

热点评析

美国《Science》杂志评出2011年十大科学突破
——介绍光合系统II的结构研究成果

郭礼和

上一期“热点评析”栏目(中国细胞生物学学报 2012; 34(2): 195-6)中介绍了“阻断艾滋病传播的突破性研究成果”,本期着重介绍2011年在光合作用研究领域对光合系统II(photosystem II, PSII)研究的重大进展。这一研究成果通过下面对光合作用中需要光的反应(简称“光反应”)机制介绍可以得到深入了解。

光合作用是人们“衣、食、住、行”所依赖的细胞最基本生命活动之一,也是人类社会工业、农业、能源生产和生态环境的基础。光合作用包含一系列光化学、光物理和生物化学反应的复杂细胞生命活动过程,发生于植物细胞的亚细胞器——叶绿体内(少数动物细胞也含有叶绿体,参见《文汇报》2011年5月3日刊登的“鱼也能进行光合作用?”、“一半动物,一半植物”两篇科普文章)。

叶绿体的光合作用可分为两步进行:第一步需要光,称光反应(这是本文介绍的重点)。最先通过“原初反应”——吸收太阳的光能,然后转换为电子传递,变为电能;再由电子传递耦合磷酸化反应,由电能转化成活跃的的化学能,贮存在ATP和NADPH分子中。这一步的化学反应过程表现为:阳光提供能量,裂解 H_2O 分子,释放出氧气,产生质子(H^+),耦合磷酸化生成高能化合物ATP和NADPH分子,为下面一步反应供应能量。这一步的全过程是在叶绿体的片层结构膜囊内完成的,反应速率由阳光强度决定,与温度无关。

第二步不需要阳光,称为暗反应。这一步需要底物二氧化碳和水,利用第一步光反应得来的高能化合物ATP和NADPH,提供能量、磷酸根(起磷酸化作用)及 H^+ (起还原作用),对 CO_2 进行同化反应,最终形成的产物有单糖(葡萄糖和果糖)、双糖(蔗糖)和多糖(淀粉、纤维素)等碳水化合物,也可间接合成脂肪酸和氨基酸。这一步全过程是在叶绿体的基质中进行的,不需要光,反应速率由温度决定。

对叶绿体结构及其电子传递机制、第一步光反应合成能量分子ATP和第二步 CO_2 同化反应机制的研

究,至今已有一百多年历史了,从1915年到今天获得诺贝尔化学奖已有7次之多,说明科学界对光合作用机制研究非常重视。这是因为,地球上出现的生物多样性和现代文明社会都与光合作用是密不可分的;人类社会的发展与如何提高光合作用的效率、甚至光合作用的工厂化,也是密不可分的。光合作用不仅能提供我们人类食品和衣物,供应源源不断的能源(石油、天气、煤炭和生物能源等),而且也能改善生态环境,加速碳的循环,提高社会经济可持续性发展。

2011年,美国《Science》杂志评出的光合系统II是上述第一步光反应中的重要蛋白复合体。要了解它的重要生理功能,我们得先了解光合作用的第一步光反应过程及机制,然后才可以清楚地了解光合系统II的蛋白复合体结构的意义。

第一步光反应包括原初反应(光能吸收与传递,光能激发电子产生,光能向电能的转换)和光合磷酸化反应(电子传递、氧的释放及电能向化学能的转换)。这一步光反应实现了光能 \rightarrow 电能 \rightarrow 化学能的转换,同时产生了氧气、质子(可转换成氢气,未来新能源的发展趋势之一)、高能化合物ATP和具有高还原势的NADPH(还原剂)。

一 原初反应

原初反应包括光能的吸收、传递和光能的转换,是光合作用的起点。此过程由叶绿体内片层膜上的蛋白质复合体(包括光合系统II)和与它们相结合的色素分子共同来完成。一类色素分子(聚光色素)吸收阳光,然后传递给另一类色素分子(中心色素),激发高能电子产生,促使光能转换成电能,转换速度极快($10^{-9}\sim 10^{-15}$ 秒),与温度无关。

1 光能的吸收与传递

光能的吸收与传递的载体是叶绿体片层上的与蛋白复合体结合的色素分子。叶绿体有两类色素分子,一类称为聚光色素,另一类称为反应中心色素,它们整齐、紧密地排列在叶绿体片层的类囊体

膜(光合膜)上。聚光色素亦称集光色素或天线色素,包括大部分的叶绿素a、全部的叶绿素b和类胡萝卜素。它们本身没有光化学活性,只能吸收光能并传递到反应中心色素分子上,激发电子产生和传递,引发之后的光化学反应(水分子的裂解、氧气释放和氧化磷酸化)。

