

# Fotosinteza

---

**Bračun, Laura**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:318325>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-01**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK**

**FOTOSINTEZA**

**PHOTOSYNTHESIS**

**SEMINARSKI RAD**

Laura Bračun  
Preddiplomski studij molekularne biologije  
(Undergraduate Study of Molecular Biology)  
Mentor: prof. dr. sc. Branka Pevalek–Kozlina

Zagreb 2015.

## SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. REAKCIJE OVISNE O SVJETLOSTI	2
2.1. Apsorpcija svjetlosti	2
2.2. Općeniti princip i organizacija fotosintetskog aparata	4
2.3. Mehanizam prijenosa elektrona	6
2.4. Prijenos protona i sinteza ATP-a u kloroplastu	10
2.5. Regulacija i popravak fotosintetskog aparata	12
3. REAKCIJE ASIMILACIJE UGLJIKA (CALVINOV CIKLUS)	13
3.1. Fotosintetska sinteza ugljikohidrata	13
3.1.1. Prvi korak: Karboksilacija	14
3.1.2. Drugi korak: Redukcija	15
3.1.3. Treći korak: Regeneracija	16
3.1.4. Energetski utrošak sinteze ugljikohidrata i ulazak fosfata u kloroplast	17
3.2. Regulacija Calvinovog ciklusa	20
3.3. Fotorespiracija, C <sub>4</sub> i CAM metabolički putovi	21
4. LITERATURA	25
5. SAŽETAK	26
6. SUMMARY	26

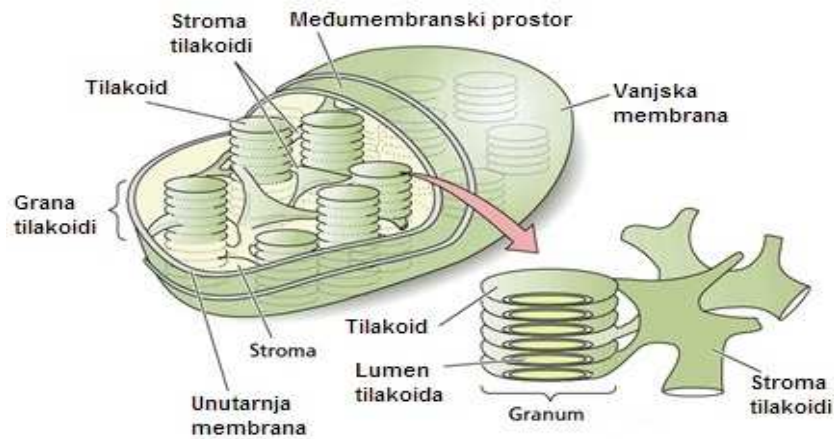
## 1. UVOD

Život na Zemlji ovisi o energiji dobivenoj iz Sunčeva zračenja, a fotosinteza je jedini biološki značajan proces koji tu energiju može pretvoriti u kemijsku i učiniti dostupnom organizmima. Fotosinteza doslovno znači 'sinteza pomoću svjetlosti' (Taiz i Zeiger, 2002). Fotosintetski organizmi pomoću Sunčeve energije stvaraju ATP i NADPH, molekule koje koriste kao izvor energije za sintezu organskih spojeva iz CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, a kao produkt tih reakcija nastaje kisik. Aerobni heterotrofi koriste tako nastali kisik za razgradnju organskih molekula do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O kako bi dobili metabolički iskoristivu energiju u obliku molekula ATP-a. Otpušteni CO<sub>2</sub> ponovno koriste fotosintetski organizmi. Na taj način Sunčeva energija pokreće kontinuirano kruženje CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> kroz biosferu i omogućuje nastanak organskih molekula o kojima ovise nefotosintetski organizmi (Nelson i Cox, 2013).

Fotosinteza se odvija u nekim bakterijama, jednostaničnim eukariotima i biljkama i, usprkos velikim razlikama tih organizama, mehanizam fotosinteze u svima je vrlo sličan. Općenita kemijska jednažba fotosinteze glasi:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + (\text{CH}_2\text{O})$  (Nelson i Cox, 2013).

Fotosinteza u biljaka sastoji se od dva procesa: reakcije ovisne o svjetlosti, koje se mogu odvijati samo kad je biljka osvjetljena, a tijekom kojih se svjetlosna energija pohranjuje u kemijskim vezama ATP-a i NADPH-a te se razvija kisik, i reakcije asimilacije (fiksacije) ugljika gdje se nastali ATP i NADPH koriste za sintezu organskih molekula iz CO<sub>2</sub>. Reakcije asimilacije ugljika ne ovise o svjetlosti direktno, već o produktima reakcija ovisnih o svjetlosti (Nelson i Cox, 2013).

U fotosintetskim eukariotima, oba seta reakcija odvijaju se unutar kloroplasta (Slika 1.). Kloroplast je stanični organel obavijen dvjema membranama između kojih je međumembranski prostor. Prostor obavijen unutarnjom membranom ispunjava stroma koja sadrži ribosome, kružnu DNA, topive enzime i tilakoide, a u njoj se odvijaju reakcije asimilacije ugljika. Tilakoidi su membranske strukture nalik na spljoštene vrećice. Nakupine tilakoidnih membrana čine granum. Grana su međusobno povezani membranskim strukturama koje se nazivaju stroma-tilakoidima. Tilakoidne membrane odjeljuju tilakoidni prostor (lumen) od strominog prostora. One sadrže klorofil i mjesto su odvijanja reakcija ovisnih o svjetlosti. (Nelson i Cox, 2013).



**Slika 1.** Općenita organizacija membrana kloroplasta  
(preuzeto i prilagođeno iz *Taiz i Zeiger* 2002)

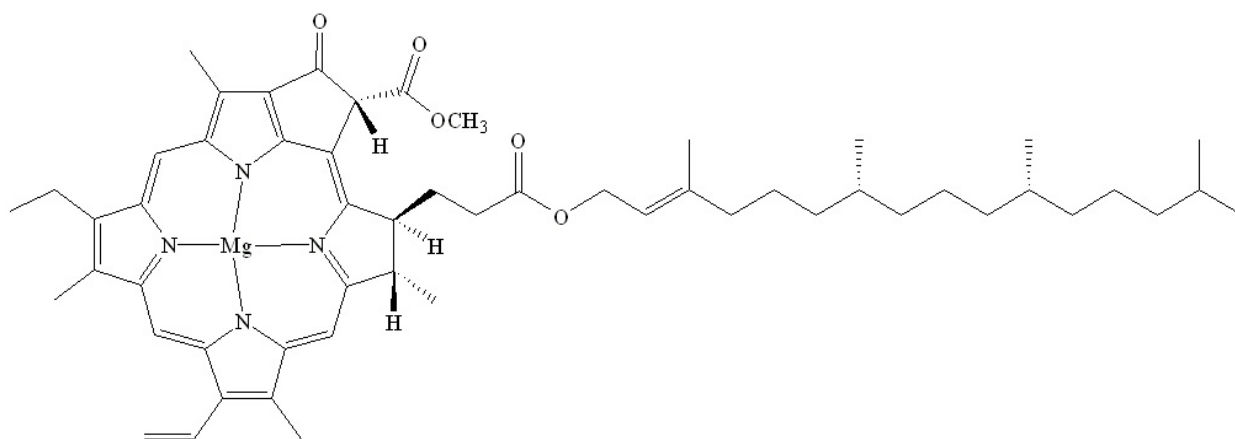
## 2. REAKCIJE OVISNE O SVJETLOSTI

### 2.1. APSORPCIJA SVJETLOSTI

Svjetlost ujedno ima i valnu i čestičnu prirodu, što znači da se može promatrati kao transverzalni elektromagnetski val ili kao struja čestica koje nazivamo fotonima. Svaki foton posjeduje određenu energiju, tzv. kvant energije tako da energetska sadržaj svjetlosti nije kontinuiran već se doprema u kvantima. Energija fotona ovisi o valnoj duljini svjetlosti po Planckovom zakonu:  $E = h\nu$ . Sunčeva je svjetlost, prema tome, kao kiša fotona različitih energija (Taiz i Zeiger, 2002).

Pri apsorpciji fotona, elektron u apsorbirajućoj molekuli prijeđe u više energetska stanje, što se može dogoditi samo ako foton sadrži točno onoliko energije koliko je potrebno za elektronsku tranziciju. Molekula koja je apsorbirala foton nalazi se u nestabilnom pobuđenom stanju, a njen se elektron iz orbitale više energije želi vratiti nazad u orbitalu niže energije, u stabilno osnovno stanje. To se može dogoditi na dva načina: fluorescencijom tj. emisijom svjetlosti (uvijek niže energije od apsorbirane) ili direktnom predajom pobudajne energije susjednoj molekuli (Nelson i Cox, 2013).

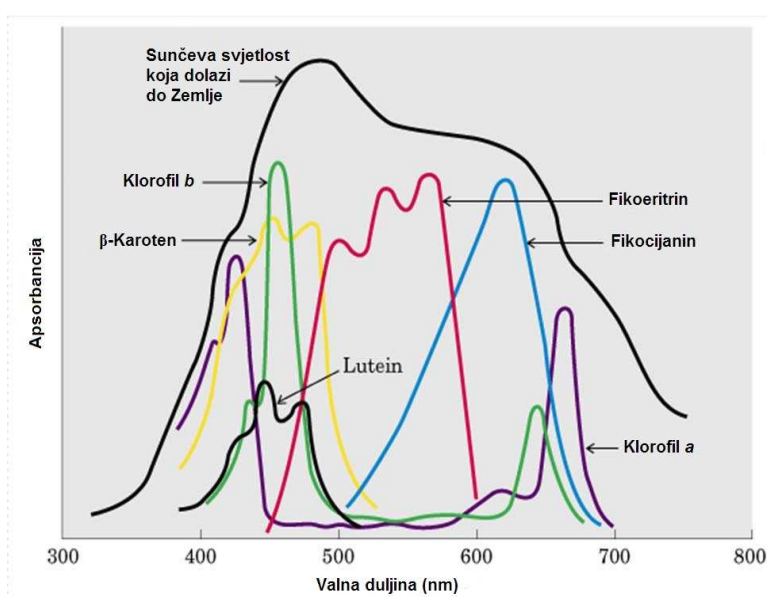
U fotosintetskim organizmima svjetlost apsorbiraju pigmenti tilakoidnih membrana, od kojih su najvažniji klorofili (Slika 2.), zeleni pigmenti policikličke, planarne strukture s  $Mg^{2+}$  na centralnoj poziciji. Kloroplasti uvijek sadrže i klorofil *a* i klorofil *b*. Iako su oba zelena, njihovi su apsorpcijski spektri dovoljno različiti da budu međusobno komplementarni pri apsorpciji vidljive svjetlosti (Nelson i Cox, 2013).



**Slika 2.** Klorofil *a*  
(preuzeto iz [www.angelo.edu](http://www.angelo.edu))

Cijanobakterije i crvene alge kao pigmente imaju fikobiline poput fikoeritrobilina i fikocijanobilina. Oni su kovalentno vezani za specifične proteine i tvore fikobiliproteine, koji se međusobno spajaju u komplekse zvane fikobilisomi. Oni su primarne strukture za hvatanje svjetlosti tih organizama (Nelson i Cox, 2013).

Tilakoidne membrane, osim klorofila, sadrže i pomoćne pigmente, karotenoide. Najvažniji od njih su narančasti  $\beta$ -karoten i žuti lutein. Karotenoidni pigmenti apsorbiraju svjetlost valnih duljina koju ne mogu apsorbirati klorofili (Slika 3.) i na taj način proširuju spektar boja koje mogu pokretati fotosintezu (Nelson i Cox, 2013). Klorofili i pomoćni pigmenti tilakoidnih membrana uvijek su nekovalentno vezani za integralne proteine koji su unutar membrane organizirani tako da optimiziraju prijenos energije ili elektrona (Taiz i Zeiger, 2002).

