

Photosynthese im Vgl. m. anderen RedOx Reaktionen

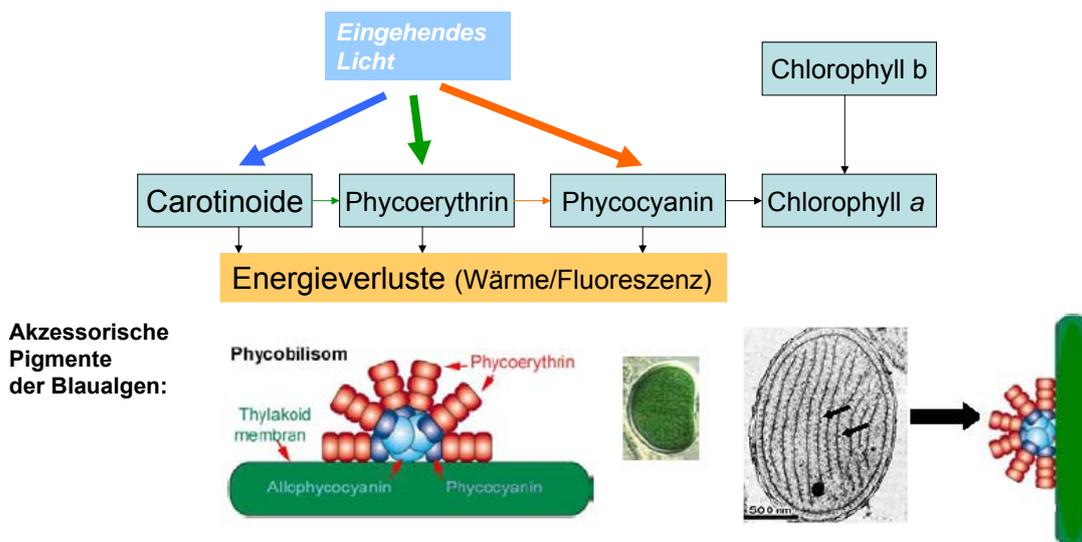
Übergänge von Substanzen zwischen oxidierten und reduzierten Formen in unterschiedlichen Umgebungen.

Beachte: C-Quellen

Modifiziert nach Schlesinger (1989)

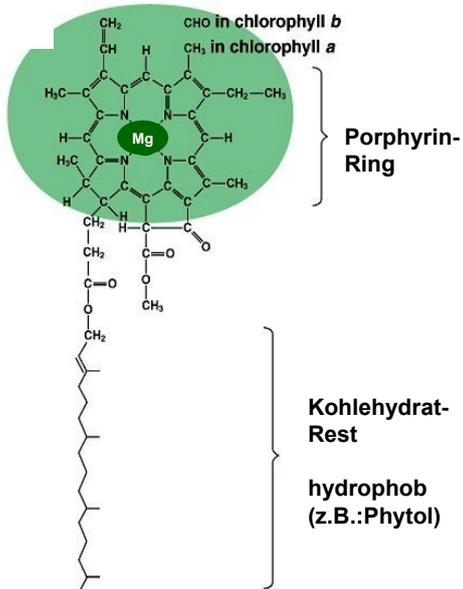
	Oxidiert	→	Reduziert
	H ₂ O / O ₂		C N S
	H ₂ O / O ₂		Photosynthese CO ₂ → C H ₂ O → O ₂
	C	Atmung C → CO ₂ O ₂ → H ₂ O	Anaerobe Atmung C → CO ₂ NO ₃ ⁻ → N ₂ SO ₄ ⁻ → H ₂ S
	N	Chemoautotrophie z.B. Nitrifikation CO ₂ → C NH ₄ → NO ₃	
	S	CO ₂ → C S → SO ₄	

Photonen-Transfer in den Antennen-Pigmenten von Blaualgen:



- Photonen-Transfer von einem Pigment auf das andere:
 - Carotinoide absorbieren blaues Licht, geben die Energie an Phycoerythrin weiter
 - diese Energie wird zusammen mit der Grünlicht-Energie vom Phycoerythrin absorbiert und ..→ an Phycocyanin weitergegeben
 - Phycocyanin absorbiert oranges Licht, und gibt die Energie ans Chlorophyll a weiter
 - Bei jedem Übergang geht Energie durch Wärme und Fluoreszenz verloren
 - Chlorophyll b trägt direkt zum Energiefluß auf Chlorophyll a Moleküle bei.

Chlorophylle



Front
Carotin

Oxidationsprodukte der Chlorophylle
Chlorophyll a
Chlorophyll b
Lutein
Xanthophylle
Start

DC-Dünnschicht-Chromatogramm

Carotinoide:

