

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*Н.В.Гусакова*

**ХИМИЯ ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ-ЭКОЛОГОВ**

(учебное пособие)

Ростов-на-Дону

2008

Рецензенты:

*Л.Г.Балецкая, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и экологии ТТИ ЮФУ*

*(Фамилия И.О.)*

*(должность, ученая степень)*

*(Фамилия И.О.)*

*Гусакова Н.В.*

*Химия для инженеров-экологов: Учебное пособие. –  
Ростов-на-Дону, 2008. – ? с.*

В учебном пособии изложены теоретические основы и освещены вопросы применения химических и физико-химических методов к анализу явлений в экологических системах различного уровня. Особое внимание уделено химическим аспектам взаимосвязей и взаимовлияний в биосфере.

Часть пособия «Фотосинтез» предназначено для углубленного изучения данной темы в 1-м модуле курса «Химия окружающей среды» для студентов направления 280200.

Пособие включает тексты для чтения, гиперссылки, подробные рисунки, поясняющие механизм световой и темновой фаз фотосинтеза, контрольные вопросы, тестовые задания. Текст пособия написан в соответствии с ГОС специальности 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». Может быть использован студентами для самостоятельной внеаудиторной работы.

## Оглавление

Введение.....	4
Немного истории.....	5
Физико-химические основы фотосинтеза .....	7
Главный участник фотосинтеза – квант света. ....	8
Молекула хлорофилла. ....	10
Состав и строение фотосинтетического аппарата .....	12
Фазы и процессы фотосинтеза.....	17
Световая фаза фотосинтеза .....	17
Темновая фаза фотосинтеза .....	26
Карбоксилирование.....	28
Образование фосфоглицеринового альдегида .....	29
Образование продуктов фотосинтеза.....	30
Восстановление первоначальных реагентов .....	32
Контрольные вопросы .....	33
Литература: .....	34

# Фотосинтез

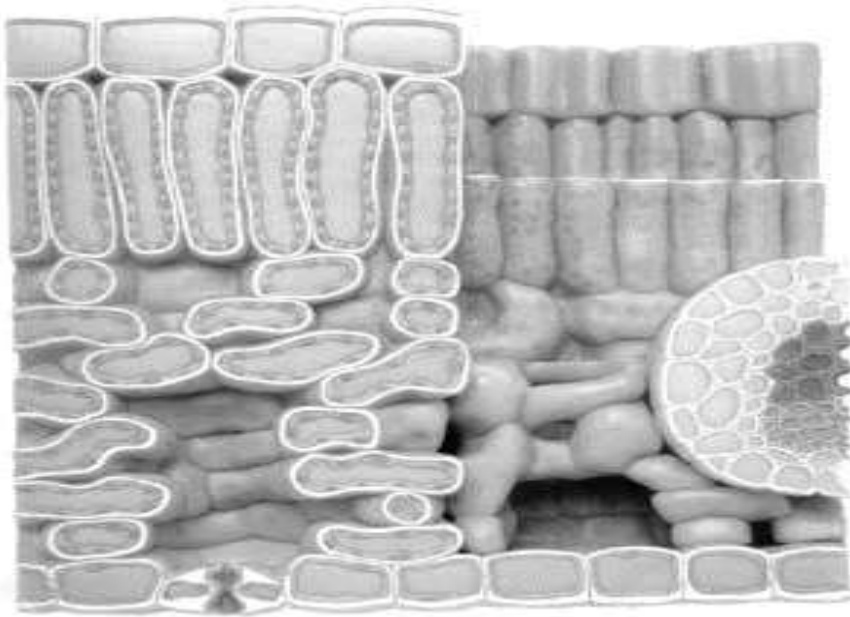


Рис.1 Поперечный срез листа

## Введение

Жизнь на Земле зависит от потока энергии, образующейся в результате термоядерных реакций, идущих в недрах Солнца. Около 1% солнечной энергии, достигающей Земли, преобразуется клетками растений (и некоторых бактерий) в химическую энергию синтезированных органических веществ. Фотосинтез - это процесс образования органических соединений из неорганических веществ с использованием энергии солнечного света.

Его экологическое значение заключается в обеспечении живых организмов Земли органическими веществами, обогащении атмосферы Земли кислородом. Фотосинтез – единственный процесс в биосфере, ведущий к увеличению энергии биосферы за счет внешнего источника – Солнца.

Организмы, способные синтезировать органические вещества из неорганических, называются автотрофами.

– *фотоавтотрофы* – зеленые растения, водоросли, бактерии, способные к синтезу органических веществ с помощью солнечного света;

– *хемоавтотрофы* – бактерии, использующие для синтеза органических веществ энергию, получаемую при окислении неорганических веществ (водород, сера, аммиак, нитраты, сероводород и др.). К ним относятся, например, водородные бактерии, нитрифицирующие бактерии, железобактерии, серобактерии, метанобразующие бактерии.

Поглощенный солнечный свет используется фотоавтотрофами для синтеза органических веществ. Поэтому можно дать следующее определение фотосинтеза.

*Фотосинтез – это процесс преобразования поглощенной энергии света в химическую энергию органических соединений (энергию химических связей).*

## **Немного истории**

Началом эры исследования фотосинтеза можно считать 1771 г., когда английский ученый Д.Пристли поставил классические опыты с растением мяты. Он помещал мяту под стеклянный колпак, под которым до того горела свеча. При этом «испорченный» горением свечи воздух становился пригодным для дыхания. Определяли это следующим образом. В одном случае под стеклянный колпак вместе с растением помещали мышь, в другом, для сравнения, – только мышь. Через некоторое время под вторым колпаком животное погибало, а под первым продолжало нормально себя чувствовать (рис. 2).

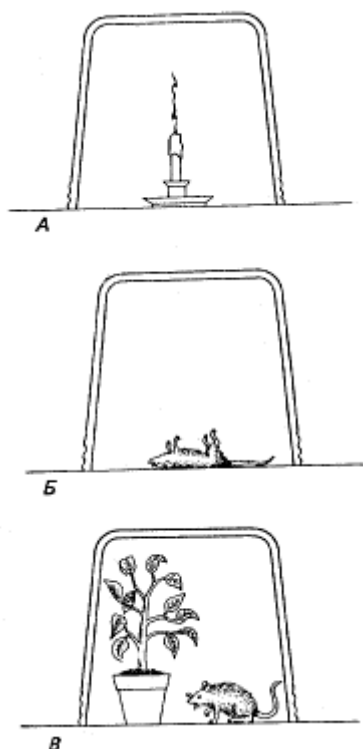


Рис. 2. Опыт Пристли. А – свеча, горящая в закрытом сосуде, через некоторое время гаснет. Б – мышь погибает, если оставить ее в закрытом сосуде. В – если вместе с мышью поместить в сосуд растение, то мышь не погибнет

Благодаря этим и другим опытам Д.Пристли в 1774 г. открыл кислород (одновременно с К.В. Шееле). Название этому газу дал французский ученый А.Л. Лавуазье, повторивший открытие год спустя. Дальнейшее изучение растений показало, что в темноте они, как и другие живые существа, выделяют не пригодный для дыхания газ  $\text{CO}_2$ .

В 1782 г. Жан Сенебье показал, что растения, выделяя кислород, одновременно поглощают двуокись углерода. Это позволило ему предположить, что в вещество растения превращается углерод, входящий в состав двуокиси углерода.

Австрийский врач Ян Ингенхауз обнаружил, что растения выделяют кислород только на свету. Он погружал ветку ивы в воду и наблюдал на свету образование на листьях пузырьков кислорода. Если листья находились в темноте, пузырьки не появлялись.

Дальнейшие опыты показали, что органическая масса растения формируется не только за счет углекислого газа, но и за счет воды. Роль воды оставалась неизвестной до тех пор, пока на нее не указал в 1808 Н.Соссюр. В своих очень точных экспериментах он измерял прирост сухого веса растения, растущего в горшке с землей, а также определял объем поглощенного диоксида углерода и выделенного кислорода. Соссюр подтвердил, что весь углерод, включенный растением в органические вещества, происходит из диоксида углерода. В то же время он обнаружил, что прирост сухого вещества растения был больше, чем разность между весом поглощенного диоксида углерода и весом выделенного кислорода. Поскольку вес почвы в горшке существенно не изменялся, единственным возможным источником увеличения веса следовало считать воду. Так было показано, что одним из реагентов в фотосинтезе является вода.

Обобщая результаты перечисленных опытов, немецкий ученый В.Пфеффер в 1877 г. дал описание процесса поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха при участии воды и света с образованием органического вещества и назвал его фотосинтезом.

Большую роль в выявлении сущности фотосинтеза сыграло открытие закона сохранения и превращения энергии Ю.Р. Майером и Г.Гельмгольцем.