反应中心色素亦称中心色素,包括少数特殊状态的叶绿素a(P680和P700)。它们具有光化学特性,能接受聚光色素传递来的光能,激发高能电子产生,将光能转换为电能。聚光色素和中心色素需要一定数量和比例才能协同完成光的吸收和传递。吸收和传递一个光子(光的单位)到达光反应中心所需的色素分子数被称为光合单位。一个光合单位通常需要250~400个色素分子,其中反应中心色素分子约占1/250~1/400。

2 光能→电能的转换(光化学反应)

光能转换为电能发生在光合作用中心,这一中心存在于叶绿体片层膜囊内,是一种色素蛋白复合体结构。包括:一个反应中心色素分子,主要进行光能转换,把光能转换成电能;一个原初电子供体,提供电能的电子;一个原初电子受体,接受中心色素分子转换来的电能。

光合作用中心存在两种不同的光合蛋白复合色素体系,分别进行两种不同的光化学反应,它们分别称作光合系统I(简称PSI,蛋白复合体结合叶绿素a P700,吸收远红光)和光合系统II(简称PSII,蛋白复合体结合叶绿素a P680,吸收红光)。吸收远红光的光合系统I(PSI)产生弱氧化剂和强还原剂,强还原剂主要用于还原NADP⁺。光合系统II(PSII)产生强氧化剂和弱还原剂,强氧化剂主要用来裂解H₂O,释放出O₂。光合系统II的精细结构研究成果被美国《Science》杂志评为2011年十大科学突破之一,也是本文介绍的主要对象。

二 光合磷酸化

光合磷酸化是利用高能电子在传递过程中释放能量,并通过光合磷酸化耦合作用把释放出来的电能转化为活跃的化学能(NADPH和ATP)。作为能量载体的电子是由H₂O分子裂解过程中获得的,H₂O分子失去电子,自身释放出O₂和H⁺。

1 电子传递(电能→化学能)

上述的光化学反应中,原初电子供体(P700和P680)受光激发后,将其高能电子传给原初电子受体,使其带负电荷,而P700和P680则带正电荷,由此

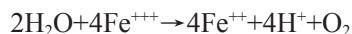
必然引起电子在带不同电荷载体之间进行传递。这一系列电子传递可以相互串联起来,并把两个光合系统(PSI和PSII)的反应串联起来。这种串联的电子传递系统,被称为光合链,也称Z链。若按电子传递体的氧化还原电位顺序来排位作图,此图形极像横写的英文字母“Z”,故而称之为Z链。

位于Z链一侧的光合系统II中心色素P680(原初电子供体)受光激发,发生光化学反应,就会失去一个高能电子。此电子被原初电子受体Q(特殊状态的质体醌)所接受,接着传递给PQ(另一种质体醌);然后,电子从PQ再传至细胞色素f(Cyt f),接着传给质体蓝素(PC);最后,电子由PC传给光合系统I的反应中心色素P700。这条光合链最初电子是由PSII的中心色素分子P680最先供出的,从而使其呈现为氧化状态(P680⁺)。为了电子回路能够循环,P680⁺必须恢复到还原态,所需电子可从H₂O的光解中得到。H₂O的裂解由光合系统II来承担。

Z链的另一侧为光合系统I,它结合的反应中心色素P700,在受到光激发后也会产生高能电子,然后传给原初电子受体X载体(一种非血红素的铁硫蛋白),继而传给铁氧还蛋白(fd)。在X载体和铁氧还蛋白之间,可能存在一种中间体,称为铁氧还蛋白还原物质(FRS)。在铁氧还蛋白-NADP⁺还原酶作用下,电子从铁氧还蛋白传至NADP⁺,生成光合链的终端产物NADPH。P700所失去的电子,可由PSII出发经PC传来的电子得到补充,恢复还原状态,继而再接受由聚光色素传递来的光能,激发高能电子,发生新一轮电子传递的光化学反应。

2 氧的释放

离体的叶绿体在光照下,可将H₂O裂解,并释放出O₂。其反应式如下:



这一现象是英国人希尔在上世纪30年代后期发现的。他向离体叶绿体悬液中加入高铁盐(Fe⁺⁺⁺),经过照光后,Fe⁺⁺⁺被还原为Fe⁺⁺,同时释放O₂。高铁盐在这个反应过程中作为电子受体。后来发现,许多有机染料和醌也可以作电子受体。于是,人们称这些电子受体为希尔氧化剂。上述反应显示,叶绿体在光照下可分解水,并释放出氧和质子,这一过程称为希尔反应。

