

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Φωτοσύνθεση: Ο ενεργειακός τροφοδότης της Βιόσφαιρας

DRAFT

2.1. Φωτοσύνθεση: Ο ενεργειακός τροφοδότης της βιόσφαιρας

Η φωτοσυνθετική λειτουργία αποτελεί τη μοναδική πύλη εισόδου ενέργειας στη βιόσφαιρα και ως εκ τούτου καλύπτει τις ενεργειακές ανάγκες σύνθεσης και συντήρησης όχι μόνο των φωτοαυτότροφων οργανισμών–παραγωγών (των φυτών, των φυκών και των φωτοσυνθετικών μικροοργανισμών), αλλά έμμεσα και τις ανάγκες των ετερότροφων οργανισμών–καταναλωτών. Υπολογίζεται ότι σε επίπεδο βιόσφαιρας οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί δεσμεύουν 258×10^9 τόνους CO_2 ετησίως (εξ αυτών 120×10^9 τόνοι CO_2 δεσμεύονται από θαλάσσιους φωτοσυνθετικούς οργανισμούς και οι υπόλοιποι από τα φυτά της ξηράς, ας σημειωθεί ότι η ατμόσφαιρα του πλανήτη υπολογίζεται ότι περιέχει 2750×10^9 τόνους CO_2). Ο άνθρακας αυτός μετατρέπεται σε βιομάζα της οποίας ένα μέρος καταναλώνεται στη τροφική αλυσίδα. Εκτός αυτών, η φωτοσυνθετική λειτουργία εμπλουτίζει συνεχώς την ατμόσφαιρα με μοριακό οξυγόνο το οποίο είναι απαραίτητο για την αναπνοή όλων των αερόβιων οργανισμών. Η φωτοσύνθεση τροφοδοτεί με ενέργεια όχι μόνο τη βιόσφαιρα, αλλά και τις βιομηχανικές δραστηριότητες του ανθρώπου. Τα σημαντικότερα ενεργειακά αποθέματα σε πλανητικό επίπεδο (πετρέλαιο, κάρβουνο, τύρφη, φυσικό αέριο) αποτελούν τα προϊόντα της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας της αρχέγονης χλωρίδας του πλανήτη. Ας σημειωθεί ότι η παραγωγή CO_2 από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (κυρίως λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων) ανήλθε το 2013 σε 3610^9 τόνους, δηλ. το 1/7 περίπου της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας του πλανήτη.

2.2. Ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν προκειμένου να γίνει κατανοητή η λειτουργία των φωτεινών αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης

Η κατανόηση των μηχανισμών της φωτοσύνθεσης προϋποθέτει τη γνώση ορισμένων εννοιών που σχετίζονται περισσότερο με τη Φυσική παρά με τη Φυσιολογία. Για το σκοπό αυτό θεωρείται σκόπιμο να γίνει μια ανασκόπηση των εννοιών αυτών στη μορφή ερωτοαπαντήσεων.

2.2.1. Γιατί το φως έχει ενέργεια:

Σύμφωνα με την κβαντική θεωρία (Planck, 1901), η ηλιακή ακτινοβολία (μέρος της οποίας είναι και το φως) εκπέμπεται με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (συγχρονισμένων ταλαντώσεων ενός ηλεκτρικού και ενός μαγνητικού πεδίου, κάθετων μεταξύ τους, **εικόνα 2.1**) τα οποία διατρέχουν το κενό με την ταχύτητα του φωτός. Η μεταφορά της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη αποδίδονται μέσω ενός στοιχειώδους σωματιδίου που ονομάζεται **φωτόνιο**. Για να εξηγηθούν οι ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας θεωρούμε ότι τα φωτόνια παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τόσο σωματιδίου, όσο και κύματος και είναι τα εξής:

α. Το **μήκος κύματος (λ)**, δηλ. την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μεγίστων ή ελαχίστων. Η μονάδα που χρησιμοποιείται συνήθως στη Φυσιολογία Φυτών είναι το νανόμετρο (**nanometer**, nm).

β. Τη **συχνότητα (ν)**, δηλ. τον αριθμό των μεγίστων που περνούν από ένα σταθερό σημείο στη μονάδα του χρόνου (sec). Η μονάδα μέτρησης της συχνότητας είναι το Hertz (κύκλοι ανά sec, όπου ένας κύκλος ισοδυναμεί με μια πλήρη ταλάντωση).

γ. Την **ταχύτητα (c)**. Είναι γνωστή ως ταχύτητα του φωτός και ισούται στο κενό με 3×10^{10} cm sec⁻¹.

Οι τρεις παράμετροι συνδέονται με τη σχέση:

$$c = \lambda \times \nu \quad (2.1)$$

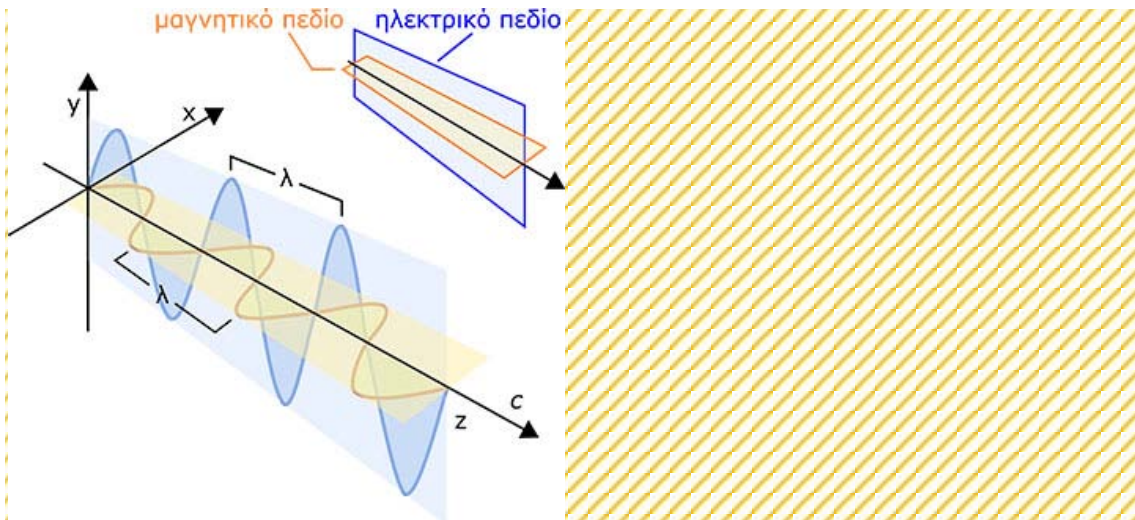
Λόγω των χαρακτηριστικών αυτών, κάθε φωτόνιο περιέχει ένα συγκεκριμένο ποσό ενέργειας που ονομάζεται **quantum** και εξαρτάται από τη συχνότητά του ή το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, η ενέργεια ενός quantum (E) δίδεται από τη σχέση:

$$E = h \times \nu \quad (2.2)$$

ή συνδυάζοντας με την (1.1),

$$E = h \times c / \lambda \quad (2.3)$$

όπου: h = σταθερά του Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J s)



Εικόνα 2.1. Ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Y, ηλεκτρικό άνωσμα, X, μαγνητικό άνωσμα, Z, διεύθυνση διάδοσης, C, η ταχύτητα με την οποία διαδίδεται στο κενό, λ , το μήκος κύματος. Η μαγνητική συνιστώσα δεν λαμβάνει μέρος σε αλληλεπιδράσεις της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα μόρια.

Με βάση τα παραπάνω, δύο συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν:

1. Η ηλιακή ακτινοβολία δεν εκπέμπεται με τη μορφή ενός συνεχούς ρεύματος, αλλά με τη μορφή διακριτών μονάδων, των φωτονίων. Η ενέργεια επίσης που μεταφέρεται μέσω της ακτινοβολίας δεν είναι συνεχής, αλλά στη μορφή διακριτών quanta.
2. Το ενεργειακό περιεχόμενο ενός φωτονίου είναι αντιστρόφως ανάλογο του μήκους κύματος (ή ανάλογο της συχνότητας).

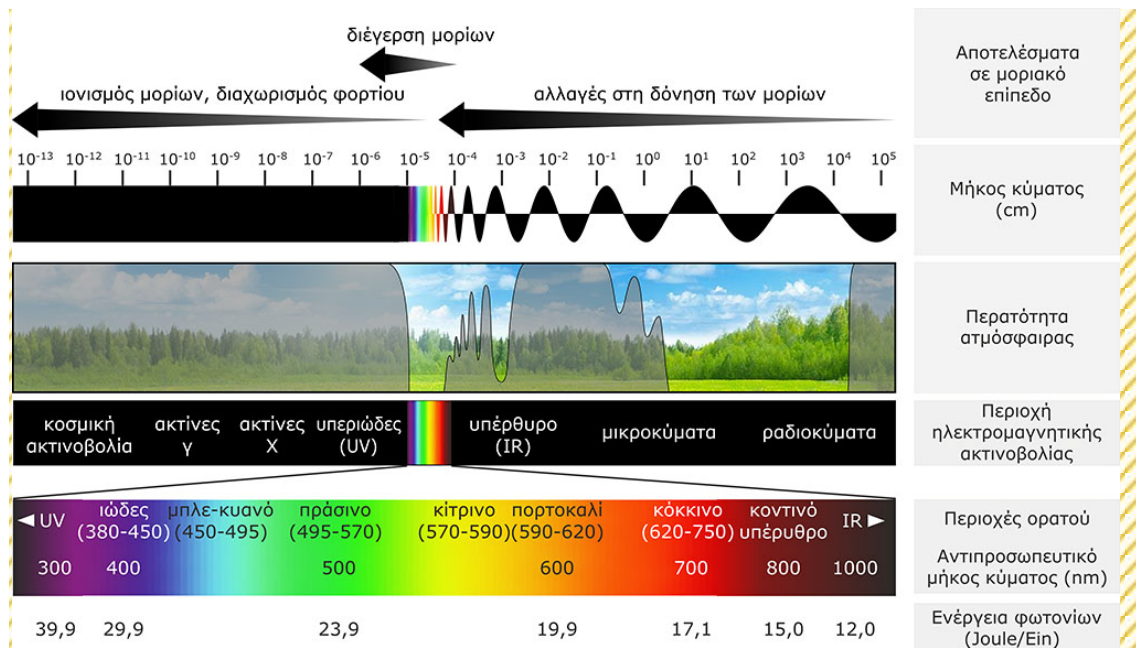
2.2.2. Μπορεί η ενέργεια των φωτονίων να μεταφερθεί σε μόρια;

Ναι, τα φωτόνια μπορεί να αλληλεπιδράσουν με μόρια σε στοιχειομετρία 1:1 και να μεταφέρουν την ενέργειά τους σε αυτά. Η αλληλεπίδραση αυτή ονομάζεται **απορρόφηση**. Η αντίστροφη διαδικασία κατά την οποία ένα μέρος της εσωτερικής ενέργειας των μορίων μετατρέπεται σε δέσμη φωτονίων (δηλ. ακτινοβολία), ονομάζεται **εκπομπή**. Στα βιολογικά συστήματα κάθε μόριο που απορροφά ενέργεια ακτινοβολίας στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος ονομάζεται **χρωστική**. Τις χρωστικές το ανθρώπινο μάτι τις αντιλαμβάνεται έγχρωμες: τη χλωροφύλλη πράσινη, τα καροτενοειδή πορτοκαλί ή κίτρινα, το φυτόχρωμα μπλε, ανάλογα δηλ. την υποπεριοχή της ορατής περιοχής της οποίας τα φωτόνια απορροφούν .

2.2.3. Η ακτινοβολία που εκπέμπει ο ήλιος αποτελείται από φωτόνια με ίδια χαρακτηριστικά;

Όχι, η ενέργεια που εκπέμπει ο ήλιος και διασχίζει το διάστημα ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απαρτίζεται από φωτόνια με διαφορετικά μήκη κύματος που καλύπτουν ένα τεράστιο φάσμα που εκτείνεται από τα ραδιοκύματα ως τις κοσμικές ακτίνες. Η περιοχή που ενδιαφέρει τη Βιολογία αποτελεί ένα περιορισμένο μόνον τμήμα του συνολικού φάσματος, το οποίο περιλαμβάνει μέρος της υπεριώδους (ultraviolet, UV, 280-400 nm), της ορατής και τμήμα της υπέρυθρου (infrared, IR, 700-1000 nm) ακτινοβολίας (**εικόνα 2.2**). Πρόκειται ουσιαστικά για την ακτινοβολία που φθάνει στη γη μέσω της ατμόσφαιρας, αφού μήκη κύματος κάτω από 280 nm και πάνω από 1000 nm απορροφώνται ισχυρά από τα αέρια ή τα σωματίδια της ατμόσφαιρας (**εικόνα 2.2**). Οι τεράστιες διαφορές μήκους κύματος μεταξύ των φωτονίων διαφορετικών φασματικών περιοχών αντικατοπτρίζουν και τεράστιες διαφορές στο ενεργειακό τους περιεχόμενο.

Στο κάτω μέρος της **εικόνας 2.2** δίδεται το ενεργειακό περιεχόμενο των φωτονίων διαφόρων μηκών κύματος, για το τμήμα του φάσματος που παρουσιάζει βιολογικό ενδιαφέρον. Όπως αναμένεται, φωτόνια της μπλε περιοχής (μικρότερου μήκους κύματος) διαθέτουν υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο έναντι εκείνων της κόκκινης περιοχής (μεγαλύτερου μήκους κύματος).



Εικόνα 2.2. Φασματικές περιοχές της ακτινοβολίας που εκπέμπει ο ήλιος. Στο πάνω μέρος της εικόνας απεικονίζονται οι επιπτώσεις της απορρόφησης των φωτονίων διαφορετικών φασματικών περιοχών σε μοριακό επίπεδο και τα μήκη κύματος κάθε περιοχής. Στο μέσον της εικόνας παρουσιάζεται η περατότητα της ατμόσφαιρας στις επί μέρους φασματικές περιοχές. Η γκρι απόχρωση αντιστοιχεί σε μηδενική περατότητα. Στο κάτω μέρος της εικόνας μεγεθύνεται η φασματική περιοχή του ορατού και παρουσιάζονται οι επί μέρους περιοχές της (χρώματα) και η αντίστοιχη ενέργεια των φωτονίων.

Φωτόνια: Παλώμενα σωματιδία τα οποία εκπέμπει ο ήλιος. Χαρακτηρίζονται από το μήκος κύματος, διατρέχουν το κενό με την ταχύτητα του φωτός και διαθέτουν ενεργειακό περιεχόμενο.

Quantum: Το ενεργειακό περιεχόμενο ενός φωτονίου.

Απορρόφηση: Η μεταφορά ενέργειας από μια δέσμη των φωτονίων σε συγκεκριμένα μόρια.

Εκπομπή: Η μετατροπή ενός μέρους της εσωτερικής ενέργειας των μορίων σε δέσμη φωτονίων (δηλ. ακτινοβολία).

Χρωστική: Ένα μόριο που απορροφά στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Το χρώμα του μορίου της χρωστικής είναι συμπληρωματικό των υποπεριοχών της ορατής περιοχής που απορροφούνται.

Μήκος κύματος (λ): Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μεγίστων ή ελαχίστων ενός κύματος.

Συχνότητα (ν): Ο αριθμός των μεγίστων ενός κύματος που περνούν από ένα σταθερό σημείο στη μονάδα του χρόνου (sec).

Ταχύτητα φωτός (c): Η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα φωτόνια. Στο κενό ισούται με 3×10^{10} cm sec⁻¹.

2.2.4. Ολα τα φωτόνια προκαλούν το ίδιο αποτέλεσμα αν απορροφηθούν από ένα υλικό;

Όχι, το τι θα συμβεί εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου (επομένως από το μήκος κύματος) και το είδος του υλικού. Στο σημείο αυτό μπορεί να γίνει μια κατάταξη των επιπτώσεων:

1. Φωτόνια περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο (κοσμικές ακτίνες, ακτίνες-γ, ακτίνες-Χ, και εν μέρει η υπεριώδης περιοχή): Προκαλούν άμεσες και έντονες **φωτοχημικές αντιδράσεις** όταν απορροφούνται από βιολογικά μόρια-στόχους. Αποσπών ηλεκτρόνια και επιφέρουν ιονισμό των υλικών (διαχωρισμό φορτίου, βλ. παρακάτω), γιατί ονομάζονται **ιονίζουσες ακτινοβολίες**. Τέτοιου είδους ακτινοβολίες (ακτινοβολία πυρηνικών αντιδραστήρων, συσκευών ακτίνων-Χ, ραδιοϊσοτόπων) έχουν μεταλλαξινόνο, ακόμη και θανατηφόρο δράση σε βιολογικούς οργανισμούς.

2. Φωτόνια περιοχών του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με πολύ χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο (υπέρυθρο, μικροκύματα, ραδιοκύματα): Το ενεργειακό τους περιεχόμενο δεν επαρκεί ώστε να προκαλέσουν μετακινήσεις ηλεκτρονίων, αλλά μόνο περιορισμένες αλλαγές στη δόνηση των μορίων, τα οποία επανέρχονται στη αρχική (βασική) τους κατάσταση αποδίδοντας θερμότητα. Για το λόγο αυτό

οι ακτινοβολίες αυτές συνήθως επιφέρουν αύξηση της θερμοκρασίας των υλικών τα οποία τις απορροφούν.

3. Τα φωτόνια της ορατής περιοχής του φάσματος διαθέτουν ενδιάμεσο ενεργειακό περιεχόμενο που μπορεί να προκαλέσει **διέγερση μορίων**. Στη περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια δεν αποσπώνται από το μόριο-στόχο, αλλά διεγείρονται, δηλ. μετακινούνται σε μια ανώτερη στοιβάδα περιστροφής, με ανώτερο ενεργειακό περιεχόμενο.



Όπου ChI το μόριο της χλωροφύλλης, φωτοσυνθετικής χρωστικής

Το μόριο που διεγείρεται αποκτά **ενέργεια διέγερσης** και κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να συμμετάσχει σε κάποια φωτοχημική αντίδραση.

Επομένως τα φωτόνια της ορατής περιοχής μπορούν να προκαλέσουν ήπιες χημικές αλλαγές σε συνθήκες που μπορούν να ελεγχθούν, με τελικό αποτέλεσμα την εισροή ενέργειας στους οργανισμούς-δέκτες της ακτινοβολίας.

2.2.5. Γιατί μόνο φωτόνια με καθορισμένο ενεργειακό περιεχόμενο μπορούν να προκαλέσουν διέγερση ενός μορίου;

Γιατί τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα μόνο επί ορισμένων επιτρεπτών τροχιών (πρότυπο του Bohr) οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες ενεργειακές στάθμες. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου μπορεί να μεταβληθεί κατά καθορισμένα μόνον ποσά, που αντιστοιχούν σε διαφορετικές τροχιές. Επομένως μόνο φωτόνια με συγκεκριμένο μήκος κύματος έχουν το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο ώστε να μετακινήσουν ένα ηλεκτρόνιο από μια τροχιά σε μια άλλη. Στην πράξη το φαινόμενο αυτό καταγράφεται με το **φάσμα απορρόφησης**, δηλ. τη γραφική παράσταση που προκύπτει όταν στον οριζόντιο άξονα θέσουμε τις τιμές των μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και στον κατακόρυφο άξονα τις τιμές της απορρόφησης (οπτικής πυκνότητας, *optical density*, OD) ενός διαλύματος του μορίου της χρωστικής που μελετάται (εικόνα 2.3). Το φάσμα απορρόφησης αποτελεί μια ποσοτική περιγραφή της ικανότητας μιας χρωστικής να απορροφά σε μια περιοχή μηκών κύματος και ως εκ τούτου σχετίζεται πολύ στενά με τη μοριακή δομή της. Λόγω της παραπάνω στενής συσχέτισης, τα φάσματα απορρόφησης χρησιμοποιούνται στη διαδικασία ταυτοποίησης ουσιών ή ομάδων ουσιών. Είναι ευνόητο πως φάσματα απορρόφησης μπορούν να ληφθούν από όλες τις ουσίες είτε αυτές είναι χρωστικές είτε όχι. Απλά, στην δεύτερη περίπτωση, το φάσμα δεν παρουσιάζει απορρόφηση στην ορατή περιοχή.

Ένα είδος φάσματος με ιδιαίτερη αξία στη Φυσιολογία είναι το λεγόμενο **φάσμα δράσης**. Ένα φάσμα δράσης μας δείχνει ποια μήκη κύματος είναι αποτελεσματικά στην προώθηση μιας λειτουργίας (π.χ. της φωτοσύνθεσης). Στην περίπτωση αυτή κατασκευάζουμε διάγραμμα τοποθετώντας στον οριζόντιο άξονα τις τιμές των μηκών κύματος, ενώ στον κατακόρυφο άξονα την πρόοδο της συγκεκριμένης αντίδρασης ή λειτουργίας που εξετάζουμε (π.χ. την ταχύτητα της φωτοσύνθεσης). Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι μόνο η φωτεινή ακτινοβολία που απορροφάται είναι ικανή να προκαλέσει φωτοχημικές αντιδράσεις, το φάσμα δράσης θα πρέπει να προσομοιάζει με το φάσμα απορρόφησης του μορίου το οποίο απορροφά την ακτινοβολία και είναι υπεύθυνο για την όλη πορεία της διαδικασίας. Με άλλα λόγια, η καταγραφή ενός φάσματος δράσης βοηθά στην "ενοχοποίηση" ενός μορίου ως υπεύθυνου μιας φωτοχημικής αλλαγής, η οποία σηματοδοτεί την έναρξη ή λήξη ενός ολόκληρου μηχανισμού. Σε βιολογικές διαδικασίες στις οποίες εμπλέκονται φωτοχημικές αντιδράσεις είναι σημαντικό να γνωρίζουμε το φάσμα απορρόφησης της χρωστικής που απορροφά φωτόνια και το φάσμα δράσης της συγκεκριμένης διαδικασίας.

Ενέργεια διέγερσης: Η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου ένα μόριο να διεγερθεί. Στις φωτοχημικές αντιδράσεις η ενέργεια διέγερσης παρέχεται από την απορρόφηση ενός φωτονίου.

Διέγερση μορίου: Η μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου σε μια ανώτερη στοιβάδα περιστροφής με υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο.

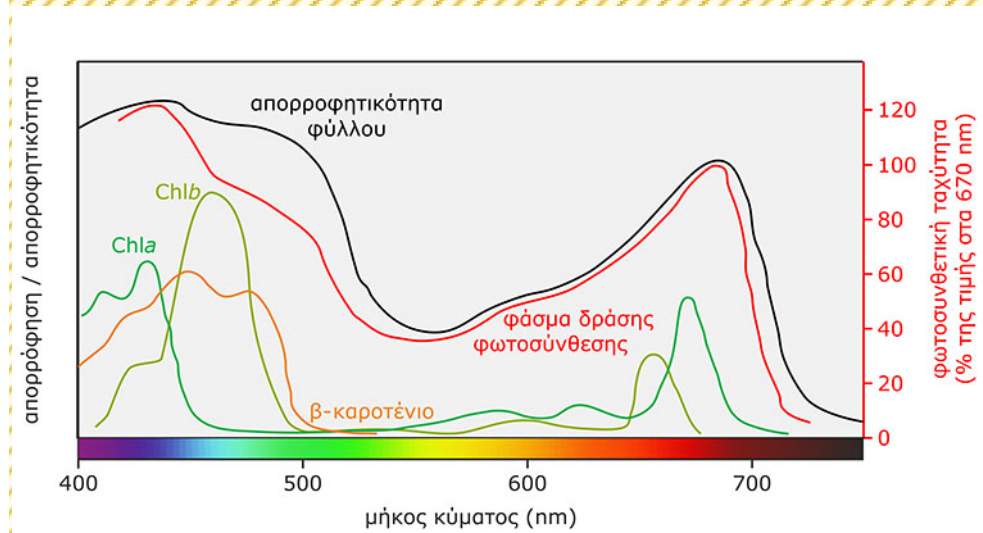
Αποδιέγερση μορίου: Η επαναφορά ενός διεγερμένου μορίου στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση. Κατά την αποδιέγερση, το ηλεκτρόνιο που είχε μετακινηθεί σε ανώτερη στοιβάδα επιστρέφει στην αρχική του θέση αποδίδοντας την ενέργεια διέγερσης είτε ως θερμότητα, είτε εκπέμποντας ένα φωτόνιο, είτε μέσω μεταφοράς της διέγερσης σε γειτονικό μόριο.

Φθορισμός: Η αποδιέγερση ενός μορίου και η επαναφορά του στη βασική κατάσταση μέσω της εκπομπής ενός φωτονίου.

Φωτοχημική αντίδραση: Μια χημική αντίδραση στην οποία η ενέργεια παρέχεται μέσω της απορρόφησης φωτονίων. Συνεπώς η ενέργεια των φωτονίων μετατρέπεται σε χημική.

Φάσμα απορρόφησης: Μια γραφική παράσταση που προκύπτει όταν στον οριζόντιο άξονα θέσουμε τις τιμές των μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και στον κατακόρυφο άξονα τις τιμές της απορρόφησης (OD) ενός μορίου.

Φάσμα δράσης: Μια γραφική παράσταση που προκύπτει όταν στον οριζόντιο άξονα θέσουμε τις τιμές των μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και στον κατακόρυφο άξονα τις τιμές της βιολογικής διεργασίας ή λειτουργίας η οποία προωθείται μέσω της ακτινοβολίας.

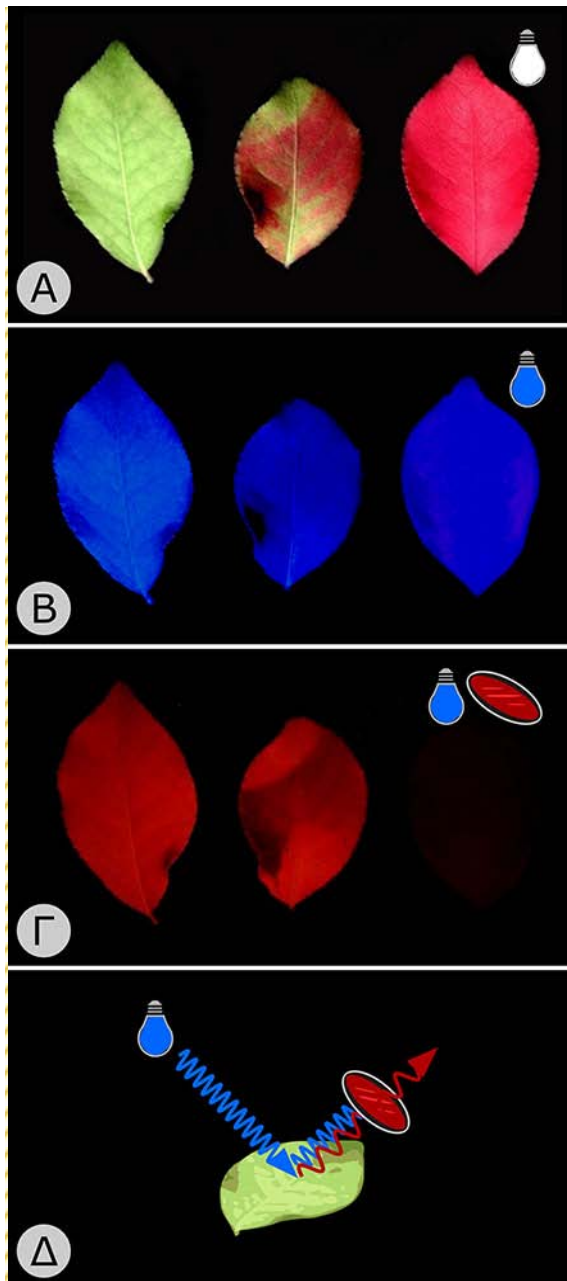


Εικόνα 2.3. Φάσματα απορρόφησης φωτοσυνθετικών χρωστικών (χλωροφύλλης *a* - Chla, χλωροφύλλης *b* - Chlb και β-καροτενίου), φάσμα απορροφητικότητας ενός τυπικού φύλλου και φάσμα δράσης της φωτοσύνθεσης.