## **Физико-химические основы фотосинтеза**

Молекула *хлорофилла* поглощает *квант света* и переходит в *возбужденное состояние*, характеризующееся *электронной структурой* с повышенной энергией и способностью легко отдавать электрон. Такой электрон можно сравнить с камнем, поднятым на высоту, – он также приобретает дополнительную потенциальную энергию. Электрон, как по ступеням, перемещается по *цепочке сложных органических соединений*, встроенных в мембраны *хлоропласта*. Эти соединения отличаются друг от друга своими *окислительно-восстановительными потенциалами*, которые к

концу цепи повышаются. Перемещаясь с одной ступени на другую, электрон теряет энергию, которая используется для *синтеза АТФ*.

Растративший свою энергию электрон возвращается к хлорофиллу. Новая порция световой энергии вновь возбуждает молекулу хлорофилла. Электрон снова проходит по тому же пути, расходуя свою энергию на образование новых молекул АТФ, и весь цикл повторяется.

### ***Главный участник фотосинтеза – квант света.***

Свет в фотосинтезе играет роль не только катализатора, но и одного из реагентов. Значительная часть световой энергии, используемой растениями при фотосинтезе, запасается в виде химической потенциальной энергии в продуктах фотосинтеза. Для фотосинтеза, идущего с выделением кислорода, в той или иной мере пригоден любой видимый свет от фиолетового (длина волны 400 нм) до среднего красного (700 нм). При некоторых видах бактериального фотосинтеза, не сопровождающегося выделением O<sub>2</sub>, может эффективно использоваться свет с большей длиной волны, вплоть до дальнего красного (900 нм).

Солнечный свет – это электромагнитные волны, распространяющиеся в вакууме с максимально возможной скоростью (с). Электромагнитное излучение характеризуется длиной волны, амплитудой и частотой. Свойства электромагнитного излучения сильно зависят от длины волны (рис. 3).



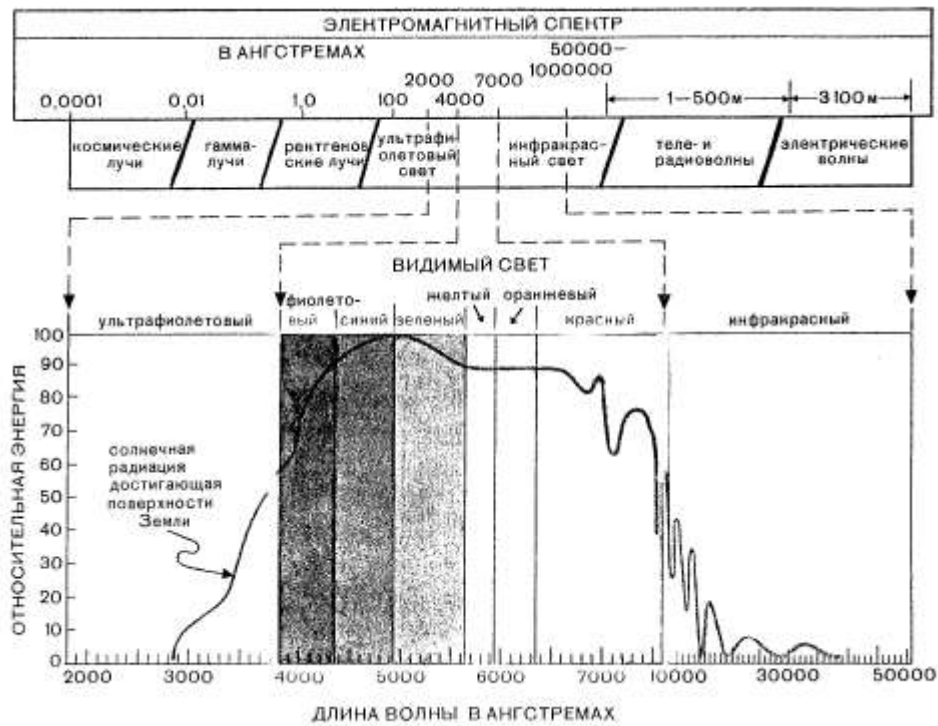


Рис. 3. Шкала электромагнитного излучения. Ангстрем – единица длины, равная  $10^{-8}$  см

Видимый свет занимает очень маленькую часть электромагнитного спектра, но именно ее используют растения для фотосинтеза.

Электромагнитные волны излучаются и поглощаются не непрерывно, а отдельными порциями – квантами (фотонами). Каждый квант света несет определенное количество энергии, которая находится в обратной зависимости от длины волны  $\lambda$ :

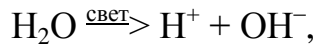
$$E=hc/\lambda,$$

т.е. чем больше длина волны, тем меньше энергия кванта ( $h$  – постоянная Планка).

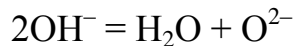
От длины волны зависит не только энергия кванта, но и его цвет (рис. 3).

Попадая на какую-либо поверхность, квант света отдает ей свою энергию, в результате чего поверхность нагревается. Но в некоторых случаях при поглощении кванта света молекулой его энергия не сразу превращается в

тепло и может привести к различным изменениям внутри молекулы. Например, под действием света происходит фотолиз воды:



т.е. вода диссоциирует на ион водорода и гидроксо-ион. Затем гидроксо-ион теряет свой электрон, и радикалы гидроксила образуют воду и кислород:



Что же происходит в молекуле под действием кванта света?

В атоме электроны находятся на различных орбиталях и обладают различной энергией.

Энергия поглощенного кванта света в атоме или молекуле передается электрону. За счет этой дополнительной энергии он может перейти на другой, более высокий энергетический уровень, оставаясь по-прежнему в молекуле. Такое состояние атома или молекулы называют возбужденным. Молекула в возбужденном состоянии нестабильна – она «стремится» отдать лишнюю энергию и перейти в стабильное состояние с наименьшей энергией. От избытка энергии молекула может избавиться разными путями: изменением спина электрона, выделением тепла, флуоресценцией, фосфоресценцией. Если энергия кванта слишком велика, возможно «выбивание» электрона из молекулы, которая превращается в катион.

### ***Молекула хлорофилла.***

Следующим «героем» фотосинтеза является молекула хлорофилла, основная функция которой состоит в поглощении кванта света (рис. 4).

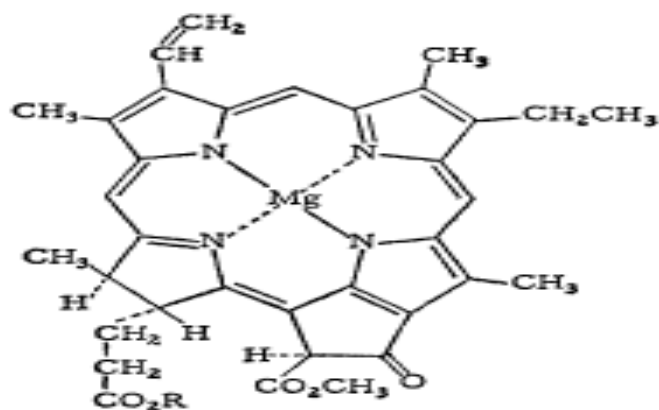


Рис. 4. Строение молекулы хлорофилла

Хлорофилл – зеленый пигмент. Основу молекулы составляет Mg-порфириновый комплекс, состоящий из четырех пиррольных колец. Пиррольные кольца в молекуле хлорофилла образуют систему сопряженных связей. Такая структура облегчает поглощение кванта света и передачи энергии света электрону хлорофилла.

Существует несколько типов хлорофиллов, различающихся строением, а следовательно, и спектрами поглощения. Все растения имеют два вида хлорофилла: основной, присутствует у всех растений, это хлорофилл *a* и дополнительный, который у разных растений разный: у высших растений и зеленых водорослей это хлорофилл *b*, у бурых и диатомовых – хлорофилл *c*, у красных водорослей – хлорофилл *d*. У фототрофных бактерий присутствует аналог хлорофилла – бактериохлорофилл.

Кроме хлорофилла, в растениях присутствуют и другие пигменты. К желтым пигментам, каротиноидам, относятся оранжевые или красные пигменты – каротины, желтые – ксантофиллы. На фоне хлорофилла каротиноиды в листе не заметны, но осенью после разрушения хлорофилла придают листьям желтую и красную окраску. Как и хлорофилл, каротиноиды принимают участие в поглощении света при фотосинтезе, но хлорофилл является основным пигментом, а каротиноиды – дополнительными.

Каротиноиды выполняют роль стабилизаторов фотосинтеза, защищая хлорофилл от самоокисления и разрушения.

Все пигменты, участвующие в фотосинтезе, находятся в специальных органоидах растительной клетки – хлоропластах.

## Состав и строение фотосинтетического аппарата

Хлоропласты являются внутриклеточными двумембранными органоидами, в которых осуществляется фотосинтез.