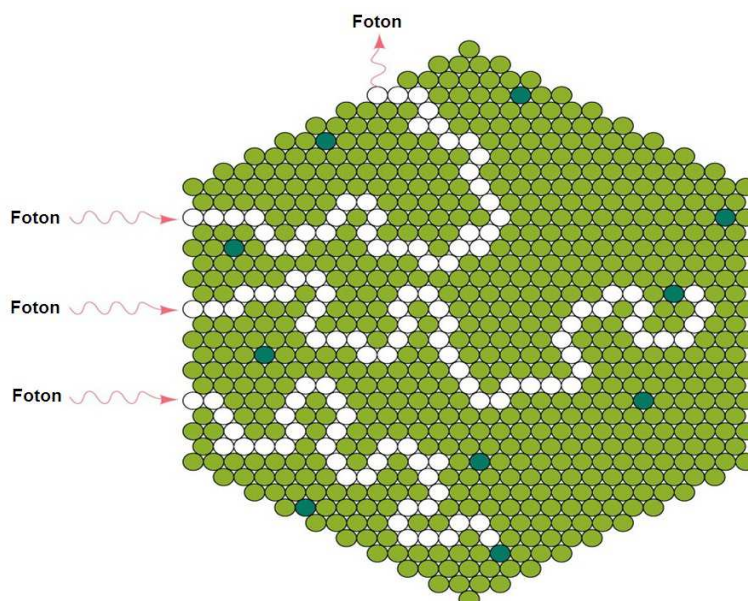


**Slika 3.** Apsorpcijski spektri pigmenata  
(preuzeto i prilagođeno iz Nelson i Cox 2008)

## 2.2. OPĆENITI PRINCIP I ORGANIZACIJA FOTOSINTETSKOG APARATA

Apsorbirajući pigmenti tilakoida i bakterijskih membrana organizirani su u funkcionalne skupine poznate kao fotosistemi. Svi pigmenti fotosistema mogu apsorbirati fotone, ali samo klorofil *a* koji se nalazi u reakcijskom središtu sposoban je pretvarati svjetlosnu u kemijsku energiju. Ostale molekule pigmenta fotosistema su antenske molekule čija je zadaća apsorpcija i prijenos svjetlosne energije do reakcijskog središta (Slika 4.) (Nelson i Cox, 2013).

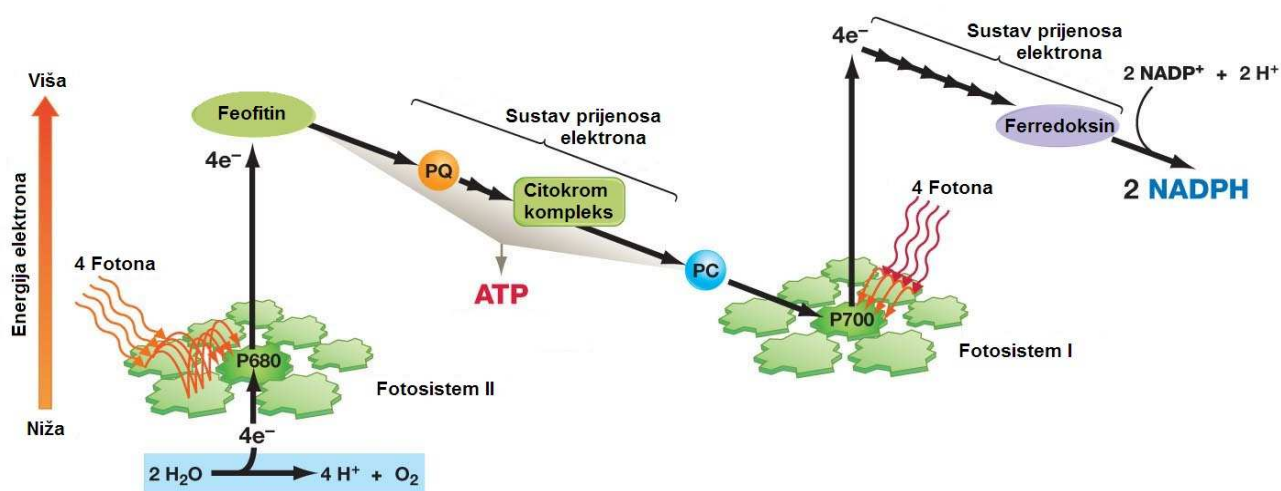
Općenito, proces fotosinteze je niz kemijskih reakcija u kojima se elektroni prenose s jedne vrste molekula (oksidacija) na drugu (redukcija) (Taiz i Zeiger, 2002). Svjetlosna energija koju su apsorbirale antenske molekule prenosi se do molekule klorofila *a* koja se nalazi u reakcijskom središtu. Ova molekula se pobuđuje, tj. elektron prelazi u orbitalu više energije (taj je elektron slabije vezan) i predaje se primarnom akceptoru elektrona. Pritom molekula klorofila *a* privremeno ostaje bez elektrona koji se nadomješta iz molekule donora. Na taj način, svjetlost započinje niz oksidacija i redukcija (Nelson i Cox, 2013). Molekula koja se konačno reducira prilikom djelovanja fotosintetskog sustava je NADP (nikotinamid adenin dinukleotid fosfat), a oksidira se voda (Taiz i Zeiger, 2002).



**Slika 4.** Prijenos energije do reakcijskog središta sustavom antena  
(nepoznat izvor)

Fotosintetske bakterije imaju relativno jednostavan sustav prijenosa fotona, sa samo jednim tipom fotosistema (Nelson i Cox, 2013). Cijanobakterije i biljke sadrže dva različita fotosistema, fotosistem I i fotosistem II. U reakcijskom središtu fotosistema I nalazi se specijalizirana molekula klorofila *a*, koja se označava kao P700, a maksimalno apsorbira tamnocrvenu svjetlost valne duljine od 700 nm. U reakcijskom središtu fotosistema II nalazi se molekula klorofila *a*, koja se označava

kao P680, a maksimalno apsorbira crvenu svjetlost valne duljine od 680 nm. Ta dva fotosistema su fizički i kemijski odvojeni. Svaki od njih ima svoje vlastite antenske pigmente i reakcijsko središte, a međusobno su povezani transportnim lancem elektrona (Slika 5.). Zbog toga što funkcioniraju zajednički, brzina fotosinteze pri izloženosti crvenoj i tamnocrvenoj svjetlosti veća je od zbroja brzina fotosinteze pri izloženosti svakoj od tih svjetlosti zasebno. Fotosistem I stvara jaki reducens sposoban reducirati  $\text{NADP}^+$ , i slabi oksidans, a fotosistem II stvara vrlo jak oksidans koji može oksidirati vodu i slabiji reducens koji re-reducira oksidans koji je nastao djelovanjem fotosistema I (Taiz i Zeiger, 2002).



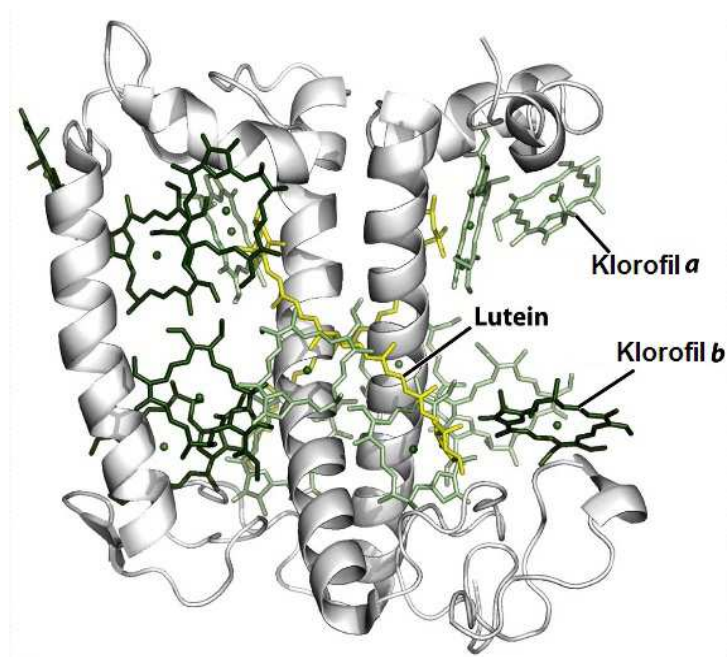
**Slika 5.** Integracija fotosistema I i II u kloroplastima, tzv. Z shema  
(preuzeto i prilagođeno iz [www.uic.edu](http://www.uic.edu))

Još jedna razlika dvaju fotosistema je i njihov položaj unutar tilakoidnih membrana kloroplasta. Fotosistem II pretežno se nalazi u grana tilakoidima, a fotosistem I u stroma tilakoidima i na rubovima struktura grana (Taiz i Zeiger, 2002). Elektrone od jednog do drugog fotosistema prenose molekule koje funkcioniraju kao nosači elektrona. Citokrom *b<sub>6</sub>f* kompleks jedna je u nizu takvih molekula, i nalazi se podjednako raspoređena u grana i stroma tilakoidima (Taiz i Zeiger, 2002).

Ranije je spomenuto da su pigmenti uvijek vezani na proteine, što pospješuje njihovu funkciju. U svim fotosintetskim eukariotima koji sadrže oba tipa klorofila, većina proteina antena pripada skupini strukturno sličnih proteina. Neki od njih vezani su primarno uz fotosistem II i po tome se nazivaju kompleks za hvatanje svjetlosti II (eng. light-harvesting complex II, LHCII), a drugi su vezani uz fotosistem I i nose naziv LHCI (Taiz i Zeiger, 2002). Tvoreći takve komplekse, molekule klorofila fiksirane su u odnosu jedna na drugu, na membranu i na druge proteinske komplekse. Zbog toga se vrlo malo apsorbirane energije gubi fluorescencijom. Jedan LHCII sadrži 3 transmembranske  $\alpha$ -uzvojnice i veže 7 klorofila *a*, 5 klorofila *b* i 2 pomoćna pigmenta luteina (Slika



6.), a funkcionalna jedinica je LHC trimer s 36 klorofila i 6 luteina (Nelson i Cox, 2013). Struktura LHCI još nije potpuno istražena, ali smatra se da je slična onoj LHCII (Taiz i Zeiger, 2002).



**Slika 6.** Kompleks za hvatanje svjetlosti, LHCII (preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

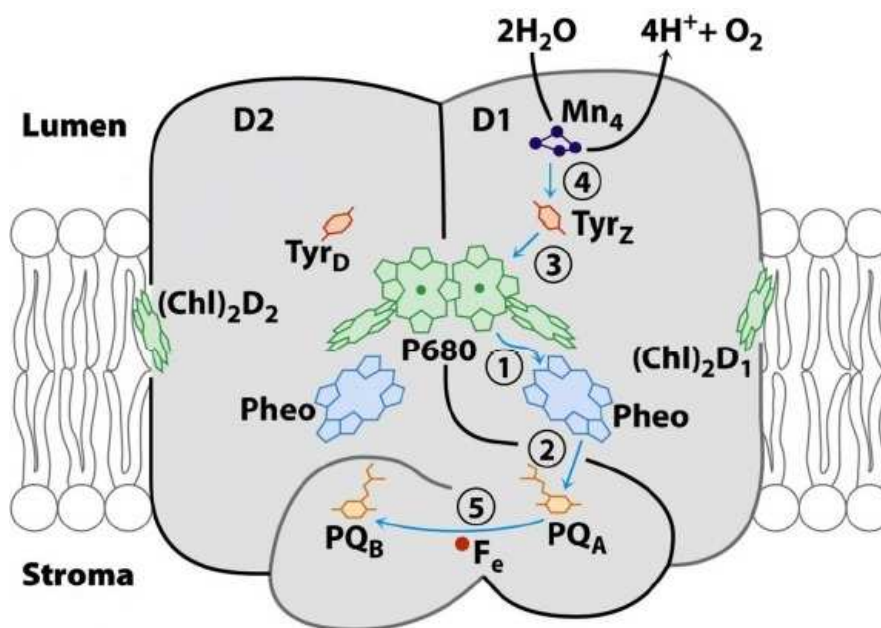
### 2.3. MEHANIZAM PRIJENOSA ELEKTRONA

Gotovo svi kemijski procesi koji čine svjetlosne reakcije provode se preko pet proteinskih kompleksa: fotosistema II, kompleksa citokrom *b6f*, fotosistema I, feredoksin-NADP reduktaze (FNR) i ATP sintaze (Slika 11.). Ti integralni membranski kompleksi su u tilakoidnoj membrani orijentirani tako da se voda oksidira do kisika u lumenu tilakoida,  $\text{NADP}^+$  reducira do NADPH na strani membrane okrenutoj stromi, a ATP se otpušta u stromu uslijed gibanja protona iz tilakoidnog prostora u stromu. Elektron se iz fotoaktiviranog reakcijskog središta fotosistema II prenosi prvo na čvrsto vezanu molekulu plastokinona i dalje na pokretne plastokinone, zatim na citokrom *b559*, te na citokrom *c552*. Posljednji prenositelj elektrona između fotosistema II i fotosistema I je plastocijanin. Prijenos elektrona s reduciranog plastocijanina na oksidirani oblik P700 omogućava tom reakcijskom središtu da, kada se ponovno osvjetli, posluži kao donor elektrona za nastanak NADPH.

