma = regulatie
  + Regulatiepunten vb: op rubisco activase, op fructose 1,6-bisfosfatase (FBase)
    - FBase als dit enzym gereguleerd w => reguleert het de regeneratiecyclus vd Calvincyclus maw als deze reactie niet doorgaat => gaat derest niet door
  + Regulatiemechanisme
    - Oiv lichtreacties => H+ getransporteerd van stroma naar lumen thylakoid => in stroma pH w hoger door verlies aan H & uit lumen gaat Mg naar stroma
      * => deze 2 factoren sturen de fixatie van CO2
  + Resultaat: koppeling regulatie & Calvincyclus
    - 1) 1ste koppeling: productie ATP, NADPH voor Calvincyclus
    - 2) 2de koppeling: regulatie op pH, Mg
  + Grafiek: hoe MgCl conc de activiteit vh FBase beinvloedt => hoge conc => enzyme sterk geactiveerd
* Regulatie door licht (extra regulatieniveau)
  + vb Ribulose 5-fosfaat kinase, sedoheptulose 1,7-bifosfatase w gereguleerd door licht
  + licht gemedieerde reductie disulfide bindingen tssn Cys-Azn
    - S-S geoxideerd = inactief ; SH-SH gereduceerd = actief
      * => overgang inactief naar actief ~ licht & gereduceerd Fd
  + Licht op PSI => reductie ferredoxine = e-donor voor enzym ferredoxin thioredoxin reductase => enzym reduceert thioredoxin => geactiveerd thioredoxin => reduceert het enzyme => enzyme geactiveerd

7. Fotorespiratie en de C4 en CAM metabole routes

7.1 Fotorespiratie is het resultaat van rubisco’s oxygenase activiteit

* Rubisco = lui & slordig
  + Lui: de capaciteit van rubisco ≠ zo hoog: 3CO2/sec.mol
  + Slordig: rubisco kan zowel CO2 als O2 gebruiken voor fase 1 ≠ specifiek
* Foto-'respiratie'
  + = gevolg vh gebrek aan specificiteit van rubisco!!!
  + = verbruik van O2 en productie van CO2 in chloroplast
  + Respiratie: wijst op O2 verbruik & CO2 vrijstelling
  + Foto: wijst erop dat het proces gekoppeld is aan fotosynthese
  + Essentie: fixatie van O2 => 2-fosfoglycolaat & 3-fosfoglyceraat
    - O2 fixatie bevoordeeld bij hoge T
* Foto-respiratie werking
  + Ribulose 1,5-bisfosfaat => enediol vorm => bindt O2 ipv CO2 => ontstaat een 5C molecule op rubisco => splitst in 2 moleculen: 2-fosfoglycolaat & 3-fosfoglyceraat
    - Dit zijn geen 2x 3C moleculen => maar 1x3C suiker
    - Conclusie: 2-fosfoglycolaat is verlies/waist

7.2 Opruimen van glycolaat is duur

* Glycolaat pathway: de r**ecuperatie** van 3-fosfoglycolaat tot Gly en CO2
  + Pathway in 3 compartimenten: chloroplast, peroxisoom, mitochondrion
  + Verbruik van ATP& NADH, vorming H2O2, vrijstelling CO2
  + Dit hoort ook nog bij de fotorespiratie
  + 1) 3-fosfoglycolate transporteren uit chloroplast als glycolaat naar peroxisomen => glycolate w geoxideerd tot Glyoxylate
    - Ox. glycolaat => e- en H+ gaan naar O2 => vorming H2O2 oiv oxidase enzyme
  + 2) Glyocylaat opname aminogroep (trans-aminatie) => Glycine
  + 3) Glycine w getransporteerd naar mitochondrion => enzym glycine decarboxylase koppelt 2 Gly moleculen & reduceert NAD+ tot NADH
    - Hierbij ontstaat CO2 & serine
  + 4) Serine w gerecupereerd in peroxisomen => hydroxypyruvaat => glycerate (verbruik NADH) => 3-fosfoglycerate (verbruik ATP)

7.3 CO2 fixatie en rubisco activiteit zijn ruimtelijk gescheiden in C4 planten

* 2 groepen planten hebben adaptaties om fotorespiratie impact te minimaliseren
  + = C4 en CAM planten
    - => hebben alternatieve C fixatieroutes om fotorespiratie te omzeilen
* C4 planten vb mais
  + Planten bij hoge T en hoge lichtintensiteit
    - Bij hoge lichtI = andere balans van gasontwikkeling (stomata open) & sterke opname van CO2
  + CO2 fixatie & rubisco activiteit zijn ruimtelijk gescheiden
  + Adaptatie: aparte anatomie ontwikkelt = Kranz-anatomie
    - Dwz in de planten voor fotosynthese in bladeren om vaatbundels komen 2 typen cellen voor 1) normale mesofylcellen 2) bundelschedecellen
    - Mesofylcellen = dicht gepakte grana met goed ontw chloroplasten
    - Bundelschedecellen = gedifferentieerd mesofyl met minder goed ontw chloroplasten
    - Plasmodesmata = verbindingen tssn mesofyl & bundelschedecellen
  + Werking: In mesofylcel
    - 1) CO2 in waterig milieu is in evenwicht met bicarbonaat HCO3-
    - 2) HCO3- fixatie met substraat PEP (fosfoenolpyruvaat) door PEP carboxylase => tot oxaalazijnzuur (4C)
      * In C4 planten w HCO3- gefixeert & niet CO2 & niet door rubisco!
      * Verbruik NADPH
      * Oxaalazijnzuur 4C => naam C4 planten afkomstig!
    - 3) Oxaalazijnzuur gereduceerd tot malaat => via plasmodesmata naar bundelschedecel => daar geoxideerd tot pyruvaat
      * Met vrijstelling CO2, NADP+ reductie tot NADPH
      * Enzym: malaat enzyme
    - 4) vrijgestelde CO2 fixatie door rubisco met S ribulose 1,5-bisfosfaat
      * CO2 zit in omgeving waar O2 spanning laag is => geen competitie met O2 => kan amper fotorespiratie gebeuren!
    - 5) pyruvaat getransporteerd naar mesofylcel door een pyruvaat fosfaat dikinase
      * PEP + AMP + PPi
      * Verbruik ATP + Pi
  + PEP carboxylase is zeer specifiek
    - PEP carboxylase reageert niet met O2 / bindt geen O2 aan PEP
    - Gevolg: geen competitie met O2, geen fotorespiratie
  + Netto:
    - 1NADH samen met malaat van mesofyl naar bundelschede (zie ppt)
    - Reacties kosten extra ATP maar efficienter want geen competitie
* CAM planten Vb: cactus, ananas
  + CO2 fixatie en rubisco activiteit zijn gescheiden in de tijd!$
  + Overdag onvoordelig om stomata te openen => weinig competitie met O2 => geen fotorespiratie
    - Reden: teveel waterverlies door te hoge T, hoge I
  + Essentie: Nacht: CO2 fixatie door PEP carboxylase => OA => malaat => vacuole
    - Overdag vrijstelling CO2 => fixatie door rubisco
  + 1) Snachts: stomata open => CO2 opgenomen => HCO3- evenwicht => PEP carboxylase ontvanger van HCO3- => oxaalazijnzuur => malaat => malaat w in vacuole opgeslagen
    - NADH verbruik ⬄ NADPH in C4 planten
  + 2) Overdag: malate vrijgesteld, goxideerd & e- naar NADP+ tot NADPH => vrijstelling CO2 & pyruvaat => CO2 fixatie in Calvincyclus