Хлоропласты сосудистых растений имеют форму двояковыпуклой, плоско-выпуклой или вогнуто-выпуклой линзы с круглым или эллипсоидным контуром. Внутренняя структура всех хлоропластов (рис. 5) характеризуется наличием системы мембран, называемых также ламеллами, погруженных в гидрофильный белковый матрикс, или строму.

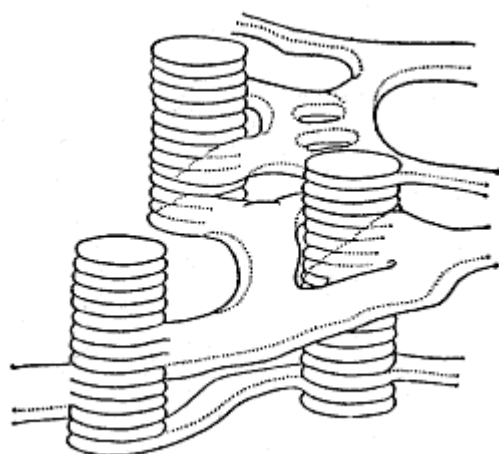


Рис. 5. Строение хлоропласта

Основной субъединицей этой мембранной структуры является тилакоид – пузырек, образованный одинарной мембраной (рис. 6). С помощью электронного микроскопа в хлоропластах выявлены очень тонкие мембранные структуры, т.н. тилакоиды. Это плоские мешочки, сомкнутые по

краям и собранные в стопки, называемые гранами; на снимках грани похожи на стопки очень тонких блинов. Внутри мешочков имеется пространство – полость тилакоидов, а сами тилакоиды, собранные в грани, погружены в гелеобразную массу растворимых белков, заполняющую внутреннее пространство хлоропласта и называемую стромой. В строме содержатся также более мелкие и тонкие тилакоиды, которые соединяют друг с другом отдельные грани. Все тилакоидные мембраны состоят примерно из равного количества белков и липидов. Независимо от того, собраны они в грани или нет, именно в них сосредоточены пигменты и протекает световая стадия. Темновая стадия протекает, как принято считать, в строме.

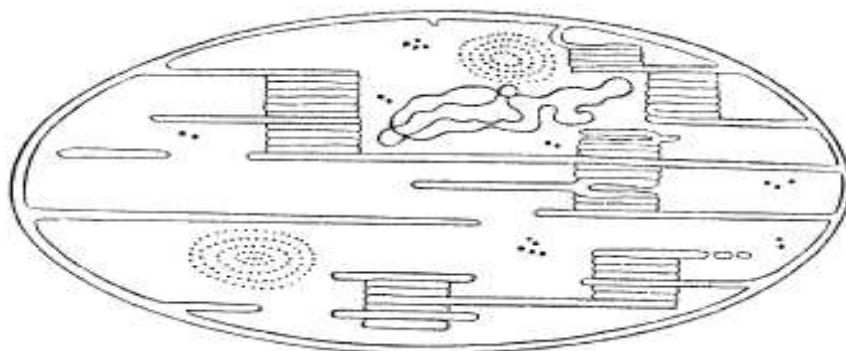


Рис. 6. Часть тилакоидной системы

Хлоропласты зрелых клеток имеют максимально развитую тилакоидную систему. Ее структура в хлоропластах разных растений различна и связана главным образом с отношением данного вида растений к свету: хлоропласты светолюбивых растений содержат много мелких гран, хлоропласты теневыносливых – меньшее количество гран, но крупных.

В клетке хлоропласты постоянно перемещаются с током цитоплазмы или самостоятельно, ориентируясь по отношению к свету. Если падающий на лист поток света имеет высокую интенсивность, то хлоропласты располагаются вдоль световых лучей и занимают боковые стенки клеток.

Если свет слабый, то хлоропласты ориентируются перпендикулярно световому потоку, тем самым увеличивая площадь поглощения света.

В настоящее время установлено, что фотосинтетические пигменты в мембранах хлоропластов имеют не беспорядочное расположение, а организованы в две пигментные системы – фотосистему I (ФС I) и фотосистему II (ФС II).

Существование двух фотосистем удалось установить благодаря тому, что пигменты, входящие в состав ФС I и ФС II, отличаются по спектральным свойствам. Интенсивность фотосинтеза при освещении светом с длиной волны 680–700 нм может быть значительно повышена добавлением света с более короткой длиной волны (650–660 нм), и наоборот. Оказалось, что интенсивность фотосинтеза при освещении смешанным светом (650–700 нм) выше суммы интенсивностей фотосинтеза, наблюдаемой при освещении светом каждого из указанных выше диапазонов длин волн в отдельности (эффект Эмерсона). Это указывает на то, что в фотосинтезе участвуют обе фотосистемы одновременно.

Каждая фотосистема состоит из светособирающих (антенных) молекул пигментов (хлорофилла *a*, хлорофилла *b*, каротиноидов, фикобилинов) и реакционного центра (РЦ). В высших растениях содержатся хлорофилл *a* ( $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ) и хлорофилл *b* ( $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ ), а также четыре основных каротиноида:  $\beta$ -каротин ( $C_{40}H_{56}$ ), лютеин ( $C_{40}H_{55}O_2$ ), виолаксантин и неоксантин. Такое разнообразие пигментов обеспечивает широкий спектр поглощения видимого света, поскольку каждый из них «настроен» на свою область спектра. Реакционный центр, в свою очередь, включает фотоактивный пигмент-ловушку и первичные доноры и акцепторы электронов. Пигмент-ловушка ФС I поглощает свет с длиной волны 700 нм и обозначается  $P_{700}$  (или  $P_{700}$ ), а пигмент-ловушка ФС II поглощает свет с длиной волны 680 нм и обозначается  $P_{680}$  (или  $P_{680}$ ).

Пигменты антенного комплекса поглощают свет в той части спектра, в которой не поглощает пигмент-ловушка, и доставляют поглощенную энергию в РЦ, что позволяет эффективнее использовать энергию света. Как правило, они поглощают свет, с длиной волны меньшей, чем свет поглощаемый хлорофиллом, входящим в РЦ. Перенос энергии происходит только от пигментов, поглощающих свет с меньшей длиной волны, к пигментам, поглощающим свет с большей длиной волны.

Дело в том, что хотя передача энергии от одной молекулы пигмента к другой идет с большой эффективностью (от хлорофилла *b* к хлорофиллу *a* – 90%, от каротиноидов к хлорофиллу – 40%), однако все же это связано с некоторой потерей энергии. Потеря энергии приводит к превращению квантов с большей энергией (с меньшей длиной волны) в кванты с меньшей энергией (с большей длиной волны). Именно поэтому основные формы хлорофилла, к которому стекается энергия, являются наиболее «длинноволновыми». Обратный перенос энергии невозможен.

Надо отметить, что функции белково-пигментного антенного комплекса заключаются не только в поглощении и передаче энергии, но и в защите хлорофилла от активных форм кислорода, которые образуются при поглощении света.

Упрощенная схема строения антенного белково-пигментного комплекса приведена на рис. 7.

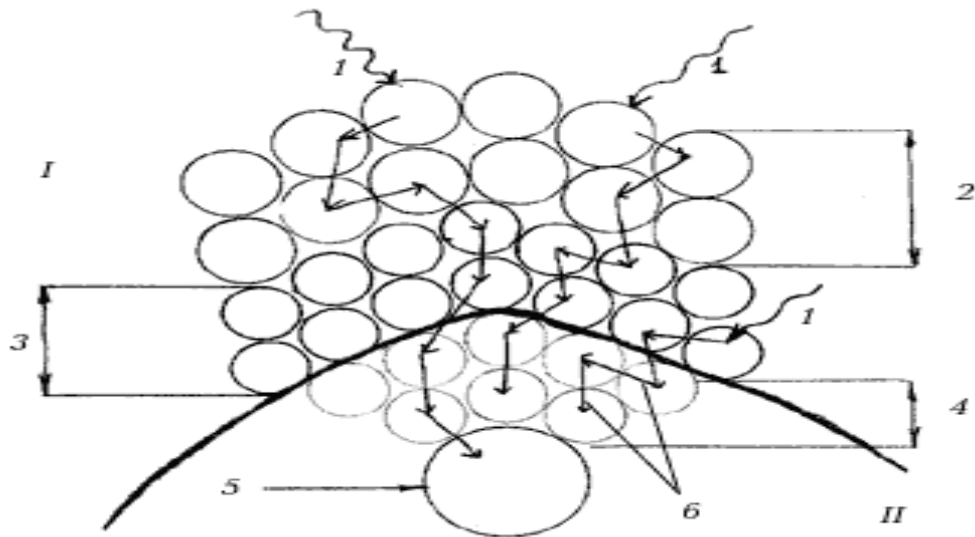


Рис. 7. Упрощенная модель фотосистемы.

*I.* Антенный комплекс. *II.* Реакционный центр.