Lutein und Xanthophylle:
Violaxanthin und Zeaxanthin

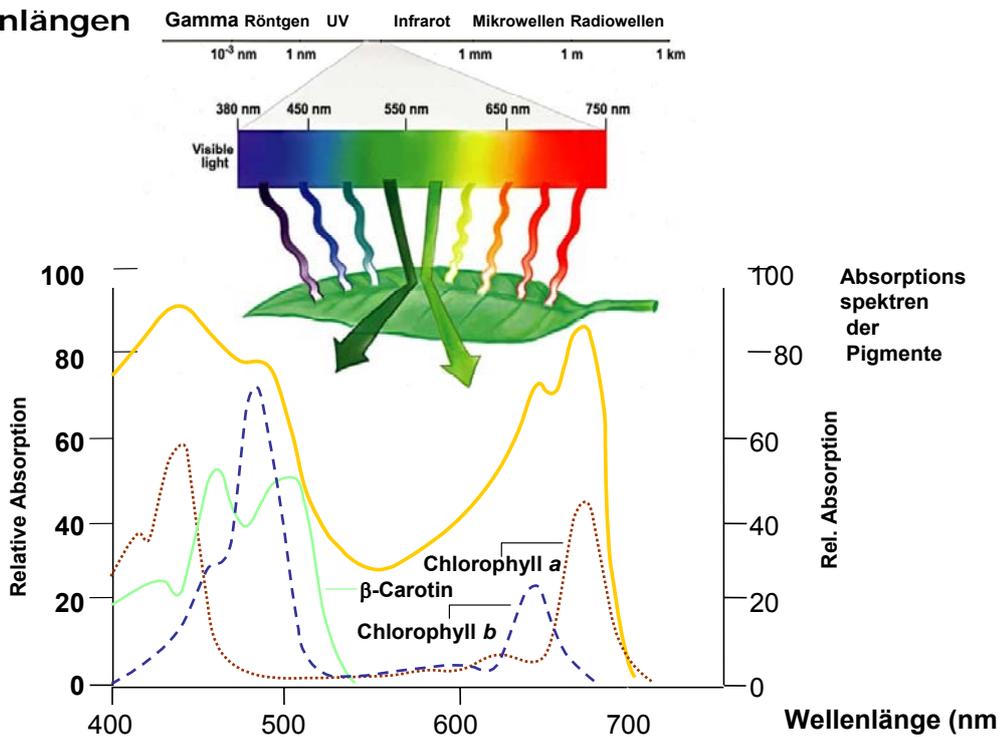
Xanthophylle:

= Antennenpigmente,

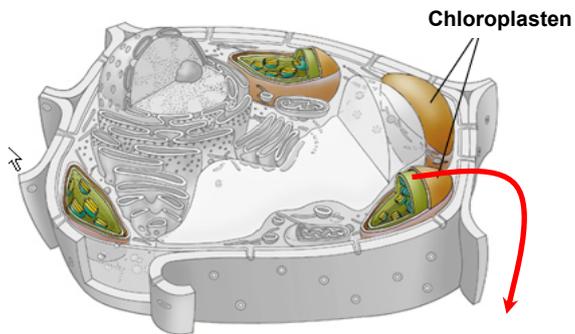
auch Funktion als Schutzpigmente vor überhöhter Lichteinstrahlung,

da sie die Chl a- Fluoreszenz 'quenchen' und damit zu erhöhtem thermischen Verlust von Anregungsenergie beitragen.

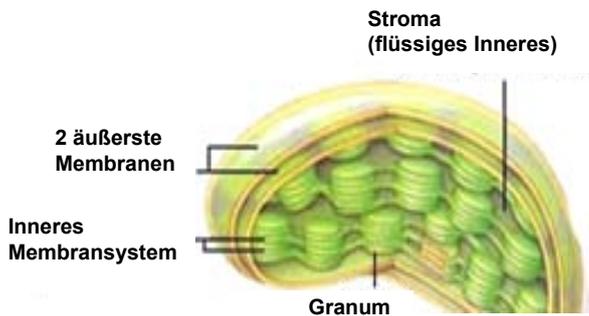
Absorbierte Wellenlängen



Struktur der Chloroplasten

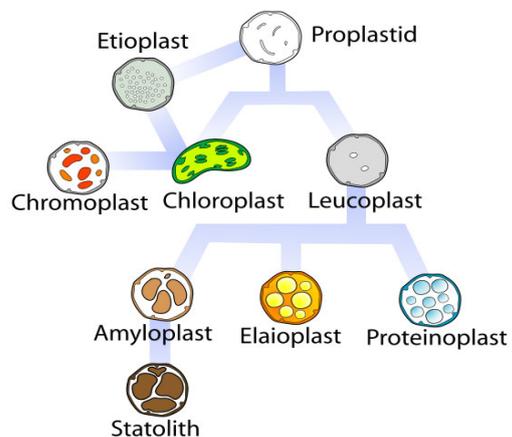
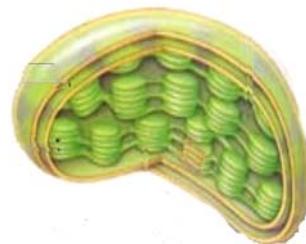


- Umgeben von einer Doppelmembran
- Enthält zusätzliche innere Membranen sog. **Thylakoiden** die gestapelt sein können (**Grana**)
- Innere Region = **Stroma**