2.2.6. Η διέγερση ενός μορίου μπορεί να είναι μόνιμη:

Όχι, τα μόρια που βρίσκονται σε διηγερμένη κατάσταση είναι ασταθή και παρουσιάζουν τη τάση να επανέλθουν ταχέως στην αρχική κατάσταση αποδίδοντας την επιπλέον ενέργεια (ενέργεια διέγερσης). Η διαδικασία ονομάζεται **αποδιέγερση** των μορίων. Η απόδοση της ενέργειας διέγερσης του μορίου χρωστικής (π.χ. της χλωροφύλλης) μπορεί να συμβεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

- 1. Με τη μορφή θερμότητας.** Η ενέργεια διέγερσης μετατρέπεται βαθμιαία σε θερμική μέσω αλλαγών δόνησης και περιστροφής του μορίου.
- 2. Με τη μορφή ακτινοβολίας.** Στην περίπτωση αυτή το μόριο της χρωστικής επιστρέφει στη αρχική κατάσταση με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου. Η εκπομπή συμβαίνει συνήθως πολύ γρήγορα (10^8 έως 10^9 sec) και ονομάζεται **φθορισμός (εικόνα 2.4)**. Επειδή ο φθορισμός συνοδεύεται πάντα από μικρές απώλειες θερμότητας, η ενέργεια των φωτονίων που εκπέμπονται είναι μικρότερη εκείνης των φωτονίων που απορροφήθηκαν, επομένως ο φθορισμός παρατηρείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



Εικόνα 2.4. Φθορισμός χλωροφύλλης. **A.** Τρία φύλλα με διαφορετική σύσταση σε χρωστικές λόγω διαφορετικής ηλικίας, όπως φαίνονται με λευκό φως. Το ώριμο πράσινο φύλλο έχει χλωροφύλλες ενώ το κόκκινο φύλλο ως φθινοπωρινό δεν διαθέτει πλέον χλωροφύλλες αλλά ανθοκυανίνες, μια κατηγορία χρωστικών που εμφανίζονται συχνά στα γηρασμένα φύλλα (βλ...). Το μεσαίο φύλλο βρίσκεται σε ενδιάμεση κατάσταση καθώς διαθέτει χλωροφύλλες και ανθοκυανίνες, κυρίως στο κέντρο του ελάσματος. **B.** Τα ίδια φύλλα ακτινοβολούνται με μπλε φως για την παρατήρηση του φθορισμού της χλωροφύλλης. Τα μόρια των χλωροφυλλών απορροφούν κυρίως στην μπλε και κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος (βλ. επίσης εικόνα 2.3). Ωστόσο, ανεξάρτητα του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται και προκαλεί διέγερση των μορίων των χλωροφυλλών (εδώ η διέγερση γίνεται με μπλε φως), ο φθορισμός που εκπέμπεται είναι κόκκινος. Στην εικόνα αυτή ο φθορισμός δεν διακρίνεται επειδή είναι κατά πολύ ασθενέστερος του λαμπρού μπλε φωτισμού ο οποίος ανακλάται από την επιφάνεια των φύλλων. **Γ.** Ο κόκκινος φθορισμός της χλωροφύλλης γίνεται ορατός με τη βοήθεια ενός φίλτρου το οποίο αποκλείει το μπλε και αφήνει μόνο το κόκκινο φως να περάσει. Η μειωμένη εκπομπή φθορισμού από το μεσαίο φύλλο οφείλεται στο γεγονός ότι διαθέτει λιγότερες χλωροφύλλες (κυρίως στο κέντρο του ελάσματος) ενώ η πλήρης απουσία φθορισμού από το δεξί φύλλο οφείλεται στο γεγονός ότι δεν διαθέτει πλέον καθόλου χλωροφύλλες. **Δ.** Σχηματική επεξήγηση του τρόπου καταγραφής του φθορισμού της εικόνας Γ. Εικόνα A και Γ: 'Burning bush leaves' (Charlie Mazel).

3. Με τη μεταφορά της διέγερσης σε γειτονικά μόρια.

Η ενέργεια διέγερσης ενός μορίου μπορεί να μεταφερθεί σε γειτονικό μόριο, με αποτέλεσμα την αποδιέγερση του πρώτου και διέγερση του δεύτερου μορίου:



$\text{Chl}b^* + \text{Chl}a \rightarrow \text{Chl}b + \text{Chl}a^*$ (μεταφορά της διέγερσης από το μόριο της $\text{Chl}b$ σε ένα μόριο $\text{Chl}a$) (2.6)

όπου $\text{Chl}b$, $\text{Chl}a$ τα μόρια των δύο μορφών της χλωροφύλλης στα φυτά.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί **μεταφορά διέγερσης** είναι αφ' ενός η κατάλληλη απόσταση μεταξύ των δύο μορίων, αφ' ετέρου το ποσό της ενέργειας που μπορεί να δεχτεί προς διέγερση το μόριο-δέκτης (στο παράδειγμα ένα μόριο $\text{Chl}a$), να αντιστοιχεί ακριβώς στη διαθέσιμη ενέργεια του μορίου-δότη ($\text{Chl}b^*$). Πρακτικά, η μεταφορά διέγερσης προϋποθέτει την καθοδική διαβάθμιση της ενέργειας διέγερσης από το ένα μόριο στο επόμενο καθώς πάντα στη διαδικασία υπάρχουν ενεργειακές απώλειες.

Μεταφορά διέγερσης (σν. μεταφορά παλμού): Η μεταφορά της ενέργειας διέγερσης ενός μορίου σε ένα γειτονικό του.

Διαχωρισμός φορτίου: Η απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από ένα (συνήθως διεγερμένο) μόριο. Ο διαχωρισμός φορτίου αποτελεί μέρος μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης κατά την οποία το ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από το μόριο-δότη σε ένα γειτονικό του μόριο-δέκτη. Το μόριο-δότης οξειδώνεται (φορτίζεται θετικά), ενώ το μόριο-δέκτης ανάγεται (φορτίζεται αρνητικά).

2.2.7. Πότε η απορόφηση ενός φωτονίου μπορεί να προκαλέσει μια φωτοχημική αντίδραση;

Υπάρχουν δύο περιπτώσεις:

1. Εάν το ενεργειακό περιεχόμενο του φωτονίου είναι υψηλό (περίπτωση ιονιζουσών ακτινοβολιών) το διεγερμένο ηλεκτρόνιο αποσπάται άμεσα από το μόριο στόχο, γεγονός που συνιστά μια φωτοχημική αντίδραση.
2. Εάν το ενεργειακό περιεχόμενο του φωτονίου επαρκεί για να προκαλέσει διέγερση του μορίου (περίπτωση ορατής ακτινοβολίας), τότε η έκβαση της διαδικασίας εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο το μόριο θα αποδιεγερθεί. Εάν η αποδιέγερση συμβεί μέσω απωλειών θερμότητας ή φθορισμού καμία φωτοχημική αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα διότι οι παραπάνω τρόποι αποδιέγερσης δεν προκαλούν χημικό μετασχηματισμό στο μόριο. Με άλλα λόγια, η ενέργεια του φωτονίου που απορροφήθηκε από το μόριο-στόχο δεν μπορεί να σηματοδοτήσει κάποια χημική αλλαγή διότι μετατρέπεται σε θερμότητα είτε επανεκπέμπεται ως ακτινοβολία. Σε κατάλληλο όμως χημικό περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου του κατάλληλου συνδυασμού μορίων και της κατάλληλης μεταξύ τους χωροταξικής διευθέτησης, είναι δυνατή η πραγματοποίηση μιας φωτοχημικής αντίδρασης. Στη περίπτωση αυτή, η μοριακή διέγερση παρέχει το κατάλληλο ποσό ενέργειας για τη δεδομένη φωτοχημική αντίδραση όπου το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταφέρεται σε ένα γειτονικό μόριο-δέκτη (π.χ. το μόριο A στην αντίδραση 2.7). Με τον μηχανισμό αυτόν δημιουργείται **διαχωρισμός φορτίου**, το αρχικό μόριο οξειδώνεται (φορτίζεται θετικά) ενώ το μόριο δέκτης ανάγεται (φορτίζεται αρνητικά):



2.2.8. Ο διαχωρισμός φορτίου αντιπροσωπεύει μια οξειδοαναγωγική αντίδραση;

Ναι, μέσω του διαχωρισμού φορτίου έχει συμβεί μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Σε κατάλληλους συνδυασμούς μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση αυτή η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε χημική.

2.3. Οι χλωροπλάστες είναι τα υποκυτταρικά οργάνδια στα οποία διεξάγεται η φωτοσύνθεση

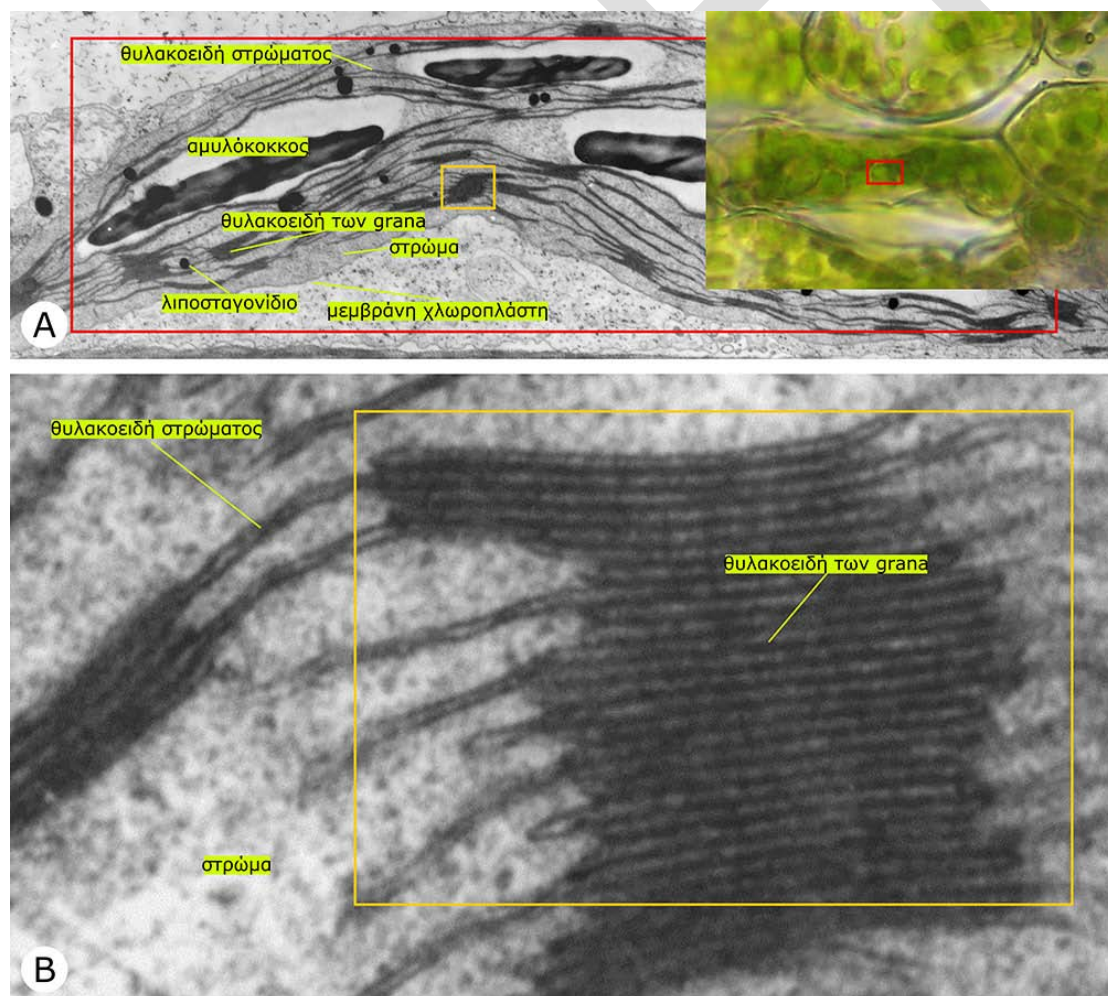
Η απλουστευμένη αντίδραση της φωτοσύνθεσης που παρατέθηκε στο **Κεφ.....** εμπεριέχει πολυάριθμες επί μέρους αντιδράσεις και μηχανισμούς που συνεργάζονται μεταξύ τους αρμονικά αλλά και αποδοτικά με τελικό αποτέλεσμα την παραγωγή των τελικών φωτοσυνθετικών προϊόντων. Η όλη διαδικασία μπορεί να διαχωριστεί για διδακτικούς λόγους σε δύο φάσεις. Στη πρώτη φάση πραγματοποιούνται οι **φωτεινές αντιδράσεις** στη διεξαγωγή των οποίων συμμετέχει άμεσα η ενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας. Η ενέργεια των φωτονίων μετατρέπεται σε χημική, υπό τη μορφή υψηλού

ενεργειακού περιεχομένου σταθερών χημικών ενώσεων, του NADPH και του ATP. Στη φάση αυτή μόρια νερού φωτολύονται δηλ. διασπώνται παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια καθώς και μοριακό οξυγόνο, το παραπροϊόν της φωτοσύνθεσης. Η δεύτερη φάση περιλαμβάνει καθαρά **βιοχημικές αντιδράσεις** στις οποίες η ενέργεια που έχει ενσωματωθεί στα NADPH και ATP χρησιμοποιείται για τη βιοσύνθεση οργανικών ενώσεων. Δεν εξαρτάται άμεσα από την ύπαρξη φωτισμού και γι' αυτό το λόγο αναφέρεται και ως η φάση των **σκοτεινών αντιδράσεων**.

Φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης (σν. φωτοχημικές αντιδράσεις ή φωτεινή φάση): Το στάδιο της φωτοσύνθεσης κατά το οποίο η ενέργεια της ακτινοβολίας μετατρέπεται σε χημική υπό τη μορφή υψηλού ενεργειακού περιεχομένου σταθερών χημικών ενώσεων, του NADPH και του ATP. Εξαρτάται άμεσα από τη παρουσία φωτισμού.

Σκοτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης (σν. βιοχημικές αντιδράσεις ή σκοτεινή φάση): Το στάδιο της φωτοσύνθεσης που περιλαμβάνει καθαρά βιοχημικές αντιδράσεις στις οποίες η ενέργεια που έχει ενσωματωθεί στα NADPH και ATP χρησιμοποιείται για τη βιοσύνθεση οργανικών ενώσεων. Δεν εξαρτάται άμεσα από τη παρουσία φωτισμού.

Και οι δύο φάσεις της φωτοσύνθεσης, ως ένα ενιαίο σύνολο, διεξάγονται στα εξειδικευμένα για το σκοπό αυτό υποκυτταρικά οργανίδια, τους χλωροπλάστες (εικόνα 2.5). Οι φωτεινές αντιδράσεις συμβαίνουν στα θυλακοειδή, αφού εκεί εντοπίζονται όλα τα μόρια της χλωροφύλλης και των άλλων φωτοσυνθετικών χρωστικών, ενώ οι σκοτεινές αντιδράσεις στο στρώμα (εικόνα 2.5). Ας σημειωθεί ότι οι μεμβράνες των θυλακοειδών αντιπροσωπεύουν ένα λιπόφιλο (υδρόφοβο) περιβάλλον, ενώ το στρώμα ένα υδρόφιλο περιβάλλον.

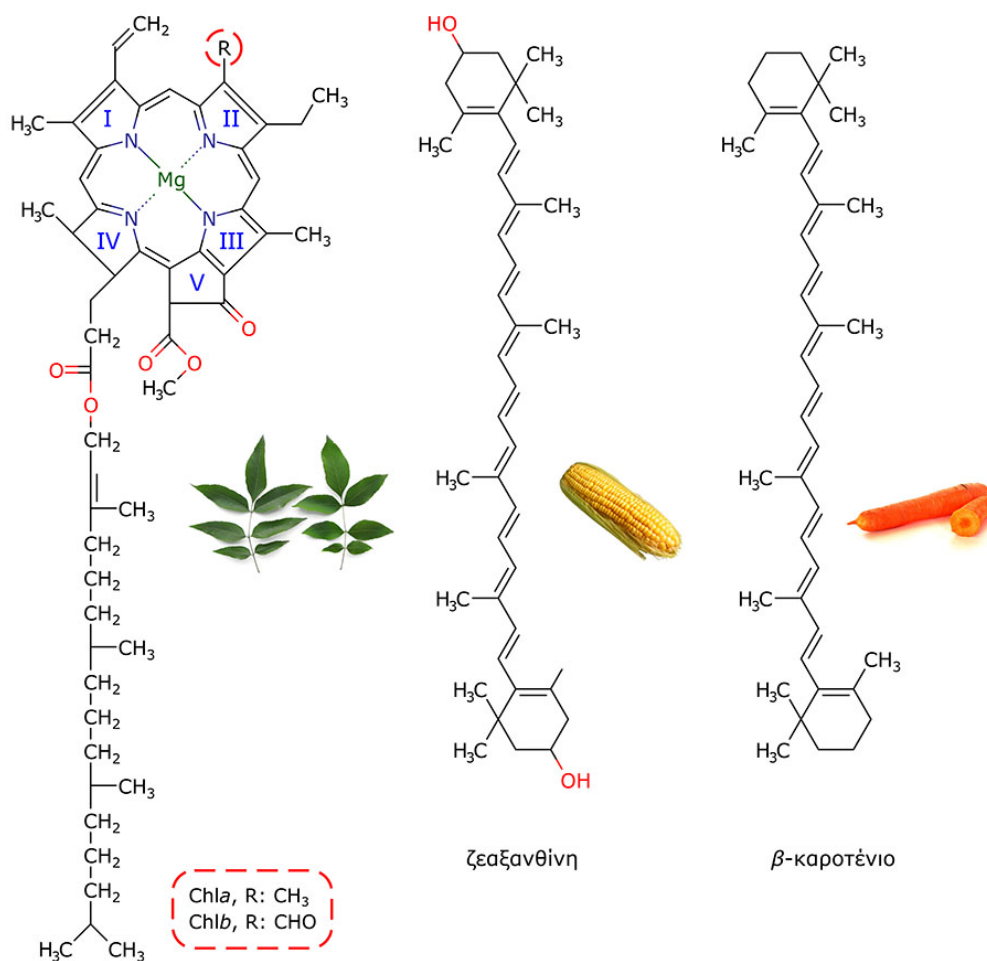


Εικόνα 2.5. Α. Ένας χλωροπλάστης όπως εμφανίζεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Στο ένθετο παρουσιάζονται κύτταρα μεσοφύλλου με χλωροπλάστες, όπως φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο. Β. Λεπτομέρεια της εικόνας Α. Στις μεμβράνες των θυλακοειδών (ειδικά των grana αλλά και αυτών του στρώματος) πραγματοποιούνται οι φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης. Στο στρώμα πραγματοποιούνται οι σκοτεινές αντιδράσεις.

2.4. Οι φωτοσυνθετικές χρωστικές εντοπίζονται στις μεμβράνες των θυλακοειδών των χλωροπλαστών.

Η πραγματοποίηση των φωτεινών αντιδράσεων απαιτεί τη συντονισμένη δράση λειτουργικών παραγόντων υπό μορφή μεγαλομοριακών συμπλόκων (βλ. παρακάτω). Ορισμένα από αυτά αποτελούνται από πρωτεΐνες ενώ άλλα (αυτά που σχετίζονται με την απορρόφηση των φωτονίων και τη μετατροπή της ενέργειάς τους σε χημική) από πρωτεΐνες και χρωστικές και εντοπίζονται στη διπλοστοιβάδα των λιπιδίων των μεμβρανών των θυλακοειδών. Οι χρωστικές συμμετέχουν είτε άμεσα (απορροφούν φωτόνια) είτε έμμεσα (προστατεύουν τη φωτοσυνθετική συσκευή) στη φωτοσυνθετική λειτουργία και για το λόγο αυτό ονομάζονται φωτοσυνθετικές χρωστικές. Από την άποψη τόσο της δομής, όσο και του ρόλου τους, οι φωτοσυνθετικές χρωστικές των ανώτερων φυτών κατατάσσονται σε δύο ομάδες, τις **χλωροφύλλες** και τα **καροτενοειδή** (εικόνα 2.6). Οι φωτοσυνθετικές χρωστικές που συμμετέχουν στην απορρόφηση των φωτονίων διακρίνονται σε κύριες (αποκλειστικά του τύπου της χλωροφύλλης *a*) οι οποίες συμμετέχουν στο πρωταρχικό συμβάν της φωτοσύνθεσης που είναι ο διαχωρισμός φορτίου και σε βοηθητικές (μόρια χλωροφύλλης *a* και *b* καθώς και καροτενοειδή) οι οποίες εμπλέκονται στην απορρόφηση των φωτονίων και τη μεταφορά της διέγερσης.

Οι χλωροφύλλες διαθέτουν το πράσινο χρώμα το οποίο χαρακτηρίζει τους χλωροπλάστες και κατ' επέκταση τα φύλλα, ενώ τα καροτενοειδή παρουσιάζουν κίτρινο-πορτοκαλί χρωματισμό. Το μόριο της χλωροφύλλης αποτελείται από τέσσερις πυρολικούς δακτυλίους οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς άνθρακα-άνθρακα σχηματίζοντας έναν πορφυρινικό δακτύλιο. Ο πορφυρινικός δακτύλιος αποτελεί το τμήμα του μορίου που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση των φωτονίων. Ένα γενικό χαρακτηριστικό των των βιολογικών μορίων που απορροφούν φωτόνια είναι ότι περιλαμβάνουν ένα σχετικά υψηλό αριθμό συζυγών διπλών δεσμών (10 στη περίπτωση της Chl_a). Μεταξύ των πυρολικών δακτυλίων III και IV



χλωροφύλλες *a* και *b*

Εικόνα 2.6. Το μόριο της χλωροφύλλης (αριστερά) και δύο καροτενοειδών, μιας ξανθοφύλλης (της ζεαξανθίνης, στο κέντρο) και ενός καροτενίου (του β-καροτενίου, δεξιά).

σηματίζεται ένας πέμπτος δακτύλιος κυκλοπεντανόνης (δακτύλιος V). Τα άζωτα των πυρολικών δακτυλίων συγκρατούν στο κέντρο του πορφυρινικού δακτυλίου ένα άτομο μαγνησίου. Η απόσπαση του μαγνησίου από τον πορφυρινικό δακτύλιο είναι σχετικά εύκολη και όταν αυτή συμβαίνει προκύπτει το μόριο της **φαιοφυτίνης**. Ο πυρολικός δακτύλιος IV στα μόρια των χλωροφυλλών συνδέεται με μια αλειφατική, λιπόφιλλου χαρακτήρα αλυσίδα που ονομάζεται φυτόλη. Η φυτόλη, η οποία αποτελεί την «ουρά» του μορίου της χλωροφύλλης, ευνοεί τη σταθεροποίηση του μορίου στις μεμβράνες των θυλακοειδών. Στους χλωροπλάστες των ανώτερων φυτών απαντώνται δύο είδη χλωροφυλλών, η χλωροφύλλη *a* και η χλωροφύλλη *b*, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τον υποκαταστάτη του πυρολικού δακτυλίου II (εικόνα 2.6). Τα φάσματα απορρόφησης των χλωροφυλλών παρουσιάζουν μέγιστα στην μπλέ και κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος (βλ.).

Χλωροφύλλες: Φωτοσυνθετικές χρωστικές που αποτελούνται από μια αλυσίδα φυτόλης και έναν πορφυρινικό δακτύλιο ο οποίος στο κέντρο του φέρει ένα άτομο μαγνησίου.

Καροτενοειδή: Φωτοσυνθετικές χρωστικές των οποίων το μόριο αποτελείται από μια ευθύγραμμη αλυσίδα 40 ατόμων άνθρακα στην οποία εναλλάσσονται απλοί και διπλοί δεσμοί.

Καροτένια: Υποομάδα των καροτενοειδών που περιλαμβάνει μη οξυγονωμένα μόρια.

Ξανθοφύλλες: Υποομάδα των καροτενοειδών που περιλαμβάνει οξυγονωμένα παράγωγα.

Φαιοφυτίνη: Μόριο χλωροφύλλης που δεν διαθέτει το άτομο μαγνησίου.

Το μόριο των καροτενοειδών αποτελείται από μια ευθύγραμμη αλυσίδα 40 ατόμων άνθρακα στην οποία εναλλάσσονται απλοί και διπλοί δεσμοί. Τα καροτενοειδή από πλευράς δομής χαρακτηρίζονται

ως τερπένια, δηλ. υδρογονάνθρακες των οποίων το μόριο προκύπτει με πολυμερισμό μονάδων ισοπεντανίου, και κατατάσσονται στην ομάδα των τετρατερπενίων (βλ...). Η ομάδα των καροτενοειδών περιλαμβάνει τα **καροτένια**, μόρια με τυπική δομή υδρογονάνθρακα, και τις **ξανθοφύλλες** δηλ. τα οξυγονωμένα παράγωγα των καροτενίων. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της ομάδας των καροτενοειδών είναι το α- και β-καροτένιο, ενώ των ξανθοφυλλών η λουτεΐνη, η βιολοξανθίνη, η ζεαξανθίνη, κ.ά. (εικόνα 2.6).

Εφαρμογή 2.1.