1. Кванты света.
2. Пигменты, поглощающие в коротковолновой части спектра видимого света.
3. Пигменты, поглощающие в средневолновой части спектра видимого света.
4. Молекулы хлорофилла *a* с различными спектрами поглощения.
5. Хлорофилл-ловушка P680 или P700.
6. Путь энергии поглощенного кванта света к хлорофиллу-ловушке

Антенный комплекс вместе с одним из фотоактивных комплексов (ФС I или ФС II) образует фотосинтетическую единицу. Однако до сих пор неясно, какая реальная организация фотосинтетических мембран соответствует фотосинтетической единице.

Реакционные центры могут быть вкраплены в светособирающий комплекс, так что энергия кванта света, поглощенного любой из молекул антенны, может пройти по цепочке молекул пигментов и достичь любого реакционного центра. Другая возможность состоит в том, что каждый РЦ может получать энергию лишь от своей антенны. Эти альтернативы называют *мультицентральной* и *уницентральной* моделями фотосинтетической единицы соответственно (рис. 8).



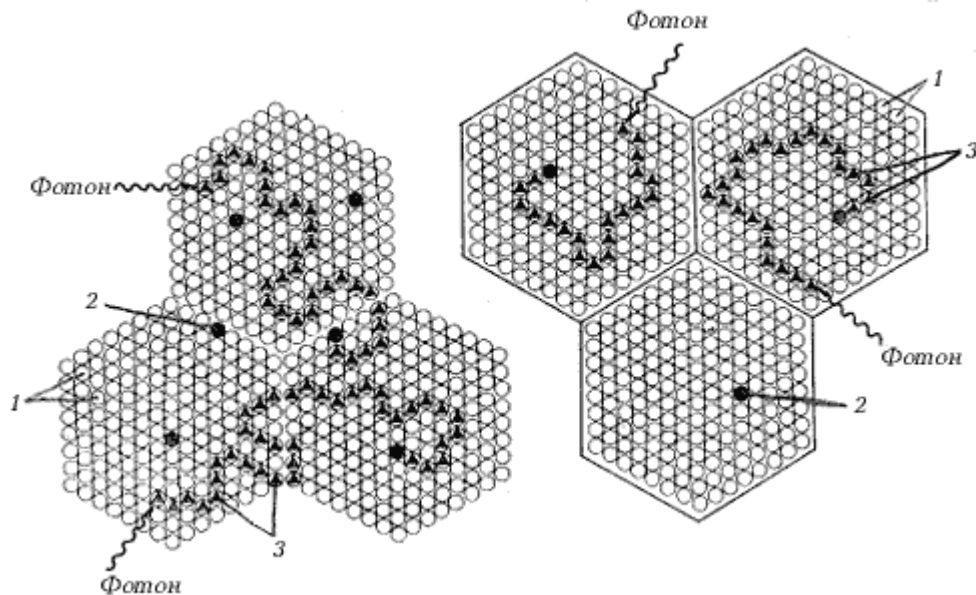


Рис. 8. Модели мультицентральной (а) и уницентральной (б) фотосинтетических единиц (по Т.Гудвину и Э.Мерсер): ○ – пигмент антенны; ● –  $P_{700}$  или  $P_{680}$  в реакционном центре; ● – молекула пигмента антенны, которая перешла в возбужденное состояние в результате поглощения фотона или в результате переноса энергии

Помимо светособирающего пигмент-белкового комплекса и комплексов ФС I и ФС II в фотосинтезирующих мембранах находится так называемый цитохромный комплекс, обеспечивающий перенос электронов между фотосистемами и циклический перенос электронов вокруг ФС I, а также подвижные переносчики электрона (пластохинон, пластоцианин, ферредоксин).

## Фазы и процессы фотосинтеза

### Световая фаза фотосинтеза

Молекула, поглотившая энергию, переходит в возбужденное состояние, которое является нестабильным. Такая нестабильная молекула не может долго существовать – она стремится избавиться от избытка энергии различными способами. Хлорофилл-ловушка в РЦ, получив энергию от антенного комплекса, переходит в возбужденное состояние ( $Хл^*$ ).

Возбужденный хлорофилл может вернуться в основное, т.е. невозбужденное, состояние различными путями (рис. 9).

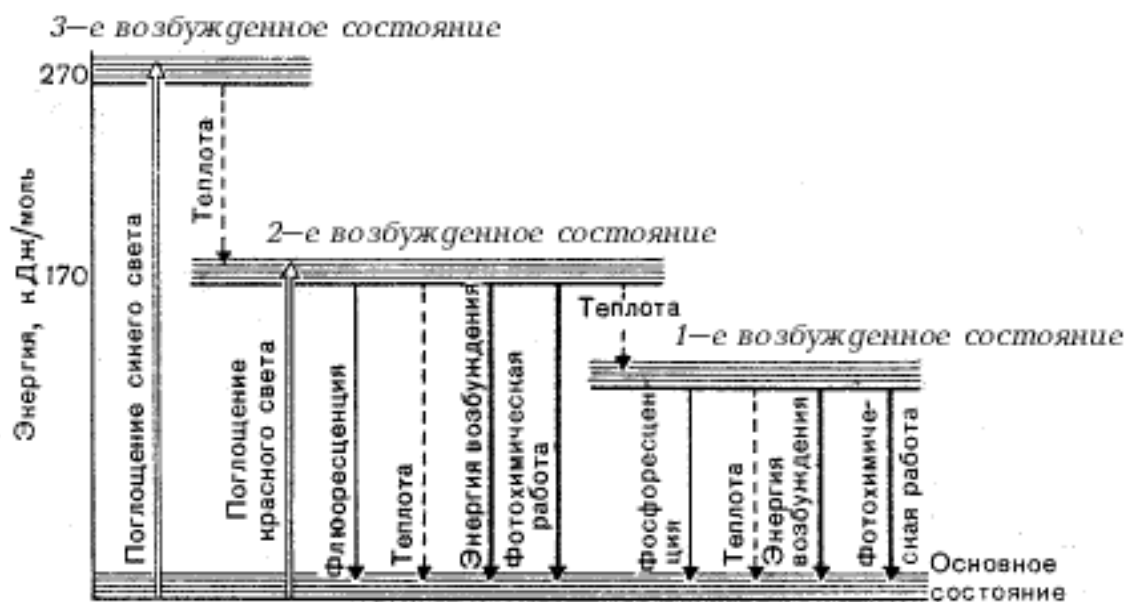


Рис. 9. Переходы между возбужденными состояниями хлорофилла после поглощения квантов синего или красного света (по Э.Либберту)

Возбужденный хлорофилл обладает исключительно высокой реакционной способностью и является достаточно сильным восстановителем, легко отдающим электрон первичному акцептору в РЦ. После потери электрона хлорофилл переходит в основное состояние, и этим заканчивается первый этап фотосинтеза, иногда называемый *фотофизическим*.

Таким образом, на фотофизическом этапе фотосинтеза происходят следующие процессы:

- поглощение кванта света пигментами антенного комплекса;
- передача энергии кванта света на хлорофилл-ловушку;
- отдача хлорофиллом-ловушкой РЦ электрона первичному акцептору электрона.

Фотофизический этап фотосинтеза интересен еще и тем, что только на данном этапе все процессы зависят от света, поэтому их называют еще световыми стадиями фотосинтеза. Интересно, что, хотя мы и называем процессы этого этапа световыми стадиями фотосинтеза, по сути дела никакого фотосинтеза нет – есть только фотообразование электрона. Дальнейшие процессы от света не зависят.

Первичные акцепторы фотосистем различны. В ФС I это хлорофилл, а в ФС II – феофитин. Условно их называют окислительно-восстановительные системы X (ФС I) и Q (ФС II). Принимая электрон от хлорофилла, они превращаются соответственно в  $X^-$  и  $Q^-$ . Первый этап фотосинтеза можно представить следующей схемой (рис. 10).

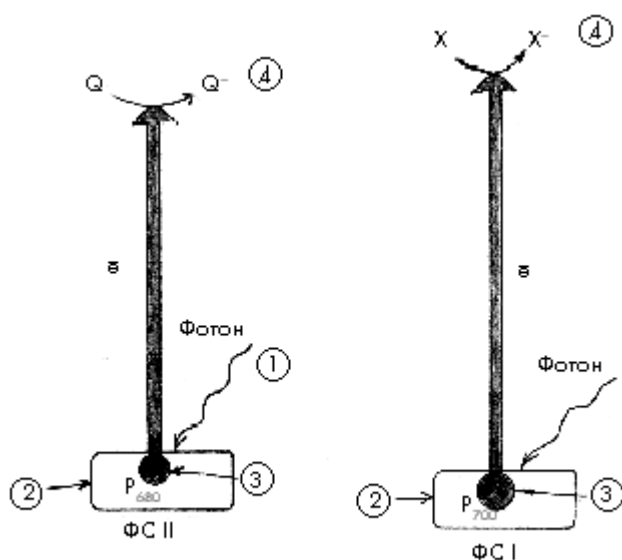


Рис. 10. Схема первого этапа фотосинтеза:

1 – фотон (квант света); 2 – антенный комплекс; 3 – хлорофилл-ловушка (РЦ); 4 – первичный акцептор электрона

Отдавая электрон, хлорофилл превращается в  $Хл^+$ . Теперь, чтобы хлорофилл смог принять новую порцию энергии, он должен восстановиться, т.е. вернуть себе электрон. Что же является донором электрона для хлорофилла?