Struktur von Chloroplasten

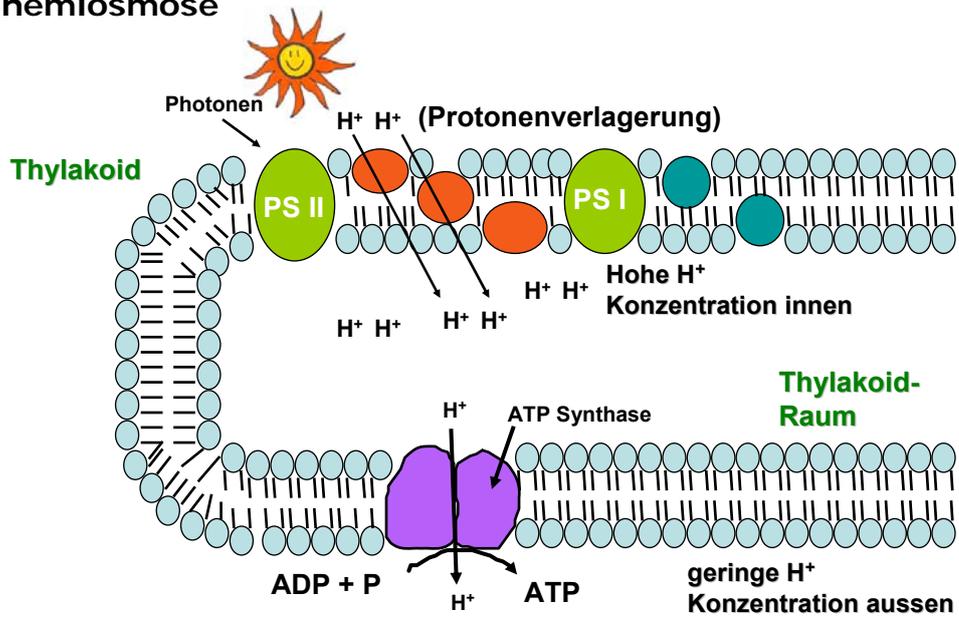
- 2 Membranen – außen und innen
- Innere Membran ist in Säcke gefaltet = **Thylakoide**
- Thylakoid-Außenraum = **Stroma**.
- Struktur ähnlich, aber nicht identisch zu Mitochondrien.
- Beide Organellen enthalten:
 - DNA und
 - Ribosomen
 - → eigenständige Protein- (Enzym-) Synthese