Σε ορισμένες περιπτώσεις το χρώμα των φύλλων υποδηλώνει τη φυσιολογική τους κατάσταση

Όλα τα φύλλα των φυτών (εκτός ορισμένων παρασιτικών) περιέχουν χλωροφύλλη, αλλά και άλλες χρωστικές. Το πράσινο χρώμα το οποίο παρουσιάζουν τα περισσότερα ώριμα φύλλα οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση χλωροφυλλών. Στα πράσινα φύλλα εντοπίζονται επίσης καροτενοειδή των οποίων όμως το κίτρινο χρώμα επικαλύπτεται από το βαθύ πράσινο χρώμα των χλωροφυλλών και γίνεται εμφανές μόνο εάν οι χλωροφύλλες αποδομηθούν λόγω γήρανσης (εικόνα 2.7.A) ή κάποιας φυσιολογικής διαταραχής, όπως οι τροφοπενίες (ελλείψεις) των θρεπτικών στοιχείων. Σε αυτή τη περίπτωση η χρωματική παλέτα ενός φύλλου αποτελεί τον καθρέπτη της υγείας του και τα συμπτώματα υποδηλώνουν και το στοιχείο που βρίσκεται σε έλλειψη (βλ...). Το «κιτρίνισμα» των φύλλων των φυλλοβόλων κατά το φθινόπωρο οφείλεται στην αποδόμηση των μορίων της χλωροφύλλης, οπότε επικρατεί το χρώμα των καροτενοειδών. Ορισμένα φύλλα κατά το στάδιο αυτό συνθέτουν και ανθοκυανίνες (βλ. εικόνες 2.7B και Γ). Το άζωτο και το μαγνήσιο το οποίο παράγεται κατά την αποδόμηση του μορίου της χλωροφύλλης αποθηκεύονται στους αποταμιευτικούς ιστούς του βλαστού ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί την επόμενη άνοιξη.








Εικόνα 2.7. Φύλλα στη διάρκεια του φθινοπώρου, λίγο πριν από την πτώση τους.

Ορισμένα φύλλα (συνήθως νεαρά) εμφανίζονται μελανά ή καστανά. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι τα νεαρά φύλλα της τριανταφυλλιάς, τα φύλλα του κόκκινου μαρουλιού ή της καλλωπιστικής καστανής κορομηλιάς (εικόνα 2.8). Ο χρωματισμός αυτός οφείλεται στην συνύπαρξη χλωροφυλλών και ανθοκυανινών (πίνακας 2.1). Οι ανθοκυανίνες των φύλλων είναι κόκκινες χρωστικές που δεν συμμετέχουν στη φωτοσύνθεση. Σε ανθοκυανίνες οφείλονται επίσης οι κόκκινοι-μπλε ή μωβ χρωματισμοί ανθέων και καρπών καθώς και το χρώμα του κόκκινου κρασιού.



Εικόνα 2.8. Οι ανθοκυανίνες στα φύλλα μπορούν να εμφανίζονται ως παροδικό χαρακτηριστικό σε νεαρά φύλλα (A) ή μόνιμο χαρακτηριστικό στα φύλλα ορισμένων ειδών ή ποικιλιών όπως το κόκκινο μαρούλι (B) ή η καλλωπιστική κορομηλιά (Γ).

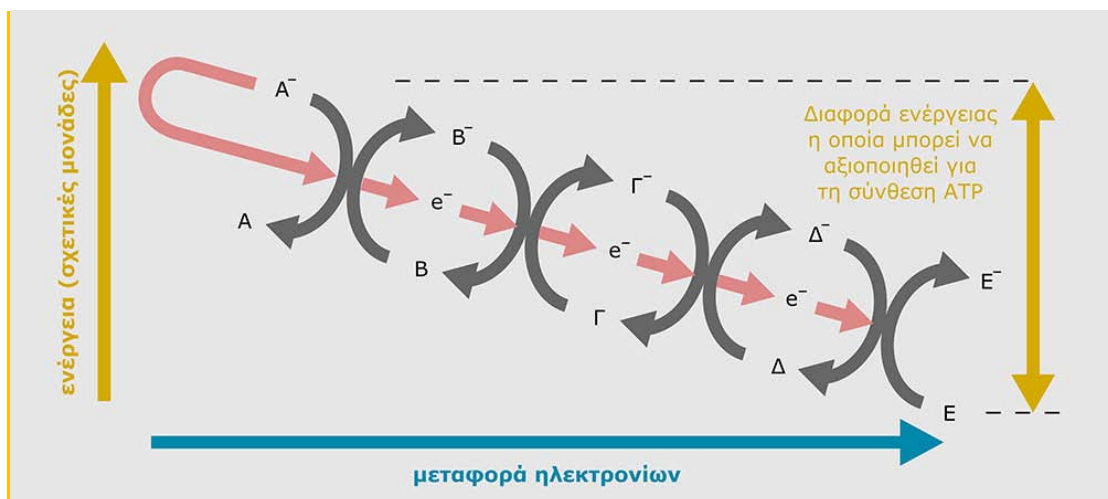
Πίνακας 2.1. Η σύσταση σε χρωστικές φύλλων διαφορετικών χρωματισμών και ηλικίας. Chl: χλωροφύλλες, Car: καροτενοειδή, Anth: ανθοκυανίνες

χρωματισμός φύλλου	εύρος ηλικίας φύλλου	σύσταση σε χρωστικές		
		Chl	Car	Anth
	νεαρό έως ώριμο	+	+	-
	νεαρό έως ώριμο	+	+	+
	γηρασμένο	-	+	-
	γηρασμένο	-	+	+
	γηρασμένο	-	+	++

2.5. Ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν προκειμένου να γίνει κατανοητή η φωτοσυνθετική ροή ηλεκτρονίων

2.5.1. Τι είναι οι αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων;

Στα συστήματα μεταφοράς ηλεκτρονίων που εντοπίζονται στα κύτταρα τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται διαδοχικά μέσω φορέων ηλεκτρονίων οι οποίοι τοποθετούνται εν σειρά. Οι φορείς αυτοί είναι συνήθως πρωτεΐνες ή συνένζυμα που μπορεί να περιλαμβάνουν και μεταλλικά ιόντα. Οι φορείς βρίσκονται σε επαφή και σε συγκεκριμένη σειρά. Τα ηλεκτρόνια τα προσφέρει ο πρωταρχικός δότης ηλεκτρονίων (ουσία A⁻ στην εικόνα 2.9) και μέσω της αλυσίδας των ενδιάμεσων φορέων καταλήγουν στον τελικό δέκτη (ουσία E⁻). Σε μια τέτοια αλυσίδα, κάθε φορέας που βρίσκεται σε ενδιάμεση θέση ανάγεται από τον προηγούμενό του και οξειδώνεται από τον επόμενο του. Ο μηχανισμός αυτός έχει ως τελικό αποτέλεσμα τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την ουσία A⁻ στην ουσία E. Εάν η ροή των ηλεκτρονίων είναι αυθόρμητη (δηλ. δεν απαιτείται εισροή ενέργειας στο σύστημα), κατά τη λειτουργία της αλυσίδας απελευθερώνεται ενέργεια που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση ATP (εικόνα 2.9)



Εικόνα 2.9 Διαγραμματική παρουσίαση μιας αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η κλίση της αλυσίδας αντιπροσωπεύει την ελάττωση της ενέργειας του συστήματος μέρος της οποίας μπορεί να αποθηκευτεί (π.χ. με την σύνθεση ATP).

2.5.2. Ποιος παράγοντας καθορίζει τη ροή ηλεκτρονίων;

Κάθε επί μέρους βήμα μιας αλυσίδας ροής ηλεκτρονίων αντιπροσωπεύει μια οξειδοαναγωγική αντίδραση. Αυτό σημαίνει ότι ένας δότης προσφέρει ηλεκτρόνιο(α) σε έναν δέκτη. Η τάση μιας ουσίας να προσφέρει ηλεκτρόνια μετράται μέσω του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Επειδή η ροή ηλεκτρονίων ουσιαστικά αντιπροσωπεύει ροή ηλεκτρικού ρεύματος, θα είναι αυθόρμητη όταν καταλήγει σε ένα δυναμικό θετικότερο του αρχικού (με απλά λόγια από τον αρνητικό πόλο-περίσσεια ηλεκτρονίων στον θετικό πόλο-έλλειμμα ηλεκτρονίων μιας μπαταρίας).

2.6. Ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν προκειμένου να γίνει κατανοητή η μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων σε χημική με τη μορφή ATP και NADPH

2.6.1. Γιατί η σύνθεση ATP είναι τόσο σημαντική;

Το ATP αποτελείται από αδενίνη, ριβόζη και τρεις φωσφορικές ομάδες (Εικόνα 2.10). Τα μόρια ATP περιέχουν υψηλά ποσά ενέργειας που απελευθερώνονται όταν υδρολύεται ο δεσμός που συνδέει την τελευταία φωσφορική ομάδα με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου (εικόνα 2. 10). Στις συνθήκες που επικρατούν στα κύτταρα, η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) που εκλύεται με την υδρόλυση του δεσμού υψηλής ενέργειας ανέρχεται σε 30.6 kJ mol^{-1} . Αντίστοιχα, για την παραγωγή ενός μορίου ATP από ADP και ανόργανα φωσφορικά απαιτείται ενέργεια 30.6 kJ . Επομένως το ATP μπορεί να σχηματιστεί μόνο από αντιδράσεις που παράγουν ενέργεια άνω των 30.6 kJ mol^{-1} . Η διάσπαση του ATP συνδυάζεται συνήθως με αντιδράσεις που απαιτούν δαπάνη ενέργειας για να πραγματοποιηθούν (ενδεργονικές αντιδράσεις). Συνεπώς στο κυτταρικό περιβάλλον το ATP αντιπροσωπεύει μια άμεση πηγή ενέργειας. Το ATP αποτελεί μια οικουμενική μορφή αποθήκευσης ενέργειας επειδή παράγεται σε όλους τους οργανισμούς. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες βιοχημικές αντιδράσεις διότι αναγνωρίζεται ως συμπάροντας από πολυάριθμα ένζυμα και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζεται ως «ενεργειακό νόμισμα».

2.6.2. Πως παράγεται το ATP;

Το ATP παράγεται κυρίως μέσω δύο μηχανισμών:

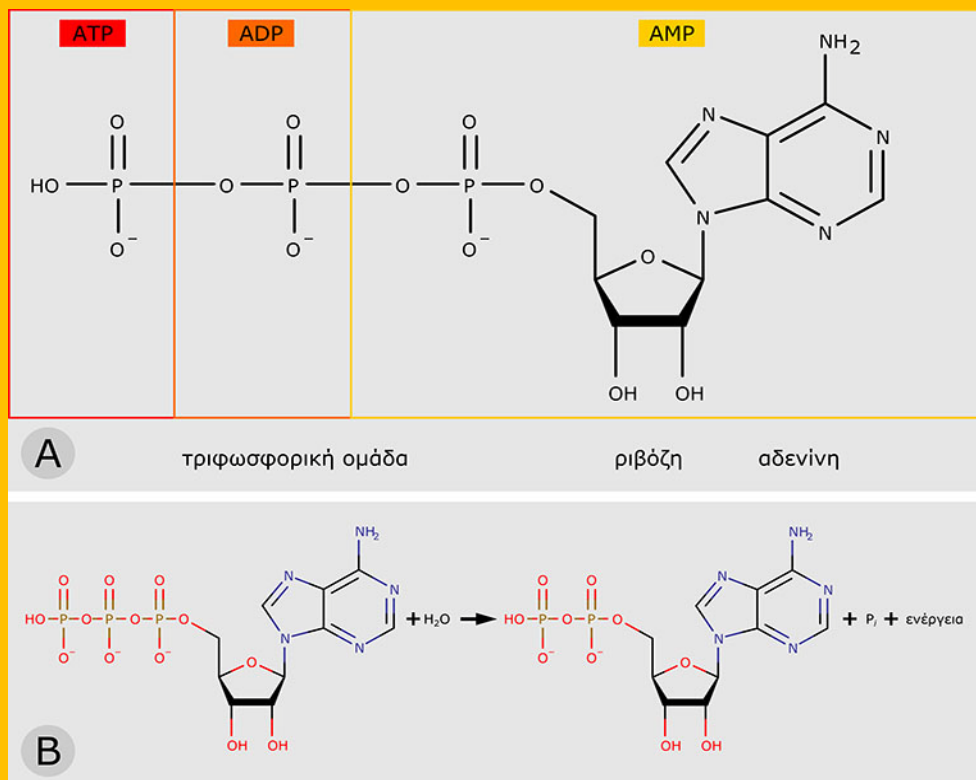
Τη **φωσφορυλίωση επιπέδου υποστρώματος** που πραγματοποιείται με σύζευξη της αντίδρασης σχηματισμού ATP με αντιδράσεις οι οποίες εκλύουν ποσά ενέργειας ικανά να προωθήσουν το σχηματισμό του (άνω των 30.6 kJ mol^{-1}).

Τη **χημειωσμητική φωσφορυλίωση**, μια συντονισμένη διαδικασία μαζικής παραγωγής ATP. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται είτε στα μιτοχόνδρια (γνωστή ως **οξειδωτική φωσφορυλίωση**),

είτε στους χλωροπλάστες (γνωστή ως **φωτοφωσφορλίωση**). Η χημειωσμητική φωσφορλίωση βασίζεται στη λειτουργία των αλυσίδων ροής ηλεκτρονίων, τόσο στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης () όσο και στην αναπνευστική αλυσίδα (). Και στις δύο περιπτώσεις η συνεχής ροή ηλεκτρονίων μέσω των μεμβρανών προκαλεί συσσώρευση πρωτονίων (H^+) από τη μια πλευρά της μεμβράνης. Συνεπώς δημιουργείται διαβάθμιση συγκέντρωσης πρωτονίων (δηλ. διαβάθμιση pH), αλλά και ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης, με αποτέλεσμα τα πρωτόνια να μπορούν να μετακινηθούν αυθόρμητα από την περιοχή υψηλής συγκέντρωσης προς την περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης. Επειδή η μεμβράνη δεν είναι περατή στα πρωτόνια, αυτά εξαναγκάζονται να διέλθουν μέσω ενός πρωτεϊνικού διαύλου, του **συμπλέγματος της συνθετάσης του ATP (ATPάσης)**. Η ροή πρωτονίων μέσω του διαύλου συνδυάζεται με σύνθεση ATP από ADP και P_i (εικόνα 2.13).

2.6.3. Γιατί η σύνθεση NADPH είναι τόσο σημαντική;

Το NADPH συμμετέχει ως συνένζυμο σε πολυάριθμες ενζυμικές αντιδράσεις (βλ. παρακάτω). Διαθέτει κατάλληλο οξειδοαναγωγικό δυναμικό ώστε να μπορεί να ανάγει πολυάριθμες ενώσεις σε μεταβολικές αντιδράσεις ή να προσφέρει ηλεκτρόνια σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων, και για το λόγο αυτό ονομάζεται και **φορέας αναγωγικής δύναμης** ή **αναγωγικό ισοδύναμο**. Συνεπώς το συνένζυμο αυτό αναγνωρίζεται από πληθώρα ενζύμων και επομένως μπορεί να συμμετάσχει σε πολυάριθμες αντιδράσεις, όπως την αναγωγή των νιτρικών σε αμμωνία (βλ. 4.4), στην αφομοίωση του CO_2 στον κύκλο του Calvin (.....), κ.α.. Επομένως η οξείδωση του NADPH συνδυάζεται με την αναγωγή ενός άλλου μορίου και τελικά γίνεται δυνατή μια αντίδραση που κάτω από άλλες συνθήκες δεν θα μπορούσε να συμβεί.



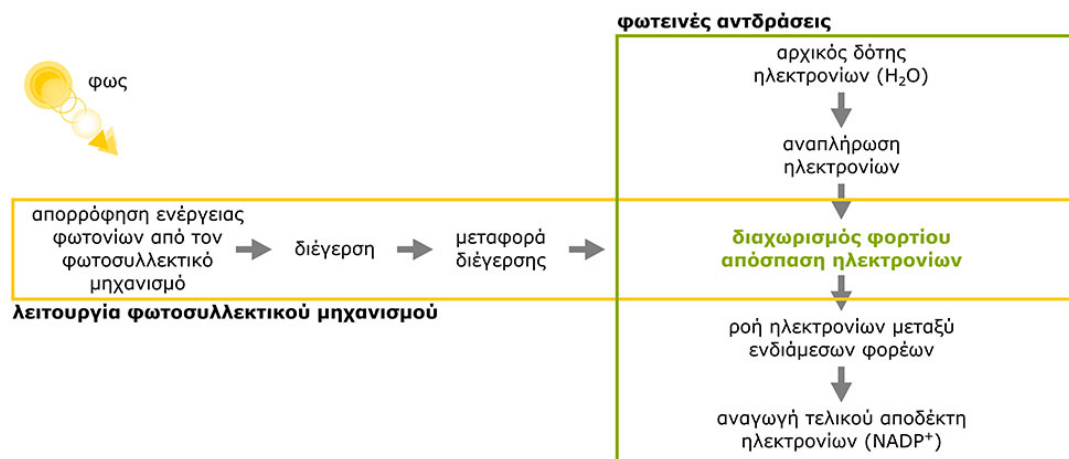
Εικόνα 2.10. Α. Το μόριο του ATP αποτελείται από μια πεντόζη (ριβόζη), μια αζωτούχο βάση, την αδενίνη και τρεις φωσφορικές ρίζες. Σταδιακή αφαίρεση φωσφορικών ομάδων οδηγεί στο σχηματισμό ADP και AMP. Β. Η υδρόλυση ενός μορίου ATP. (P_i = φωσφορική ομάδα, phosphorus inorganic).

2.7. Στην οξυγονική φωτοσύνθεση συνεργάζονται δύο φωτοσυστήματα καθώς και άλλοι βιοχημικοί παράγοντες προκειμένου η ενέργεια των φωτονίων να μετατραπεί σε χημική και να αποθηκευτεί σε κατάλληλα μόρια

Στις φωτεινές αντιδράσεις η ενέργεια των φωτονίων μετατρέπεται σε χημική μέσω ενός πολύπλοκου φωτοχημικού-βιοχημικού μηχανισμού ο οποίος περιλαμβάνει τα εξής διαδοχικά στάδια (**εικόνα 2.11**):

1. Απορρόφηση των φωτονίων από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές και μεταφορά της διέγερσης.
2. Διαχωρισμός φορτίου και αναπλήρωση του ηλεκτρονίου που μετακινήθηκε μέσω της διάσπασης μορίων νερού.
3. Ροή ηλεκτρονίων από τον αρχικό δότη στον τελικό δέκτη και αποθήκευση αναγωγικής ισχύος.
4. Φωτοφωσφορυλίωση.

Για να πραγματοποιηθούν τα στάδια αυτά απαιτείται η συντονισμένη λειτουργία φωτοσυνθετικών χρωστικών και εξειδικευμένων πρωτεϊνών που σχηματίζουν μεγαλομοριακά σύμπλοκα.



Εικόνα 2.11. Τα διαδοχικά στάδια των φωτεινών αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης. Η φωτοφωσφορυλίωση είναι το έμμεσο αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω των ενδιάμεσων φορέων και δεν αναφέρεται.

1. Απορρόφηση των φωτονίων από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές και μεταφορά της ενέργειας διέγερσης

Σκοπός του πρώτου αυτού σταδίου είναι η απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές ώστε τα μόρια να διεγερθούν και η ενέργεια διέγερσης να μεταφερθεί στο κατάλληλο μόριο για τη μετατροπή της σε χημική ενέργεια. Για την ολοκλήρωση του σταδίου αυτού λειτουργούν και συνεργάζονται μεταξύ τους δύο φωτοσυστήματα, το **Φωτοσύστημα I** (photosystem I PS I) και το **Φωτοσύστημα II** (PS II). Τα φωτοσυστήματα απαρτίζονται από εξειδικευμένες πρωτεΐνες που σχηματίζουν μεγαλομοριακά σύμπλοκα και από φωτοσυνθετικές χρωστικές. Κάθε φωτοσύστημα περιλαμβάνει δύο κύρια μέρη:

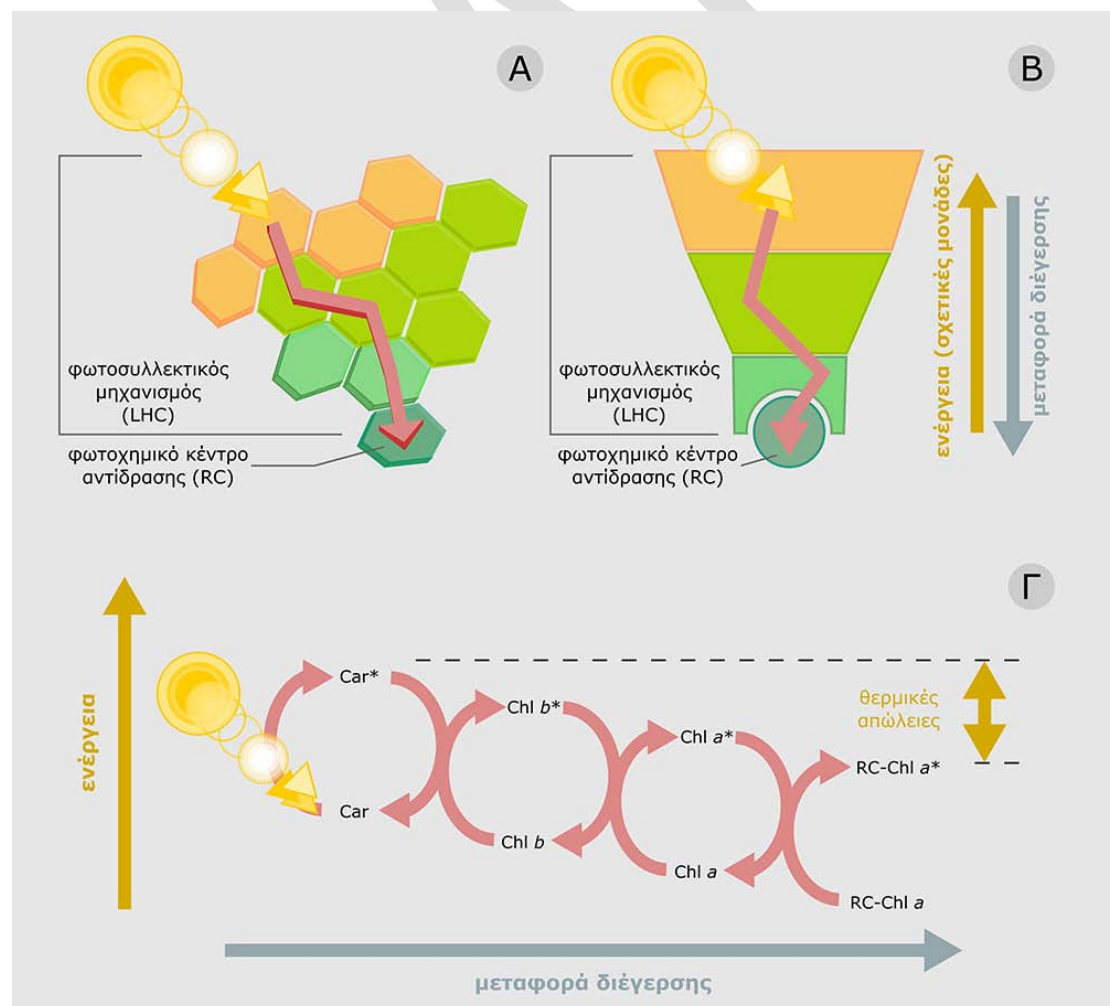
1. Το **φωτοσυνθετικό μηχανισμό ή αντένα φωτοσυνθετικής συλλογής** (light harvesting complex, LHC). Πρόκειται για σύμπλοκα πρωτεϊνών-βοηθητικών φωτοσυνθετικών χρωστικών που είναι κατάλληλα διευθετημένα ώστε να απορροφούν αποτελεσματικά φωτόνια και να μεταφέρουν τη διέγερση.
2. Το **φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης** (reaction center, RC) Σύμπλοκο πρωτεϊνών στο οποίο εδράζεται Ch1a ειδικής μορφής (κύρια φωτοσυνθετική χρωστική) και στο οποίο συμβαίνει ο διαχωρισμός φορτίου. Τα φωτοχημικά κέντρα αντίδρασης των PSII και PSI ονομάζονται P680 και P700 αντίστοιχα (βλ. **εικόνα 2.13**), από τα μέγιστα απορρόφησης τα οποία παρουσιάζει το μόριο της Ch1a κάθε κέντρου αντίδρασης. Οι διαφορές στα μέγιστα απορρόφησης οφείλονται στις διαφορετικές μορφές των πρωτεϊνών με τις οποίες σχηματίζονται τα σύμπλοκα με τη Ch1a.

Οι βοηθητικές φωτοσυνθετικές χρωστικές του φωτοσυλλεκτικού μηχανισμού απορροφούν φωτόνια, διεγείρονται και μεταφέρουν τη διέγερση διαδοχικά μέχρι αυτή να φθάσει στο φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης, και ειδικότερα στο μόριο της Chl a (εικόνας 2.12 A και B). Οι χρωστικές στο φωτοσυλλεκτικό μηχανισμό είναι κατάλληλα διευθετημένες ώστε απορρόφηση ενός φωτονίου από οποιοδήποτε μόριο χρωστικής να μεταφέρει τη διέγερση αναγκαστικά προς το κέντρο αντίδρασης σύμφωνα με την ακολουθία της εικόνας 2.12 Γ. Συνεπώς η απορρόφηση φωτονίων και η μεταφορά διέγερσης είναι εξαιρετικά αποτελεσματική διότι αφενός αυξάνεται η ενεργός επιφάνεια, αφετέρου δίδεται η δυνατότητα απορρόφησης και φωτονίων τα οποία δεν απορροφώνται αποδοτικά από τα μόρια Chl a των φωτοχημικών κέντρων αντίδρασης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, από τη στιγμή που ένα μόριο βοηθητικής φωτοσυνθετικής χρωστικής (καροτενοειδών, Chl b, Chl a) «συλλαμβάνει» την ενέργεια ενός φωτονίου μέχρι να διεγερθεί το φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης μπορεί να μεσολαβήσει ένας μεγάλος αριθμός μεταφορών διέγερσης από μόριο σε μόριο. Η όλη πορεία της μεταφοράς διέγερσης έχει καθοδική διαβάθμιση της ενέργειας ώστε αφενός η μεταφορά να είναι πολύ αποτελεσματική και αφετέρου να αποτρέπεται η αντίστροφη πορεία. Έτσι, κατά τη μεταφορά της διέγερσης ένα ποσοστό της ενέργειας (περίπου 10%) χάνεται με τη μορφή θερμικών απωλειών (εικόνα 2.12 Γ).

Φωτοσύστημα: Σύμπλοκο πρωτεϊνών-φωτοσυνθετικών χρωστικών στο οποίο πραγματοποιείται η απορρόφηση των φωτονίων, η μεταφορά διέγερσης και ο διαχωρισμός φορτίου στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης. Περιλαμβάνει το φωτοσυλλεκτικό μηχανισμό και το φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης.

Φωτοσυλλεκτικός μηχανισμός (συν αντένα φωτοσυλλογής): Σύμπλοκο πρωτεϊνών-φωτοσυνθετικών χρωστικών στο οποίο λαμβάνει χώρα η απορρόφηση των φωτονίων και η μεταφορά διέγερσης.

Φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης: Σύμπλοκο πρωτεϊνών με μια εξειδικευμένη μορφή Chl a, στο οποίο συμβαίνει ο διαχωρισμός φορτίου.