Fotosistem I reducira  $\text{NADP}^+$  do NADPH u stromi pomoću feredoksina (Fd) i feredoksin-NADP reduktaze. Difuzija protona iz tilakoidnog prostora u stromu pokreće ATP sintazu koja sintetizira ATP (Taiz i Zeiger, 2002).

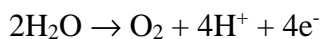
Fotosistem II zelenih biljaka i cijanobakterija je superkompleks pigmenata i proteina s dva reakcijska središta i nekoliko kompleksa antena (Slika 7.). Sastoji se od dva membranska proteina,

D1 i D2, za koje je vezan primarni donor elektrona P680 zajedno s još nekim pigmentima i dva tipa molekula sposobnih prihvatiti elektrone, feofitinom i plastokinonom (Taiz i Zeiger, 2002).



**Slika 7.** Fotosistem II cijanobakterije *Synechococcus elongates* (preuzeto i prilagođeno iz Nelson i Cox 2008)

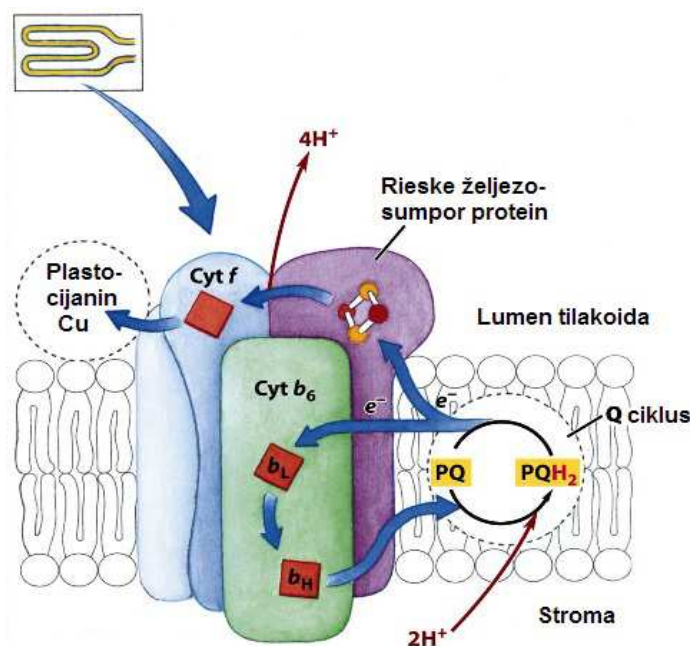
Voda se oksidira prema sljedećoj jednadžbi:



Međutim, voda je vrlo stabilna molekula koja se teško oksidira do molekularnog kisika. Mogućnost oksidacije vode do kisika ima samo fotosistem II pa je on odgovoran za većinu kisika u Zemljinoj atmosferi (Taiz i Zeiger, 2002). Sadrži  $\text{CaMn}_3$  grupu i jedan viseći Mn koje povezuje 5 okso mostova zajedno s ligandima koji uključuju četiri molekule vode i aminokiselinske ogranke L podjedinice fotosistema II. Na razvoj kisika izravno utječe viseći Mn promjenom pozicije i koordinacijskog okoliša (Askerka i sur., 2014).

Molekula feofitina prvi je primatelj elektrona u fotosistemu II. Feofitin je klorofil kojem je centralni  $\text{Mg}^{2+}$  zamjenjen dvama vodicima zbog čega ima različita kemijska svojstva od samog klorofila. S njega elektrone preuzimaju dva plastokinona ( $\text{Q}_A$ , kovalentno vezan za protein, i  $\text{Q}_B$ , nekovalentno vezan) u blizini atoma željeza jedan za drugim. Nakon prijenosa 2 elektrona na  $\text{Q}_B$ , koji se pritom reducira u  $\text{Q}_B^{2-}$ , on uzima 2 protona iz strome kloroplasta postajući potpuno reducirani plastohidrokinon ( $\text{QH}_2$ ).  $\text{QH}_2$  je mala, nepolarna molekula topiva u membrani koja tada disocira s reakcijskog središta u membranu i prenosi primljene elektrone do kompleksa citokrom  $b_6f$  (Taiz i Zeiger, 2002).

Kompleks citokrom  $b_6f$  sadrži nekoliko podjedinica i nekoliko prostetičkih skupina\*. Sadrži dva hema tipa  $b$  (nije kovalentno vezan za protein) i jedan hem tipa  $c$  (kovalentno vezan za protein; citokrom  $f$ ). Kompleks također sadrži i Rieske željezo-sumpor protein ( $\text{FeS}_R$ ) gdje su dva atoma željeza povezana dvama atomima sumpora. Točan način rada citokrom  $b_6f$  kompleksa nije potpuno utvrđen, ali većinu opaženih svojstava opisuje mehanizam poznat kao Q ciklus (Slika 8.). Prema tom mehanizmu,  $\text{QH}_2$  se oksidira te se jedan njegov elektron prenosi linearno prema fotosistemu I, dok drugi prolazi ciklički proces kojim se povećava broj protona prebačenih kroz membranu. U linearnom prijenosu elektrona,  $\text{FeS}_R$  prihvaća elektron s  $\text{QH}_2$  i predaje ga citokromu  $f$  koji njime reducira molekulu plastocijanina (PC). Plastocijanin primljenim elektronom reducira oksidirano reakcijsko središte fotosistema I. Drugi elektron s  $\text{QH}_2$  preuzima hem tipa  $b$  u cikličkom dijelu procesa. Sada bez elektrona potrebnih da zadrže dodatne protone,  $\text{QH}_2$  otpušta dva protona u lumen tilakoida pritom postajući plastokinon. Hem tipa  $b$  predaje preuzeti elektron drugom hemu tipa  $b$  koji njime reducira plastokinon vezan za kompleks citokroma  $b_6f$  u blizini stromalne površine. Nakon dva takva prijenosa, plastokinon postaje potpuno reduciran i uzima dva protona iz strome te disocira s kompleksa u obliku  $\text{QH}_2$ . U konačnici, dva su elektrona predana fotosistemu I, dva  $\text{QH}_2$  su oksidirana do kinona, i formiran je jedan  $\text{QH}_2$ . Također, četiri protona prešla su iz strome u lumen tilakoida što stvara elektrokemijski potencijal potreban za sintezu ATP-a (Taiz i Zeiger, 2002).



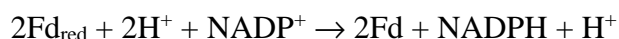
**Slika 8.** Struktura kompleksa citokroma  $b_6f$  i Q ciklus

(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

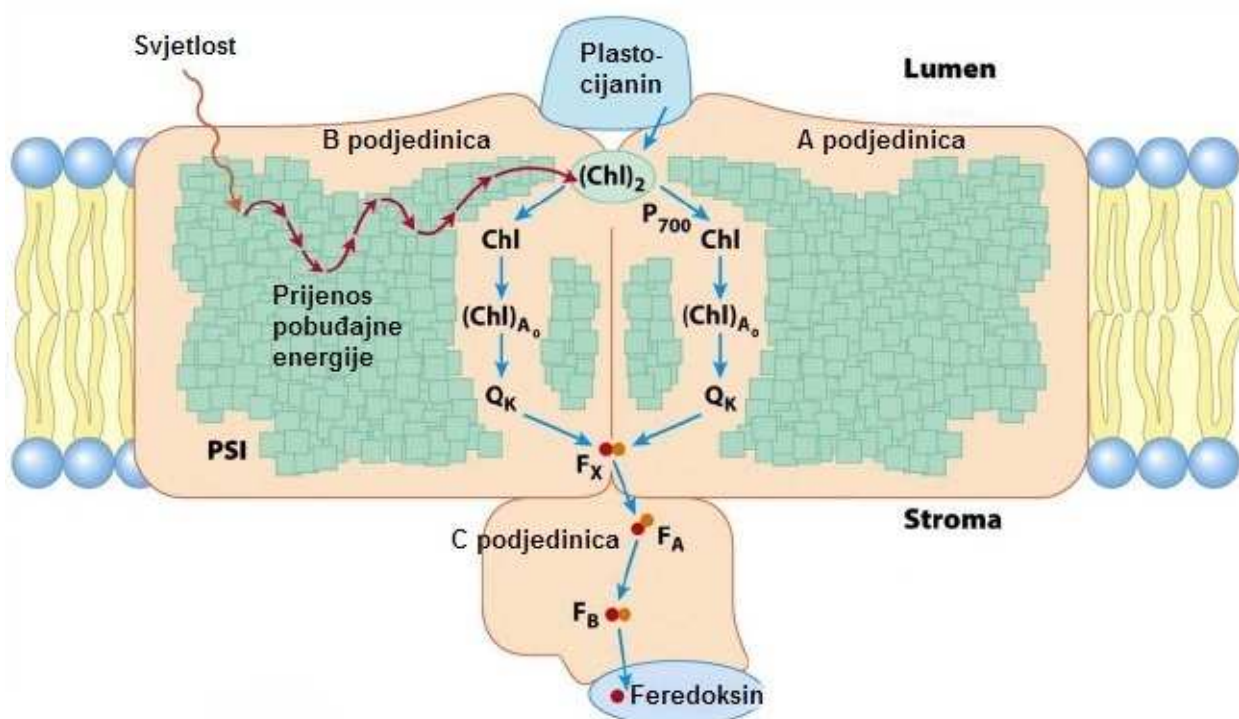
\* Nепroteinska skupina vezana za protein

Spomenuti plastocijanin je mala molekula topiva u vodi koja sadrži bakar i funkcionira kao nosač elektrona između kompleksa citokroma *b<sub>6</sub>f* i P700 fotosistema I. U nekih zelenih algi i cijanobakterija, umjesto plastocijanina nalazi se citokrom tipa *c*, a koji od ta dva proteina će se sintetizirati ovisi o količini bakra dostupnoj organizmu (Taiz i Zeiger, 2002).