Eigene Zeichnung

■

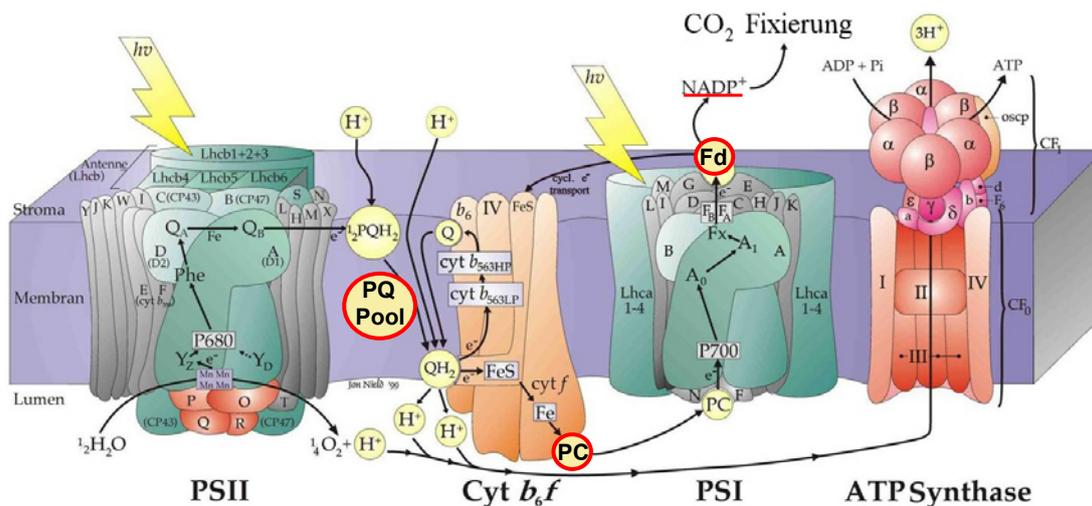
Chemiosmose



Elektronen-Transport der Lichtreaktion

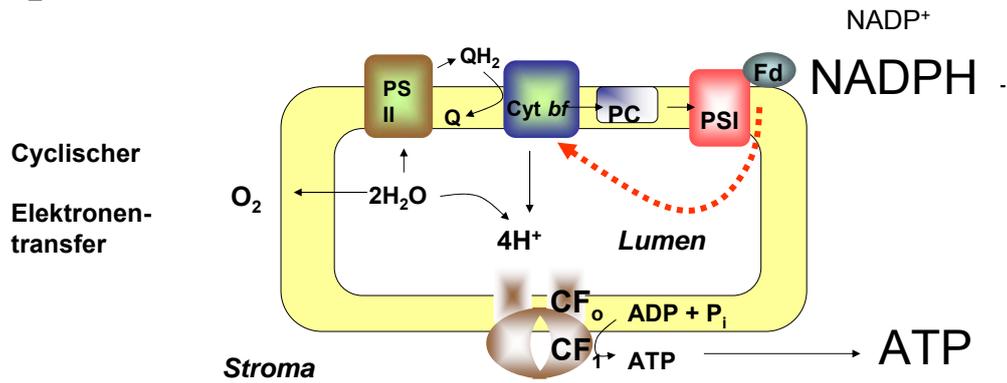
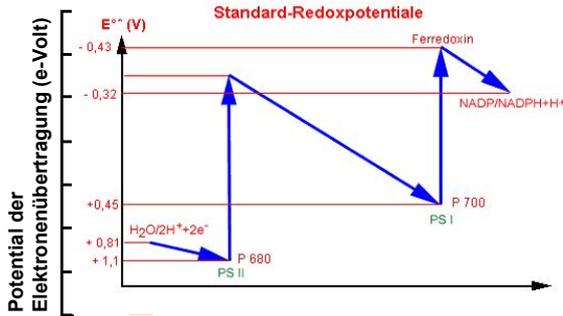
- 1. Chlorophyll v.a. im „Light Harvesting Complex“ = LHC
- 2. Sonnenlicht wird im LHC absorbiert und von Pigment zu Pigment weitergereicht
- 3. Die Photonenenergie landet in einem Paar spezieller Chlorophyll a Moleküle: P680
- 4. Die e^- im P680 Chl a werden auf einen angeregten Zustand gehoben und es erfolgt eine Ladungstrennung
- 5. Quinon = Q als primärer e^- Akzeptor nimmt die hoch-energiegeladenen e^- auf.
- 6. Q wird reduziert; P680 Chl a wird oxidiert; Oxidation durch Licht = Photo-Oxidation
- 7. Das angeregte e^- gelangt in die Elektronentransport- Kette
- 8. Der O_2 -erzeugende Komplex + Chl a⁺ entziehen dem H_2O e^- und reduzieren Chl a⁺
- 9. Das Reaktionszentrum wird in den Ausgangszustand zurückversetzt und ist für die nächste Reaktion bereit.
 - a. Plastochinon Q nimmt 2 e^- von P680 und entzieht dem Stroma 2 H^+
 - b. Q gibt e^- an den Cytochrom b/f Komplex u. pumpt die $2H^+$ ins Thylakoid-Lumen
 - c. Während die e^- durch den b/f-Komplex wandern, werden mehr H^+ ins Lumen gepumpt
- 10. Das e^- landet beim Plastocyanin: PC = ein wasserlöslicher Elektronen-„Carrier“ im Lumen (Zentralatom: Cu)
- 11. Plastocyanin dient als e^- Donor für das PS-I Reaktionszentrum Chl a
- 12. Ladungstrennung u. Photo-Oxidation ähnlich wie in PSII (opt. Wellenlänge: 700nm)
- 13. Plastocyanin wirkt als reduzierendes Agens für das Chl a des P700
 - a. Ferredoxin erhält ein e^- von P700*
 - b. Das e^- durchläuft FAD (FlavinAdeninDinukleotid)
 - c. Das e^- und H^+ im Stroma dienen der Reduktion des $NADP^+$ zu $NADPH$ → ENDprodukt
 - d. Ferredoxin erhält die Nachlieferung der e^- durch Photosystem I

Detailliert : e- Transport



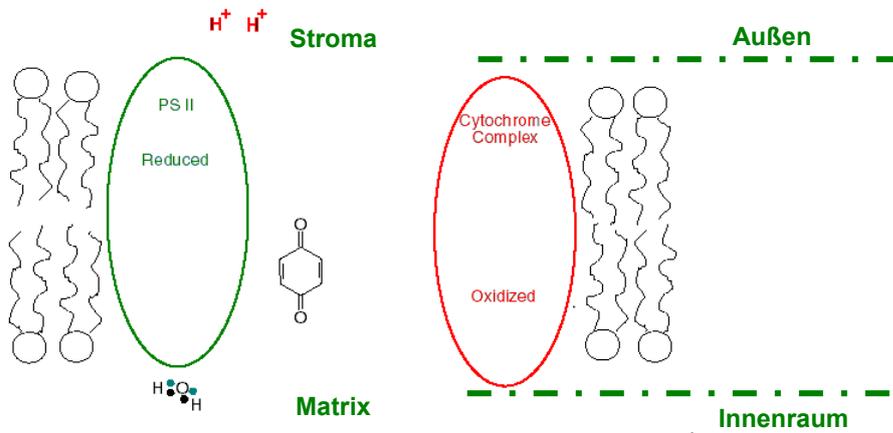
Ferreira et al., (2004; *T. elongatus* PSII; Cyanobakterien), Liu et al., (2004; Spinat LHCII), Stroebel et al., (2003; *Chlamydomonas* Cyt b₆f; Grünalgen), Jordan et al., (2001; *T. elongatus* PSI; Cyanobact.) und Ben-Shem et al., (2003)

Elektronen-Transport: Z -Schema



Die Protonenpumpe Plastochinon

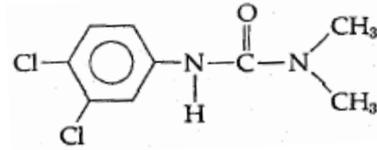
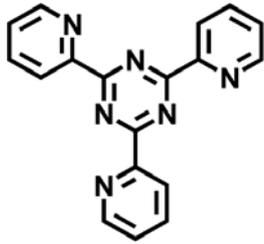
- Quinon-vermittelte Protonenpumpe des photosynthetischen Elektronen-Transports



<http://bio.winona.msus.edu/berg/ANIMTNS/pq-an.gif>

Herbizide: Verdrängung des Plastochinon

- Hemmung des Elektronentransportes am PS II durch einige Herbizide:



- Grundgerüst der Triazine

und

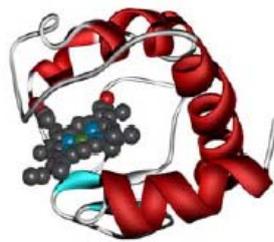
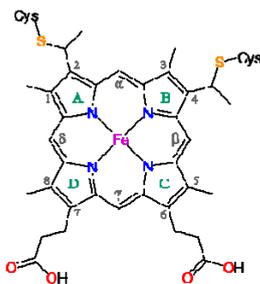
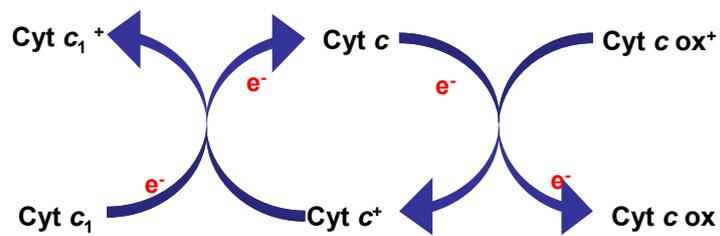
DCMU
Dichlorophenyl dimethyl Urea
= Diuron

- Harnstoff-Derivate,
- Anilide
- Biscarbamate
- Uracile

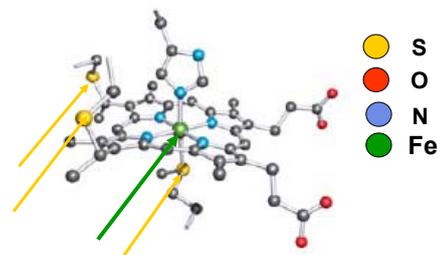
- Die Hemmung beruht auf einer **Verdrängung des Plastochinon QB** von seiner spezifischen Untereinheit D1 durch diese Substanzen [Hock und Elstner, 1995].

e- Transport: Cytochrome

Beispiel Cytochrome: Elektronentransport und Redoxreaktion durch Cyt C

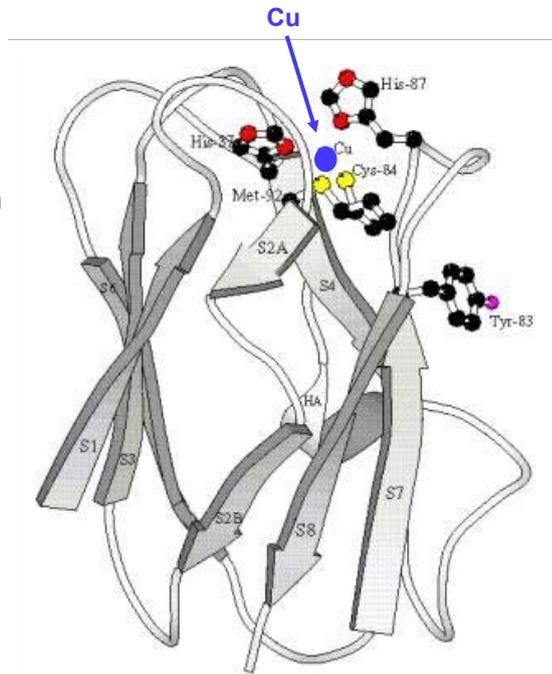


Cytochrom c



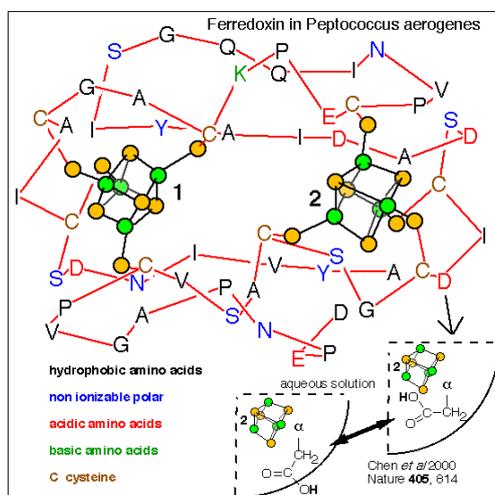
Plastocyanin

- Plastocyanin wasserlöslich
- → HiLL -Versuch



e- Transport: Ferredoxin

- Ferredoxine sind an Elektronentransfer-Reaktionen beteiligt, z.B. in:
 - Photosynthese,
 - Glucose-Oxidation
 - Stickstoff-Fixierung



Teilstruktur: Ferredoxin-Cluster.