Εικόνα 2.12. Α. και Β. Οι χρωστικές στο φωτοσυνθετικό μηχανισμό είναι κατάλληλα διευθετημένες ώστε απορρόφηση ενός φωτονίου από ένα μόριο χρωστικής να μεταφέρει τη διέγερση αναγκαστικά προς το κέντρο αντίδρασης. Το πορτοκαλί χρώμα υποδηλώνει μόρια καροτενοειδών, το ανοικτό πράσινο Chlb, το πράσινο Chla και το σκούρο πράσινο της ειδικής μορφής Chla του φωτοχημικού κέντρου αντίδρασης. Γ. Διαγραμματική απεικόνιση της μεταφοράς της διέγερσης μεταξύ των φωτοσυνθετικών χρωστικών του φωτοσυνθετικού μηχανισμού μέχρι να φθάσει στο φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης. Ο κατακόρυφος άξονας αναπαριστά τις μεταβολές στην ενέργεια.

Φορέας αναγωγικής δύναμης (σν. αναγωγικό ισοδύναμο): Μια χημική ένωση που διαθέτει κατάλληλο οξειδοαναγωγικό δυναμικό ώστε να μπορεί να ανάγει διάφορα υποστρώματα σε μεταβολικές αντιδράσεις ή να προσφέρει ηλεκτρόνια σε αλυσίδες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ο πιο σημαντικός φορέας αναγωγικής δύναμης είναι το NAD(P)H.

Αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων: Η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω ενδιάμεσων φορέων τοποθετημένων εν σειρά.

Φωσφορυλίωση επιπέδου υποστρώματος: Η σύζευξη της αντίδρασης σχηματισμού ATP με αντιδράσεις οι οποίες εκλύουν ποσά ενέργειας ικανά να προωθήσουν το σχηματισμό αυτό.

Χημειωσμητική φωσφορυλίωση: Μια συντονισμένη διαδικασία μαζικής παραγωγής ATP μέσω της συνθέτασης του ATP και αξιοποίηση μιας ισχυρής διαφοράς της συγκέντρωσης πρωτονίων μεταξύ των δύο πλευρών μιας μεμβράνης. Αυτή πραγματοποιείται είτε στα μιτοχόνδρια και είναι γνωστή ως οξειδωτική φωσφορυλίωση είτε στους χλωροπλάστες και είναι γνωστή ως φωτοφωσφορυλίωση.

Οξειδωτική φωσφορυλίωση: Χημειωσμητική φωσφορυλίωση που διεξάγεται στα μιτοχόνδρια. Ονομάζεται οξειδωτική διότι η ενέργεια για την παραγωγή του ATP απελευθερώνεται μέσω οξείδωσης των υποστρωμάτων της αναπνοής (των υδατανθράκων).

Φωτοφωσφορυλίωση: Χημειωσμητική φωσφορυλίωση που διεξάγεται στους χλωροπλάστες. Το πρόθεμα φωτο- υποδηλώνει πως η ενέργεια για την παραγωγή του ATP προέρχεται από την απορρόφηση φωτονίων.

Σύμπλοκο της συνθέτασης του ATP (σν. ΑΤΡάση): Πρωτεϊνικός δίαυλος που επιτρέπει στα πρωτόνια να κινούνται από την πλευρά της μεμβράνης με υψηλή συγκέντρωση προς την πλευρά με χαμηλή. Η ροή πρωτονίων μέσω του διαύλου συνδυάζεται με σύνθεση ATP από ADP και P_i .

Ζεύγος πλαστοκινονών Α και Β: Ενδιάμεσοι φορείς στη φωτοσυνθετική αλυσίδα ροής ηλεκτρονίων.

Πλαστοκυανίνη: Ενδιάμεσος φορέας στη φωτοσυνθετική αλυσίδα ροής ηλεκτρονίων.

Φερροδοξίνη (Fd): Ενδιάμεσος φορέας στη φωτοσυνθετική αλυσίδα ροής ηλεκτρονίων.

2. Ο διαχωρισμός φορτίου και η αναπλήρωση του ηλεκτρονίου που μετακινήθηκε μέσω της διάσπασης μορίων νερού

Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται από το φωτοσυνθετικό μηχανισμό του PSII, ένα μόριο Chl a του φωτοχημικού κέντρου διεγείρεται και προκαλείται διαχωρισμός φορτίου με αποτέλεσμα ένα ηλεκτρόνιο να μεταφέρεται σε ένα διπλανό μόριο (εικόνα 2.13). Το ηλεκτρόνιο που αποσπάστηκε από τη Chla του φωτοχημικού κέντρου αντίδρασης αναπληρώνεται μέσω της **φωτόλυσης του νερού**, επομένως το νερό αποτελεί τον **πρωταρχικό δότη ηλεκτρονίων** στην όλη διαδικασία. Κατά συνέπεια το μόριο της Chl a του φωτοχημικού κέντρου επανέρχεται στη βασική κατάσταση και η διαδικασία μπορεί πλέον να επαναληφθεί. Η διάσπαση των μορίων νερού καταλύεται από το **σύμπλοκο φωτόλυσης του νερού**, ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο στενά συνδεδεμένο με το κέντρο αντίδρασης του PS II και προσανατολισμένο προς τη πλευρά του μικροχώρου του θυλακοειδούς (εικόνα 2.13).

Φωτόλυση του νερού: Η διάσπαση μορίων νερού κατά τις φωτεινές αντιδράσεις της οξυγονικής φωτοσύνθεσης. Παράγονται ηλεκτρόνια, πρωτόνια και οξυγόνο.

Σύμπλοκο φωτόλυσης του νερού: Πρωτεϊνικό σύμπλοκο στενά συνδεδεμένο με το φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης του PS II που καταλύει τη φωτόλυση του νερού.

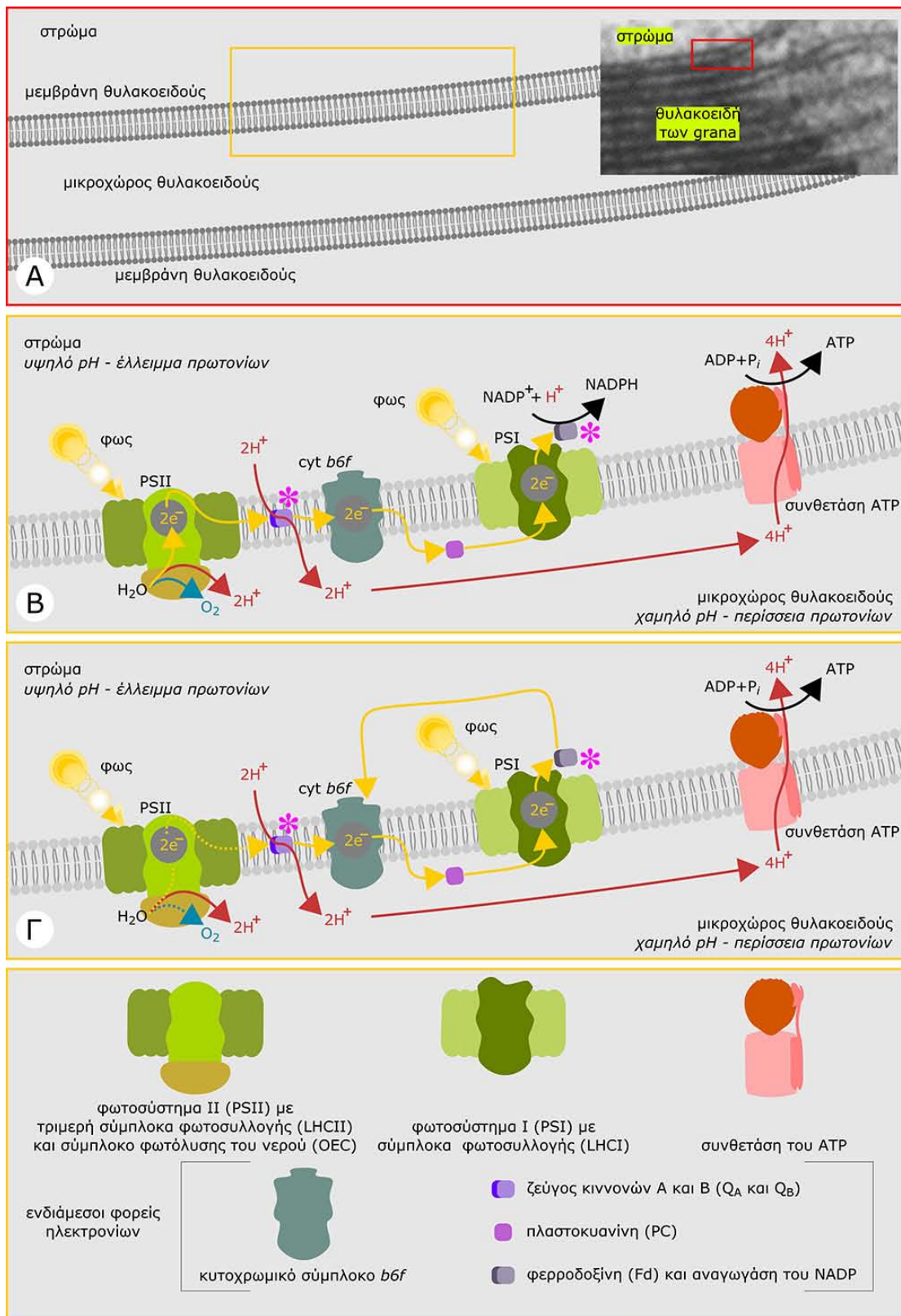
Πρωταρχικός δότης ηλεκτρονίων στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης: Το μόριο του νερού το οποίο μέσω της φωτόλυσής παρέχει ηλεκτρόνια.

Τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης: Το NADP, το οποίο δέχεται τα ηλεκτρόνια μέσω της αλυσίδας ροής ηλεκτρονίων.

Σύμπλοκο των κυτοχρωμάτων (Cyt b6f): Ενδιάμεσος φορέας στη φωτοσυνθετική αλυσίδα ροής ηλεκτρονίων.

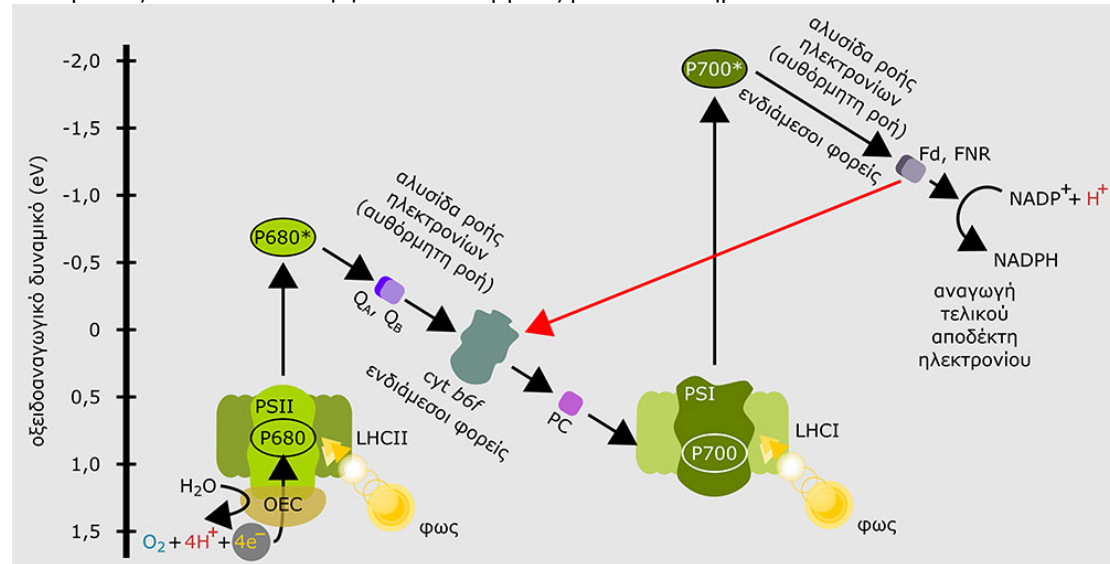
3. Ροή ηλεκτρονίων από τον αρχικό δότη στον τελικό δέκτη και αποθήκευση αναγωγικής ισχύος

Τα ηλεκτρόνια από το PSII μεταφέρονται μέσω αλληπάλληλων οξειδώσεων και αναγωγών των ενδιάμεσων φορέων προς το φωτοχημικό κέντρο του PSI. Οι ενδιάμεσοι φορείς είναι το **ζεύγος των πλαστοκινονών A και B**, το **σύμπλοκο των κυτοχρωμάτων** (Cyt b_6f) και η **πλαστοκυανίνη**. Η πλαστοκυανίνη είναι υδατοδιαλυτό μόριο, εντοπίζεται στο μικροχώρο του θυλακοειδούς και επομένως αποτελεί έναν κινητό φορέα ηλεκτρονίων. Τα κυτοχρώματα είναι πρωτεΐνες οι οποίες περιλαμβάνουν στο μόριό τους την προσθετική ομάδα της αίμης, μια ένωση παρόμοιας δομής με εκείνη του πορφυρινικού δακτυλίου της χλωροφύλλης, μόνο που περιέχει σίδηρο αντί του μαγνησίου της χλωροφύλλης. Στο φωτοσύστημα I η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Η απορρόφηση ενός φωτονίου από τις βοηθητικές χρωστικές του φωτοσυλλεκτικού μηχανισμού του PSI προκαλεί διέγερση και διαχωρισμό φορτίου στο φωτοχημικό κέντρο (P700). Ένα ηλεκτρόνιο αποσπάται από το μόριο του P700 το οποίο μέσω μιας αλυσίδας ενδιάμεσων φορέων (με τελικό φορέα τη **φερροδοξίνη, Fd**) ανάγει τον **τελικό αποδέκτη**, δηλ. το NADP^+ μέσω της δράσης του ενζύμου της Fd-εξαρτώμενης αναγωγάσης του NADP^+ (Ed-dependent NADP reductase, FNR). Στην περίπτωση ωστόσο του φωτοσυστήματος I το ηλεκτρόνιο το οποίο αποσπάστηκε από το φωτοχημικό κέντρο δεν αντικαθίσταται μέσω της φωτόλυσης του νερού, αλλά προσλαμβάνεται μέσω των ενδιάμεσων φορέων από το φωτοσύστημα II. Συνεπώς η συνολική διαδικασία περιλαμβάνει σύνδεση των δύο φωτοσυστημάτων εν σειρά και γραμμική ροή ηλεκτρονίων από το νερό προς το NADP (**εικόνα 2.13**).



Εικόνα 2.13. Γραφική απεικόνιση της ροής ηλεκτρονίων στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης. **Α.** Στο επάνω μέρος της εικόνας εμφανίζεται ένα granum, τμήμα της μεμβράνης του οποίου αναπαριστάται στα Β και Γ. Τα μεγέθη δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. **Β.** Η γραμμική ροή ηλεκτρονίων από το νερό (πρωταρχικό δότη) στο NADP (τελικό αποδέκτη). **Γ.** Η κυκλική ροή ηλεκτρονίων. Στην κυκλική ροή ηλεκτρονίων η δραστηριότητα του PSII και ο ρυθμός φωτόλυσης του νερού και έκλυσης O_2 είναι ελάχιστος (διακεκομμένες γραμμές στο PSII). Επειδή τα ηλεκτρόνια από τη Fd μεταφέρονται πίσω στις πλαστοκινόνες A και B, δεν πραγματοποιείται αναγωγή του NADP⁺ αλλά μόνο σύνθεση ATP. Οι μωβ αστερίσκοι σε ορισμένους ενδιάμεσους φορείς υποδηλώνουν τα σημεία στα οποία δρουν ορισμένα ζιζανιοκτόνα όπως το diuron (DCMU) και το paraquat.

Από την άποψη του δυναμικού οξειδοαναγωγής, η ροή των ηλεκτρονίων από φορέα σε φορέα στην όλη διαδικασία αποτελεί μια αυθόρμητη διαδικασία (είναι δηλ. ενεργειακά δυνατή), εκτός από τα σημεία στα οποία γίνεται διαχωρισμός φορτίου στα φωτοχημικά κέντρα των δύο φωτοσυστημάτων. Στα σημεία αυτά η μεταφορά ηλεκτρονίου (που συμβαίνει αντίθετα προς το δυναμικό οξειδοαναγωγής) γίνεται δυνατή επειδή εισάγεται επί πλέον ενέργεια στο σύστημα με τη μορφή φωτεινής ακτινοβολίας, δηλ. αυτής των φωτονίων που απορροφώνται (εικόνα 2.14). Με τον τρόπο αυτό γίνεται δυνατή η αναγωγή του NADPH και η σύνθεση ATP (βλ. παρακάτω), δύο βιοχημικές αντιδράσεις που απαιτούν υψηλά ποσά ενέργειας για να ολοκληρωθούν.



Εικόνα 2.14. Η ροή των ηλεκτρονίων από φορέα σε φορέα στην όλη διαδικασία αποτελεί μια αυθόρμητη διαδικασία (από αρνητικότερο σε θετικότερο δυναμικό οξειδοαναγωγής), εκτός από τα σημεία στα οποία γίνεται διαχωρισμός φορτίου στα φωτοχημικά κέντρα των δύο φωτοσυστημάτων (P680 στο φωτοσύστημα II και P700 στο φωτοσύστημα I). Η διέγερση των P680 και P700 αποτελεί ένα ενεργειακό άλμα αντίθετο προς την αυθόρμητη μεταβολή του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Η όλη πορεία προσομοιάζει με το γράμμα Z, γι' αυτό ονομάζεται σχήμα Z της φωτοσύνθεσης. Το κόκκινο βέλος δείχνει την κυκλική ροή ηλεκτρονίων. OEC: Σύμπλοκο φωτόλυσης του νερού, LHC: φωτοσυλλεκτικός μηχανισμός.

Συνοψίζοντας, η απορρόφηση φωτονίων από τα φωτοχημικά κέντρα αντίδρασης και η επακόλουθη αναγωγή του NADP προς NADPH έχει δύο σημαντικές επιπτώσεις: Μόρια νερού διασπώνται με συνέπεια να απελευθερώνονται πρωτόνια μέσα στο μικροχώρο και μοριακό οξυγόνο, το οποίο διαφεύγει ως παραπροϊόν.

4. Φωτοφωσφορυλίωση

Η ροή των ηλεκτρονίων δια μέσου των ενδιάμεσων φορέων προκαλεί διαφορά στη συγκέντρωση των πρωτονίων (pH) μεταξύ του μικροχώρου και του στρώματος, δηλ. των δύο περιοχών που οριοθετεί η μεμβράνη των θυλακοειδών. Η διαφορά pH δημιουργείται για δύο κυρίως λόγους: **α.** Η συγκέντρωση των πρωτονίων στη περιοχή του μικροχώρου αυξάνεται λόγω της παραγωγής τους κατά τη φωτόλυση των μορίων νερού αλλά και της μεταφοράς τους από τη περιοχή του στρώματος κατά τη διάρκεια της φωτοσυνθετικής ροής των ηλεκτρονίων (εικόνα 2.13 B). **β.** Η συγκέντρωση των πρωτονίων στη περιοχή του στρώματος τείνει να μειωθεί λόγω της αναγωγής του NADP⁺ σε NADPH (εικόνα 2.13 B). Η διαφορά στο pH που δημιουργείται με τον τρόπο αυτό μεταξύ των δύο διαμερισμάτων του χλωροπλάστη αντιπροσωπεύει ελεύθερη ενέργεια η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για τη χημειωσμοτική σύνθεση ATP. Η σύνθεση του ATP πραγματοποιείται λόγω μιας αντίστροφης-αυθόρμητης εκροής πρωτονίων από το μικροχώρο προς το στρώμα η οποία τείνει να εξισορροπήσει τη διαφορά pH που έχει ήδη δημιουργηθεί. Επειδή η μεμβράνη των θυλακοειδών είναι ουσιαστικά αδιαπέραστη στα πρωτόνια, η εκροή πρωτονίων συμβαίνει μέσω ειδικών πρωτεϊνικών καναλιών τα οποία εντοπίζονται στη μεμβράνη των θυλακοειδών. Πρόκειται για τα διαμεμβρανικά σύμπλοκα της συνθετάσης του ATP. Η ροή πρωτονίων δια μέσου των καναλιών αυτών παρέχει την απαραίτητη ενέργεια για τη φωσφορυλίωση του ADP προς ATP. Η όλη επομένως ροή ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση, η οποία οφείλεται στην απορρόφηση φωτονίων από τη χλωροφύλλη των φωτοχημικών κέντρων δημιουργεί τις

προϋποθέσεις και για την ολοκλήρωση της φωτοφωσφορυλίωσης, της σύνθεσης δηλ. ATP από τη συνθετάση του ATP των μεμβρανών των θυλακοειδών. Το ATP που παράγεται, όπως και το NADPH, απελευθερώνονται στη περιοχή του στρώματος ώστε να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση υδατανθράκων.

2.8. Η κυκλική ροή ηλεκτρονίων αποτελεί έναν εναλλακτικό μηχανισμό

Οι φωτεινές αντιδράσεις δεν αποτελούν έναν άκαμπτο μηχανισμό παραγωγής ενέργειας. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι ανάγκες για ATP και NADPH δεν είναι ισορροπημένες, αλλά χρειάζεται να παράγεται περισσότερο ATP, ενώ οι απαιτήσεις για αναγωγική δύναμη είναι περιορισμένες. Στη περίπτωση αυτή παρατηρείται **κυκλική ροή ηλεκτρονίων**, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από το PSI χωρίς να παράγεται NADPH, ενώ η φωτόλυση του νερού και η γραμμική ροή ηλεκτρονίων καταστέλλονται σε μεγάλο βαθμό (εικόνες 2.13Γ και 2.14). Ωστόσο η κυκλική ροή συνδυάζεται με άντληση πρωτονίων στο μικροχώρο, οπότε υποστηρίζεται η παραγωγή ATP.

2.9. Ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν προκειμένου να γίνει κατανοητή η μετατροπή της ενέργειας των φωτονίων σε χημική

2.9.2. Πόσα φωτόνια πρέπει να απορροφηθούν προκειμένου να παραχθούν τα ATP και NADPH;

Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, η απορρόφηση 8 φωτονίων αρκεί ώστε να παραχθούν 3 μόρια ATP και 2 NADPH τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αφομοιωθεί τελικά ένα μόριο CO₂. Ωστόσο σε πραγματικές συνθήκες τα περισσότερα φυτά απορροφούν περισσότερα φωτόνια προκειμένου να αφομοιώσουν ένα μόριο CO₂ (βλ...).

2.10. Το οξυγόνο που παράγεται στο PSII αποτελεί δυνητικά ζημιόγνο παράγοντα

Η παραγωγή ενέργειας από τις φωτεινές αντιδράσεις είναι η μέγιστη δυνατή σε μέτριες εντάσεις φωτεινής ακτινοβολίας. Επομένως σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας η φωτοσυνθετική συσκευή υπερτροφοδοτείται με ηλιακή ενέργεια. Στις συνθήκες αυτές εάν η παραγωγή ενέργειας δεν συνοδεύεται και από αντίστοιχη κατανάλωση ο κίνδυνος ζημιών στη φωτοσυνθετική συσκευή είναι εξαιρετικά υψηλός. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **φωτοπαρεμπόδιση** και γίνεται αντιληπτό από σημαντική πτώση της φωτοσυνθετικής ταχύτητας, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται και αποχρωματισμός των φύλλων λόγω φωτοοξειδωσης των χλωροφυλλών. Οι ζημιές που δημιουργούνται οφείλονται συνήθως στη δημιουργία **ενεργών μορφών οξυγόνου (ROS, reactive oxygen species)**, εξαιρετικά δραστικών μορίων, τα οποία προκαλούν ανεξέλεγκτες οξειδώσεις και ζημιές των μεμβρανών. Το PSII είναι αναμενόμενο ότι παρουσιάζεται εξαιρετικά ευαίσθητο στις συνθήκες αυτές διότι αποτελεί εστία παραγωγής O₂ και οι πρωτεΐνες που το απαρτίζουν είναι ευαίσθητες έναντι των ενεργών μορφών οξυγόνου. Οι χλωροπλάστες έχουν αναπτύξει αποτελεσματικούς βιοφυσικούς και βιοχημικούς μηχανισμούς μέσω των οποίων αφενός μειώνεται η παραγωγή ενεργών μορφών οξυγόνου με τη λειτουργία εναλλακτικών οδών απόσβεσης της πλεονάζουσας ενέργειας και αφετέρου εξουδετερώνονται οι ενεργές μορφές οξυγόνου. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν απόσβεση της πλεονάζουσας ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, ενζυμική εξουδετέρωση των ROS μέσω κατάλληλων ενζύμων, και επιδιόρθωση των ζημιών.

Κυκλική ροή ηλεκτρονίων: Ροή ηλεκτρονίων γύρω από το PSI χωρίς να παράγεται NADPH, ενώ η γραμμική ροή καταστέλλεται δραστικά. Το PSII υπολειπόμενα μόνο για λόγους στοιχειώδους παροχής ηλεκτρονίων στην αλυσίδα. Η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ATP.

Φωτοπαρεμπόδιση (σν φωτοαναστολή): Ισχυρή ελάττωση της φωτοσυνθετικής απόδοσης σε συνθήκες υψηλών εντάσεων φωτεινής ακτινοβολίας. Οφείλεται στην υπερτροφοδότηση της φωτοσυνθετικής συσκευής με ενέργεια σε συνδυασμό με την ανεπάρκεια των βιοχημικών μηχανισμών να τη χρησιμοποιήσουν.

Ενεργές μορφές οξυγόνου, (Reactive Oxygen Species, ROS): Τοξικές ανηγμένες ενδιάμεσες μορφές οξυγόνου που σχηματίζονται από την ατελή αναγωγή του οξυγόνου. Αποτελούν μια αναπόφευκτη παρενέργεια του αερόβιου μεταβολισμού, αλλά τα επίπεδά τους αυξάνονται δραματικά σε συνθήκες καταπόνησης.

2.11. Ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν προκειμένου να γίνει κατανοητή η φάση των βιοχημικών αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης

Οι βιοχημικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης έχουν ως στόχο την παραγωγή οργανικών ενώσεων, η σύνθεση των οποίων προϋποθέτει 1. Παροχή ενέργειας και 2. Ύπαρξη κατάλληλων ενζύμων και υποστρωμάτων. Η κατανόηση επομένως των αντιδράσεων αυτών προϋποθέτει γνώσεις σχετικές με τις βιοχημικές αντιδράσεις και τα ένζυμα. Για το σκοπό αυτό θεωρείται σκόπιμο να γίνει μια ανασκόπηση των εννοιών αυτών στη μορφή ερωτοαπαντήσεων.

2.11.1. Τι είναι οι βιοχημικές αντιδράσεις;

Πρόκειται για αντιδράσεις που συμβαίνουν στα κύτταρα και απαιτούν την παρουσία **ενζύμων**.