Središnje antene od oko 100 klorofila kofaktori su fotosistema I (Slika 9.). Te su antene, zajedno s P700, vezane za dva proteina, PsaA i PsaB (Taiz i Zeiger, 2002). Svjetlošću pobuđeno reakcijsko središte P700 predaje elektron molekuli primatelja elektrona nazvanoj A<sub>0</sub> (vjeruje se da se radi o posebnom tipu klorofila). P700<sup>+</sup> je vrlo jak oksidans koji brzo vraća izgubljeni elektron uzimajući ga plastocijaninu. A<sub>0</sub><sup>-</sup> elektron predaje filokinonu (A<sub>1</sub>) koji ga šalje dalje kroz tri Fe-S centra fotosistema I do slabije vezanog feredoksina (Fd), malog, topivog proteina koji također sadrži Fe-S centar. Četvrta vrsta prenositelja elektrona u ovom nizu je flavoprotein feredoksin-NADP reduktaza, enzim koji prenosi elektrone s reduciranog Fd na NADP<sup>+</sup> prema jednadžbi (Nelson i Cox, 2013):



te na taj način završava slijed prijenosa elektrona koji je započeo oksidacijom vode.

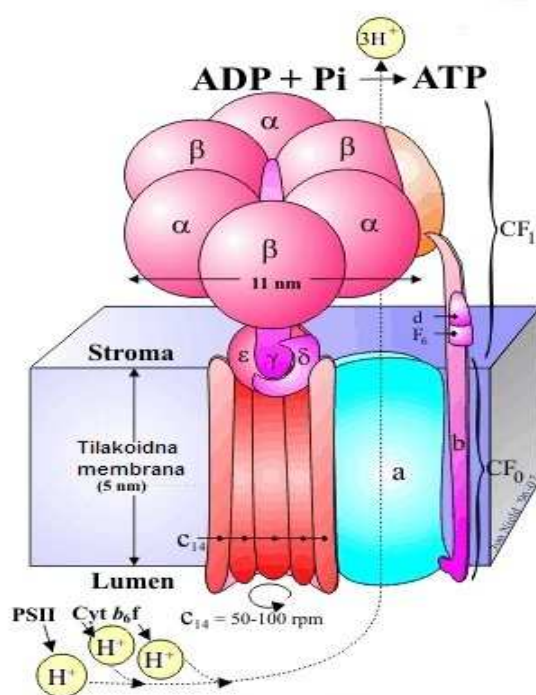


**Slika 9.** Shematski prikaz esencijalnih proteina i kofaktora fotosistema I (preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

## 2.4. PRIJENOS PROTONA I SINTEZA ATP-a U KLOROPLASTU

Do sada je objašnjeno na koji način apsorpcija svjetlosne energije dovodi do redukcije  $\text{NADP}^+$  u  $\text{NADPH}$ . Međutim, dio te energije koristi se da bi pokretao sintezu ATP-a ovisnu o svjetlosti tj. fotofosforilaciju. Fotofosforilacija radi na principu kemiosmotskog mehanizma, isto kao i fosforilacija u aerobnom disanju koje se odvija u bakterijama i mitohondrijima eukariota (Taiz i Zeiger, 2002). Osnovni princip kemiosmoze temelji se na drugom zakonu termodinamike prema kojem svaka neuniformna raspodjela materije ili energije predstavlja izvor energije. Na taj način stanica kao izvor energije može upotrijebiti razliku koncentracije iona i električnog potencijala na suprotnim stranama membrane (Taiz i Zeiger, 2002). Ranije je opisano kako tijekom elektrona kroz fotosintetski aparat uzrokuje pumpanje protona iz strome u lumen tilakoida, što rezultira manjkom protona u stromi i viškom u lumenu tilakoida. Također, lumen tilakoida ima relativno mali volumen, što pomaže u porastu koncentracijskog gradijenta. Te uvjete tada iskorištava stanica za sintezu ATP-a.

ATP sintetizira veliki enzimski kompleks pod nazivom ATP sintaza (Slika 10.). Sastoji se od dva dijela: transmembranski  $\text{CF}_0$  koji sadrži protonsku poru, i  $\text{CF}_1$  koji strši u stromu.  $\text{CF}_1$  se sastoji od 5 tipova podjedinica:  $\alpha$  (tri kopije),  $\beta$  (tri kopije) koja je mjesto nastanka ATP-a,  $\gamma$  koja prolazi kroz sredinu globule načinjene od  $\alpha$  i  $\beta$  podjedinica,  $\delta$  i  $\epsilon$ .  $\text{CF}_0$  se vjerojatno sastoji od 4 tipa podjedinica: a, b, b' i c, od toga se c podjedinica nalazi u oko 12 kopija i formira cilindar (Taiz i Zeiger, 2002).

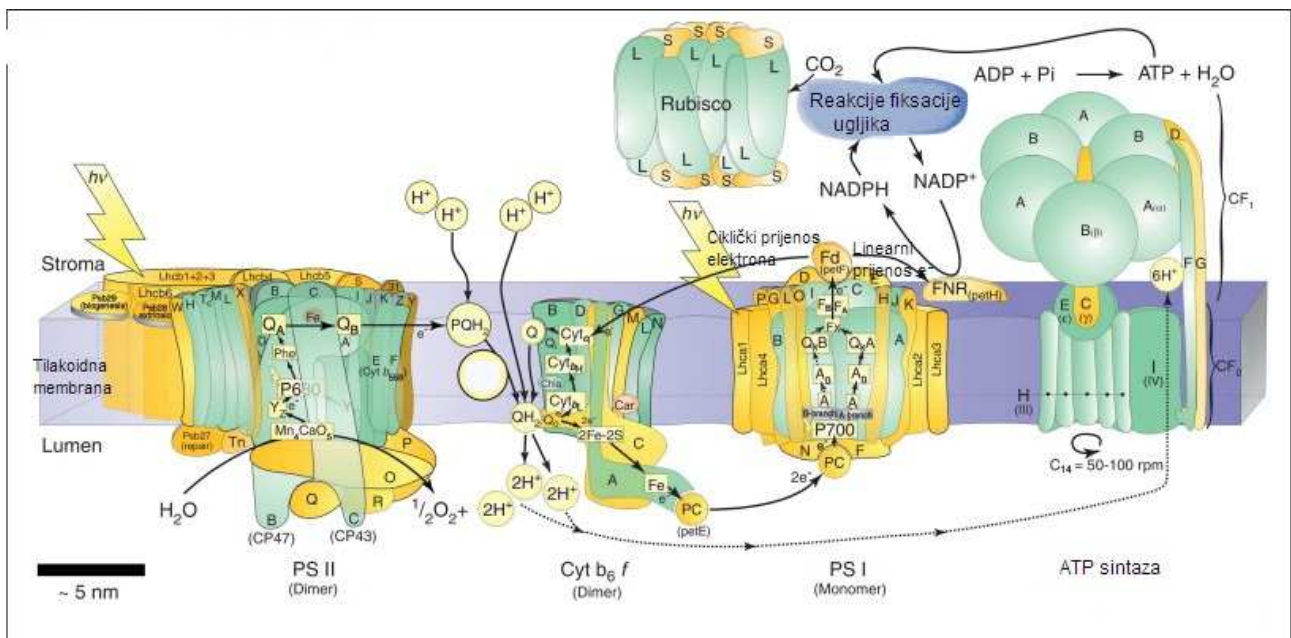


**Slika 10.** Struktura kloroplastne ATP sintaze

(preuzeto i prilagođeno iz [www.macromol.sbcs.qmul.ac.uk](http://www.macromol.sbcs.qmul.ac.uk))



Princip rada kloroplastne ATP sintaze esencijalno je identičan onom mitohondrijske, što znači da funkcioniše na sljedeći način:  $\beta$  podjedinica  $CF_0$  može poprimiti tri konformacije pod nazivima:  $\beta$ -prazna,  $\beta$ -ADP i  $\beta$ -ATP. Sinteza ATP-a počinje u  $\beta$ -ADP konformaciji koja ima visok afinitet za vezanje ADP-a i anorganskog fosfata ( $P_i$ ) pri čemu se ADP i  $P_i$  iz strome vežu na enzim.  $\beta$  zatim mijenja konformaciju u  $\beta$ -ATP s visokim afinitetom za ATP pri čemu se on formira iz ADP i  $P_i$ . Čvrstim vezanjem ATP-a veznom se energijom nadoknađuje energija utrošena za nastanak ATP-a. Međutim, tako čvrsto vezan ATP ne želi napustiti aktivno mjesto i enzim mora promijeniti konformaciju u  $\beta$ -praznu koja ima nizak afinitet za ATP. Konformacijske su promjene potaknute prolaskom protona kroz protonsku poru na  $CF_0$ . Protoni pasivno difundiraju s mjesta više koncentracije (lumen tilakoida) na mjesto niže koncentracije (stroma) i pritom potiču rotaciju cilindra načinjenog od c podjedinica. Rotacija cilindra potiče rotaciju na njega vezane  $\gamma$  podjedinice. Svakim okretajem od  $120^\circ$ ,  $\gamma$  dolazi u dodir s jednom od stacionarnih  $\beta$  podjedinica tjerajući je da poprimi  $\beta$ -praznu konformaciju.  $\beta$  podjedinice u takvom su odnosu da kad jedna poprimi praznu konformaciju, jedna susjedna mora poprimiti  $\beta$ -ATP konformaciju, a druga  $\beta$ -ADP. Na taj način potpunom rotacijom  $\gamma$  podjedinice svaka od  $\beta$  podjedinica prolazi kroz sve tri moguće konformacije te se sintetiziraju i otpuštaju tri molekule ATP-a (Nelson i Cox, 2013).



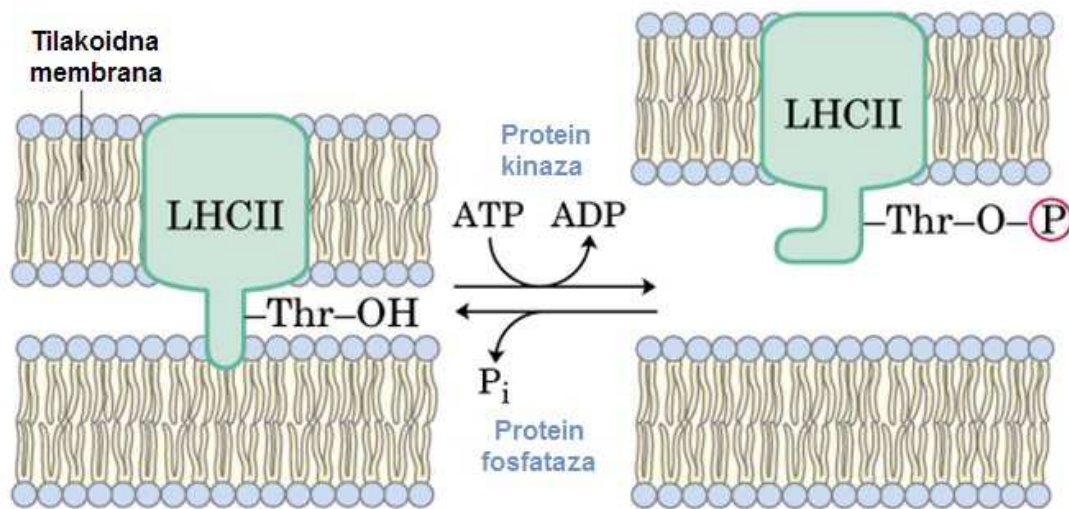
**Slika 11.** Shematski prikaz reakcija ovisnih o svjetlosti  
(preuzeto i prilagođeno iz [www.cell.com](http://www.cell.com))

## 2.5. REGULACIJA I POPRAVAK FOTOSINTETSKOG APARATA

Fotosintetski aparat prilagođen je za apsorpciju svjetlosne energije, ali energija fotona može uzrokovati oštećenja na molekularnoj razini i nastanak toksičnih spojeva, kao što su radikali kisika ili peroksidi. Fotosintetski organizmi stoga imaju kompleksne mehanizme za regulaciju i popravak fotosintetskog aparata. Neki od njih reguliraju protok energije kroz sustav antena, neki neutraliziraju ipak nastale toksične spojeve, a neki služe popravku u slučaju da se sustav ipak ošteti (Taiz i Zeiger, 2002).