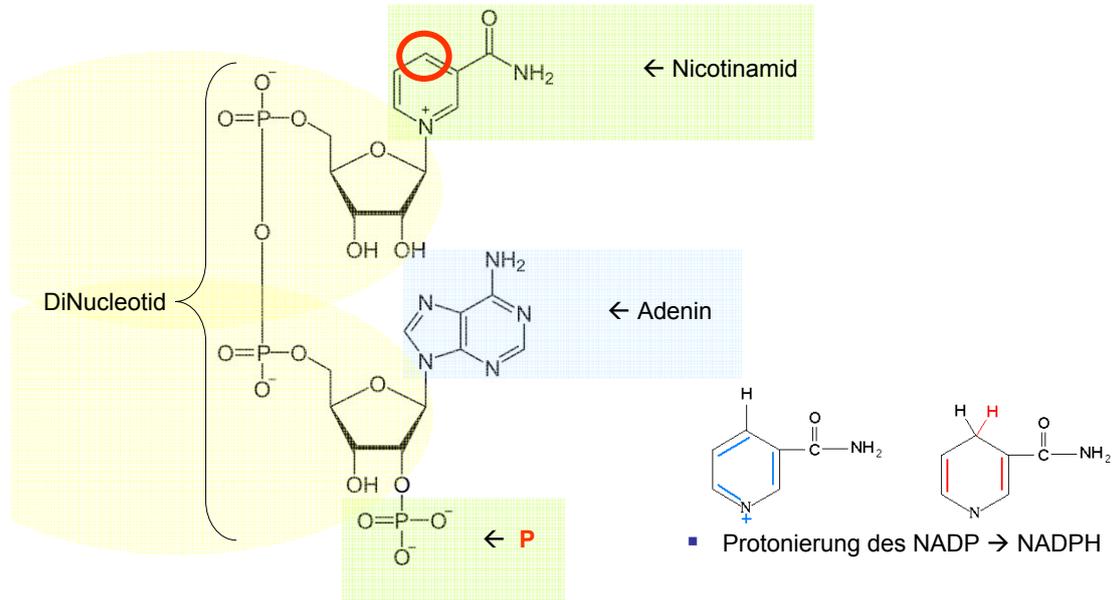


- S
- Fe

Die Eisen-Schwefel-Cluster fungieren als Einelektronen-Überträger.

Reduktionsäquivalente: NAD(P)

Das Nicotinamid-Adenin-DinucleotidPhosphat

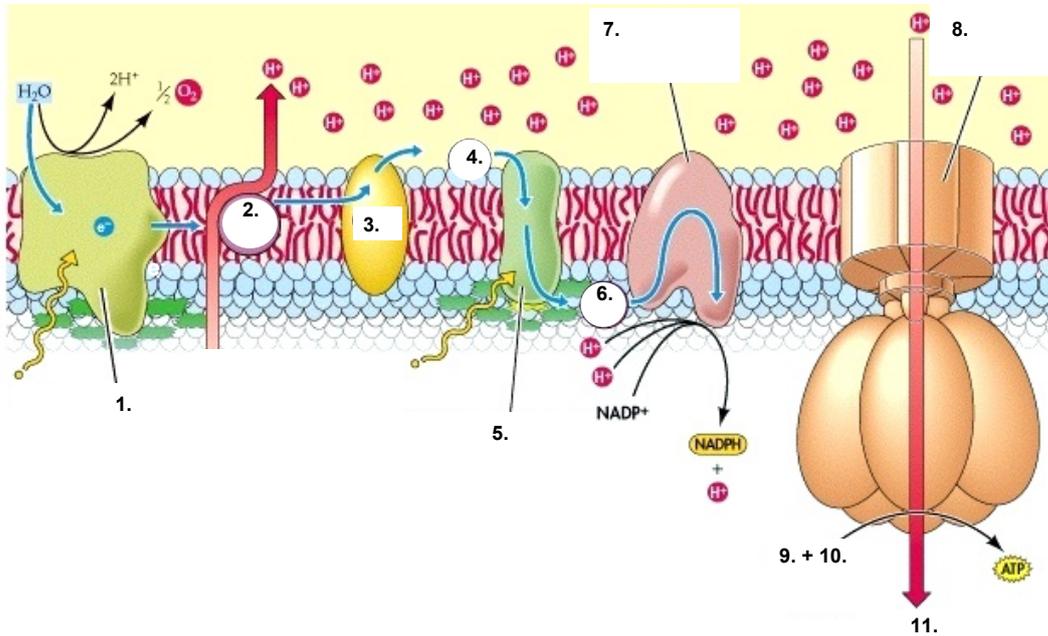


Essentielle Elemente der Photosynthese-Reaktion

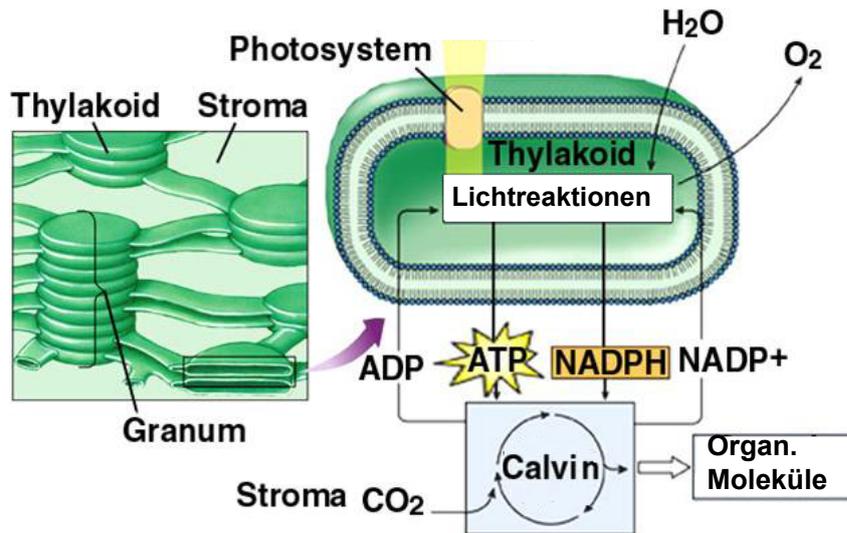
(grün/grau markiert)