2.11.2. Τι σημαίνει ο όρος βιοχημικός κύκλος;

Είναι μία σειρά αντιδράσεων που κάθε μία καταλύεται από διαφορετικό ένζυμο. Οι αντιδράσεις αυτές διεξάγονται διαδοχικά εις τρόπον ώστε μέρος των προϊόντων της τελευταίας αντίδρασης να αποτελούν υποστρώματα για την πρώτη. Η σειρά αυτή των αντιδράσεων παριστάνεται διαγραμματικά ως ένας κύκλος ο οποίος ξεκινά από την πρώτη αντίδραση και καταλήγει (μέσω πολλών άλλων διαδοχικών αντιδράσεων) πάλι σε αυτήν (βλ....). Η λειτουργία των βιοχημικών κύκλων σχετίζεται με κατανάλωση ή παραγωγή ενέργειας ή τη παραγωγή νέων προϊόντων.

2.11.3. Ποια η διαφορά αναβολισμού και καταβολισμού;

Ο αναβολισμός αναφέρεται σε μια σειρά βιοχημικών αντιδράσεων που έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνθεση πολύπλοκων μορίων από άλλα απλούστερα. Οι αναβολικές αντιδράσεις απαιτούν συνήθως εισροή ενέργειας (οι περισσότερες είναι ενδεργονικές).

Ο καταβολισμός ακολουθεί αντίστροφη πορεία: Δημιουργούνται απλούστερα μόρια από τη διάσπαση πολύπλοκότερων. Οι καταβολικές αντιδράσεις συνήθως απελευθερώνουν ενέργεια (οι περισσότερες είναι εξεργονικές).

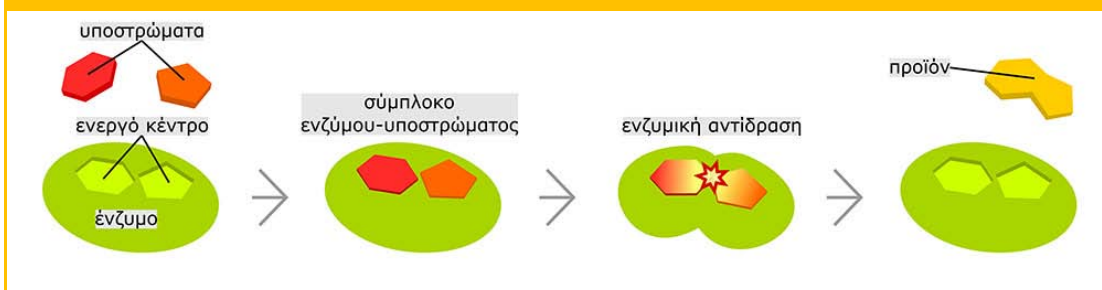
2.11.4. Τι είναι τα ένζυμα;

Τα ένζυμα είναι πρωτεϊνικά μόρια που καταλύουν τις χιλιάδες βιοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα κύτταρα. Η δράση τους παρουσιάζει ομοιότητες με τη δράση των κλασικών καταλυτών της Ανόργανης Χημείας και γι' αυτό το λόγο αναφέρονται και ως βιοκαταλύτες.

Για να αντιδράσουν μεταξύ τους τα μόρια θα πρέπει να έρθουν σε επαφή. Για να συμβεί αυτό ή θα πρέπει **α.** να αυξηθεί η θερμοκρασία, ώστε να αυξηθεί η κινητικότητα των μορίων και επομένως να αυξηθεί η πιθανότητα σύγκρουσής τους, ή **β.** θα πρέπει η σύγκρουση αυτή να είναι κατευθυνόμενη. Στην πρώτη περίπτωση απαιτούνται συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ή και pH που είναι απαγορευτικές για την επιβίωση οποιουδήποτε κυττάρου. Στη δεύτερη περίπτωση δεν απαιτούνται ακραίες συνθήκες, αρκεί να υπάρχει ο κατάλληλος καταλύτης, δηλ το ένζυμο το οποίο θα φέρει σε επαφή τα αντιδρώντα (δηλ. τα μόρια του υποστρώματος ή των υποστρωμάτων) ώστε να αντιδράσουν. Τα μόρια των ενζύμων διαθέτουν μια καθορισμένη περιοχή που αναφέρεται ως **ενεργό κέντρο** (εικόνα 2.15). Η περιοχή αυτή διαθέτει την κατάλληλη διαμόρφωση ώστε να μπορεί να δεσμεύσει παροδικά τα μόρια του υποστρώματος (ή των υποστρωμάτων) και να διευκολυνθεί η αντίδραση. Επομένως οι αντιδράσεις που καταλύονται από ένζυμα περιλαμβάνουν ένα επιπρόσθετο στάδιο, αυτό του σχηματισμού του ενδιάμεσου συμπλόκου ενζύμου – υποστρώματος. Στο τέλος της αντίδρασης το ενζυμικό μόριο, ως καταλύτης, παραμένει αναλλοίωτο και μπορεί να επαναλάβει τη δράση του.



όπου: **E** = ένζυμο,
S = υπόστρωμα,
ES = σύμπλοκο ενζύμου-υποστρώματος,
P = προϊόν.



Εικόνα 2.15. Απλοποιημένη απεικόνιση των σταδίων μιας ενζυμικής αντίδρασης

2.11.5. Ποια είναι τα χαρακτηριστικά των ενζύμων που τα καθιστούν απαραίτητα στα κύτταρα;

Στα ζωντανά κύτταρα πραγματοποιούνται συγχρόνως και με μεγάλη ταχύτητα χιλιάδες διαφορετικές βιοχημικές αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν στις ήπιες θερμοκρασίες με τις οποίες είναι συμβατή η ζωή, και συνήθως ρυθμίζονται με τρόπο ώστε τα προϊόντα να παράγονται με ρυθμούς που να ικανοποιούν τις μεταβολικές ανάγκες των κυττάρων. Η επικράτηση απόλυτης τάξης και αρμονίας σε ένα φαινομενικά χαοτικό χημικό καθεστώς και η πραγματοποίηση αντιδράσεων σε αυτές τις απαγορευτικά χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στην ύπαρξη των ενζύμων, τα οποία παρουσιάζουν τρία βασικά πλεονεκτήματα: αυξάνουν εντυπωσιακά την ταχύτητα της αντίδρασης, παρουσιάζουν υψηλή εξειδίκευση, και επιδέχονται ρύθμιση.

2.11.6. Με ποιον τρόπο τα ένζυμα αυξάνουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης; (πρώτο πλεονέκτημα)

Η χημική αντίδραση μεταξύ της βενζίνης και του οξυγόνου (καύση) είναι εφικτή από θερμοδυναμική άποψη, ωστόσο η πραγματοποίησή της προϋποθέτει μια αρχική προσθήκη θερμότητας (στις μηχανές εσωτερικής καύσης δίδεται συνήθως με τη μορφή σπινθήρα). Η πρόσθετη αυτή θερμότητα που απαιτείται για να ξεκινήσει η καύση, ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Ο ρόλος των ενζύμων ως καταλυτών είναι να ελαττώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης λόγω της ύπαρξης του ενεργού κέντρου και της κατευθυνόμενης επαφής των μορίων του υποστρώματος (εικόνα 2.16). Η ενζυμική αντίδραση προχωρά ταχύτατα ακόμα και με μικρή συγκέντρωση ενζύμου, επειδή τα μόριά του δεν καταστρέφονται κατά τη διάρκεια της κατάλυσης και επομένως μπορούν αμέσως να ξεκινήσουν μια δεύτερη, τρίτη κ.ο.κ. κατάλυση. Ένα και μόνο μόριο ενζύμου μπορεί να καταλύσει την αντίδραση πολυάριθμων μορίων υποστρώματος ανά sec.

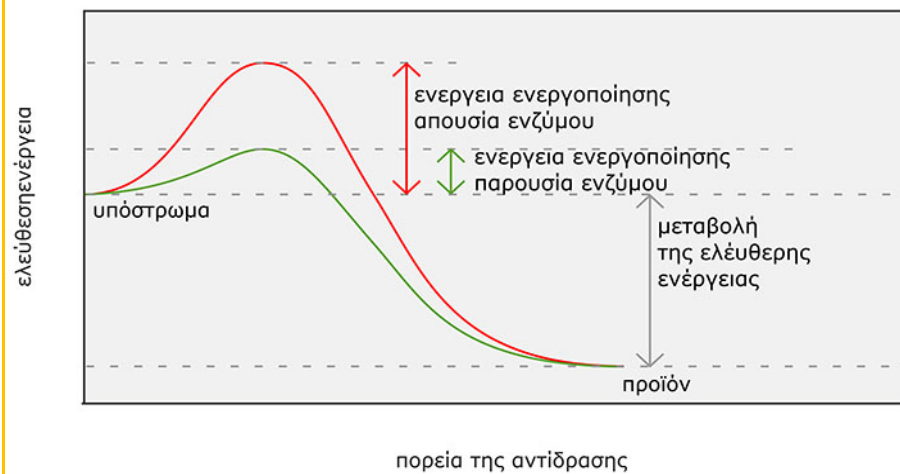
Ένζυμα: Πρωτεΐνες που καταλύουν βιοχημικές αντιδράσεις

Ενεργό κέντρο ενζύμου: Η περιοχή του ενζυμικού μορίου που ευθύνεται για τη δέσμευση του υποστρώματος.

Ενέργεια ενεργοποίησης: Η πρόσθετη ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να ξεκινήσει μια χημική αντίδραση

Εξειδίκευση ενζύμου: Η ικανότητα του ενζύμου να αναγνωρίζει ένα περιορισμένο αριθμό μορίων ή ένα και μόνο μόριο ως υπόστρωμα

Σταθερά Michaelis (K_M): Μια σταθερά, χαρακτηριστική για κάθε ζεύγος ενζύμου/υποστρώματος, η οποία υποδηλώνει τη συγγένεια ή συνάφεια του ενζύμου προς το υπόστρωμα αυτό.



Εικόνα 2.16. Διάγραμμα της πορείας μιας ενζυμικής αντίδρασης σε σχέση με την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται, παρουσία ή απουσία ενζύμου.

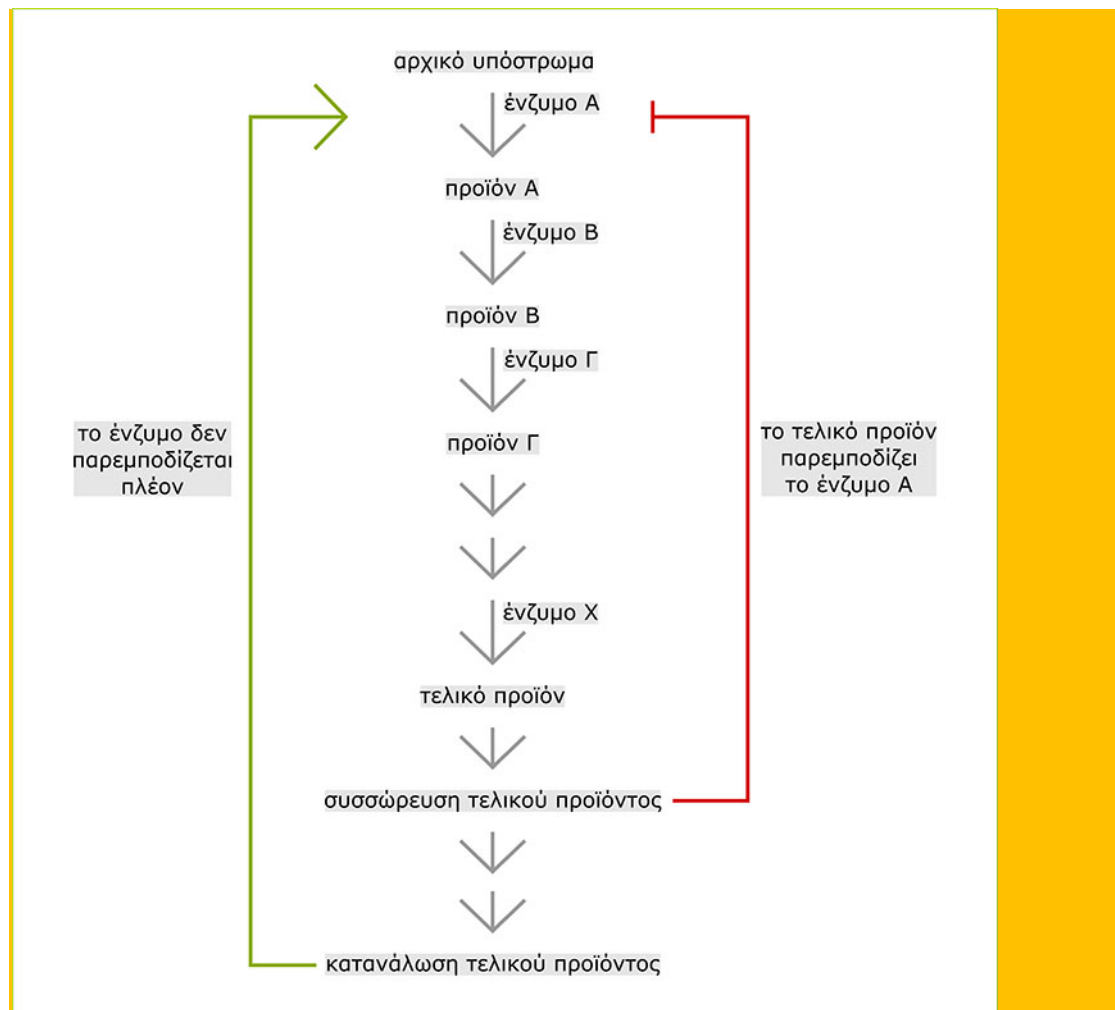
2.11.7. Τι σημαίνει ο όρος υψηλή εξειδίκευση; (δεύτερο πλεονέκτημα)

Η διαμόρφωση του ενεργού κέντρου κάθε ενζύμου είναι τέτοια, ώστε να μπορεί να δεσμεύσει υποστρώματα με συγκεκριμένη δομή. Επομένως κάθε ένζυμο καταλύει μόνο μια αντίδραση ή μόνο μια κατηγορία αντιδράσεων των οποίων τα υποστρώματα είναι παρόμοια.

2.11.8. Με ποιον τρόπο οι ενζυμικές αντιδράσεις επιδέχονται ρύθμιση; (τρίτο πλεονέκτημα)

Τα ένζυμα δεν αποτελούν μόνο τους καταλύτες των βιοχημικών αντιδράσεων, αλλά και τις ρυθμιστικές μονάδες μέσω των οποίων επιτυγχάνεται ο πλήρης έλεγχος του μεταβολισμού. Οι μηχανισμοί ελέγχου περιλαμβάνουν:

De novo σύνθεση: Αφορά τη σύνθεση νέων ενζυμικών μορίων μέσω της ενεργοποίησης των υπεύθυνων γονιδίων όταν προκύψουν ανάγκες. Η ενεργοποίηση των γονιδίων που κωδικοποιούν τα απαραίτητα ένζυμα συντονίζεται μέσω εξειδικευμένων μορίων που ονομάζονται μεταγραφικοί παράγοντες (βλ...). Η δράση των μεταγραφικών παραγόντων ρυθμίζεται είτε μέσω ενδογενών μηνυμάτων (ορμονών, βλ), είτε μέσω ερεθισμάτων που προέρχονται από το εξωτερικό περιβάλλον.

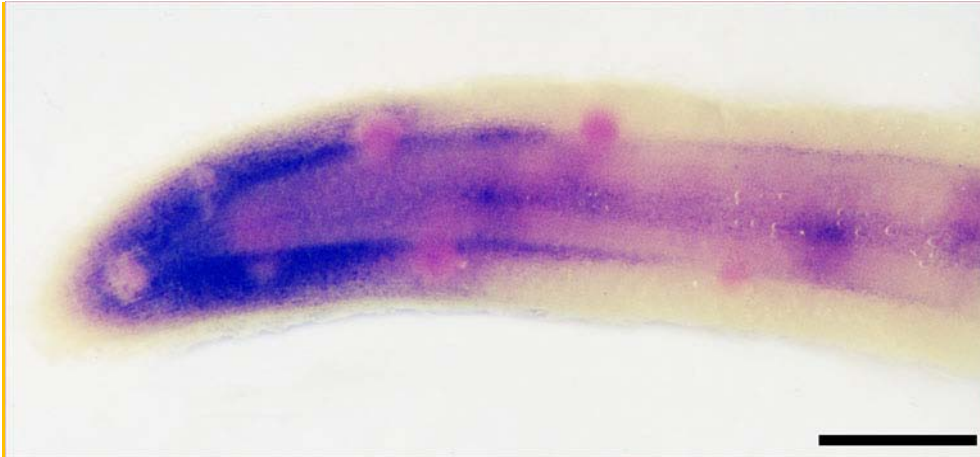


Εικόνα 2.17. Παράδειγμα ανάδρομης παρεμπόδισης μιας μεταβολικής πορείας. Το τελικό προϊόν της πορείας, εάν συσσωρευτεί, παρεμποδίζει τη δραστηριότητα του ενζύμου Α στην αρχή της αλυσίδας των αντιδράσεων.

Τροποποίηση της καταλυτικής δράσης: Επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των παρεμποδιστών ή ενεργοποιητών (βλ.). Ωστόσο ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάδρομη (ή οπισθόστροφη) παρεμπόδιση: η συσσώρευση του προϊόντος μιας ενζυμικής αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητάς της. Συνήθως το τελικό προϊόν μιας σειράς αντιδράσεων (μεταβολική πορεία) λειτουργεί και ως παρεμποδιστής του ενζύμου που προκαλεί την παραγωγή του (εικόνα 2.17).

Καταστροφή: Πρόκειται για ελεγχόμενη υδρόλυση πρωτεϊνικών μορίων από άλλα εξειδικευμένα ένζυμα. Τα ένζυμα παράγονται, ενεργοποιούνται αλλά και καταστρέφονται ανάλογα με τις ανάγκες του μεταβολισμού και τις συνθήκες που επικρατούν στο εξωτερικό περιβάλλον, π.χ. μια ξαφνική άνοδος της θερμοκρασίας κατά 10°C έχει ως αποτέλεσμα την «απόσυρση» πολλών ενζύμων και τη σύνθεση νέων τα οποία λειτουργούν καλύτερα στις νέες συνθήκες.

Διαμερισματοποίηση: Τα περισσότερα ένζυμα δεν λειτουργούν διάχυτα μέσα στα κύτταρα, αλλά εντοπίζονται σε επιμέρους υποκυτταρικά διαμερίσματα. Αυτό συμβαίνει επειδή ορισμένα ένζυμα διαθέτουν μεν κοινά υποστρώματα, ωστόσο συμμετέχουν σε διαφορετικές μεταβολικές πορείες (π.χ. φωτοσύνθεση-αναπνοή). Ο εντοπισμός τους σε διαφορετικά οργανίδια (χλωροπλάστες-μιτοχόνδρια), κύτταρα ή ιστούς (εικόνα 2.18) έχει το πλεονέκτημα ότι δεν εμπλέκονται μεταξύ τους οι μεταβολικές πορείες και η παραγωγή προϊόντων γίνεται χωρίς παρεμβολή και σπατάλη ενέργειας.



Εικόνα 2.18. Ιστοχημικός εντοπισμός της αμυλάσης (ένζυμο που διασπά τη σακχαρόζη σε γλυκόζη και φρουκτόζη) σε ακρορίζιο κολοκυθιάς. Υψηλή δραστηριότητα του ενζύμου (σκούρος μπλε χρωματισμός) εντοπίζεται στη μεριστωματική ζώνη, όπως και στη ζώνη διαφοροποίησης και επιμήκυνσης. Οι περιοχές αυτές έχουν έντονη ανάγκη από μονοσακχαρίτες. Οι προεξοχές είναι καταβολές πλάγιων ριζών. Κλίμακα: 500 μm.

2.11.9. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν τις ενζυμικές αντιδράσεις;

Η ταχύτητα κατάλυσης (V) μιας ενζυμικής αντίδρασης (ποσότητας υποστρώματος που καταναλώνεται ή ποσότητας προϊόντος που παράγεται ανά μονάδα χρόνου) εξαρτάται από μια σειρά παράγοντες, όπως η συγκέντρωση του ενζύμου, η συγκέντρωση υποστρώματος, η συγκέντρωση των προϊόντων, το pH, η θερμοκρασία και η παρουσία παρεμποδιστών ή ενεργοποιητών.

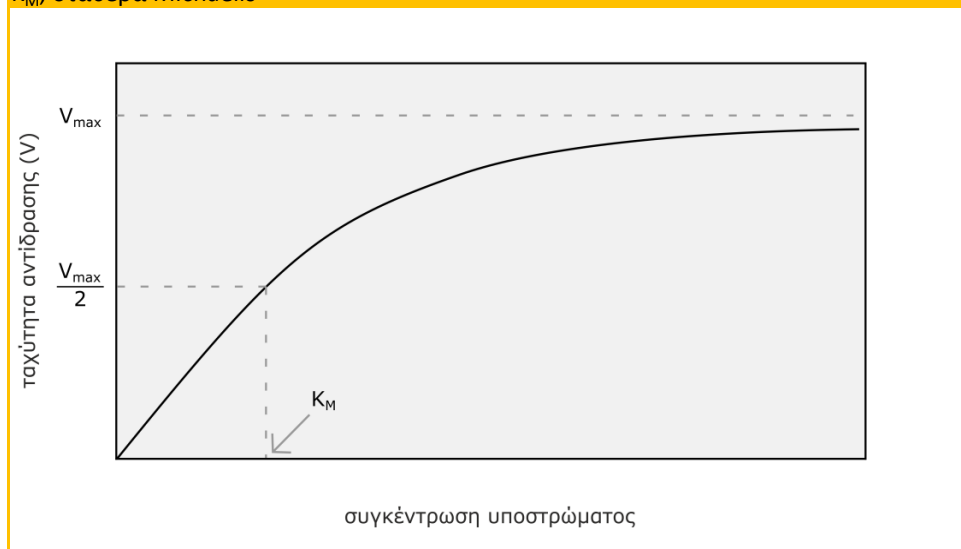
α. Οι ενζυμικές αντιδράσεις επηρεάζονται από τη συγκέντρωση υποστρώματος.

Εάν η συγκέντρωση του ενζύμου είναι σταθερή και οι υπόλοιποι παράγοντες που επηρεάζουν την ενζυμική αντίδραση δεν μεταβάλλονται, η σχέση μεταξύ συγκέντρωσης υποστρώματος και ταχύτητας της αντίδρασης, V , παίρνει τη μορφή της καμπύλης που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.19, όπου

V , παρατηρούμενη ταχύτητα αντίδρασης

V_{\max} , μέγιστη ταχύτητα αντίδρασης

K_M , σταθερά Michaelis



Εικόνα 2.19. Ταχύτητα (V) σε σχέση με τη συγκέντρωση του υποστρώματος $[S]$, μιας ενζυμικής αντίδρασης που ακολουθεί την εξίσωση Michaelis-Menten. V_{\max} είναι η μέγιστη ταχύτητα και K_M είναι η σταθερά Michaelis.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος η σχέση παρουσιάζεται γραμμική, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος η ταχύτητα V τείνει προς μια μέγιστη τιμή (V_{\max}).

Η καμπύλη αυτή περιγράφεται με την εξίσωση Michaelis – Menten. (2.9)

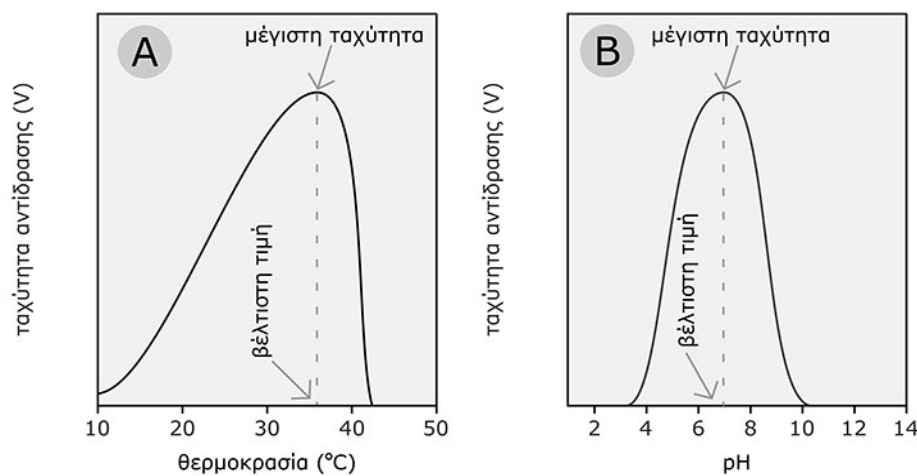
$$V = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

Το K_M αποτελεί μια σταθερά, χαρακτηριστική του κάθε ενζύμου, η οποία υποδηλώνει τη συγγένεια ή συνάφεια του ενζύμου ως προς το υπόστρωμά του. Εάν η συγκέντρωση του υποστρώματος πάρει τιμή ίση με K_M , τότε η ταχύτητα που επιτυγχάνεται ανέρχεται στο ήμισυ της μέγιστης, δηλ. $V_{\max}/2$. Υψηλές τιμές K_M υποδηλώνουν χαμηλή συνάφεια με το υπόστρωμα, ενώ χαμηλές τιμές υποδηλώνουν υψηλή συνάφεια. Για τα περισσότερα ένζυμα η K_M παίρνει τιμές μεταξύ 10^{-1} και 10^{-7} M.

β. Οι ενζυμικές αντιδράσεις επηρεάζονται από το pH.

Η τυπική καμπύλη που παρουσιάζει την εξάρτηση της ταχύτητας μίας ενζυμικής αντίδρασης από το pH έχει κωδωνοειδή μορφή (εικόνα 2.20 Β). Κάθε ένζυμο παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα (δηλ ταχύτητα αντίδρασης) σε μια χαρακτηριστική τιμή pH (βέλτιστο pH), ενώ κάτω και πάνω από την τιμή αυτή η δραστηριότητά του μειώνεται. Κάθε ένζυμο διαθέτει χαρακτηριστική τιμή βέλτιστου pH, ανάλογα με τον εντοπισμό του και τη λειτουργία που επιτελεί (π.χ. η βέλτιστη τιμή pH για τα ένζυμα που εντοπίζονται στα χυμοτόπια βρίσκεται στην όξινη περιοχή, ενώ για αυτά που εντοπίζονται στο κυτταρόπλασμα στην ουδέτερη περιοχή). Το pH επηρεάζει τη δραστηριότητα του ενζύμου άμεσα ή έμμεσα:

- ο **άμεσα**, μέσω του ιονισμού των αμινομάδων, καρβοξυλομάδων ή άλλων ομάδων των αμινοξέων που συγκροτούν το ενεργό κέντρο, συνεπώς το pH επηρεάζει και τη συγγένεια ενζύμου-υποστρώματος. Σε ακραίες τιμές pH μπορεί να παρατηρηθεί αλλοίωση της τεταρτοταγούς δομής και επομένως απώλεια της σταθερότητας του ενζύμου.
- ο **έμμεσα** μέσω ιονισμού του υποστρώματος, επηρεάζοντας έτσι την δέσμευση του υποστρώματος στο ενεργό κέντρο.