Karotenoidi, osim kao pomoćni pigmenti, služe za zaštitu fotosintetske membrane od viška svjetlosne energije kada se ona ne može pohraniti u kemijskom obliku. Ukoliko pobuđeni klorofil ne može predati primljenu energiju, može reagirati s molekulom kisika stvarajući radikale kisika koji su vrlo reaktivni i mogu oštetiti stanične strukture. Karotenoidi imaju zaštitnu ulogu jer mogu preuzeti energiju s pobuđenog klorofila. Njihovo pobuđeno stanje, međutim, nema dovoljno energije za reakciju s kisikom pa ju umjesto toga gubi u obliku topline vraćajući molekulu karotenoida u osnovno stanje (Taiz i Zeiger, 2002).

Zbog toga što intenzitet i spektralna distribucija svjetlosti koji se mijenjaju ovisno o dobu dana favoriziraju jedan ili drugi fotosistem, nastaje problem njihove različite aktivnosti. No, oni bi morali djelovati istom brzinom kako ne bi došlo do gubitka energije ili oštećenja sustava, a to se ne može riješiti rasporedom pigmenata. Međutim, primjećeno je da je prinos fotosinteze gotovo neovisan o valnoj duljini, što upućuje na to da postoji mehanizam koji prebacuje energiju s jednog fotosistema na drugi ovisno o uvjetima. U tom mehanizmu sudjeluje protein kinaza tilakoidnih membrana koja može fosforilirati specifični treonin na LHCI. Kinaza se aktivira kada se plastokinon akumulira u reduciranom obliku (QH<sub>2</sub>), što znači da je PSII aktivniji od PSI. Fosforilirani LHCI (Slika 12.), vjerojatno zbog međusobnog odbijanja negativnog fosfata i membrana u blizini, lateralno migrira iz grana tilakoida u stroma tilakoide, udaljavajući se pritom od PSII i približavajući PSI. Na taj način se energetska ravnoteža pomiče u smjeru PSI. Ukoliko plastokinon bude češće u oksidiranom stanju, kinaza se deaktivira i razina fosforiliranih LHCI pada djelovanjem membranskih fosfataza koje uklanjaju fosfatnu skupinu te se LHCI vraća u grana tilakoide (Taiz i Zeiger, 2002).



**Slika 12.** Prikaz balansiranja toka elektrona kroz PSI i PSII fosforilacijom LHCII (preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

### 3. REAKCIJE ASIMILACIJE UGLJIKA (CALVINOV CIKLUS)

#### 3.1. FOTOSINTETSKA SINTEZA UGLJIKOHIDRATA

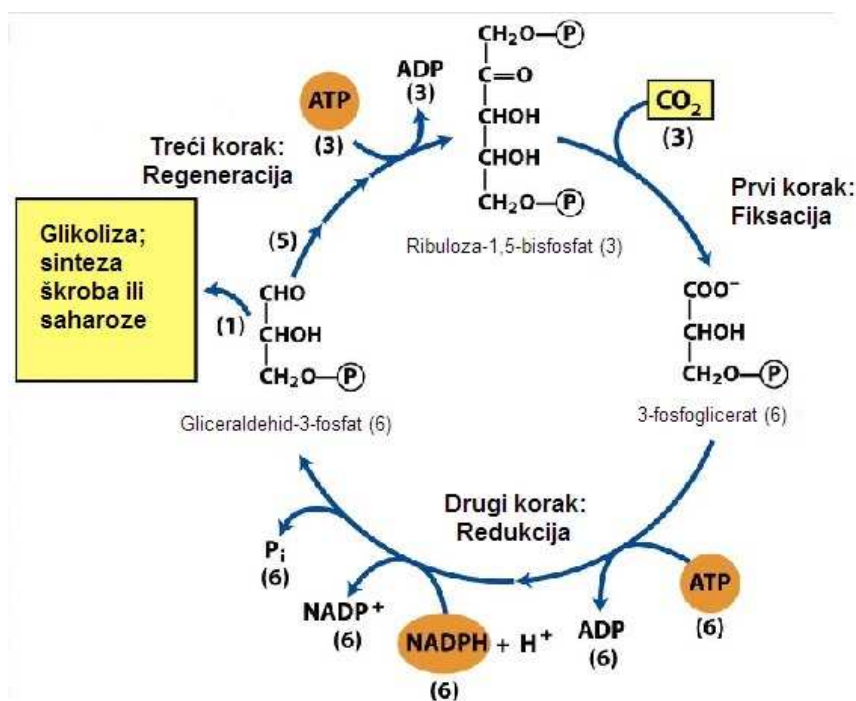
Već je spomenuto kako fotosintetski organizmi mogu sintetizirati ugljikohidrate iz  $\text{CO}_2$  i vode, reducirajući  $\text{CO}_2$  pomoću energije ATP-a i redukcijskog potencijala NADPH nastalih tijekom fotosintetskih reakcija ovisnih o svjetlosti. Biljke i drugi autotrofi mogu se osloniti na  $\text{CO}_2$  kao jedini izvor ugljika u biosintezi većine organskih komponenti stanice. Za razliku od njih, heterotrofi ne mogu reducirati  $\text{CO}_2$  dovoljno da bi sintetizirali glukozu. Zelene biljke, dakle, u kloroplastima sadrže enzime koji kataliziraju pretvorbu  $\text{CO}_2$  u reducirane organske spojeve (Nelson i Cox, 2013).

Ugljikov dioksid asimilira se kroz ciklički put čiji se međuspojevi konstantno obnavljaju. Taj se put naziva ciklus fotosintetske redukcije ugljika ili Calvinov ciklus, po Melvinu Calvinu, jednom od znanstvenika koji su ga prvi otkrili (Nelson i Cox, 2013). Svi fotosintetski eukarioti reduciraju  $\text{CO}_2$  po istom osnovnom principu, bilo da se radi o najjednostavnijim algama ili evolucijski odvedenijim biljkama. Ostali metabolički putovi povezani s fotosintetskom fiksacijom  $\text{CO}_2$  su ili dodatni ili ovisni o osnovnom Calvinovom ciklusu (Taiz i Zeiger, 2002).

Calvinov ciklus radi u tri koraka (Slika 13.). U prvom se koraku molekula od 5 ugljikova atoma, ribuloza-1,5-bisfosfat, karboksilira pomoću  $\text{CO}_2$  (tj.  $\text{CO}_2$  se veže na ribulozu-1,5-bisfosfat) da bi se dobio prvi stabilni međuspoj ciklusa, 3-fosfoglicerat. U poglavlju 3.3 će biti govora o biljkama kojima prvi međuspoj ciklusa nije spoj od tri C atoma, već od četiri, te se stoga zovu  $\text{C}_4$  biljke. U drugom se koraku 3-fosfoglicerat reducira do ugljikohidrata gliceraldehid-3-fosfata. Ciklus konačno završava tek kad se regenerira ribuloza-1,5-bisfosfat (Taiz i Zeiger, 2002). Ukratko, tri molekule  $\text{CO}_2$  se fiksiraju na tri ribuloza-1,5-bisfosfata da bi se formiralo šest molekula gliceraldehid-3-



fosfata (ukupno 18 C atoma). Pet od šest molekula trioza fosfata (15 C atoma) koristi se za regeneraciju 3 molekule ribuloza-1,5-bisfosfata (15 C atoma). Šesta molekula trioza fosfata konačni je produkt fotosinteze i može se koristiti u sintezi heksoza koje se koriste za dobivanje energije i sintezu drugih biomolekula (Nelson i Cox, 2013).



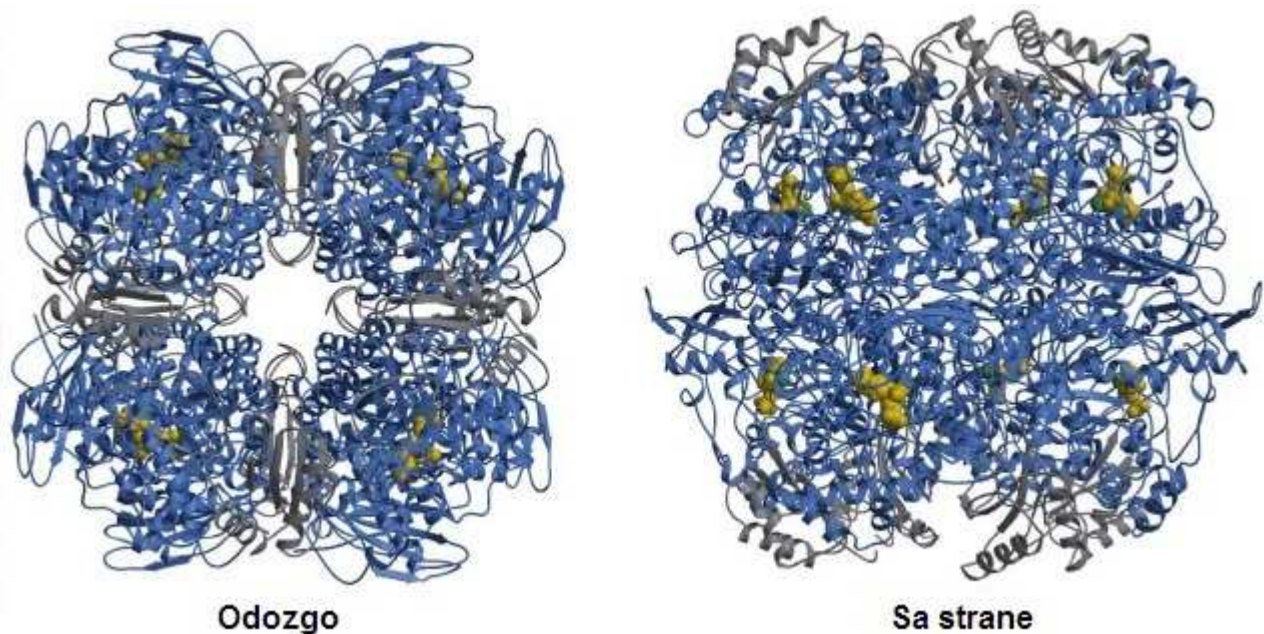
**Slika 13.** Tri faze asimilacije CO<sub>2</sub> u fotosintetskim organizmima (preuzeto i prilagođeno iz Nelson i Cox 2008)

### 3.1.1. Prvi korak: Karboksilacija

Enzim koji katalizira ugradnju CO<sub>2</sub> u organsku formu zove se ribuloza 1,5-bisfosfat karboksilaza/oksigenaza ili, skraćeno, RUBISCO. Kada djeluje kao karboksilaza, RUBISCO katalizira kovalentno vezanje CO<sub>2</sub> na ribuloza-1,5-bisfosfat te cijepanje nestabilnog, za enzim vezanog međuspoja od šest C atoma na dva stabilna 3-fosfoglicerata (Nelson i Cox, 2013). Oksigenazna aktivnost enzima RUBISCO omogućuje enzimu da umjesto CO<sub>2</sub> za ribulozu-1,5-bisfosfat veže O<sub>2</sub>, što ograničuje fiksaciju CO<sub>2</sub>.

RUBISCO dolazi u dva oblika. Oblik I pronađen je u biljkama, algama i cijanobakterijama, a oblik II tek u nekim fotosintetskim bakterijama. Biljni RUBISCO (Slika 14.) se sastoji od osam identičnih velikih podjedinica koje kodiraju geni kloroplasta, a sadrže i aktivno mjesto katalize, te osam identičnih malih podjedinica koje kodiraju geni iz jezgre i čija funkcija još nije istražena. RUBISCO je ključan za produkciju biomase iz CO<sub>2</sub>, ali ima vrlo nizak obrtni broj što znači da se pri 25° C po molekuli enzima RUBISCO u sekundi fiksiraju samo tri CO<sub>2</sub>. Da bi se postigla veća

brzina fiksacije CO<sub>2</sub>, biljke sintetiziraju velike količine tog enzima, pa on čini gotovo 50% ukupnih topivih proteina kloroplasta (Nelson i Cox, 2013).