В РЦ ФС I электрон поступает по цепочке цитохромов (электрон-транспортной цепи) из ФС II (об этом речь пойдет ниже). Таким образом, электрон для ФС I образуется за счет окисления хлорофилла ФС II.

Что же является донором электрона для ФС II? Прежде чем ответить на этот вопрос, надо вспомнить, что при освещении листа светом происходит параллельно два процесса: фотосинтез и фотолиз воды.

При фотолизе воды образуются атом кислорода, два атома водорода и два электрона. Именно электроны, образующиеся при фотолизе воды, восстанавливают хлорофилл ФС II. Следовательно, донором электронов для хлорофилла ФС II является молекула воды. Теперь мы можем дополнить нашу схему на рис. 4, которая примет следующий вид (рис. 11).

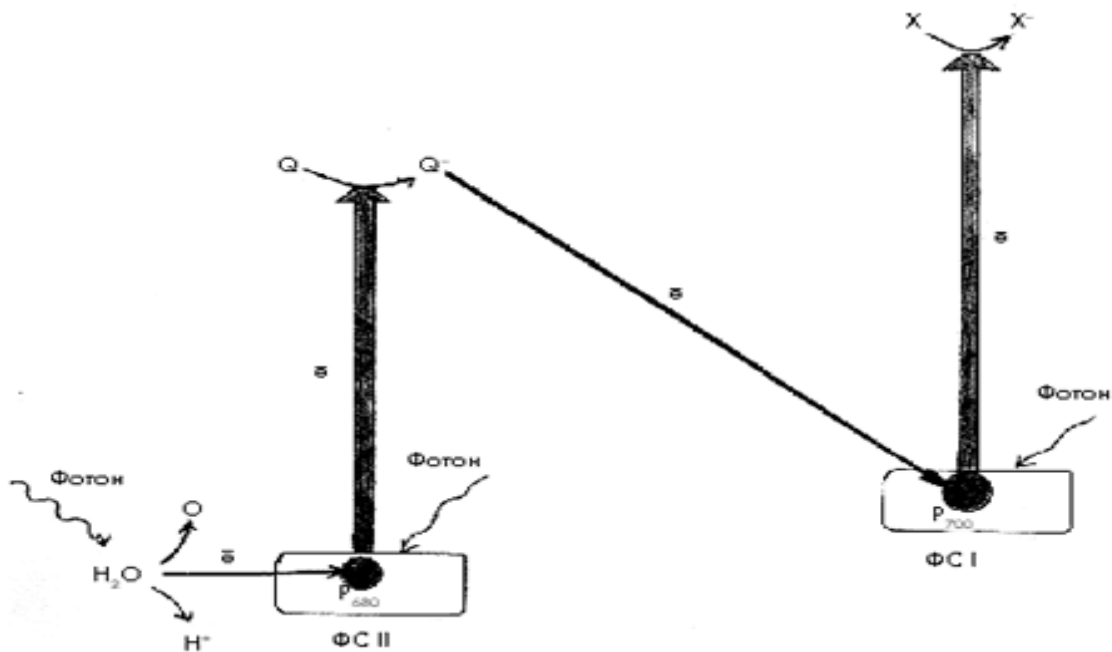


Рис. 11. Дополнительная схема первого этапа фотосинтеза

Как видно из схемы на рис. 5, **кислород выделяется не в процессе фотосинтеза, а в результате фотолиза воды!**

А что же происходит с электроном, высвободившимся из хлорофилла ФС I? Первичный акцептор электрона в ФС I X (иногда его обозначают Z) не

является его конечным пунктом назначения. От первичного акцептора электрон по электрон-транспортной цепи, отличной от цепи, соединяющей обе фотосистемы, поступает на кофермент НАДФ, который восстанавливается до НАДФ·Н. В этом процессе используется атом водорода, который образуется при фотолизе воды. Таким образом получается, что молекула воды является не только донором электронов для хлорофилла ФС II, источником кислорода для всего живого, но и источником атомов водорода для синтеза НАДФ·Н, энергия которого в дальнейшем будет использована при синтезе молекулы глюкозы.

Если в схему фотосинтеза на рис. 5 добавить конечную точку в переносе электрона хлорофилла ФС I, то получим схему, которая получила название Z-схема фотосинтеза (рис. 12).

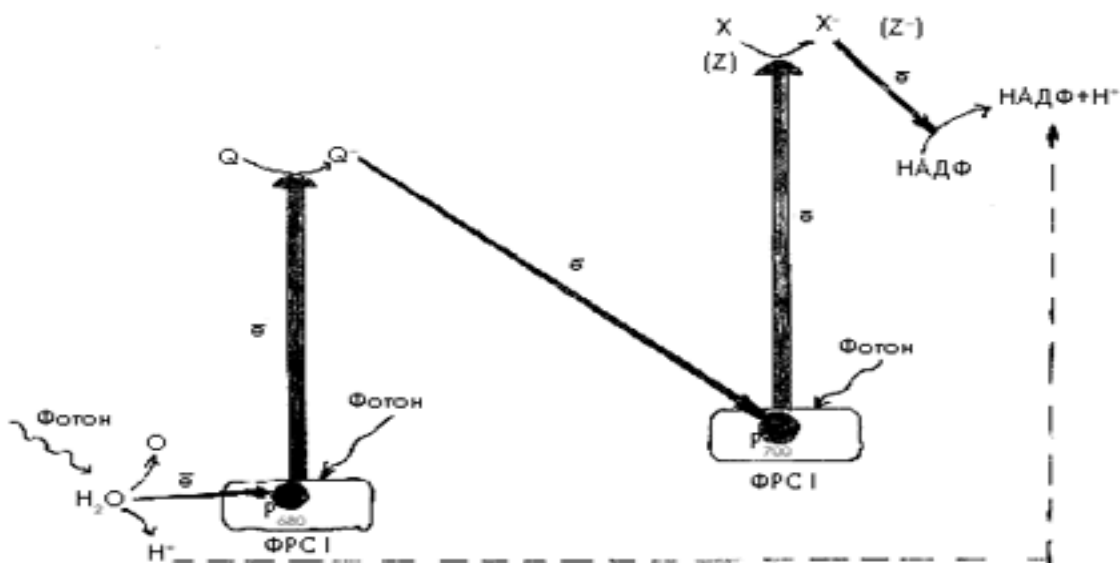


Рис. 12. Z-схема фотосинтеза

Z-схема в виде, представленном на рис. 6, отражает процессы первого этапа фотосинтеза, последствия этих процессов и процессы, от которых зависит первый этап фотосинтеза. На Z-схеме отражен перенос электрона от молекулы воды к НАДФ·Н. Иногда Z-схему еще называют схемой нециклического транспорта электрона.

Выше мы уже отмечали, что функционирование ФС II зависит от фотолиза воды – при недостатке воды ФС II может практически не работать. Следовательно, не будет восстанавливаться ФС I, и фотосинтез должен прекратиться.

На самом же деле ФС I продолжает работать, но переходит в другой режим – она начинает восстанавливать саму себя, при этом электрон переносится по замкнутому циклу. Этот процесс получил название циклического транспорта электрона (рис. 13).

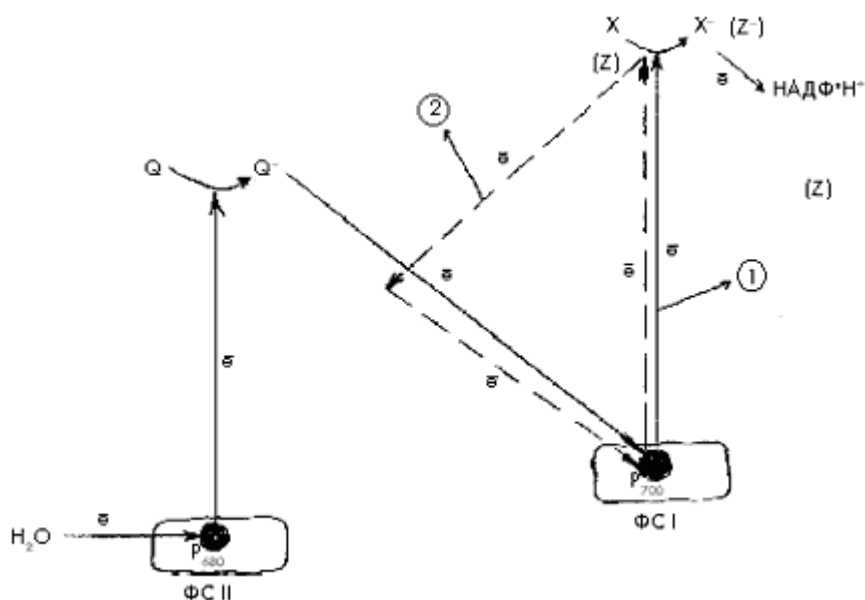
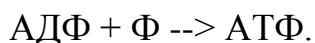


Рис. 13. Схема нециклического (1) и циклического (2) транспорта электрона

Рассмотрим подробнее участок Z-схемы от первичного акцептора Q до ФС I. Он соответствует упомянутой ранее электронтранспортной цепи, по которой переносится электрон, отданный хлорофиллом ФС II. Эта цепочка представляет собой последовательность окислительно-восстановительных реакций, в результате которых электрон от первичного акцептора Q транспортируется к хлорофиллу ФС I. При этом электрон теряет свою энергию, которая выделяется в виде тепла при переходе от одной окислительно-восстановительной пары к другой.