由于在实验室用普通的化学方法裂解H₂O释放O₂很难实现,因此对上述反应释放O₂的机制一直不清楚,只知道该反应是发生在叶绿体的光合系统II颗粒内,锰、钙和氯是放氧反应必不可缺的元素,因为

锰和钙是PSII颗粒的组成成分, 氯离子在放氧过程中起活化作用。在高等植物中有3个外周蛋白, 相对分子质量分别为33, 23, 18 kDa, 它们结合于PSII的囊腔一侧, 对PSII放氧活力的维持起着重要作用。33 kDa蛋白对参与光合系统II放氧的核心组分锰簇具有保护作用, 被称为锰稳定蛋白(manganese stabilizing protein, MSP)。水裂解和释放氧的过程中, 23 kDa和18 kDa的两个蛋白分别与Ca⁺⁺和Cl⁻相结合。

从上述情况可知, PSII在光反应过程中激发高能电子、还原质体醌、裂解水分子、释放氧和推动电子传递, 启动第一步光反应, 可见它在光合作用中的地位非常重要, 故而科学家一直很重视对它的研究。2011年5月英国《Nature》杂志发表了日本大阪市立大学研究生院化学系Umena等^[1]的科学论文, 以1.9 Å分辨率对PSII的结构作了精细分析。根据他们的电子密度图, 可以定位Mn₄CaO₅簇的所有金属原子及其配体, 发现5个氧原子作为氧络桥连接5个金属原子, 4个水分子结合到Mn₄CaO₅簇, 其中有些水分子作为分子氧形成的底物。他们在每个光合系统II单体中可鉴别出1 300个以上的水分子, 其中有些水分子形成广泛的氢结合网络, 可作为质子、水或氧分子通道。光合系统II的高分辨率结构的确定将为以后PSII的结构与功能关系研究提供了精细的分子模型和理论指导^[2]。

3 光合磷酸化

光合磷酸化的含义是什么? 顾名思义, 就是将上述光反应形成的电子能量储存到高能化合物的化学键内, 也就是将电子传递与高能磷酸酯键形成相耦联, 使电能转变成活泼的化学能。光合磷酸化存在两种类型: 非环式光合磷酸化和环式光合磷酸化。

非环式光合磷酸化: 在聚光色素分子传来的光子量子激发之后, PSII的光合中心色素P680放出高能电子, 在光合链(Z链)上进行电子传递, 同时在这些传递链上形成高能化合物ATP。这些过程可经PSI的反应中心色素P700再度激发, 继续推动电子传递运转, 最后传递至NADP⁺使其还原为NADPH。由于

电子传递的途径是一个开放的通路, 必须有新的电子补充, 反应才能继续进行, 所以称这一过程为非环式光合磷酸化。

在上述过程中, 电子的最初供体是水, 最终受体是NADP⁺。结合在PSII的水分子被氧化, 释放出分子态氧, 同时释放出的电子被II的中心色素P680接受, 然后传递至P700。P680和P700只有在光的激发下才能参与上述电子传递, 合成的分子为ATP、NADPH和O₂。由此可见, 在非环式光合磷酸化过程中光合系统II占据着中心位置, 故而对它的研究受到科学家们的青睐, 对它的研究进展也会受到社会格外的关注, 2011年被《Science》评为十大科学研究成果之一也就不足为奇了。

环式光合磷酸化: PSI的光合中心色素P700放出的高能电子, 经P430、Cyt b563、Cyt f和PC之间的传递, 最后又重新回到PSI中心色素P700, 这是电子在一个闭合电路内传递, 故而人们称它为环式光合磷酸化。在这个闭合循环过程中, 电子传递由P430传到Cyt b563时, 释放出的能量与磷酸化耦合, 合成高能化合物ATP。

上述的光反应(包括原初反应和光合磷酸化反应)过程, 太阳的光能首先转变为电能, 然后转变为活跃的的化学能, 以ATP和NADPH的高能化合物形式暂时予以贮存, 以便给下一步暗反应(不需要光)提供能量、磷酸根和质子, 用于CO₂的还原, 合成各种碳水化合物及其它化合物, 为动植物繁衍提供能量、氧气和营养, 同时为人类社会提供石油、天然气、煤炭和生物能源。对光合作用的研究, 是否能为人类社会作出实实在在的贡献? 人们正在期盼着!

参考文献 (References)

- 1 Umena Y, Kawakami K, Shen JR, Kamiya N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* 2011; 473(7345): 55-60.
- 2 Kawakami K, Umena Y, Kamiya N, Shen JR. Structure of the catalytic, inorganic core of oxygen-evolving photosystem II at 1.9 Å resolution. *J Photochem Photobiol B* 2011; 104(1/2): 9-18.