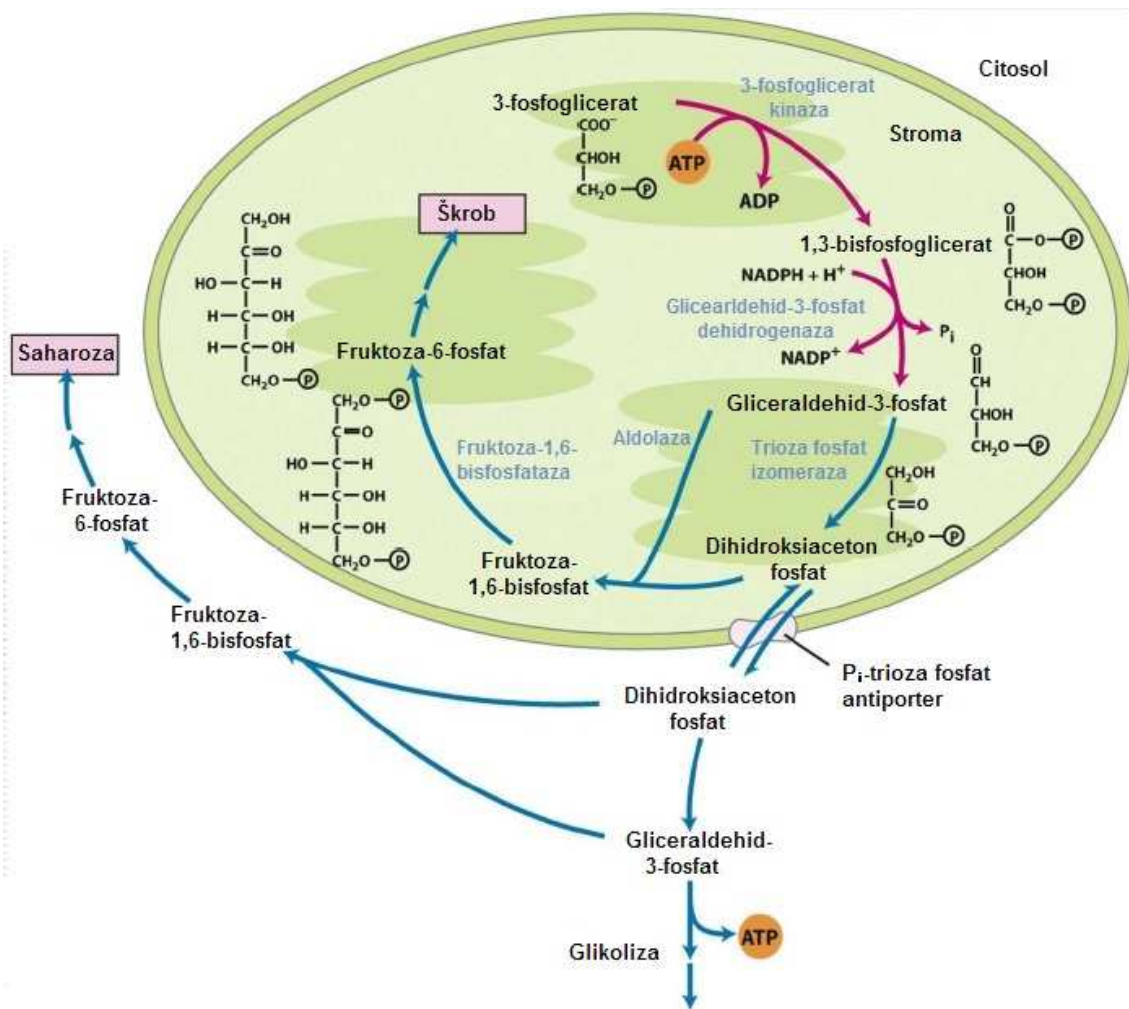


**Slika 14.** Struktura enzima RUBISCO  
(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

Dva su posebno važna svojstva reakcije karboksilacije. Prvo je velika negativna promjena slobodne energije prilikom karboksilacije ribuloza-1,5-bisfosfata, zbog čega je reakcija energetski povoljna. Drugo je dovoljno visok afinitet enzima RUBISCO za CO<sub>2</sub> zbog čega enzim može izvršavati svoju funkciju i pri niskim koncentracijama CO<sub>2</sub> u kloroplastima (Taiz i Zeiger, 2002).

### 3.1.2. Drugi korak: Redukcija

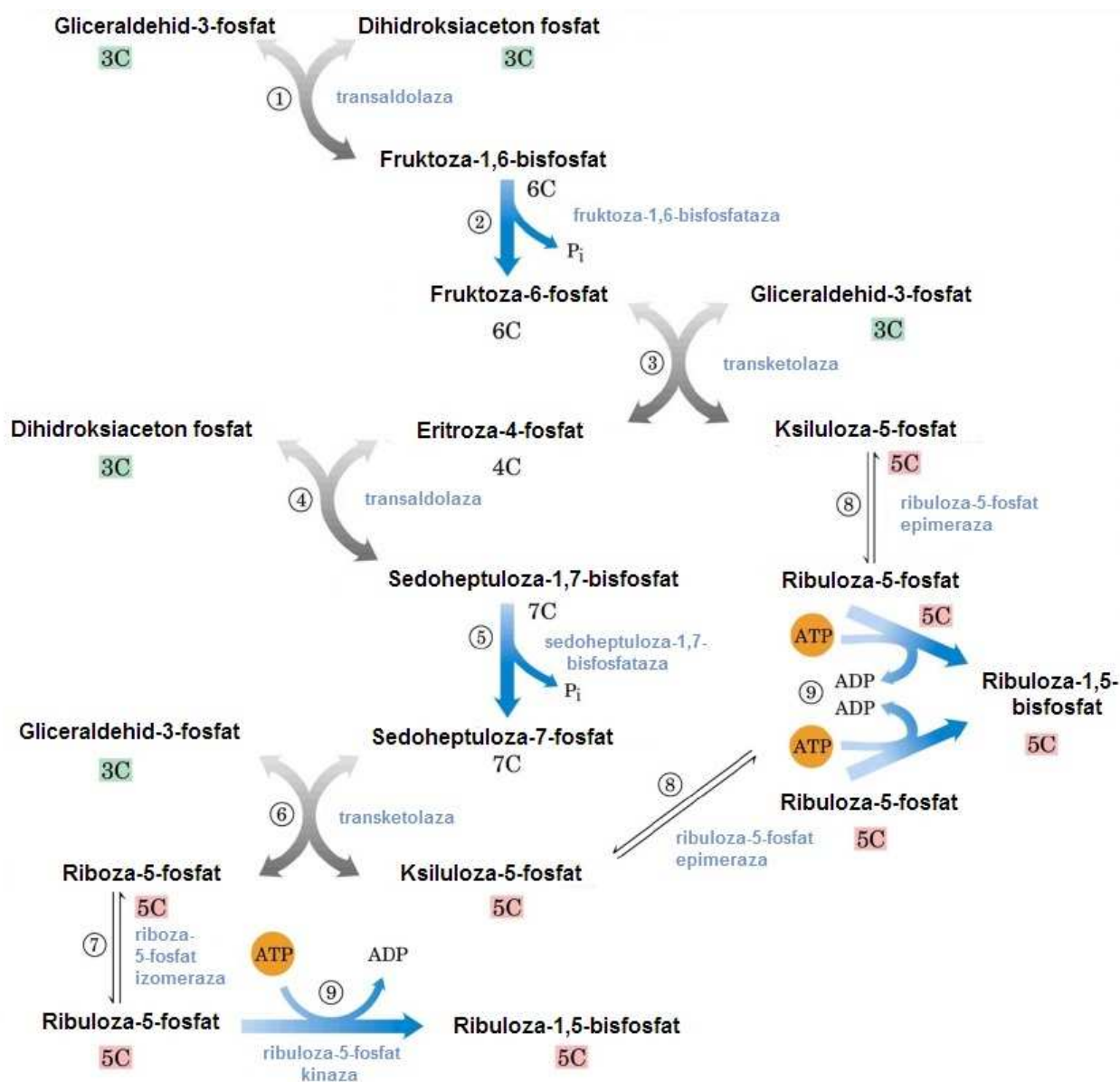
Formirani 3-fosfoglicerat pretvara se u gliceraldehid-3-fosfat u dva koraka (Slika 15.). U prvom enzim 3-fosfoglicerat kinaza katalizira prijenos fosforilne skupine s ATP-a na 3-fosfoglicerat, pri čemu nastaje 1,3-bisfosfoglicerat. Zatim NADPH daje elektrone potrebne za redukciju 1,3-bisfosfoglicerata pomoću enzima gliceraldehid-3-fosfat dehidrogenaze i nastanak gliceraldehid-3-fosfata i slobodnog Pi. Zbog visokih koncentracija ATP-a i NADPH u stromi kloroplasta ova termodinamički nepovoljna reakcija može napredovati u smjeru 1,3-bisfosfoglicerata. Potrebno je spomenuti još jedan enzim, trioza fosfat izomerazu, koja može presložiti nastali gliceraldehid-3-fosfat u dihidroxiaceton fosfat i obrnuto, ovisno o potrebama organizma (Nelson i Cox, 2013).



**Slika 15.** Drugi korak asimilacije CO<sub>2</sub>  
(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

### 3.1.3. Treći korak: Regeneracija

Da bi se spriječio nestanak međuspojiva potrebnih za funkcioniranje Calvinova ciklusa, oni se, kako je već napomenuto, regeneriraju iz produkata ciklusa, molekula glicerinaldehid-3-fosfata. To se postiže nizom reakcija. Najprije se dihidroksiaceton fosfat i glicerinaldehid-3-fosfat pomoću enzima aldolaze spoje u fruktoza-1,6-bisfosfat. Fosfat na šestom C atomu cijepa fruktoza-1,6-bisfosfataza pri čemu nastaju fruktoza-1-fosfat i slobodni P<sub>i</sub>, a ta je reakcija vrlo egzergona i može se smatrati ireverzibilnom. U proces se uključuje još jedan glicerinaldehid-3-fosfat te se međuspoj od 9 C atoma raspada na dvije molekule od 4 (eritroza-4-fosfat) i 5 (ksiluloza-5-fosfat) C atoma djelovanjem transketolaze. Eritroza-4-fosfat prolazi daljnje promjene (Slika 16.) tijekom kojih se na nju vežu još jedan dihidroksiaceton fosfat i jedan glicerinaldehid-3-fosfat čiji je krajnji rezultat nastanak još dvije molekule od 5 C atoma (ksiluloza-5-fosfat i riboza-5-fosfat). Sve nastale molekule od 5 ugljikovih atoma pretvaraju se u ribuloza-1,5-bisfosfat uz utrošak jednog ATP-a po reakciji (Nelson i Cox, 2013).



**Slika 16.** Treći korak asimilacije CO<sub>2</sub>  
(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

Povećanjem koncentracije međuspojeva može se povećati brzina djelovanja Calvinovog ciklusa, tj. ciklus ima sposobnost autokatalizacije (Taiz i Zeiger, 2002).