Но данный участок Z-схемы важен не только для транспорта электрона к ФС I, хотя для нормального течения фотосинтеза это имеет огромное значение – на этом участке выделяется такое количество энергии, которого хватает для осуществления реакции синтеза молекулы АТФ:



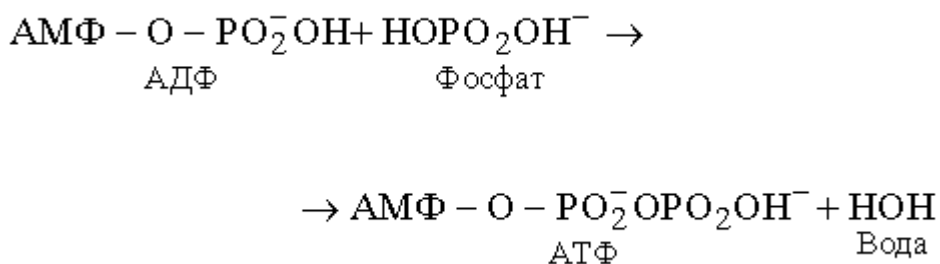
Если вспомнить, что электрон получает энергию от кванта света, то можно сказать, что в молекуле АТФ запасается солнечная энергия.

Из Z-схемы следует также, что солнечная энергия запасается не только в молекуле АТФ, но и в молекуле НАДФ·Н. Запасание солнечной энергии в макроэргических молекулах АТФ и НАДФ·Н является вторым этапом фотосинтеза, который получил название фотохимического.

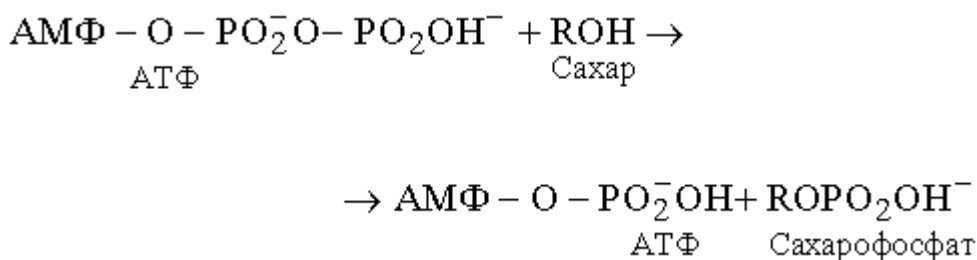
Переносчиком электронов служит никотинамидадениндинуклеотидфосфат. Его окисленную форму обозначают  $\text{НАДФ}^+$ , а восстановленную (образующуюся после присоединения двух электронов и иона водорода) – НАДФ·Н. В  $\text{НАДФ}^+$  атом азота пятивалентный (четыре связи и один положительный заряд), а в НАДФ·Н – трехвалентный (три связи).  $\text{НАДФ}^+$  принадлежит к т.н. коферментам. Коферменты совместно с ферментами осуществляют многие химические реакции в живых системах, но в отличие от ферментов в ходе реакции изменяются. Большая часть преобразованной световой энергии, запасаемой в световой стадии фотосинтеза, запасается при переносе электронов от воды к  $\text{НАДФ}^+$ .

Образовавшийся НАДФ·Н удерживает электроны не столь прочно, как кислород воды, и может отдавать их в процессах синтеза органических соединений, расходуя накопленную энергию на полезную химическую работу. Значительное количество энергии запасается еще и другим способом, а именно в форме АТФ (аденозинтрифосфата). Он образуется в результате

отнятия воды от неорганического иона фосфата ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) и органического фосфата, аденозиндифосфата (АДФ), согласно следующему уравнению:



АТФ – богатое энергией соединение, и для его образования необходимо поступление энергии от какого-то источника. В обратной реакции, т.е. при расщеплении АТФ на АДФ и фосфат, энергия высвобождается. Во многих случаях АТФ отдает свою энергию другим химическим соединениям в реакции, в которой водород замещается на фосфат. В представленной ниже реакции сахар (ROH) фосфорилируется, превращаясь в сахарофосфат:



В сахарофосфате заключено больше энергии, чем в нефосфорилированном сахаре, поэтому его реакционная способность выше.

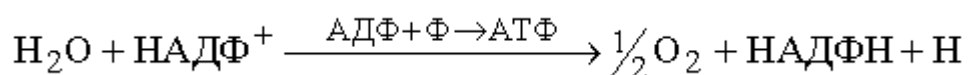
АТФ и НАДФ·Н, образующиеся (наряду с  $\text{O}_2$ ) в световой стадии фотосинтеза, используются затем на стадии синтеза углеводов и других органических соединений из диоксида углерода.

Образование АТФ происходит при реакции фосфорилирования молекулы АДФ, т.е. при присоединении к ней остатка фосфорной кислоты. Эта реакция может происходить только на свету, т.к. электрон поступает в электрон-транспортную цепь из ФС II только при поглощении кванта света.



Поэтому процесс преобразования энергии света в энергию АТФ получил название фотосинтетического фосфорилирования, или фотофосфорилирования. Фотофосфорилирование, которое осуществляется во время нециклического транспорта электрона, называют *нециклическим фотофосфорилированием*, а процесс фотофосфорилирования, который осуществляется во время циклического транспорта электрона, – *циклическим фотофосфорилированием*.

Нециклическое фотофосфорилирование отличается от циклического фотофосфорилирования не только траекторией и участниками переноса электрона. Есть еще одно очень существенное отличие, которое имеет значение для последующих этапов фотосинтеза. Оно заключается в том, что при циклическом фотофосфорилировании не происходит синтез НАДФ·Н, необходимый для дальнейшего синтеза глюкозы. Суммарную реакцию световой стадии, протекающей при фотоактивации фотосистем I и II, можно представить следующим образом:



Общий энергетический выход потока электронов при этом составляет 1 молекулу АТФ и 1 молекулу НАДФН на 2 электрона. Путем сравнения энергии этих соединений с энергией света, обеспечивающего их синтез, было вычислено, что в процессе фотосинтеза запасается примерно  $\frac{1}{3}$  энергии поглощенного света.

Рассмотренные два этапа фотосинтеза – физический и фотохимический – составляют так называемую световую фазу фотосинтеза. Этим названием подчеркивается то, что все входящие в нее процессы зависят от солнечного света и, следовательно, могут происходить только на свету.

Если солнечный свет заменить на искусственный с подходящим спектральным составом, то процессы фотосинтеза будут происходить так же, как и при естественном освещении, что и используется в теплицах.

На этом мы заканчиваем рассмотрение процессов фотосинтеза, происходящих на свету. Окончательная схема световой фазы фотосинтеза представлена на рис. 14.

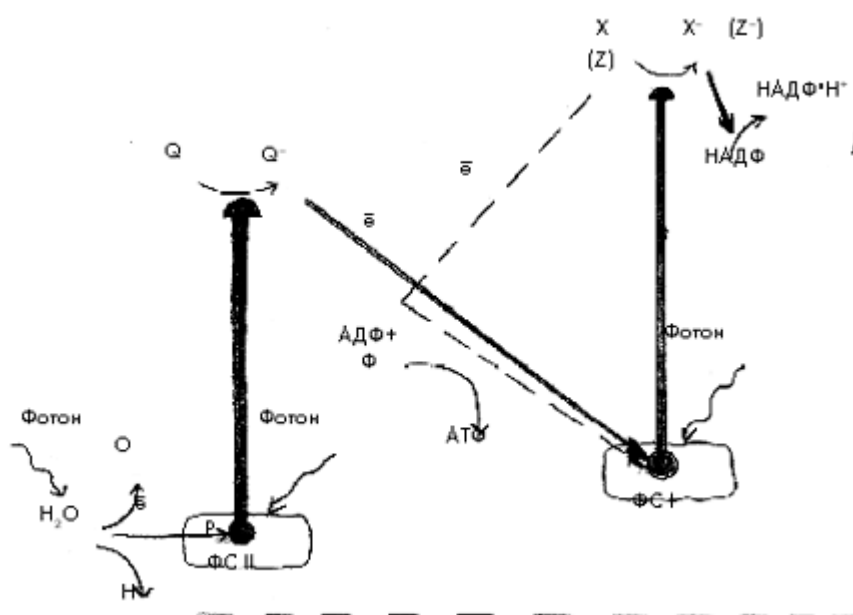


Рис. 14. Окончательная схема световой фазы фотосинтеза

В дальнейшем мы рассмотрим процессы, происходящие без участия света, т.е. темновую фазу фотосинтеза, а также виды фотосинтеза и факторы, влияющие на фотосинтез.