Εικόνα 2.20. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες εξάρτησης της ταχύτητας μιας ενζυμικής αντίδρασης από τη θερμοκρασία (Α) και από το pH (Β).

Βέλτιστο pH ενζυμικής αντίδρασης: Η τιμή pH στην οποία το ένζυμο παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα

Βέλτιστη θερμοκρασία ενζυμικής αντίδρασης: Η θερμοκρασία στην οποία το ένζυμο παρουσιάζει την υψηλότερη δραστηριότητα

Παράμετρος Q_{10} : Μια παράμετρος η οποία δείχνει πόσες φορές αυξάνεται η ταχύτητα μιας ενζυμικής αντίδρασης όταν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 10°C . Για τις περισσότερες ενζυμικές αντιδράσεις παίρνει τιμές μεταξύ 2 και 3.

Παρεμποδιστές: Ανόργανες ή οργανικές ουσίες που συνδέονται με τα μόρια των ενζύμων και προκαλούν ελάττωση της δραστηριότητας

Ενεργοποιητές: Ανόργανες ή οργανικές ουσίες που συνδέονται με τα μόρια των ενζύμων και προκαλούν αύξηση της δραστηριότητας

Ανταγωνιστική παρεμπόδιση: Ελάττωση της δραστηριότητας ενός ενζύμου λόγω πρόσδεσής του με παρεμποδιστές που διαθέτουν δομή παρόμοια με εκείνη του υποστρώματος και ανταγωνίζονται με αυτό για το ενεργό κέντρο του ενζύμου, με το οποίο δεν συνδέονται μόνιμα.

Μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση: Ελάττωση της δραστηριότητας ενός ενζύμου λόγω πρόσδεσής του με παρεμποδιστές σε διαφορετική θέση από εκείνη του ενεργού κέντρου και αλλαγής της διαμόρφωσής του.

Μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση: Μόνιμη απώλεια της δραστηριότητας ενός ενζύμου λόγω σταθερής σύνδεσής του με έναν παρεμποδιστή

Συμπαράγοντας ενζύμου: Ένα μη πρωτεϊνικό μόριο του οποίου η παρουσία είναι απαραίτητη σε μια ενζυμική αντίδραση.

Συνένζυμο: Συμπαράγοντες που συνδέονται χαλαρά με το ένζυμο

Προσθετικές ομάδες: Συμπαράγοντες που συνδέονται ισχυρά με το ένζυμο

γ. Οι ενζυμικές αντιδράσεις επηρεάζονται από τη θερμοκρασία.

Όπως συμβαίνει σε όλες τις χημικές αντιδράσεις, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της ενζυμικής αντίδρασης, διότι προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των μορίων. Στις περισσότερες ενζυμικές αντιδράσεις όταν η θερμοκρασία αυξάνεται κατά 10°C , η ταχύτητα της ενζυμικής αντίδρασης αυξάνεται κατά 2 έως 3 φορές (η παράμετρος Q_{10} παίρνει τιμές μεταξύ 2 και 3). Η αύξηση αυτή παρατηρείται έως ένα όριο (βέλτιστη θερμοκρασία), πέραν του οποίου παρατηρείται κάθετη πτώση της ενζυμικής δραστηριότητας (εικόνα 2.20 Α), λόγω απώλειας της σταθερότητας του ενζύμου.

δ. Οι ενζυμικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την παρουσία παρεμποδιστών.

Ορισμένες ανόργανες ή οργανικές ουσίες συνδέονται με τα μόρια των ενζύμων και προκαλούν ελάττωση της καταλυτικής τους ικανότητας. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται **παρεμποδιστές**.

Στην **ανταγωνιστική παρεμπόδιση** μόρια που διαθέτουν δομή παρόμοια με εκείνη του υποστρώματος ανταγωνίζονται με αυτά για το ενεργό κέντρο του ενζύμου, με το οποίο δεν συνδέονται μόνιμα. Η παρουσία τους επομένως εμποδίζει την παραγωγή του προϊόντος και επηρεάζει την K_m της ενζυμικής αντίδρασης (παρατηρείται αύξηση της K_m , επομένως μείωση της συγγένειας του ενζύμου προς το υπόστρωμα).

Στη **μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση** ο παρεμποδιστής συνδέεται με το ένζυμο, αλλά σε διαφορετική θέση από εκείνη του ενεργού κέντρου και με τον τρόπο αυτό επηρεάζει τη διαμόρφωση του ενζύμου και κατά συνέπεια και την συνάφειά του με το υπόστρωμα.

Τόσο η ανταγωνιστική όσο και η μη ανταγωνιστική παρεμπόδιση αποτελούν αντιστρεπτές διαδικασίες. Η παρεμπόδιση των ενζύμων είναι παροδική και τα ένζυμα ανακτούν την καταλυτική τους ικανότητα και δραστηριότητα μετά από την απομάκρυνση του παρεμποδιστή.

Η **μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση** αναφέρεται σε σταθερή σύνδεση του παρεμποδιστή με το ένζυμο, οπότε προκαλείται μόνιμη και πλήρης απώλεια της καταλυτικής ικανότητας. Η μη αντιστρεπτή παρεμπόδιση προφανώς αφορά σε μια διαδικασία έμμεσης καταστροφής του ενζύμου.

ε. Οι ενζυμικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την παρουσία ενεργοποιητών.

Ορισμένες ανόργανες ή οργανικές ουσίες συνδέονται με τα μόρια των ενζύμων και προκαλούν αύξηση της καταλυτικής τους ικανότητας. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται **ενεργοποιητές** και είναι συνήθως μεταλλικά ιόντα, όπως μαγνησίου και σιδήρου, τα οποία πιθανό διευκολύνουν τη δέσμευση του υποστρώματος από το ενεργό κέντρο του ενζύμου.

ζ. Για τη λειτουργία πολλών ενζύμων είναι απαραίτητη η παρουσία ορισμένων μη πρωτεϊνικών μορίων.

Πολλές ενζυμικές αντιδράσεις για να πραγματοποιηθούν απαιτείται η παρουσία ενός μη πρωτεϊνικού μορίου που ονομάζεται **συμπαράγοντας**. Εάν οι συμπαράγοντες συνδέονται χαλαρά με το ένζυμο ονομάζονται **συνένζυμα**, ενώ εάν συνδέονται ισχυρά με αυτό ονομάζονται **προσθετικές ομάδες**. Το σύμπλοκο ένζυμο – συμπαράγοντα αναφέρεται ως ολοένζυμο, ενώ μόνο το πρωτεϊνικό τμήμα του μορίου ως αποένζυμο. Τα συνένζυμα είναι οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, με σημαντική εξειδίκευση και με ενεργό ρόλο στην ίδια την αντίδραση, συνήθως ως μεταφορείς συγκεκριμένων χημικών ομάδων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα συνενζύμων αποτελούν τα ATP και NADPH. Χαρακτηριστικό παράδειγμα προσθετικής ομάδας είναι ο δακτύλιος της αίμης ομοιοπολικά συνδεδεμένος με ορισμένα ενζυμικά μόρια (όπως τα κυτοχρώματα, βλ...) που λειτουργούν ως φορείς ηλεκτρονίων.

Ανάδρομη παρεμπόδιση (σν. οπισθόστροφη). Το τελικό προϊόν μιας γραμμικής μεταβολικής πορείας με πολλά ένζυμα λειτουργεί και ως παρεμποδιστής των αρχικών ενζύμων της πορείας. .

2.11. 10. Πως παίρνουν το όνομά τους τα ένζυμα;

Λόγω του μεγάλου αριθμού των ενζύμων προέκυψε η ανάγκη ύπαρξης ενός συστήματος ονοματολογίας ώστε να υπάρξει μια κοινή γλώσσα επιστημονικής επικοινωνίας. Σύμφωνα με το σύστημα αυτό τα ένζυμα κατατάσσονται σε έξι μεγάλες ομάδες, με βάση το είδος της αντίδρασης που καταλύουν, που είναι οι εξής:

EC.1. Οξειδοαναγωγάσες: καταλύουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

EC.2. Μεταφοράσες: καταλύουν αντιδράσεις μεταφοράς ομάδων από μόριο σε μόριο.

EC.3. Υδρολάσες: καταλύουν αντιδράσεις διάσπασης μορίων με ταυτόχρονη προσθήκη νερού.

EC.4. Λυάσες: καταλύουν αντιδράσεις διάσπασης.

EC.5. Ισομεράσες: καταλύουν αντιδράσεις αλληλομετατροπής ισομερών ενώσεων.

EC.6. Λιγάσες: καταλύουν αντιδράσεις σύνδεσης μορίων με δαπάνη ενέργειας (ATP).

Κάθε ομάδα περιλαμβάνει υποομάδες, ανάλογα με επιμέρους χαρακτηριστικά της αντίδρασης.

2.12. Η χημική ενέργεια των προϊόντων των φωτεινών αντιδράσεων (ATP και NADPH) χρησιμοποιείται για την αφομοίωση του CO₂ και τη σύνθεση υδατανθράκων στις βιοχημικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης

Τα πλούσια σε ενέργεια προϊόντα των φωτεινών αντιδράσεων, ATP και NADPH, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολυάριθμες βιοχημικές αντιδράσεις σύνθεσης και μεταφοράς, η προώθηση των οποίων απαιτεί τη δαπάνη ενέργειας. Ένα σημαντικό μέρος της ενέργειας των ATP και NADPH καταναλώνεται για τη δέσμευση του CO₂ της ατμόσφαιρας και την αναγωγή του μέχρι το επίπεδο του υδατάνθρακα (**φωτοσυνθετική αφομοίωση του CO₂**, βλ. **εικόνα 2.21**). Με άλλα λόγια, η ενέργεια που παράγεται στις φωτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης καταναλώνεται για τη δημιουργία του ανθρακικού σκελετού των φυτικών οργανισμών, δηλ. την παραγωγή βιομάζας. Έως σήμερα είναι γνωστές τρεις κύριες βιοχημικές παραλλαγές του φωτοσυνθετικού μεταβολισμού του άνθρακα. **1. Η C₃ φωτοσύνθεση** της οποίας η ονομασία υποδηλώνει ότι το πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO₂ είναι μία ένωση με τρία άτομα άνθρακα (3-φωσφογλυκερικό οξύ). **2. Η C₄ φωτοσύνθεση** στην οποία το πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO₂ είναι μία ένωση με τέσσερα άτομα άνθρακα (οξαλοξικό οξύ), και **3. Ο μεταβολισμός οξέων τύπου Crassulaceae (CAM)** η ονομασία του οποίου οφείλεται στο γεγονός ότι ο τρόπος αυτός δέσμευσης παρατηρήθηκε αρχικά σε παχύφυτα, μέλη της οικογένειας Crassulaceae.

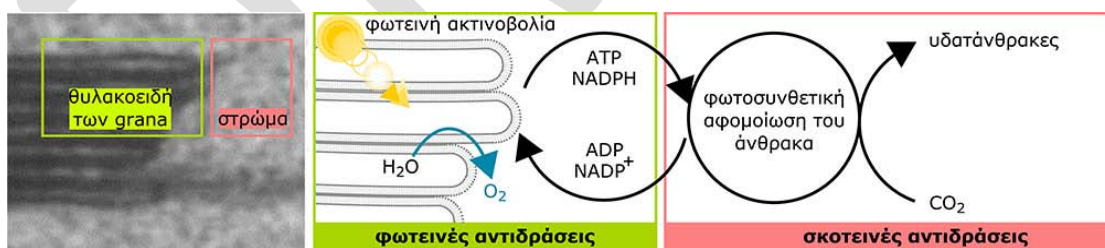
C₃ φωτοσύνθεση: Τύπος φωτοσυνθετικής αφομοίωσης του CO₂ της ατμόσφαιρας η οποία περιλαμβάνει μια καρβοξυλίωση, προϊόν της οποίας είναι οργανικό οξύ με τρία άτομα άνθρακα.

C₄ φωτοσύνθεση: Τύπος φωτοσυνθετικής αφομοίωσης του CO₂ της ατμόσφαιρας η οποία συμβαίνει σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η καρβοξυλίωση συμβαίνει στα κύτταρα του μεσόφυλλου και παράγει ένα οργανικό οξύ με τέσσερα άτομα άνθρακα, ενώ η δεύτερη συμβαίνει στα κύτταρα του δεσμικού κολεού και είναι ίδια με αυτήν των C₃ φυτών.

C₃ φυτά: Λειτουργική ομάδα φυτών (περιλαμβάνει τη συντριπτική πλειοψηφία των σπερματόφυτων) που διαθέτουν C₃ φωτοσύνθεση.

C₄ φυτά: Λειτουργική ομάδα φυτών (περιλαμβάνει ορισμένα ευδικότυλα και μονοκότυλα φυτά) που διαθέτουν C₄ φωτοσύνθεση.

Ανατομία τύπου Kranz (σν. ανατομία τύπου στεφάνης): Ιδιόμορφη ανατομία του φύλλου των C₄ φυτών. Ο δεσμικός κολεός περιλαμβάνει ογκώδη κύτταρα με χλωροπλάστες διαφορετικούς εκείνων του μεσόφυλλου.

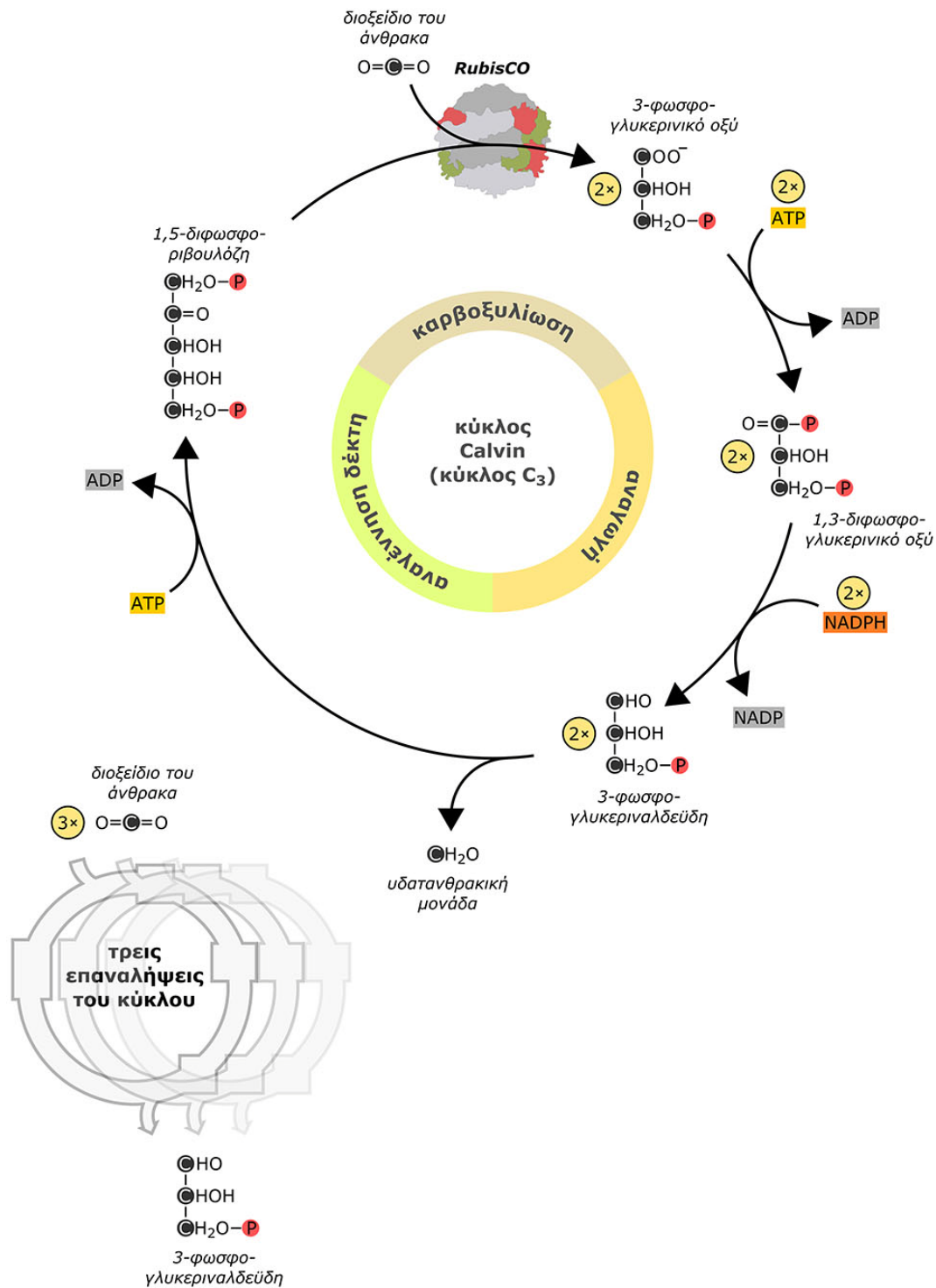


Εικόνα 2.21. Απλουστευμένη απεικόνιση της σύνδεσης μεταξύ των φωτεινών και σκοτεινών (βιοχημικών) αντιδράσεων της φωτοσύνθεσης.

2.13. Η C₃ φωτοσύνθεση: Η καθολικής διάδοσης μεταβολική οδός φωτοσυνθετικής αφομοίωσης του CO₂

Στη C₃ φωτοσυνθετική οδό το CO₂ δεσμεύεται με τη μορφή μιας καρβοξυλομάδας και στη συνέχεια ανάγεται έως το επίπεδο των υδατανθράκων μέσω ενός βιοχημικού κύκλου που ονομάζεται **κύκλος του Calvin** (από το όνομα του ερευνητή ο οποίος τον ανακάλυψε και τιμήθηκε και με το βραβείο Nobel Χημείας το 1961). Μέσω διαδοχικών αντιδράσεων το CO₂ μετατρέπεται τελικώς σε φωσφορυλιωμένα (ενεργοποιημένα) σάκχαρα ενώ ταυτόχρονα ο δέκτης του CO₂ (η 1,5-διφωσφορική ριβουλόζη, μια πεντόζη) αναγεννάται. Ο κύκλος αυτός λειτουργεί σε όλους τους φωτοσυνθετικούς ευκαρυωτικούς οργανισμούς καθώς και σε ορισμένους προκαρυωτικούς. Η όλη πορεία περιλαμβάνει

επί μέρους αντιδράσεις οι οποίες καταλύονται από υδατοδιαλυτά ένζυμα που εντοπίζονται στο στρώμα των χλωροπλαστών. Η λειτουργία του κύκλου δεν εξαρτάται άμεσα από την ύπαρξη φωτισμού, αφού δεν περιλαμβάνει φωτοχημικές αντιδράσεις, ωστόσο εξαρτάται από τον εφοδιασμό σε ATP και NADPH (τα προϊόντα των φωτεινών αντιδράσεων) καθώς και σε CO₂. Ο κύκλος περιλαμβάνει τρία επί μέρους στάδια: Καρβοξυλίωση, αναγωγή και αναγέννηση του δέκτη (εικόνα 2.22).



Εικόνα 2.22. Η πορεία των βιοχημικών αντιδράσεων του κύκλου του Calvin.

Στο αρχικό και καθοριστικό στάδιο του κύκλου, το CO₂ ενσωματώνεται με τη μορφή μιας καρβοξυλομάδας στο μόριο-δέκτη, την 1,5-διφωσφορική ριβουλόζη και παράγονται, ως το πρώτο προϊόν, δύο μόρια 3-φωσφορρογλυκερικού οξέος (εικόνα 2.22). Την αντίδραση καταλύει το ένζυμο **καρβοξυλάση-οξυγονάση της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης (RubisCO)**. Στο δεύτερο στάδιο το 3PGA ανάγεται προς φωσφορικές τριόζες (3-φωσφορική γλυκεριναλδεύδη ή φωσφορική διϋδροξυακετόνη) με κατανάλωση ATP και NADPH. Με την ολοκλήρωση του σταδίου αυτού το CO₂ έχει πλέον αναχθεί στο επίπεδο των υδατανθράκων, υπάρχει δηλαδή κέρδος μιας υδατανθρακικής μονάδας. Το ακριβές μόριο που παράγεται (η μορφή υπό την οποία εξάγεται ο άνθρακας) από τον κύκλο του Calvin είναι η 3-φωσφορρογλυκεριναλδεύδη η οποία προκύπτει στοιχειομετρικά μετά την ενσωμάτωση τριών μορίων CO₂ σε τρεις περιστροφές του κύκλου (εικόνα 2.22). Στο τρίτο στάδιο επιτελούνται μια σειρά από αντιδράσεις οι οποίες είναι απαραίτητες για την αναγέννηση του μορίου-δέκτη. Στο στάδιο αυτό καταναλώνεται ενέργεια με τη μορφή ATP. Με τη συμπλήρωση και του τρίτου σταδίου ο κύκλος Calvin έχει ολοκληρωθεί και η 1,5-διφωσφορική ριβουλόζη είναι διαθέσιμη εκ νέου ως υπόστρωμα της RubisCO.

Κύκλος του Calvin (σν αναγωγικός κύκλος των φωσφοπεντοζών, C₃ κύκλος): Βιοχημικός κύκλος δέσμευσης και αναγωγής του CO₂ της ατμόσφαιρας που λειτουργεί σε όλους τους ευκαρυωτικούς καθώς και σε ορισμένους προκαρυωτικούς φωτοσυνθετικούς οργανισμούς
Καρβοξυλάση-οξυγονάση της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης (RubisCO): Ενζυμο του κύκλου του Calvin που καταλύει την αντίδραση με την οποία το CO₂ ενσωματώνεται με τη μορφή μιας καρβοξυλομάδας στο μόριο-δέκτη 1,5-διφωσφορική ριβουλόζη

RubisCO: ένα ένζυμο με θεμελιώδη σημασία για τη ζωή στο πλανήτη

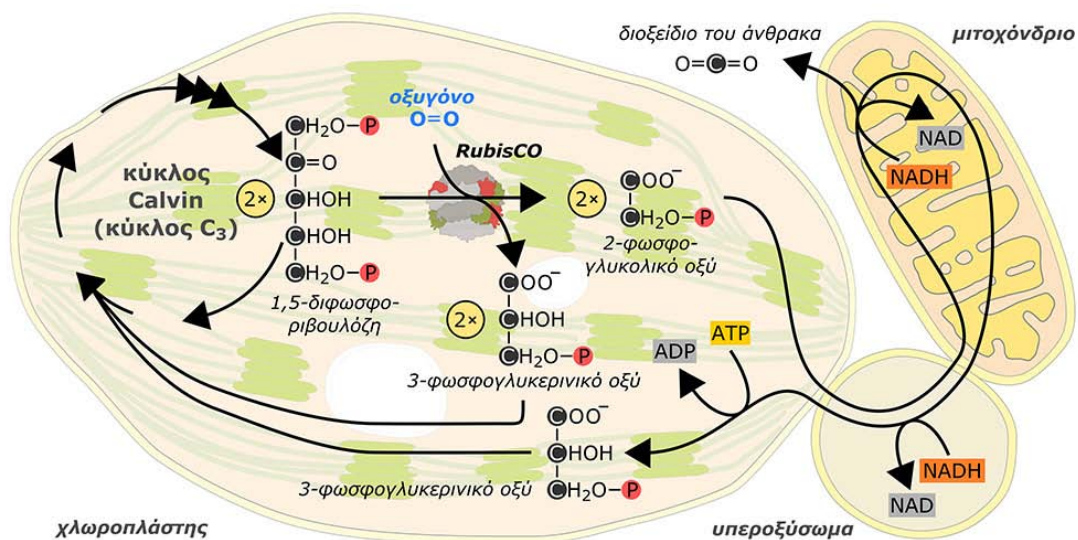
Η RubisCO αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα και πολυπλοκότερα ένζυμα των οποίων η δομή έχει διευκρινιστεί. Στη συγκρότηση του μορίου συμμετέχουν 8 «μικρές» και 8 «μεγάλες» υπομονάδες (δηλ. 16 επιμέρους πολυπεπτίδια) και το Μοριακό Βάρος του όλου μορίου ανέρχεται σε 500 kDa περίπου. Ενώ οι μικρές υπομονάδες κωδικοποιούνται από το DNA του πυρήνα, οι μεγάλες κωδικοποιούνται από το DNA του χλωροπλάστη. Η συγκρότηση του ολοενζύμου στο στρώμα των χλωροπλάστων ρυθμίζεται από την ύπαρξη φωτισμού, μέσω του μηχανισμού του φυτοχρώματος (βλ. ---). Η RubisCO είναι ένα ένζυμο με θεμελιώδη σημασία για τη ζωή στο πλανήτη (βλ. ---), όχι μόνο γιατί παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην αφομοίωση του CO₂, αλλά και επειδή αποτελεί την αφθονότερη πρωτεΐνη σε επίπεδο βιόσφαιρας. Η συγκέντρωσή της στα φύλλα μπορεί να φθάσει το 30% και σε ορισμένες περιπτώσεις το 50% της ολικής πρωτεΐνης, και επομένως έχει σημαντική συμβολή στη διατροφή όλων των ετερότροφων οργανισμών. Πέραν αυτών, η RubisCO παίζει το ρόλο της πλανητικής ρυθμιστικής βαλβίδας που όχι μόνο διαμόρφωσε τη σημερινή σύσταση της ατμόσφαιρας σε CO₂, αλλά φροντίζει και διαχρονικά τη διατήρησή της (ενάντια στην τάση της μείωσης του CO₂ και της αύξησης του O₂ σε επικίνδυνα υψηλά επίπεδα). Η ρυθμιστική αυτή ικανότητα του ενζύμου οφείλεται στη διπλή συνάφειά του προς το CO₂ και το O₂ η οποία εκφράζεται μέσω της φωτοαναπνοής (βλ. ----).