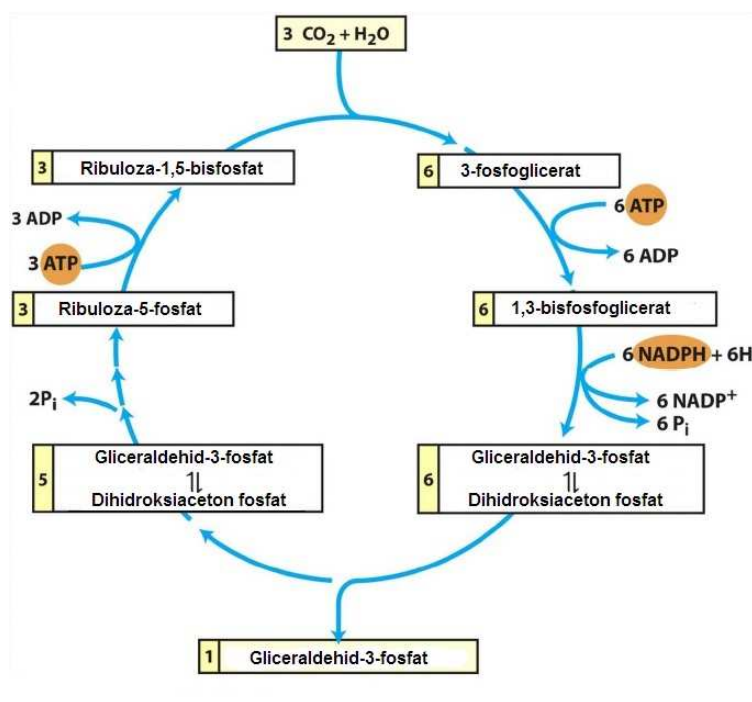
### 3.1.4. Energetski utrošak sinteze ugljikohidrata i ulazak fosfata u kloroplast

Ukupan rezultat prolaska tri molekule CO<sub>2</sub> kroz Calvinov ciklus je nastanak trioza fosfata. Tri molekule ribuloza-1,5-bisfosfata spajaju se s tri CO<sub>2</sub> da bi nastalo šest 3-fosfoglicerata. Prilikom njihove redukcije do šest molekula gliceraldehid-3-fosfata utroši se šest molekula ATP-a (za sintezu 1,3-bisfosfoglicerata) i šest molekula NADPH (za redukciju do gliceraldehid-3-fosfata). Od šest nastalih molekula gliceraldehid-3-fosfata, pet se koristi za regeneraciju tri uložena ribuloza-1,6-



bisfosfata, uz utrošak jedne molekule ATP-a po molekuli ribuloza-1,6-bisfosfata (Slika 17.). Dakle, za sintezu jedne molekule trioza fosfata fotosintetskom asimilacijom ugljika potrebno je devet molekula ATP-a i šest molekula NADPH (Nelson i Cox, 2013).

U fotosintetskim reakcijama ovisnim o svjetlosti, NADPH i ATP proizvode se u otprilike jednakom omjeru u kojem se iskorištavaju u Calvinovom ciklusu (2:3). Devet se molekula ATP-a konvertira u ADP i  $P_i$  prilikom sinteze trioza fosfata, a osam oslobođenih  $P_i$  služi za regeneraciju ATP-a. Deveti se ulaže u trioza fosfat zbog čega je za potpunu regeneraciju utrošenog ATP-a potrebno ulaženje  $P_i$  iz citosola (Nelson i Cox, 2013).



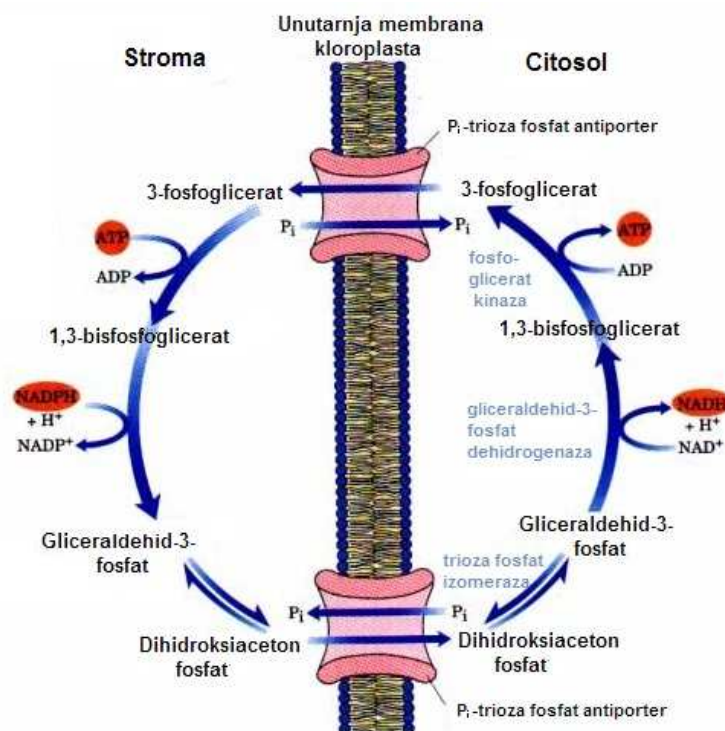
**Slika 17.** Stehiometrija asimilacije  $CO_2$  u Calvinovom ciklusu  
(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

Unutarnja membrana kloroplasta nepropusna je za većinu fosforiliranih spojeva. Međutim, sadrži specifični antiporter\* koji zamjenjuje jedan  $P_i$  iz citosola za jedan dihidroksi aceton fosfat ili 3-fosfoglicerat iz strome (Slika 18.). Na taj se način  $P_i$  unosi u kloroplast gdje služi za fotofosforilaciju, a trioza fosfat napušta kloroplast da bi se koristio u sintezi saharoze i prijenos u nefotosintetska tkiva (Nelson i Cox, 2013). Ukoliko ostane u kloroplastu, trioza fosfat se može pohraniti u obliku škroba.

Spomenuti  $P_i$ -trioza fosfat antiporter ima još jednu funkciju. Energija i redukcijski potencijal potrebni su i u citosolu stanice, a njihov potencijalni izvor su ATP i NADPH sintetizirani u

\* Integralni membranski protein koji prebacuje dvije vrste molekula ili iona u suprotnim smjerovima kroz membranu

kloroplastu. Međutim, oni ne mogu proći kroz membranu kloroplasta (Nelson i Cox, 2013) vjerojatno da se ne bi narušili njihovi kemijski potencijali u različitim dijelovima stanice, a time i njihov potencijal da obnašaju namijenjene funkcije. Ipak, oni se mogu indirektno izmjenjivati između kloroplasta i citosola izmjenom trioza fosfata. Dihidroksiaceton fosfat nastao u kloroplastu prelazi u citosol gdje ga glikolitički enzimi pretvaraju u 3-fosfoglicerat pri čemu nastaju ATP i NADH na račun onih koje su u kloroplastu uložene u sintezu molekule. 3-fosfoglicerat se vraća zatim u kloroplast (Nelson i Cox, 2013).



**Slika 18.** Uloga antiportera za P<sub>i</sub>-trioza fosfat u prijenosu ATP-a i reducirajućih spojeva (preuzeto i prilagođeno iz [www.bioinfo.org.cn](http://www.bioinfo.org.cn))

### 3.2. REGULACIJA CALVINOVOG CIKLUSA

Energetska učinkovitost Calvinovog ciklusa upućuje na to da postoje načini regulacije kojima se održavaju koncentracije međuspojeva ciklusa i kojima se ciklus isključuje u mraku. Neki od njih uključuju promjene u ekspresiji gena i biosintezi proteina čime se mijenja koncentracija enzima ovisno o potrebama organizma. Drugi pak reguliraju aktivnost postojećih enzima posttranslacijskim modifikacijama proteina (Taiz i Zeiger, 2002).

Dva su općenita mehanizma kojima se mijenjaju kinetička svojstva enzima i održavaju optimalne koncentracije međuspojeva. Jedan podrazumijeva transformaciju kovalentnih veza (npr. redukcija disulfidnih mostova) čime enzim postaje kemijski modificiran. Drugi pak podrazumijeva modifikaciju nekovalentnih veza koje uključuju vezanje metabolita ili vezanje enzima za tilakoidnu membranu (Taiz i Zeiger, 2002).

Nekoliko enzima Calvinovog ciklusa indirektno su regulirani svjetlošću. Zahvaljujući fotosintetskim reakcijama ovisnim o svjetlosti, svjetlost uzrokuje povećanje koncentracija NADPH i ATP-a u stromi kloroplasta potrebnih za rad 3-fosfoglicerat kinaze, gliceraldehid 3-fosfat dehidrogenaze i ribuloza-5-fosfat kinaze. Također, svjetlost pokreće prienos protona iz strome u lumen tilakoida zbog čega se pH vrijednost strome povećava sa 7 na 8, što prati otpuštanje  $Mg^{2+}$  iz tilakoida u stromu. Aktivacija enzima RUBISCO brža je u alkalnim vrijednostima pH i pri višim koncentracijama  $Mg^{2+}$  jer zahtijeva otpuštanje protona i vezanje  $Mg^{2+}$  u aktivno mjesto. Aktivnost fruktota-1,6-bisfosfataze u istim uvjetima povećava se preko sto puta (Nelson i Cox, 2013).

Četiri enzima regulirana su svjetlošću na poseban način: ribuloza-5-fosfat kinaza, fruktoza-1,6-bisfosfataza, sedoheptuloza-1,7-bisfosfataza i gliceraldehid 3-fosfat dehidrogenaza koji sadrže dva ogranka aminokiseline cisteina ključnih za njihovu katalitičku aktivnost. U oksidiranom obliku sumpori tih cisteina međusobno formiraju disulfidne mostove (-S-S-) i enzim je inaktivan. Međutim, ti se mostovi mogu reducirati (-SH HS-) tako da cisteini više ne budu kovalentno vezani i enzim postaje aktivan. Pri osvjetljenju, elektroni prelaze s fotosistema I na ferredoksin koji ih može predati tioredoksinu, topivom malom proteinu koji sadrži disulfidni most. Tako reducirani tioredoksin donira primljene elektrone za redukciju disulfidnih mostova enzima Calvinovog ciklusa čime oni postaju aktivni. U tami cisteini se reoksidiraju u disulfidne mostove inaktivirajući enzime (Nelson i Cox, 2013).

### 3.3. FOTORESPIRACIJA, C<sub>4</sub> I CAM METABOLIČKI PUTOVI

Ranije je spomenuto kako enzim RUBISCO nije apsolutno specifičan što se tiče izbora CO<sub>2</sub> kao supstrata i, osim karboksilazne, ima i oksigenaznu funkciju. U uvjetima kada je u međustaničnim prostorima lista prisutna viša koncentracija kisika nego CO<sub>2</sub> aktivna mjesta enzima RUBISCO mogu umjesto CO<sub>2</sub> vezati kisik pri čemu nastaju 3-fosfoglicerat i 2-fosfoglikolat. Taj proces je usko povezan s fotosintezom, a naziva se fotorespiracijom jer koristi O<sub>2</sub> i otpušta CO<sub>2</sub> (Nelson i Cox, 2013). Okolišni uvjeti koji potiču fotorespiraciju su topli, suhi i vedri dani kada biljke zatvaraju puči. Fotosintezom se troši CO<sub>2</sub>, a u međustaničnim prostorima se povećava koncentracija kisika. Da bi fotosintetski organizam vratio ugljik uloženi u 2-fosfoglikolat, mora upotrijebiti velike količine stanične energije koje zahtijeva i otpuštanje nekoliko ranije fiksiranih molekula CO<sub>2</sub>.

Postavlja se pitanje zašto aktivno mjesto enzima RUBISCO ne razlikuje dva supstrata ako je jedan značajno lošiji za stanicu? Pretpostavlja se da se većina evolucije enzima RUBISCO događala prije 2,5 milijardi godina kada se djelovanjem fotosintetskih organizama razina kisika u atmosferi tek počela povećavati. Tada nije bilo selektivnog pritiska na RUBISCO da razlikuje dva supstrata. Međutim, današnja atmosfera sadrži 20% kisika i samo 0,04% CO<sub>2</sub>. Pri sobnoj temperaturi, vodena otopina u ravnoteži sa zrakom sadrži kisik u dovoljnoj koncentraciji da omogući značajnu 'fiksaciju' kisika i stoga značajan gubitak energije. Topivost plinova također je temperaturno ovisna, što znači da pri višim temperaturama omjer O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> u otopini raste povećavajući dostupnost kisika u usporedbi s CO<sub>2</sub> i oksigenaznu aktivnosti enzima RUBISCO (Nelson i Cox, 2013). Moguće je, također, da je fotorespiracija korisna, pogotovu u uvjetima jakog intenziteta svjetlosti i niske koncentracije CO<sub>2</sub>, da bi se spriječilo oštećenje fotosintetskog aparata (Taiz i Zeiger, 2002).