- **N:** Bestandteil aller Aminosäuren und damit von Proteinen und von Purin- und Pyrimidinbasen in Nucleinsäuren und Coenzymen.
- **P:** Als PO_4 -Gruppe für eine hohe Zahl phosphorylierter Verbindungen im Stoffwechsel wichtig. Bestandteil der Nucleinsäuren und Phospholipide.
- **K:** Hohe K^+ -Konzentrationen im Cytoplasma (mindestens 50 mM) sind Voraussetzung für Enzymfunktionen; wichtig für Osmoregulation (Streckungswachstum), Osmotikum bei nastischen Türgebewegungen.
- **Mg:** Bestandteil von Chlorophyll. Wichtig für ATP-abhängige Reaktionen, da ATP nur in Form des Mg-ATP-Komplexes reagiert. Gegenion von $-COO^-$ -Gruppen der Zellwand-Pectine.
- **B:** Wichtig für das Wachstum von Meristemen. (Orientierung von Proteinen in Membranen).
- **S:** Bestandteil bestimmter Aminosäuren (Met, Cys) und damit von Proteinen und von Coenzymen (Coenzym A, Biotin, Liponsäure, Ferredoxin) und Sulfolipiden.
- **Ca:** Gegenion von $-COO^-$ -Gruppen der Zellwandpectine; wichtig für die Integrität von Membranen und damit für die Zellorganisation. Regulation zellphysiologischer Vorgänge.
- **Mn:** Cofaktor von Enzymen des Zitronensäure-Zyklus und bei der photosynthetischen O_2 -Entwicklung.
- **Fe:** Bestandteil von Porphyrinen, den prosthetischen Gruppen verschiedener Enzyme (Häm-Eisen: Cytochrome, Katalase, Peroxidase, Leghämoglobin) und anderer Enzymproteine (Nicht-Häm-Eisen: Ferredoxin, Nitrogenase). Wichtig für die Chlorophyllsynthese.
- **Cu:** Bestandteil von Enzymen: Cytochromoxidase und des Plastocyanins als Redoxsystem der Thylakoide.
- **Zn:** Bestandteil einer großen Zahl von Enzymen.
- **Mo:** Bestandteil von Enzymen des N-Stoffwechsels: NO_3^- -Reduktase, Nitrogenase. (Lüttge et al., 2002)

Test e- Transport



Produkte der Photosynthese:

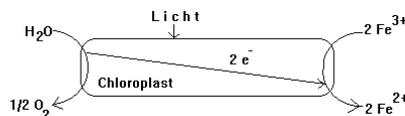


Das Hill-Experiment

- **Experimentelle Fragestellung:**
Stammt der O_2 bei der Photosynthese tatsächlich aus der Spaltung des H_2O ?
- Abzentrifugieren der Chloroplasten, Isolation von Thylakoiden
- Entfernung d. natürlichen Elektronenakzeptoren:
 - $NADP^+$ sowie
 - das wasserlösliche Plastocyanin
 - Künstlicher Ersatz: DCPIP (auch mit Fe möglich).
- **Ohne CO_2 :** entweder N_2 -Atmosphäre oder mittels KOH: $KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
 → isolierte Chloroplasten bei Zusatz von reduzierendem Fe^{3+} setzen nach Belichtung O_2 frei.
- Funktionstüchtige, belichtete Thylakoide: Photosynthese
 - Reduktion des Elektronenakzeptors DCPIP (od. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$).
 - Photometrische Messung
 - → Beweis für Elektronenfluss
 - → Umwandlung von Sonnenenergie in chem. Energie)
- Diesen Teilschritt der Photosynthese können nicht betreiben:
 - Zerstörte Thylakoide
 - Abgedunkelte Thylakoide

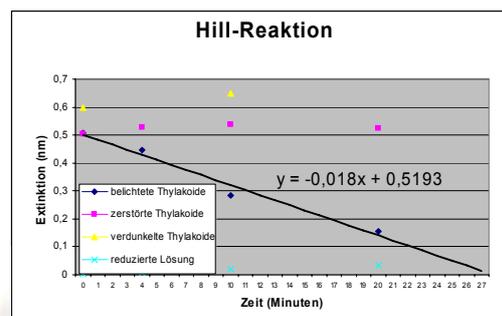
Die HILL-Reaktion

- Verdeutlicht, dass
 - O_2 auch in CO_2 -Abwesenheit freigesetzt wird,
 - der gebildete O_2 aus der H_2O -Spaltung stammt
 - in isolierten Chloroplasten Teilschritte der Photosynthese ablaufen können
 - $2 H_2O + 2 A \xrightarrow{\text{Licht, Chloroplasten}} 2 AH_2 + O_2$ (A = Elektronenakzeptor)
- z.B.:



- $2 H_2O + 4 Fe^{3+} \xrightarrow{\text{Licht, Chloroplasten}} 4 Fe^{2+} + O_2 + 4 H^+$
- Zuerst: photolytische Wasserspaltung,
- Dann Reduktion des Fe^{3+}