### **Темновая фаза фотосинтеза**

Два этапа фотосинтеза – физический и фотохимический – объединяют в так называемую **световую фазу** фотосинтеза. Вторая фаза фотосинтеза часто называется **темновой фазой**.

Темновая фаза – не совсем удачное название. Если мы говорим, что световая фаза названа так, чтобы подчеркнуть зависимость всех

протекающих в ней реакций от света, то название «темновая фаза» означает, что все реакции, в ней протекающие, от света не зависят и проходят в темноте.

Но это не совсем точно. Очень многие реакции темновой фазы фотосинтеза зависят от света, так как ферменты, катализирующие эти реакции, индуцируются светом. Поэтому эту фазу фотосинтеза лучше называть путем превращения углерода, или циклом фиксации углерода, – по основному процессу, который в ней происходит.

*(Помните, что происходит фиксация не чистого углерода, а углерода в составе углекислого газа  $CO_2$ .)* Восстановление  $CO_2$  есть результат переноса электронов на  $CO_2$ . В ходе этого переноса некоторые из связей С–О заменяются на связи С–Н, С–С и О–Н. Процесс состоит из ряда этапов, часть которых (15 или более) образует цикл. Этот цикл был открыт в 1953 химиком М.Калвином и его сотрудниками. Используя в своих опытах вместо обычного (стабильного) изотопа углерода его радиоактивный изотоп, эти исследователи смогли проследить путь углерода в изучаемых реакциях. В 1961 Калвин был удостоен за эту работу Нобелевской премии по химии.

Разделение процесса фотосинтеза на две фазы происходит не только по отношению к свету, но и по месту протекания реакций. Реакции световой фазы протекают в тилакоидах гран и стромы, а реакции фиксации углерода протекают в матриксе (строме) хлоропластов.

Конечные продукты циклического и нециклического фосфорилирования – АТФ и НАДФ·Н – используются в темновых реакциях фотосинтеза. Как же они используются?

Если в световой фазе АТФ и НАДФ·Н являются конечными продуктами, то в процессе фиксации углерода они используются на самом первом этапе

всего цикла фиксации углерода. Весь цикл фиксации углерода можно представить в виде следующих стадий.

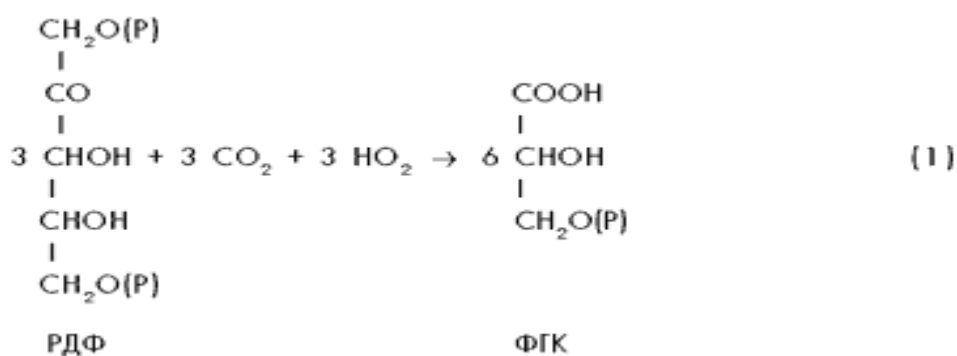
- Первая стадия – непосредственная фиксация углекислого газа – карбоксилирование.
- Вторая стадия – образование 3-фосфоглицеринового альдегида (ФГА).
- Третья стадия – образование продуктов фотосинтеза.
- Четвертая стадия – восстановление первоначальных реагентов.

Перечисленные стадии выделены условно – вместе они составляют цикл фиксации углерода, или цикл Кальвина.

В отличие от световых реакций, которые протекали в строгой последовательности, реакции фиксации углерода могут протекать параллельно, за исключением первых двух – фиксации углекислого газа и образования ФГА. Рассмотрим каждую стадию цикла.

### Карбоксилирование

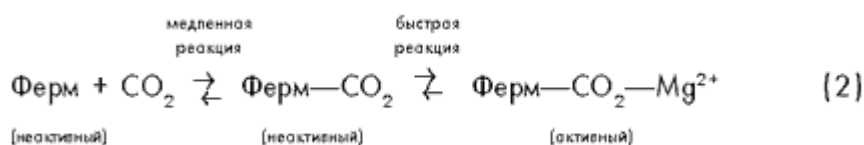
Эта стадия – ключевая, потому что в ней участвует  $\text{CO}_2$ . Молекула углекислого газа соединяется с молекулой пятиуглеродного сахара рибулезодифосфата (РДФ) с образованием нестойкого шестиуглеродного соединения, которое затем распадается на две молекулы 3-фосфоглицериновой кислоты (1).



Реакция карбоксилирования очень интересна тем, что в зависимости от условий она может протекать с образованием различных конечных продуктов. Так, например, при наличии  $\text{CO}_2$  продуктом реакции будет только ФГК, а в присутствии  $\text{O}_2$  РДФ не присоединяет углекислый газ и распадается на ФГК и фосфогликолевую кислоту, которая используется в процессах фотодыхания. Фотодыхание – это процесс, протекающий лишь на свету и сопровождающийся поглощением  $\text{O}_2$  и выделением  $\text{CO}_2$ . Такое изменение хода реакции объясняется тем, что участвующий в ней фермент обладает двойной каталитической активностью – по отношению к углекислому газу и кислороду.

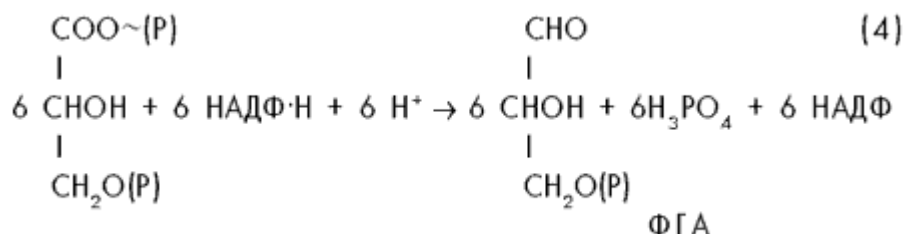
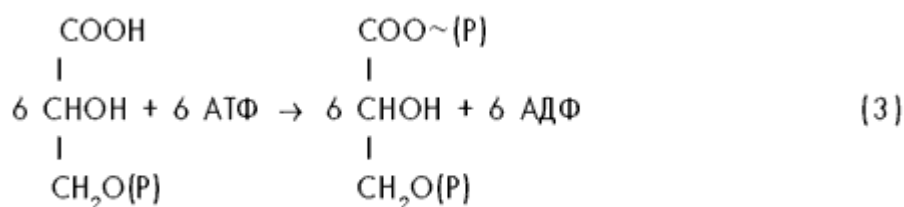
Этот фермент называется рибулозо-1,5-бифосфаткарбоксилаза-оксигеназа (РубФ-карбоксилаза). Этот фермент составляет около 50% всех растворимых белков в листьях и потому может считаться самым распространенным белком в природе.

Таким образом, на первых этапах фиксации углерода имеет место конкуренция между двумя процессами – фиксацией углерода и фотодыханием. Для сдвига баланса в сторону фиксации углерода необходимы ионы  $\text{Mg}^{2+}$  (2).



### Образование фосфоглицеринового альдегида

Образующаяся на первой стадии ФГК превращается в ФГА в два этапа (3 и 4). Сначала используется АТФ, синтезированная в световой фазе фотосинтеза. Затем используется НАДФН, который тоже является продуктом световой фазы фотосинтеза.



Молекула ФГА является ключевым веществом для третьей стадии.