2.14. Η φωτοαναπνοή αποτελεί μια παράπλευρη προς τον κύκλο του Calvin βιοχημική οδό που οδηγεί σε αναπόφευκτες απώλειες άνθρακα

Όπως υποδηλώνει και η ονομασία της, η RubisCO, εκτός από τη δράση της ως καρβοξυλάσης, εμφανίζει και δραστηριότητα οξυγονάσης. Η διττή αυτή λειτουργία του ενζύμου φαίνεται ότι οφείλεται στην αδυναμία του ενεργού του κέντρου να διακρίνει απόλυτα τις διαφορές μεταξύ του CO₂ και του O₂. Έτσι, κάτω από ορισμένες συνθήκες το μοριακό οξυγόνο μπορεί να αντικαταστήσει το κανονικό υπόστρωμα (το CO₂) και να οξειδώσει τον δέκτη (την 1,5-διφωσφορική ριβουλόζη). Η οξείδωση της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης συνοδεύεται και από τη διάσπασή της, οπότε παράγεται ένα μόριο φωσφογλυκολικού οξέος και ένα μόριο 3-φωσφορρογλυκερικού οξέος (εικόνα 2.23). Το 3-φωσφορρογλυκερικό συνεχίζει τη βιοχημική του πορεία στον κύκλο του Calvin, ενώ το φωσφογλυκολικό μετά από μια σειρά από αντιδράσεις οι οποίες διεξάγονται σε διαφορετικά υποκυτταρικά οργανίδια (χλωροπλάστες, υπεροξεισώματα, μιτοχόνδρια) μετατρέπεται τελικά σε 3-φωσφορρογλυκερικό οξύ το οποίο επανεισάγεται στον κύκλο Calvin. Η βιοχημική αυτή οδός ονομάζεται **φωτοαναπνοή** διότι αφενός μεν επάγεται από το φως (αφού εξαρτάται πλήρως από τον εφοδιασμό σε διφωσφορική

ριβουλόζη), αφετέρου παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά με την αναπνοή: Εμφανίζεται έκλυση CO_2 και κατανάλωση O_2 . Οι δύο λειτουργίες παρουσιάζουν και σημαντικές διαφορές: Κατά τη φωτοαναπνοή όχι μόνο δεν παράγεται ενέργεια με τη μορφή NADH και ATP, αλλά καταναλώνεται με τις μορφές αυτές. Για κάθε τέσσερα μόρια άνθρακα (δηλ. δύο μόρια φωσφογλυκολικού) τα οποία εκτρέπονται από τον κύκλο του Calvin λόγω της οξείδωσης της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης επαναφέρονται στην κύρια οδό τα τρία (δηλ. ένα μόριο 3-φωσφογλυκερικού), ενώ το τέταρτο χάνεται με τη μορφή CO_2 που εκλύεται στην ατμόσφαιρα. Η ταχύτητα της φωτοαναπνοής εξαρτάται από μια σειρά παράγοντες, όπως τη λειτουργική ομάδα στην οποία ανήκει το κάθε φυτικό είδος (βλ...), την ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας, τη θερμοκρασία κ.α. Καθοριστικό όμως ρόλο παίζει η αναλογία των μερικών πιέσεων CO_2/O_2 στο περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί η RubisCO. Παρουσία υψηλής μερικής πίεσης CO_2 και χαμηλής O_2 ο κύκλος Calvin λειτουργεί κανονικά χωρίς να παρατηρείται εκτροπή άνθρακα προς τη φωτοαναπνοή. Ωστόσο κάτω από τις υπάρχουσες συνθήκες αέριου περιβάλλοντος (0.04% CO_2 , 21% O_2) η εκτροπή άνθρακα προς τις μεταβολικές διαδικασίες της φωτοαναπνοής φθάνει το 30%. Οι απώλειες αυτές είναι δυνατό να αυξηθούν περαιτέρω σε συνθήκες ανεπαρκούς τροφοδοσίας των χλωροπλαστών με CO_2 , όταν π.χ. τα στόματα παραμένουν κλειστά ή μισόκλειστα λόγω έλλειψης νερού, οπότε περιορίζονται μεν οι απώλειες νερού, αλλά ταυτόχρονα παρεμποδίζεται και η διάχυση του CO_2 από την ατμόσφαιρα προς τα φωτοσυνθετικά κύτταρα.

Φωτοαναπνοή: Βιοχημική οδός που ξεκινά με την οξυγόνωση της 1,5-διφωσφορικής ριβουλόζης από τη RubisCO και έχει ως αποτέλεσμα απώλειες άνθρακα.



Εικόνα 2.23. Η πορεία των βιοχημικών αντιδράσεων της φωτοαναπνοής. Οι σχέσεις μεγέθους των οργανιδίων δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Οι επί μέρους αντιδράσεις μετατροπής των δύο μορίων φωσφογλυκολικού προς ένα μόριο 3-φωσφογλυκερικού που πραγματοποιούνται στα υπεροξυσώματα και στα μιτοχόνδρια δεν παρουσιάζονται.

Σύμφωνα με τα παραπάνω η φωτοαναπνοή εμφανίζεται ως μια άσκοπη και ενεργοβόρος παρενέργεια του φωτοσυνθετικού μεταβολισμού. Θεωρείται πιθανό ότι η φωτοαναπνοή αποτελεί ουσιαστικά ένα εξελικτικό «υπόλειμμα» δηλ. αντικατοπτρίζει την αρχέγονη εξέλιξη του μορίου της RubisCO σε ένα αναερόβιο περιβάλλον και επομένως πρόκειται για μια αναπόφευκτη παρενέργεια της δράσης του ενζύμου σε αερόβιες συνθήκες (η RubisCO προέκυψε σε μια ατμόσφαιρα πολύ διαφορετική από τη σημερινή, βλ. ----). Υπάρχουν ωστόσο βάσιμες ενδείξεις ότι η λειτουργία της φωτοαναπνοής παρέχει προστασία στο φωτοσυνθετικό μηχανισμό κάτω από αντίξοες συνθήκες ή ότι σε συνθήκες υπερφόρτωσης της φωτοσυνθετικής συσκευής λειτουργεί ως βαλβίδα εκτόνωσης της περίσσειας ενέργειας.

2.15. Οι μετρήσεις

2.15.1. Πως μετράται η φωτοσυνθετική ταχύτητα:

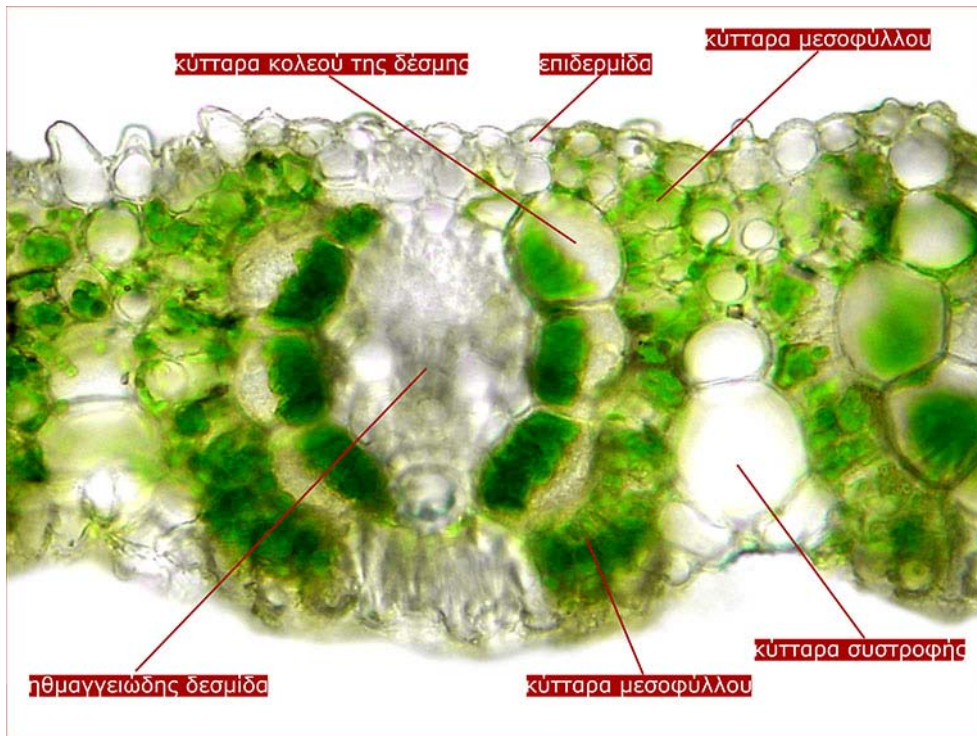
Η φωτοσυνθετική ταχύτητα μπορεί να υπολογιστεί είτε ως η ποσότητα του CO₂ που δεσμεύεται (συνήθης μεθοδολογία) είτε ως η ποσότητα του O₂ που εκλύεται (εφαρμόζεται μόνο σε ειδικές περιπτώσεις) από ένα φύλλο στη μονάδα του χρόνου. Οι μετρήσεις στη συνέχεια ανάγονται είτε ανά μονάδα επιφάνειας φύλλου, είτε ανά μονάδα βάρους φύλλου είτε ανά ποσότητα χλωροφύλλης. Οι μετρήσεις της φωτοσυνθετικής ταχύτητας δεν καταγράφουν άμεσα το πραγματικό της μέγεθος, αλλά τη διαφορά μεταξύ της φωτοσύνθεσης και του αθροίσματος των δύο «αντίρροπων» λειτουργιών, δηλ. της αναπνοής και της φωτοαναπνοής. Η μετρήσιμη φωτοσυνθετική ταχύτητα ορίζεται ως **καθαρή φωτοσύνθεση**, ενώ η **ολική φωτοσύνθεση** υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{Ολική Φωτοσύνθεση} = \text{Καθαρή Φωτοσύνθεση} + \text{Αναπνοή} + \text{Φωτοαναπνοή} \quad (2.10)$$

2.16. Η C₄ οδός αποτελεί ένα μηχανισμό άντλησης CO₂ ώστε να δεσμεύεται αποτελεσματικότερα από τη RubisCO.

Ορισμένα φυτικά είδη τα οποία εξαπλώνονται κυρίως σε περιοχές με τροπικό- υποτροπικό κλίμα χαρακτηρίζονται από ιδιόμορφο μεταβολισμό του άνθρακα (**C₄ μεταβολική οδός**). Τα είδη αυτά συγκροτούν μια λειτουργική ομάδα φυτών τα οποία χαρακτηρίζονται ως **C₄ φυτά**. Η ομάδα αυτή είναι μάλλον ολιγομελής από πλευράς ειδών αφού απαρτίζεται από μόλις το 3% των γνωστών ειδών. Στα μέλη της ομάδας συμπεριλαμβάνονται καλλιεργούμενα φυτά σημαντικής γεωργικής σημασίας (όπως το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο και το σόργο) αλλά και ορισμένα από τα πλέον δυσεξόντιστα ζιζάνια (αγριάδα, κύπερη, βλήτο κ. ά). Η ετερογενής αυτή ομάδα περιλαμβάνει περίπου 8000 είδη από 18 οικογένειες αγγειοσπέρμων (τρεις οικογένειες μονοκότυλων και 15 οικογένειες δικότυλων φυτών), ενώ καμία από αυτές δεν περιλαμβάνει αποκλειστικά C₄ φυτά. Το γεγονός θα πρέπει να σχετίζεται με τη φυλογένεση των C₄ ειδών η οποία φαίνεται πως προέκυψε ως προϊόν κοινής εξελικτικής πίεσης σε έναν αριθμό ανεξάρτητων οικογενειών αγγειοσπέρμων. Η εξελικτική αυτή πίεση θα πρέπει να αντιπροσώπευε την ανάγκη προσαρμογής σε αέριο περιβάλλον χαμηλής συγκέντρωσης CO₂ και υψηλής O₂ το οποίο διαμορφώθηκε λόγω της έντονης δραστηριότητας των φυτικών οργανισμών σε ένα σχετικά «πρόσφατο» γεωλογικό παρελθόν (βλ...). Η C₄ οδός λειτουργεί ως ένα πολύπλοκο βιοχημικό και φυσιολογικό προσάρτημα του κύκλου του Calvin το οποίο εξυπηρετεί στη δέσμευση, μεταφορά και συγκέντρωση ατμοσφαιρικού CO₂ στις περιοχές στις οποίες λειτουργεί ο κύκλος του Calvin.

Η σημαντική βιοχημική διαφοροποίηση της C₄ οδού είναι συνήθως συνδεδεμένη με μία εξειδικευμένη ανατομία των φύλλων των φυτών στα οποία λειτουργεί η οδός αυτή (**ανατομία τύπου Kranz**, γερμανική λέξη που σημαίνει στεφάνη). Τα φύλλα των τυπικών εκπροσώπων των C₄ φυτών, αντίθετα από εκείνα των C₃ φυτών, περιλαμβάνουν δύο τύπους φωτοσυνθετικών κυττάρων διευθετημένα σε δύο ομόκεντρους κύκλους, οι οποίοι περιβάλλουν τις ηθμαγγειώδεις δεσμίδες (**εικόνα 2.24**). Ο εξωτερικός κύκλος αποτελείται από τα κύτταρα του μεσοφύλλου τα οποία διαθέτουν λεπτά κυτταρικά τοιχώματα και συνδέονται χαλαρά μεταξύ τους. Ο εσωτερικός κύκλος περιλαμβάνει τα κύτταρα του κολεού της δέσμης τα οποία είναι ευμεγέθη, διαθέτουν παχιά κυτταρικά τοιχώματα και μεγάλο αριθμό χλωροπλάστων, ενώ συνδέονται στενά μεταξύ τους. Το χαρακτηριστικό αυτό καθιστά δυνατή σε ορισμένες περιπτώσεις τη μακροσκοπική διάκριση ενός τυπικού C₄ φύλλου από την ύπαρξη χαρακτηριστικών φαιοπράσινων αγγειωδών δεσμίδων. Στα C₃ φυτά τα κύτταρα του κολεού της δέσμης δεν διαθέτουν συνήθως χλωροπλάστες, επομένως δεν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη φωτοσυνθετική αφομοίωση του CO₂ και γενικά στο φωτοσυνθετικό μεταβολισμό. Στις τυπικές περιπτώσεις C₄ φυτών δεν παρατηρείται η συνήθης διαφοροποίηση του μεσοφύλλου σε δρυφακτοειδές και σπογγώδες παρέγχυμα. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η ύπαρξη ανατομίας τύπου Kranz δεν αποτελεί το μοναδικό ασφαλές κριτήριο κατάταξης ενός φυτού στην ομάδα των C₄ φυτών.



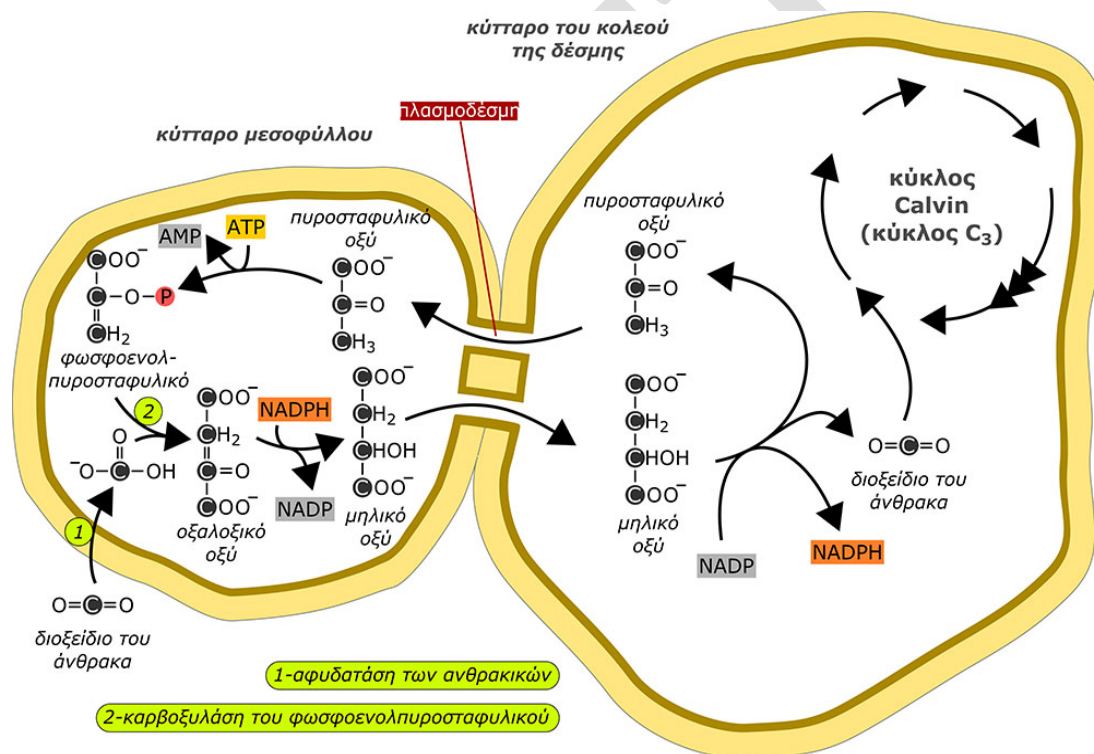
Εικόνα 2.24. Εγκάρσια τομή φύλλου ενός C_4 φυτού, της αγριάδας (*Cynodon dactylon*). Είναι εμφανής η ύπαρξη ανατομίας τύπου Kranz, με τα χαρακτηριστικά ευμεγέθη κύτταρα του κολεού της δέσμης τα οποία είναι πράσινα, λόγω της παρουσίας χλωροπλαστών.

Σε επίπεδο λεπτής δομής, τα κύτταρα του κολεού της δέσμης παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τα κύτταρα του μεσοφύλλου. Τα κύτταρα του κολεού περιλαμβάνουν χλωροπλάστες οι οποίοι σε ορισμένες περιπτώσεις στερούνται grana και διαθέτουν μόνο θυλακοειδή στρώματος. Τα κύτταρα αυτά περιλαμβάνουν επίσης μεγάλο αριθμό μιτοχονδρίων και υπεροξεισωμάτων, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις χαρακτηρίζονται από εναπόθεση φελλίνης στα κυτταρικά τους τοιχώματα. Η κατάλληλη διευθέτηση των δύο τύπων φωτοσυνθετικών κυττάρων, αλλά και η στενή επαφή μεταξύ τους μέσω πλασμοδεσμών δημιουργούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για τη πολύπλοκη λειτουργία της C_4 οδού.

Στο βιοχημικό επίπεδο η C_4 φωτοσυνθετική οδός λειτουργεί ως μια κυκλική διαδικασία που περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: Καρβοξυλίωση, μεταφορά μεταβολιτών, αποκαρβοξυλίωση και επαναδέσμευση του CO_2 στον κύκλο Calvin, αναγέννηση του αρχικού δέκτη του CO_2 (εικόνα 2.25). Στο αρχικό και καθοριστικό στάδιο της C_4 οδού το CO_2 ενσωματώνεται με τη μορφή μιας καρβοξυλομάδας στο μόριο-δέκτη, το φωσφοενόλπυροσταφυλικό οξύ και παράγεται, ως το πρώτο προϊόν, ένα μόριο C_4 δικαρβοξυλικού οξέος, το οξαλοξικό οξύ (OAA) (εικόνα 2.25). Την αντίδραση καταλύει το ένζυμο-κλειδί της C_4 οδού, η **καρβοξυλάση του φωσφοενόλπυροσταφυλικού οξέος (PEPCase)**. Το ένζυμο αυτό χρησιμοποιεί ως υπόστρωμα τα υδρογονανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-), δηλ. την ενυδατωμένη μορφή του CO_2 . Την αντίδραση ενυδάτωσης καταλύει το ένζυμο αφυδατάση των ανθρακικών (CA). Το πρώτο στάδιο της C_4 οδού διαδραματίζεται στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων του μεσοφύλλου. Στα κύτταρα αυτά δεν εντοπίζονται ένζυμα που καταλύουν τις αντιδράσεις του κύκλου του Calvin. Στη συνέχεια το πρώτο προϊόν που σχηματίζεται, το OAA, μετατρέπεται σε άλλα C_4 οξέα, είτε σε μηλικό οξύ (μέσω αναγωγής), είτε σε ασπαραγινικό οξύ (μέσω τρανσαμίνωσης), ανάλογα με το είδος του C_4 φυτού. Ο C_4 μεταβολίτης (μηλικό ή ασπαραγινικό οξύ) μεταφέρεται μέσω πλασμοδεσμών προς τα κύτταρα του κολεού της δέσμης όπου και αποκαρβοξυλιώνεται, παράγοντας πυροσταφυλικό και CO_2 το οποίο απελευθερώνεται. Τα κύτταρα του κολεού της δέσμης διαφοροποιούνται σε βιοχημικό εξοπλισμό από τα κύτταρα του μεσοφύλλου, αφού ως ένζυμο καρβοξυλίωσης διαθέτουν αποκλειστικά τη RubisCO και ο κύκλος Calvin είναι λειτουργικός (εικόνα 2.25). Το CO_2 επαναδεσμεύεται επομένως από τη RubisCO και μεταβολίζεται πλέον μέσω της κλασσικής C_3 οδού. Το πυροσταφυλικό οξύ που σχηματίζεται από την αποκαρβοξυλίωση του C_4 οξέος επιστρέφει μέσω των πλασμοδεσμών στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων του μεσοφύλλου όπου και μετατρέπεται σε PEP με κατανάλωση ATP. Με τη μετατροπή του πυροσταφυλικού σε PEP ολοκληρώνεται και το τελευταίο στάδιο της C_4 οδού, η αναγέννηση του δέκτη.

Καρβοξυλάση του φωσφοενόλπυροσταφυλικού οξέος (PEPCase): Το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για την πρωταρχική δέσμευση του CO₂ στα C₄ φυτά.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η C₄ οδός δεν αντικαθιστά τον κύκλο του Calvin, αλλά λειτουργεί ουσιαστικά ως μία αντλία η οποία τροφοδοτεί με υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ τα κύτταρα του κολεού της δέσμης όπου λειτουργεί η RubisCO. Η λειτουργία της αντλίας αυτής απαιτεί ένα πρόσθετο ενεργειακό κόστος (δαπανώνται 2 μόρια ATP για τη μετατροπή του πυροσταφυλικού σε PEP). Παρά το πρόσθετο αυτό ενεργειακό κόστος λειτουργίας, η C₄ οδός εξασφαλίζει την αποτελεσματικότερη λειτουργία του κύκλου του Calvin διότι: **1.** Οι υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ στα κύτταρα του κολεού προκαλούν σημαντική αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης καρβοξυλίωσης που καταλύει η RubisCO γεγονός που γίνεται φανερό σε επίπεδο φύλλου σε υψηλές τιμές έντασης ακτινοβολίας. **2.** Η αναλογία των



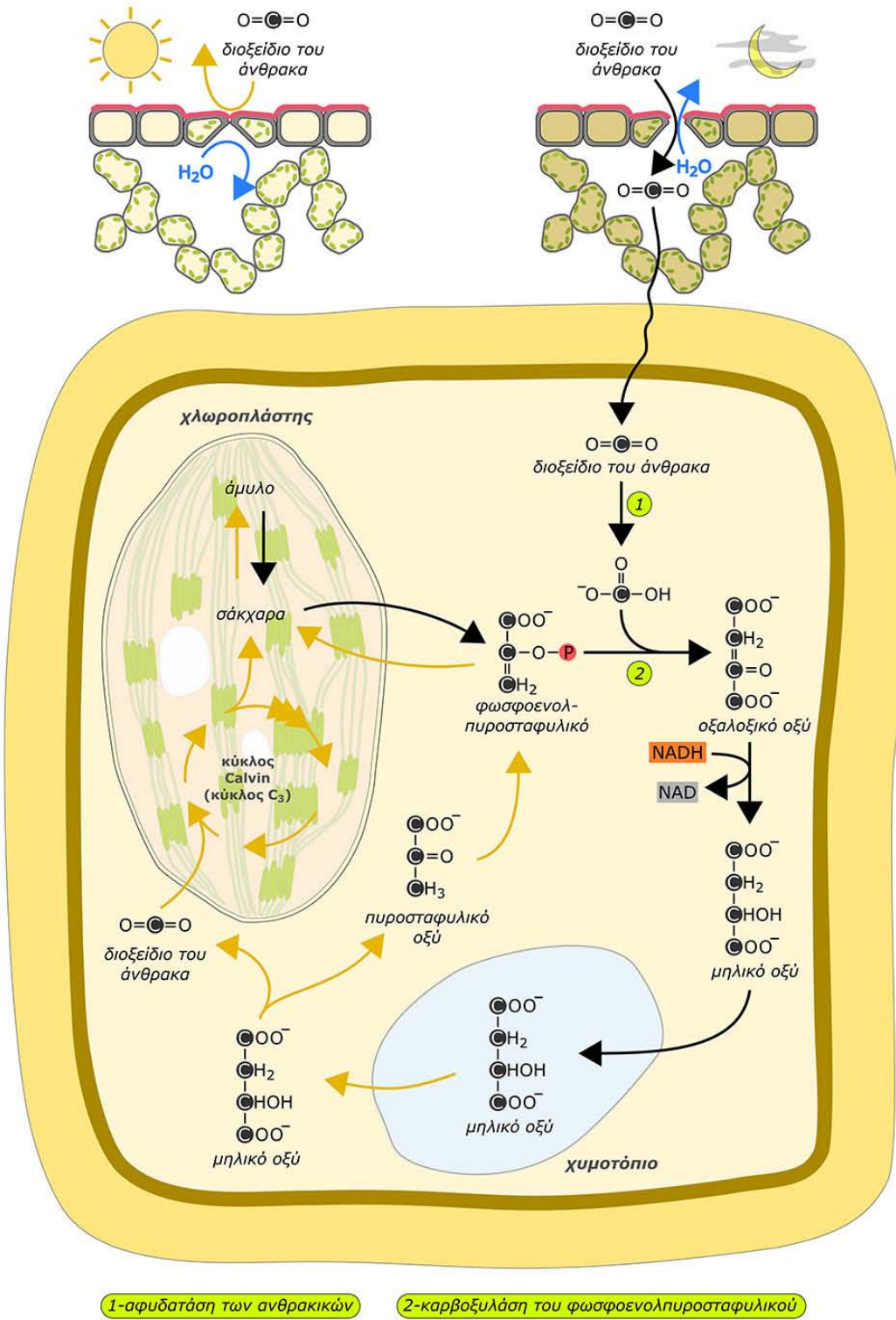
Εικόνα 2.25. Η πορεία των βιοχημικών αντιδράσεων της C₄ οδού στα κύτταρα του μεσοφύλλου και στα κύτταρα του δεσμικού κολεού στα C₄ φυτά.

μερικών πιέσεων CO₂/O₂ στο περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί η RubisCO μεταβάλλεται δραματικά προς όφελος του CO₂ και ως εκ τούτου η δραστηριότητα οξυγονάσης του ενζύμου παρεμποδίζεται σχεδόν πλήρως. Κατά συνέπεια οι απώλειες μέσω της φωτοαναπνοής περιορίζονται στο ελάχιστο. Θα πρέπει στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι η αποτελεσματική δέσμευση του CO₂ οφείλεται στην ύπαρξη της PEPCase, επειδή το ένζυμο αυτό παρουσιάζει ορισμένα βελτιωμένα χαρακτηριστικά έναντι της RubisCO. Δεν παρουσιάζει δραστηριότητα οξυγονάσης, ενώ ως υπόστρωμα χρησιμοποιεί τα υδρογονανθρακικά ανιόντα (και όχι το CO₂) τα οποία στο υδατικό περιβάλλον των κυττάρων επικρατούν έναντι του CO₂. Τα βιοχημικά αυτά χαρακτηριστικά επιτρέπουν υψηλές ταχύτητες φωτοσύνθεσης ακόμη και αν τα στόματα δεν είναι πλήρως ανοικτά, και επομένως περιορίζονται σημαντικά οι απώλειες νερού (Πίνακας 2.2).