Međutim, mnoge biljke uopće nemaju fotorespiraciju, ili je ona svedena na minimum pa ne predstavlja ozbiljan energetska problem. To se postiže mehanizmima koji koncentriraju CO<sub>2</sub> u neposrednom okolišu enzima RUBISCO što smanjuje njegovu oksigenaznu aktivnost. Tri su takva mehanizma: CO<sub>2</sub> crpke, C<sub>4</sub> fotosintetska fiksacija ugljika i CAM (eng. crassulacean acid metabolism) (Taiz i Zeiger, 2002).

CO<sub>2</sub> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> crpke imaju alge i cijanobakterije koje koriste energiju ATP-a dobivenu u reakcijama ovisnim o svjetlosti da bi aktivno unosile CO<sub>2</sub> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> u stanicu. Akumulirani HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> pretvara se u CO<sub>2</sub> radom enzima ugljične anhidraze. Povećanje koncentracije CO<sub>2</sub> rezultira smanjenjem oksigenacije ribuloza-1,5-bisfosfata (Taiz i Zeiger, 2002).

Biljke koje rastu u toplim krajevima gdje je, zbog povećane topivosti kisika pri visokim temperaturama, razina fotorespiracije relativno visoka, razvile su mehanizam kojim se ona zaobilazi. Koraku Calvinovog ciklusa gdje se CO<sub>2</sub> fiksira u 3-fosfoglicerat, spoj koji sadrži tri ugljikova atoma, prethodi nekoliko dodatnih koraka, jedan od kojih je privremena fiksacija CO<sub>2</sub> u

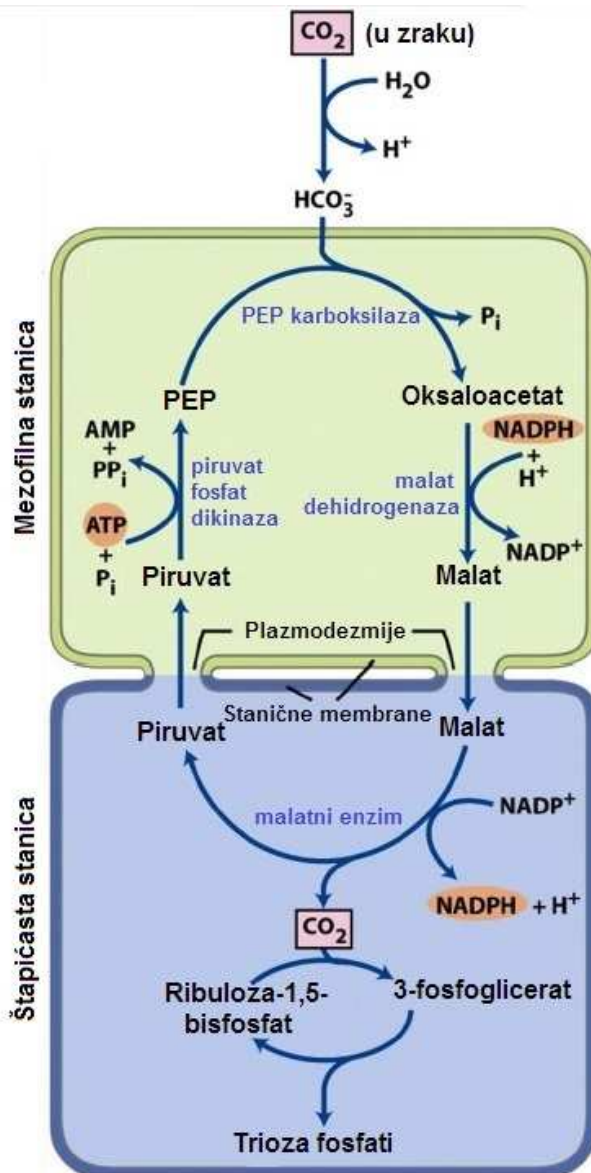


spoj koji sadrži 4 ugljikova atoma. Iz tog razloga takve se biljke nazivaju C<sub>4</sub> biljkama, a proces asimilacije ugljika kakav koriste C<sub>4</sub> metabolizam (Nelson i Cox, 2013). Fotosinteza C<sub>4</sub> biljaka zbiva se u dva tipa stanica (Slika 19.) koje sadrže kloroplaste: stanice mezofila lista i štapićaste stanice koje obavijaju lisne žile (Taiz i Zeiger, 2002). C<sub>4</sub> metabolizam može varirati s obzirom na neke međuspojeve (Nelson i Cox, 2013).

Prvi spoj u koji se fiksira CO<sub>2</sub> u C<sub>4</sub> metabolizmu je oksaloacetat, spoj od 4 C atoma. Reakcija se zbiva u citosolu mezofilnih stanica i katalizirana je enzimom fosfoenolpiruvat karboksilazom, čiji je supstrat HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a ne CO<sub>2</sub>. Nastali oksaloacetat se tada ili reducira do malata pomoću NADPH, ili pretvara u aminokiselinu aspartat pri čemu aminokiselina koja donira aminoskupinu postaje pripadna keto kiselina. Malat ili aspartat tada kroz plazmodezmijske\* odlazi u susjednu štapićastu stanicu gdje se malat oksidira i dekarboksilira radom malatnog enzima te nastaju piruvat i CO<sub>2</sub>, i jedan se NADP<sup>+</sup> reducira do NADPH. U biljkama koje koriste aspartat, on se transaminira do oksaloacetata pa reducira do malata kojeg preuzima malatni enzim ili PEP karboksikinaza da bi se otpustio CO<sub>2</sub>. Otpušteni CO<sub>2</sub> tada fiksira enzim RUBISCO na isti način koji je opisan u poglavlju 3.1. da bi se konačno dobio 3-fosfoglicerat. Piruvat dobiven dekarboksilacijom malata prenosi se u mezofilnu stanicu gdje ga enzim piruvat fosfat dikinaza pretvara u fosfoenolpiruvat (PEP). Ovaj se enzim zove dikinaza jer istovremeno fosforilira dvije molekule fosfatnim skupinama jednog ATP-a: piruvat se fosforilira u PEP, i fosfat u pirofosfat (slobodni pirofosfat brzo se hidrolizira u dva slobodna fosfata). Dakle, za regeneraciju PEP-a u mezofilnoj stanici, koji u tom obliku može vezati novi CO<sub>2</sub>, potrebno je uložiti dvije visokoenergetske fosfatne skupine ATP-a. PEP karboksilaza mezofilnih stanica ima visok afinitet za HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (koji je jedan od otopljenih oblika CO<sub>2</sub>, i u otopini ga ima više od samog CO<sub>2</sub>) te stoga fiksira CO<sub>2</sub> efikasnije od enzima RUBISCO. Također, ne može koristiti O<sub>2</sub> kao alternativni supstrat. PEP karboksilaza, dakle, spaja PEP i CO<sub>2</sub> u malat. U štapićastim stanicama CO<sub>2</sub> otpušten iz malata dovoljno je koncentriran da bi RUBISCO radio kao karboksilaza i da bi njegova oksigenazna aktivnost bila potisnuta (Nelson i Cox, 2013).

---

\* Međustanični kanali



**Slika 19.** Asimilacija ugljika u  $C_4$  biljaka  
(preuzeto i prilagođeno iz *Nelson i Cox* 2008)

Asimilacija  $CO_2$  u  $C_4$  biljkama energetski je skuplja od one u  $C_3$  biljkama. Po molekuli fiksiranog  $CO_2$ ,  $C_4$  biljke utroše 5 molekula ATP-a dok  $C_3$  biljke utroše samo 3 (9 po trioza fosfatu). No pri porastu temperature i povećanju razine fotorespiracije, dodatna efikasnost dobivena eliminacijom fotorespiracije i više nego kompenzira taj energetski utrošak (Nelson i Cox, 2013).

Sukulentne biljke koje rastu u vrućim, suhim krajevima imaju drugačiju varijantu fiksacije  $CO_2$ , koja sprječava gubitak vode kroz puči lista kroz koje prolaze i  $CO_2$  i  $O_2$ . Umjesto prostornog odvajanja reakcija prilikom fiksacije  $CO_2$  kao u  $C_4$  biljaka, one ih odvajaju vremenski. Tijekom

noći, kada je zrak hladniji i vlažniji, puči se otvaraju da bi se omogućila izmjena plinova. CO<sub>2</sub> se fiksira u oksaloacetat koji se reducira do malata. Nastali malat pohranjuje se u vakuoli\* da bi se spriječilo oštećenje citosolnih i plastidnih proteina niskom pH vrijednošću uslijed disocijacije jabučne kiseline. Po danu se puči zatvaraju kako ne bi došlo do gubitka vode zbog visokih temperatura. Malatni enzim iz malata sintetiziranog tijekom noći sada otpušta pohranjeni CO<sub>2</sub> kojeg preuzimaju RUBISCO i ostali enzimi Calvinovog ciklusa. Ovaj način asimilacije ugljika prvi puta je otkriven u biljkama porodice Crassulaceae, i zbog toga se naziva CAM (eng. crassulacean acid metabolism) (Nelson i Cox, 2013).

---

\* Stanični organel

#### 4. LITERATURA

Askerka, M., Batista, V. S., Brudvig, G. W., Wang, J. (2014): Structural Changes in the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II Induced by the  $S_1$  to  $S_2$  Transition: A Combined XRD and QM/MM Study. *Biochemistry* 53, 6860-6862

Cox, M. M., Nelson, D. L. (2013): *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman and Company, str 769.-818.

Cox, M. M., Nelson, D. L. (2008): *Lehninger Principles of Biochemistry*. W. H. Freeman and Company, str 742.-786.

Taiz, L., Zeiger, E. (2002): *Plant Physiology*. Sinauer Associates, Inc., str. 111.-170.

[www.angelo.edu](http://www.angelo.edu)

[www.bioinfo.org.cn](http://www.bioinfo.org.cn)

[www.cell.com](http://www.cell.com)

[www.macromol.sbcs.qmul.ac.uk](http://www.macromol.sbcs.qmul.ac.uk)

[www.uic.edu](http://www.uic.edu)

## 5. SAŽETAK

Fotosinteza je proces kojim zelene biljke, alge i neke bakterije iskorištavaju svjetlosnu energiju za dobivanje kemijski iskoristive energije i sintezu ugljikohidrata, i jedini je biološki značajan proces koji anorganski ugljik može pretvarati u organski oblik. Odvija se u dvije faze od kojih prva služi za apsorpciju svjetlosne energije i njenu pretvorbu u kemijsku energiju u visokoenergetskim vezama ATP-a, dok se u drugoj fazi ta energija koristi za sintezu ugljikohidrata.

U ovom radu objašnjeni su mehanizmi obje faze fotosinteze i njihovi principi rada, tj. na koji se način svjetlosna energija pretvara u kemijsku energiju i što je sve biljkama za to potrebno te kako je fotosinteza regulirana. Opisani su alternativni načini fiksiranja anorganskog ugljika koji su razvile biljke toplih krajeva kao odgovor na neučinkovitost pojedinih dijelova fotosintetskog metabolizma.

## 6. SUMMARY

Photosynthesis is a process by which green plants, algae and some bacteria utilize light energy in order to gain energy they can use chemically and synthesize carbohydrates, and it is the only biologically significant process that can translate inorganic carbon to its organic form. It is made up of two phases: in the first phase the energy of light is absorbed and stored in its chemical form in high-energy bonds of ATP, and in the second phase it is utilized for carbohydrate synthesis.

This paper describes the mechanisms of both phases of photosynthesis and the principles they are based on, i.e. the way light induces chemical energy harness, what it is that plants have to be able to do so and how it's all regulated. It also includes the description of alternative carbon fixation pathways developed by the plants native to hot environments in order to circumvent certain inefficiencies of photosynthetic metabolism.