### Образование продуктов фотосинтеза

В наибольшем количестве образуются при фотосинтезе такие органические вещества, как углеводы (в первую очередь сахара и крахмал), аминокислоты (из которых строятся белки) и, наконец, жирные кислоты (которые в сочетании с глицерофосфатом служат материалом для синтеза жиров). Из неорганических веществ для синтеза всех этих соединений требуются вода (H<sub>2</sub>O) и диоксид углерода (CO<sub>2</sub>). Для аминокислот требуются, кроме того, азот и сера. Растения могут поглощать эти элементы в форме их оксидов, нитрата (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и сульфата (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) или в других, более восстановленных формах, таких, как аммиак (NH<sub>3</sub>) или сероводород (сульфид водорода H<sub>2</sub>S). В состав органических соединений может включаться при фотосинтезе также фосфор (растения поглощают его в виде фосфата) и ионы металлов – железа и магния. Марганец и некоторые другие элементы тоже необходимы для фотосинтеза, но лишь в следовых количествах. У наземных растений все эти неорганические соединения, за исключением CO<sub>2</sub>, поступают через корни. CO<sub>2</sub> растения получают из атмосферного воздуха, в котором средняя его концентрация составляет 0,03%. CO<sub>2</sub> поступает в листья, а O<sub>2</sub> выделяется из них через небольшие отверстия в эпидермисе, называемые устьицами. Открывание и закрывание устьиц регулируют особые клетки – их называют

замыкающими – тоже зеленые и способные осуществлять фотосинтез. Когда на замыкающие клетки падает свет, в них начинается фотосинтез. Накопление его продуктов вынуждает эти клетки растягиваться. При этом устьичное отверстие открывается шире, и  $\text{CO}_2$  проникает к нижележащим слоям листа, клетки которых могут теперь продолжать фотосинтез. Устьица регулируют и испарение воды листьями, т.н. транспирацию, поскольку большая часть водяных паров проходит именно через эти отверстия.

Молекула ФГА используется растением в цикле Кальвина в нескольких направлениях.

- Во-первых, ФГА является основой для синтеза сахара.
- Во-вторых, ФГА может быть использована для синтеза аминокислот.

Среди продуктов фотосинтеза обнаружены такие аминокислоты, как аланин, серин, глутаминовая кислота, глицин. Синтез аминокислот происходит интенсивно при недостатке НАДФ $\cdot$ Н, в результате чего из ФГК образуется не ФГА, а пировиноградная кислота, которая является исходным соединением для синтеза аминокислот и одним из ключевых веществ цикла Кребса.

- В-третьих, ФГА дает начало циклу превращений некоторых промежуточных продуктов в РДФ, который служит акцептором углекислого газа.

Наряду с углеводами и аминокислотами из промежуточных продуктов цикла Кальвина могут образовываться липиды и другие продукты.

Во всех уравнениях фотосинтеза в правой части пишется формула шестиуглеродного сахара. Как правило, его называют глюкозой. Но в действительности первым свободным сахаром является дисахарид сахароза, из которой образуются два моносахарида – глюкоза и фруктоза.

## Восстановление первоначальных реагентов

Для того чтобы растение могло акцептировать новую молекулу углекислого газа, необходимо иметь РДФ, основной акцептор углекислого газа. РДФ образуется из ФГА в результате цепи реакций, в процессе которых образуются пяти- и семиуглеродные сахара. Надо отметить, что основная масса ФГА идет именно на восстановление нужного количества РДФ: из 12 образовавшихся молекул ФГА только две идут на образование продуктов фотосинтеза, т.е. сахарозы.

Подводя итог рассмотрению фаз фотосинтеза, можно составить обобщенную схему фотосинтеза (рис. 15).

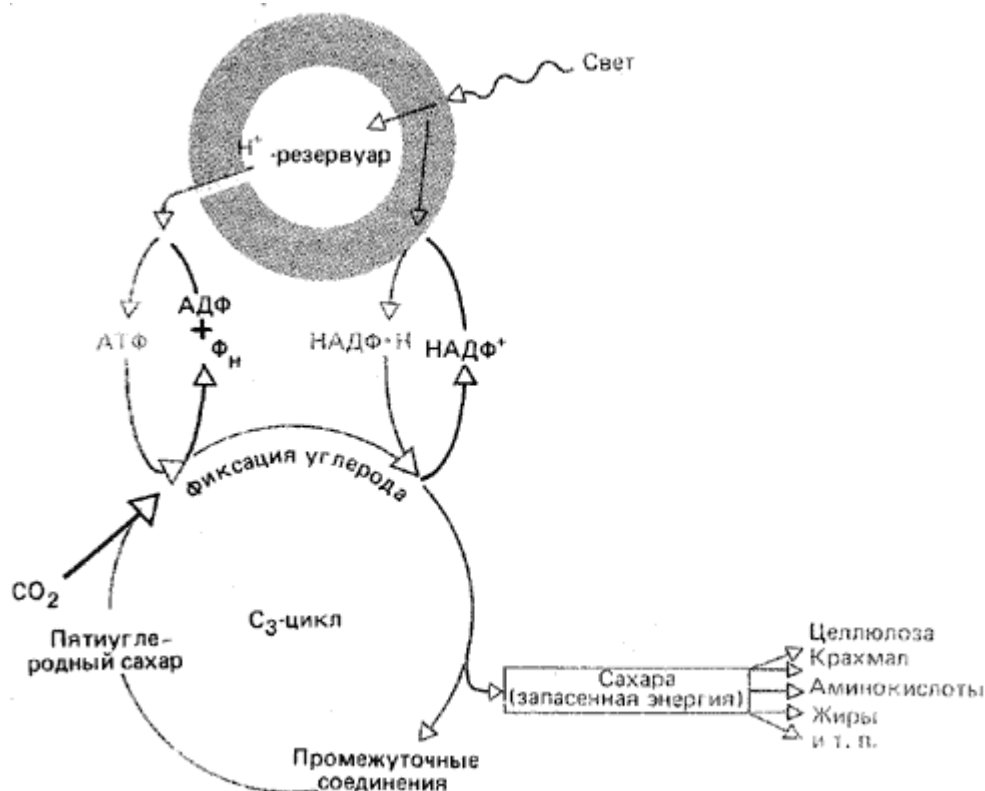
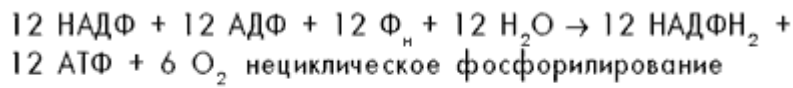


Рис. 15. Обобщенная схема фотосинтеза

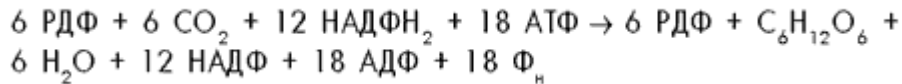
Учитывая реакции световой и темновой фаз фотосинтеза, можно привести следующее суммарное уравнение фотосинтеза.

Световые реакции:





Темновые реакции:



Постоянный приток энергии необходим для любого проявления жизнедеятельности, и световая энергия, которую фотосинтез преобразует в химическую потенциальную энергию органических веществ и использует на выделение свободного кислорода, – это единственно важный первичный источник энергии для всего живого. Живые клетки затем окисляют («сжигают») эти органические вещества с помощью кислорода, и часть энергии, высвободившейся при соединении кислорода с углеродом, водородом, азотом и серой, запасают для использования в различных процессах жизнедеятельности, таких, как движение или рост. Соединяясь с перечисленными элементами, кислород образует их оксиды – диоксид углерода, воду, нитрат и сульфат. Тем самым цикл завершается. Итак, фотосинтез можно определить как окисление воды, сопряженное с восстановлением диоксида углерода или других неорганических оксидов.

### **Контрольные вопросы**

1. Чем похожи и чем отличаются хемоавтотрофы и фотоавтотрофы?
2. Напишите структурную формулу АДФ, укажите макроэргическую связь.
3. Какую часть электромагнитного спектра используют растения для фотосинтеза?
4. Напишите уравнение фотолиза воды.

5. Какую роль в фотосинтезе играет молекула хлорофилла?
6. Какие разновидности хлорофилла вы знаете? Чем они отличаются?
7. Какие пигменты, помимо хлорофилла, вы знаете?
8. Что включают в себя фотосистемы? Чем ФС 1 отличается от ФС 2?
9. Почему 1-й этап фотосинтеза называют *фотофизическим*? Какие процессы происходят на 1-м этапе?
10. Зачем в фотосинтезе нужна вода?
11. Какой процесс происходит на *фотохимическом* этапе фотосинтеза?
12. Какая часть поглощенного света запасается растениями в процессе фотосинтеза?
13. Назовите основной процесс темновой фазы фотосинтеза.
14. Что такое цикл Кальвина?
15. Назовите основные продукты реакции фотосинтеза.

#### **Литература:**

1. Экология: учебник для технических вузов /Л.И.Цветкова, М.И.Алексеев и др.; под ред. Л.И.Цветковой. - М.: изд-во АСВ; СПб.: Химиздат, 1999. – 488 с.
2. Лебедев А.Г. Я иду на урок №№ 47,48; 2000 год