2.16. Τα φυτά CAM δεσμεύουν το CO₂ κατά τη διάρκεια της νύκτας

Σε συνθήκες έντονης έλλειψης νερού το άνοιγμα των στομάτων στη διάρκεια της ημέρας ισοδυναμεί με αυτοκτονία. Οι έντονες απώλειες νερού μέσω της διαπνοής (βλ..) σε συνδυασμό με την αδυναμία αναπλήρωσής του από τις ρίζες θα οδηγούσε τάχιστα σε μαρασμό και θάνατο των υπέργειων οργάνων. Συνεπώς στις συνθήκες αυτές η καταλληλότερη περίοδος ανοίγματος των στομάτων ώστε να συμβεί απρόσκοπτη ανταλλαγή αερίων είναι η νύκτα. Τότε, η θερμοκρασία του αέρα είναι σημαντικά χαμηλότερη και η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας υψηλότερη, επομένως οι απώλειες νερού μέσω της διαπνοής είναι οι μικρότερες δυνατές. Το πρόβλημα ωστόσο είναι ότι κατά τη νυχτερινή περίοδο δεν υπάρχει φως και συνεπώς λείπει η ενέργεια που απαιτείται για τη διεξαγωγή της φωτοσυνθετικής λειτουργίας. Ορισμένα ωστόσο φυτικά είδη, τα οποία εξαπλώνονται σε ερημικά περιβάλλοντα (κυρίως παχύφυτα, με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους τους κάκτους) διαθέτουν τη λύση του προβλήματος μέσω κατάλληλων ανατομικών και βιοχημικών προσαρμογών τις οποίες απέκτησαν στη διάρκεια της εξέλιξης. Τα φυτά αυτά διαθέτουν τον **μεταβολισμό οξέων τύπου Crassulaceae (CAM)**, από το όνομα της οικογένειας που όλα σχεδόν τα μέλη της διαθέτουν αυτού του είδους τον φωτοσυνθετικό μεταβολισμό. Η ανταλλαγή αερίων στα φυτά CAM συμβαίνει στη διάρκεια της νυχτερινής περιόδου, κατά την οποία τα στόματα παραμένουν ανοικτά. Το CO₂ δεσμεύεται μέσω της καρβοξυλάσης του PEP, με μian αντίδραση όμοια με αυτήν που συμβαίνει στα C₄ φυτά (εικόνα 2.26). Η τροφοδοσία με το υπόστρωμα της αντίδρασης (PEP) επιτυγχάνεται μέσω της διάσπασης του αμύλου (διά της γλυκολυτικής οδού, βλ...), του οποίου τα αποθέματα μειώνονται. Στη συνέχεια παράγεται μηλικό οξύ το οποίο αποθηκεύεται στα ογκώδη χυμοτόπια των φωτοσυνθετικών κυττάρων, μια και δεν υπάρχει δυνατότητα παραγωγής ενέργειας (με τη μορφή NADPH και ATP) μέσω των φωτεινών αντιδράσεων ώστε να λειτουργήσει ο κύκλος του Calvin. Στη διάρκεια της ημέρας το μηλικό μεταφέρεται στο κυτταρόπλασμα, όπου και αποκαρβοξυλιώνεται, όπως και στα C₄ φυτά. Επειδή τα στόματα παραμένουν ερμητικά κλειστά στη διάρκεια του μεγαλύτερου μέρους της ημέρας και η ισχυρή εφυμενίδα που καλύπτει τα υπέργεια όργανα των φυτών αυτών είναι συνήθως μεγάλου πάχους, οι διαρροές CO₂ αλλά και υδρατμών προς την ατμόσφαιρα περιορίζονται στο ελάχιστο. Το παραγόμενο CO₂ επαναδεσμεύεται μέσω της RubisCO και μετατρέπεται φωτοσυνθετικά σε υδατάνθρακες μέσω του κύκλου του Calvin (εικόνα 2.26). Η εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση CO₂ που διαμορφώνεται στην εσωτερική ατμόσφαιρα του φύλλου, αφενός μεν εξασφαλίζει απρόσκοπτη λειτουργία του κύκλου του Calvin, αφετέρου προκαλεί κλείσιμο των στομάτων (βλ...). Σύμφωνα με τα παραπάνω τα φυτά CAM χαρακτηρίζονται από ημερονύκτιες διακυμάνσεις του περιεχομένου των κυττάρων σε μηλικό οξύ (συσσωρεύεται στη διάρκεια της νύκτας και μειώνεται στη διάρκεια της ημέρας) και σε άμυλο (ακολουθεί το αντίστροφο πρότυπο, συσσωρεύεται στη διάρκεια της ημέρας και ελαττώνεται στη διάρκεια της νύκτας). Αντίστοιχες είναι και οι διακυμάνσεις του pH των ιστών, λόγω της συσσώρευσης του μηλικού οξέος.

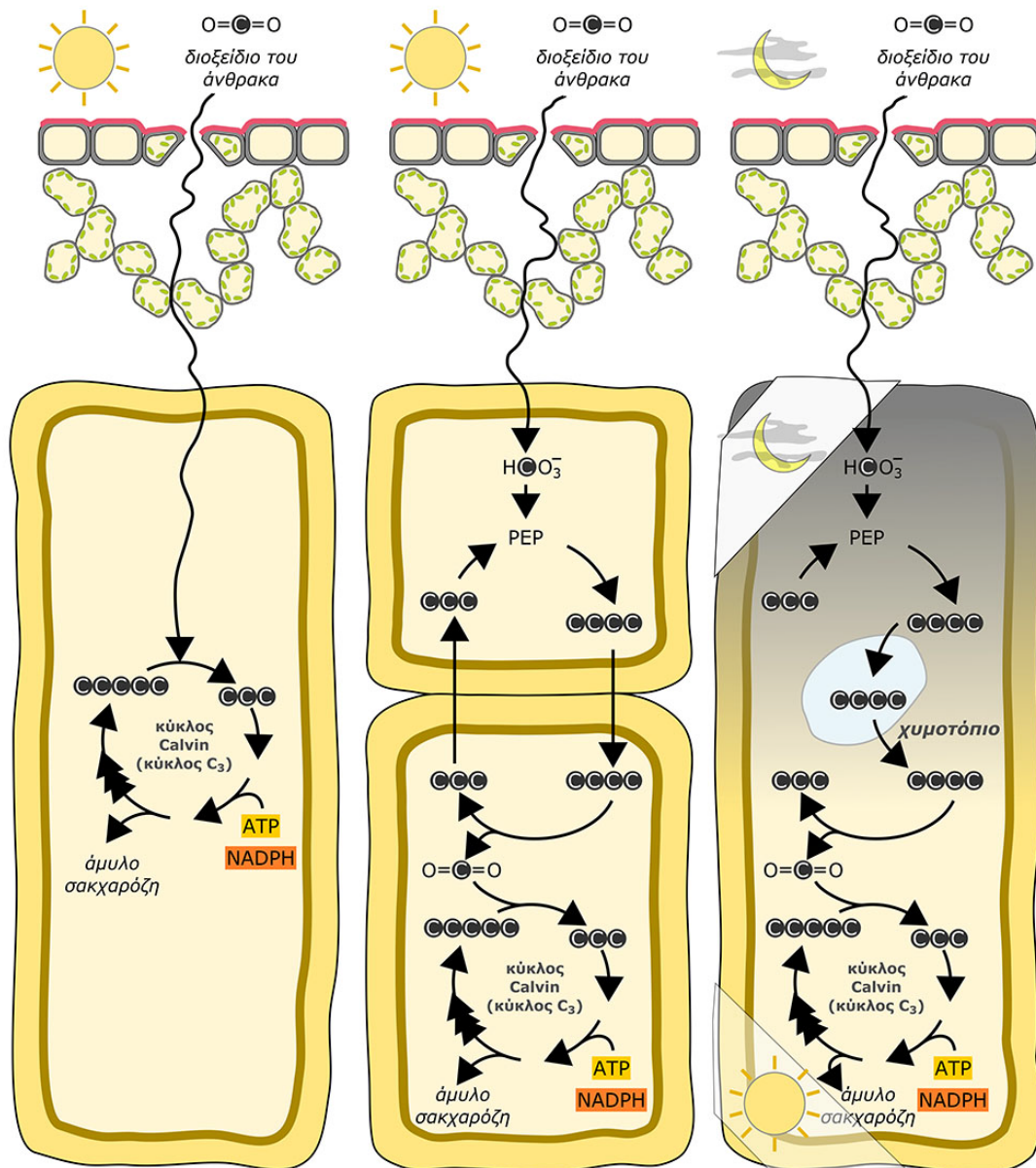
Ο ιδιόμορφος αυτός μεταβολισμός έχει ως αποτέλεσμα η φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτού να γίνεται προσωρινά ανεξάρτητη από την ανταλλαγή των αερίων και έτσι να εξασφαλίζεται η τροφοδοσία με άνθρακα χωρίς να κινδυνεύει η υδατική του ισορροπία. Ο μεταβολισμός CAM παρουσιάζει ομοιότητες με τον C₄ μεταβολισμό, ωστόσο παρουσιάζει και μια σημαντική διαφορά: Ενώ στα C₄ φυτά η αρχική δέσμευση του CO₂ (μέσω της καρβοξυλάσης του PEP) και ο κύκλος του Calvin λειτουργούν ταυτόχρονα αλλά σε διαφορετικά κύτταρα (δηλ. διαχωρίζονται τοπικά μεταξύ τους), στα φυτά CAM λειτουργούν στον ίδιο τύπο κυττάρου αλλά σε διαφορετικές ώρες του ημερονύκτιου κύκλου (δηλ. διαχωρίζονται χρονικά μεταξύ τους) (εικόνα 2.27). Μια επίσης σημαντική διαφορά των φυτών αυτών ως προς τα C₄, αλλά και τα C₃ φυτά είναι και η ιδιόμορφη συμπεριφορά των στομάτων τους, τα οποία παραμένουν ανοικτά τη νύκτα και όχι την ημέρα (βλ. πίνακα 2.2).



Εικόνα 2.26. Οι βιοχημικές αντιδράσεις που διαδραματίζονται στη διάρκεια της ημέρας (κίτρινα βέλη) και της νύκτας (μαύρα βέλη) στα φυτά CAM.

Πίνακας 2.2. Σύνοψη των χαρακτηριστικών C₃, C₄, και CAM φυτών και ορισμένοι χαρακτηριστικοί τους εκπρόσωποι

χαρακτηριστικά	C ₃	C ₄	CAM
<i>ανατομικά χαρακτηριστικά</i>			
ανατομία τύπου Kranz χλωροπλάστες	όχι ενός τύπου	ναι δύο τύπων	όχι ενός τύπου
<i>βιοχημικά χαρακτηριστικά</i>			
μόριο δέκτης του CO ₂ πρώτο προϊόν της δέσμευσης του CO ₂	RudP 3-PGA (C ₃)	PEP OAA (C ₄)	PEP OAA (C ₄)
τύποι δέσμευσης CO ₂	μόνο ένας	δύο, η λειτουργία τους διαχωρίζεται τοπικά	δύο, η λειτουργία τους διαχωρίζεται χρονικά
ένζυμο δέσμευσης του CO ₂	RubisCO	PEPCase RubisCO	PEPCase RubisCO
δέσμευση CO ₂	στο φως	στο φως	στο σκοτάδι μέσω της C ₄ οδού, στο φως μέσω της C ₃ οδού
σημείο αντιστάθμισης CO ₂ φωτονική ροή κορεσμού της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας	υψηλό (25-100 ppm) περίπου το 1/5 της ηλιακής	χαμηλό (0-10 ppm) δεν παρατηρείται κορεσμός	χαμηλό (0-5 ppm) δεν παρατηρείται κορεσμός
<i>χαρακτηριστικά διαχείρισης νερού</i>			
άνοιγμα στομάτων διαπνευστικό πηλίκιο	ανοικτά την ημέρα υψηλό 450-950	ανοικτά την ημέρα χαμηλό 250-350	ανοικτά τη νύκτα πολύ χαμηλό 50-125
<i>εκπρόσωποι</i>			
	σπανάκι, σιτάρι, πατάτα, καπνός, ζαχαρότευτλο, ηλίανθος	βλήτο, σόργο, ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, αγριάδα, γλιστρίδα, κύπερη	κάκτοι γενικώς, παχύφυτα

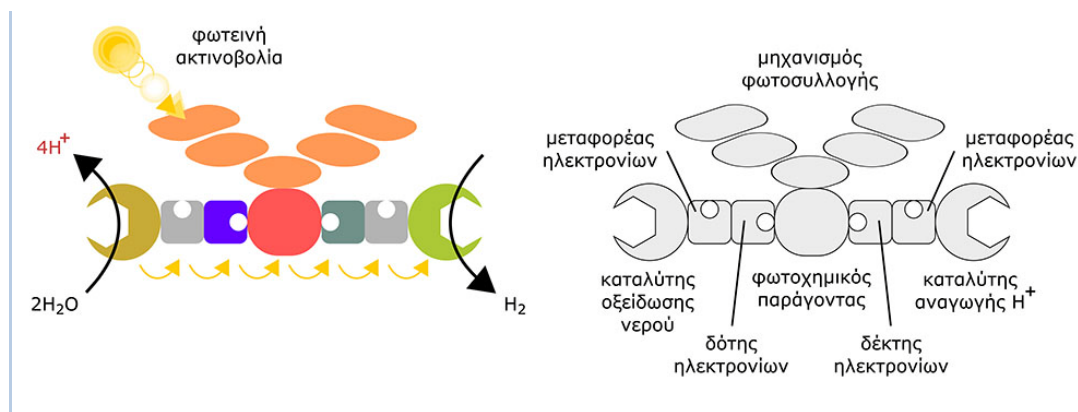


Εικόνα 2.27. Σύγκριση των βιοχημικών αντιδράσεων της φωτοσυνθετικής αφομοίωσης του CO_2 των φυτών C_3 , C_4 , και CAM (τροποποιημένο από Yamori et al., 2014).

Εφαρμογή 2.2.

Τεχνητή φωτοσύνθεση

Πολλές τεχνολογικές εφαρμογές στηρίζονται στις αρχές της Βιομηχανικής, δηλ. την εύρεση καινοτόμων λύσεων μέσω των δοκιμασμένων προτύπων της φύσης. Στα πλαίσια αυτά γίνονται προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας προς εξεύρεση τεχνολογικών εφαρμογών που θα βασίζονται στη λειτουργία της φωτοσύνθεσης. Είναι προφανές ότι τέτοιες προσεγγίσεις θα γίνονται περισσότερο προσιτές όσο θα πληθαίνουν τα δεδομένα της βασικής έρευνας που προέρχονται από τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης *in vivo*. Η δημιουργία τεχνητής φωτοσύνθεσης αποτελεί τη μεγαλύτερη πρόκληση για τη Χημεία και στοχεύει στη χρήση της ηλιακής ενέργειας προκειμένου να παραχθούν χημικές ενώσεις με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο. Στόχος επίσης είναι στη διαδικασία να παίρνουν μέρος φθηνά και φιλικά προς το περιβάλλον υλικά. Δυστυχώς μέχρι σήμερα, ενώ έχει σημειωθεί κάποια πρόοδος, τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι ακριβά, τοξικά και μη ανθεκτικά.



Εικόνα 2.28. Διαγραμματική απεικόνιση ενός τεχνητού φωτοσυνθετικού συστήματος παραγωγής οξυγόνου και υδρογόνου. Ουσιαστικά το σύστημα μιμείται το σύμπλοκο φωτόλυσης του νερού, οδηγώντας όμως τα ηλεκτρόνια όχι στο NADP+, αλλά στα πρωτόνια, οπότε παράγεται αέριο υδρογόνο. (τροποποιημένο από S.I. Allakhverdiev, 2011).

Η βασική ιδέα στηρίζεται στην *in vivo* λειτουργία του συμπλόκου φωτόλυσης του νερού (βλ.....): Η τεχνητή λειτουργία βασίζεται στην ύπαρξη ενός φωτοευαίσθητου συστατικού (χρωστικής ή ημιαγωγού) το οποίο με τη συνεργασία δύο καταλυτών προκαλεί διάσπαση του νερού και μετατροπή των πρωτονίων που παράγονται σε καύσιμο αέριο υδρογόνο (εικόνα 2.28). Εάν τελικά τέτοιου είδους τεχνητά συστήματα υλοποιηθούν, θα αποτελέσουν μια επανάσταση στη παραγωγή ενέργειας.

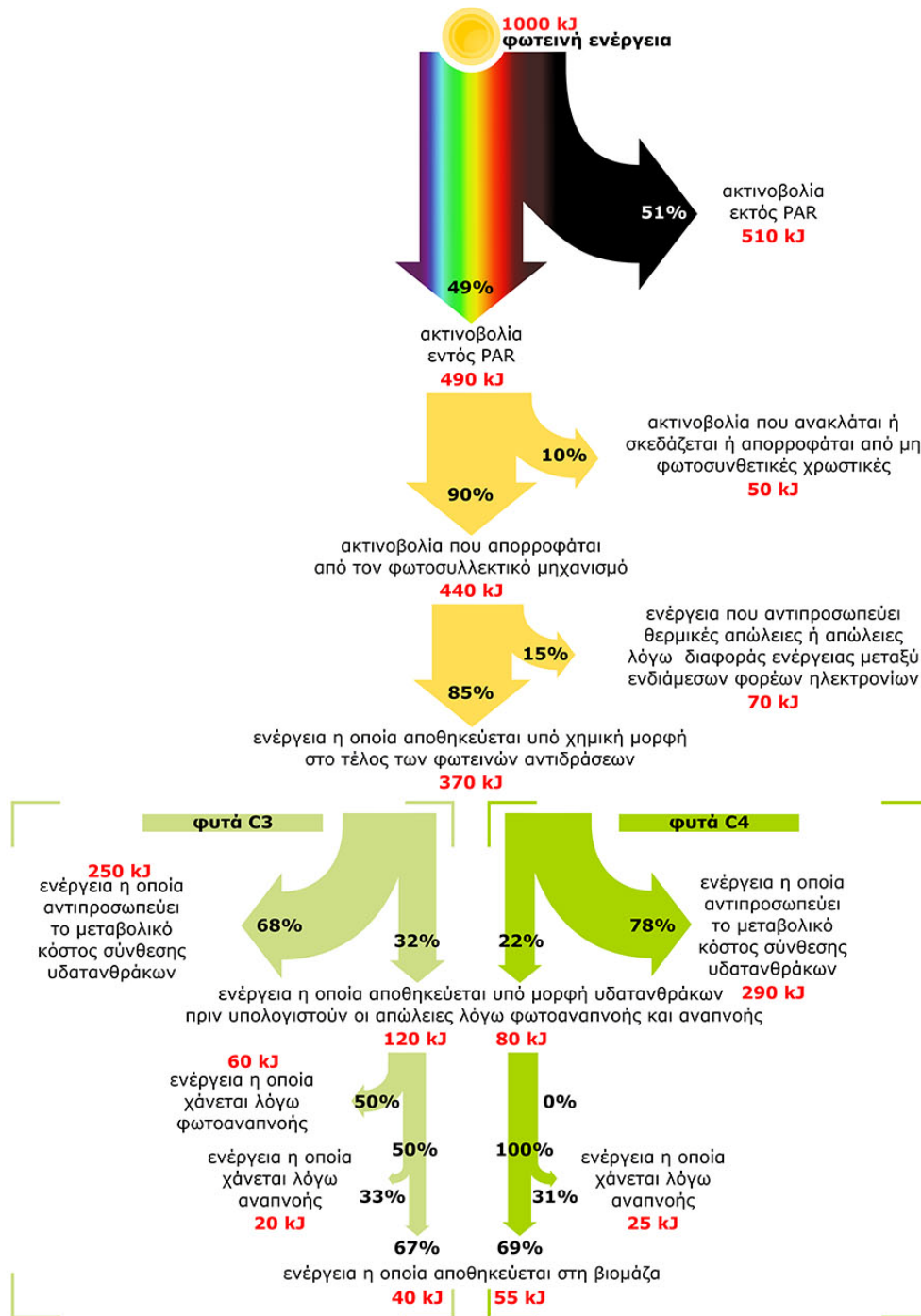
“Πιστεύω ότι κάποια μέρα το νερό θα χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο διότι το οξυγόνο και το υδρογόνο από τα οποία αποτελείται προσφέρουν μια ανεξάντλητη πηγή ενέργειας και φωτισμού. Το νερό είναι το κάρβουνο του μέλλοντος.”
Ιούλιος Βερν, 1875

Ενεργειακές καλλιέργειες και ενεργειακή απόδοση της φωτοσύνθεσης. Η εκτίμηση του ποσοστού της χρήσιμης (PAR) ενέργειας που τελικά μετατρέπεται σε βιομάζα.

Σύμφωνα με θεωρητικούς υπολογισμούς, για την αναγωγή ενός μορίου CO₂ απαιτείται η απορρόφηση 8-12 φωτονίων με απόδοση 23-34% (η ενέργεια 8-12 mol φωτονίων μήκους κύματος 700 nm ισούται με 1388-2082 kJ ενώ η μετατροπή ενός mol CO₂ σε γλυκόζη απαιτεί 477 kJ). Ωστόσο, η παραπάνω ανάλυση δεν λαμβάνει υπόψη της μια σειρά από ενεργειακές απώλειες που παρεμβάλλονται τόσο στις φωτεινές, όσο και στις σκοτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης (εικόνα 2.29). Κατ αρχάς, ένα σημαντικό μέρος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια της γής (ή σε ένα φύλλο) δεν μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω της φωτοσύνθεσης. Από ένα σύνολο ενέργειας 1000 kJ, μόνο το 49% αυτής είναι αξιοποιήσιμο, δηλ. εντός της φασματικής περιοχής της **φωτοσυνθετικά ενεργής ακτινοβολίας** (photosynthetically active radiation, PAR, 400-700 nm) και μπορεί να απορροφηθεί από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές. Από τα 490 kJ που απομένουν, ένα ποσοστό περίπου 10% ανακλάται, σκεδάζεται ή απορροφάται από μη φωτοσυνθετικές χρωστικές. Συνεπώς απομένουν περίπου 440 kJ τα οποία απορροφώνται από φωτοσυνθετικές χρωστικές και από τα οποία ένα ποσοστό 15% (ενδεικτικά) χάνεται λόγω θερμικών απωλειών στο επίπεδο του φωτοσυνθετικού μηχανισμού ή των ενδιάμεσων φορέων ηλεκτρονίων, και απομένουν 370 kJ. Επομένως η απόδοση των φωτεινών αντιδράσεων υπολογίζεται περίπου ως 37%.

Τα C₃ φυτά δαπανούν περίπου 250 kJ (τα C₄ φυτά περίπου 290 kJ) στις αντιδράσεις παραγωγής ATP και NADPH και στις αντιδράσεις αφομοίωσης του CO₂ στον κύκλο του Calvin. Μέχρι αυτό το σημείο (πριν υπολογιστούν οι απώλειες λόγω φωτοαναπνοής και αναπνοής), η ενεργειακή αποδοτικότητα της φωτοσύνθεσης στα C₃ φυτά είναι 12% ενώ στα C₄ φυτά είναι 8%. Η χαμηλότερη (φαινομενικά) απόδοση των C₄ φυτών οφείλεται στο αυξημένο μεταβολικό κόστος (περίπου 40 kJ) για την πραγματοποίηση των επιπλέον αντιδράσεων του C₄ φωτοσυνθετικού μεταβολισμού (βλ. ----). Τα C₃

φυτά δαπανούν επίσης περίπου 60 kJ στη φωτοαναπνοή, ενώ οι απώλειες λόγω αναπνοής ανέρχονται σε περίπου 20 kJ. Τελικά στα φυτά αυτά μόνο 40 kJ ενσωματώνονται στη βιομάζα (συνολική απόδοση της φωτοσύνθεσης για παραγωγή βιομάζας 4%). Αντίστοιχα στα C₄ φυτά όπου δεν υπάρχουν απώλειες λόγω φωτοαναπνοής και οι απώλειες λόγω αναπνοής αντιστοιχούν περίπου σε 25 kJ, απομένουν τελικά ως ενεργειακό περιεχόμενο της βιομάζας περίπου 55 kJ (συνολική απόδοση της φωτοσύνθεσης για παραγωγή βιομάζας 5,5%).



Εκόνα 2.29. Οι ενεργειακές απώλειες που παρεμβάλλονται τόσο στις φωτεινές, όσο και στις σκοτεινές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης στα C₃ και C₄ φυτά.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες (καλλιέργειες για την παραγωγή βιομάζας με σκοπό την παραγωγή καυσίμων όπως βιοαιθανόλη) επιλέγονται βάσει της ενεργειακής απόδοσης της φωτοσύνθεσης για την

παραγωγή βιομάζας και τελικά του ίδιου του βιοκαυσίμου. Ενδεικτικά, στον **πίνακα 2.3** φαίνονται οι αποδόσεις τριών σημαντικών καλλιεργούμενων ενεργειακών φυτών.

Πίνακας 2.3. Η ενεργειακή απόδοση της μετατροπής της βιομάζας σε βιοαιθανόλη τριών σημαντικών καλλιεργούμενων ενεργειακών φυτών.

Είδος	ετήσια παραγωγή βιοαιθανόλης (kg ha ⁻¹)	ενεργειακή απόδοση της μετατροπής ηλιακής ενέργειας σε βιοαιθανόλη
σαχαροκάλαμο	4900	0,13%
γλυκό σόργο	2800	0,07%
αραβόσιτος	2050	0,05%

Φωτοσυνθετικά ενεργή ακτινοβολία (photosynthetically active radiation, PAR, 400-700 nm): Η φασματική περιοχή της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης και μπορεί να απορροφηθεί από τις φωτοσυνθετικές χρωστικές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-carbon-emissions.html>
- Allakhverdiev SI. 2011. Recent progress in the studies of structure and function of photosystem II. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 104: 1–8
- Allakhverdiev SI. 2012. Photosynthetic and biomimetic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 8744–8752
- Melis A. 2013. Carbon partitioning in photosynthesis. *Current Opinion in Chemical Biology* 17: 453–456.
- Najafpour MM, Carpentier R, Allakhverdiev SI. 2015. Artificial photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 152: 1–3
- Parry MAJ, Andralojc PJ, Scales JC, Salvucci ME, Carmo-Silva AE, Alonso H, Whitney SM. 2013. Rubisco activity and regulation as targets for crop improvement. *Journal of Experimental Botany* 64: 717–730.
- Sage RF, Stata M. 2015. Photosynthetic diversity meets biodiversity: The C4 plant example. *Journal of Plant physiology* 172: 104–119.
- Shikanai T. 2014. Central role of cyclic electron transport around photosystem I in the regulation of photosynthesis. *Current Opinion in Biotechnology* 26:25–30
- Zhu X-G, Long SP, Ort DR. 2008. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? *Curr. Opin. Biotechnol* 19:153–159
- Yamori W, Hikosaka K, Way DA. 2014. Temperature response of photosynthesis in C3, C4, and CAM plants: temperature acclimation and temperature adaptation. *Photosynthesis Research* 119:101–117