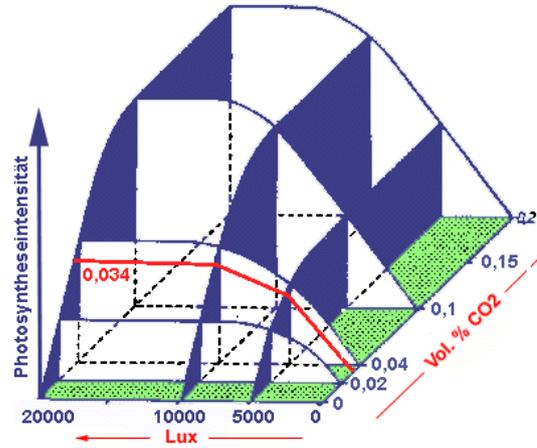
- Laborbedingungen:
 - Normalerw. mit KOH, um CO_2 zu binden
- Entfärbung des Akzeptors:
 - Photometrische Messung der Reaktion:



Abstimmung zw. Licht und Dunkelreaktion

Licht- und CO₂-Abhängigkeit

Abb.:
Optima von
Photosynthese-
Lichtreaktion
und Calvin Cyclus

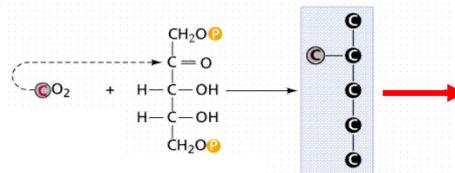


- Ergebnis der Photosynthese: $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ O}_2 + \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Zucker)

Einstiegsreaktion im Calvin Zyklus

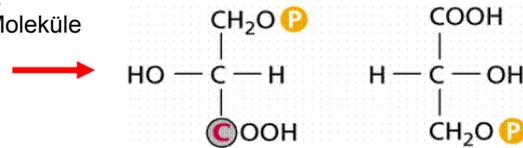
- Das Enzym RuBisCo (=RibuloseBisphosphatCarboxylaseOxygenase) fügt an den 5C Zucker (RuBP) das CO₂ an:

- CO₂ + (5C) RuBP
- → sehr instabiles Intermediat



- Dies resultiert : Durch schnellen Zerfall in:
 - → 2 x (3C) Phosphoglycerat (3PG) Molekülen

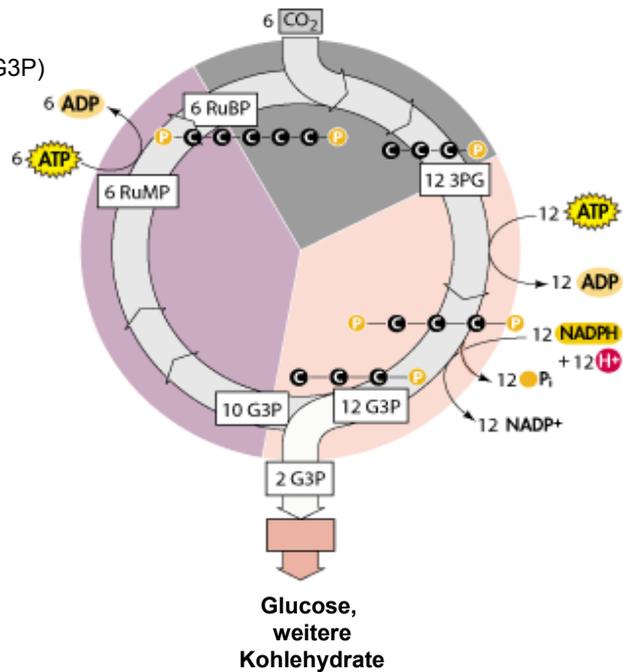
- Durch Reduktion mittels ATP und NADPH:
 - → 2 x (3C) Glycerin3phosphat (G3P) Moleküle



- - Als ATP und NADPH gespeicherte Energie wird verwendet für die CO₂ Fixierung zu Kohlehydraten (KH).
- ist unabhängig von Licht, sofern genug ATP und NADPH vorhanden ist
- benötigt ein Molekül RibuloseBisphosphat zur CO₂ Fixierung

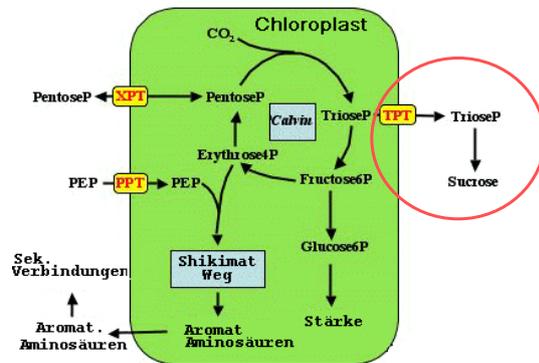
Calvin Zyklus: Summierung

- Phosphoglycerat (3PG) → →
→ Glycerinaldehyd 3- Phosphat (G3P)
- Ein Anteil G3P geht in die
Wiederherstellung von RuBP
- Ein Überschuß an G3P
dient der Glucosesynthese:
- 6 Durchläufe des Zyklus führen zu
einer C6 Verbindung wie z.B.**
 - Glucose
 - Erythrose
 - Xylulose, etc..
- Verbrauch: 18 ATP + 12 NADPH

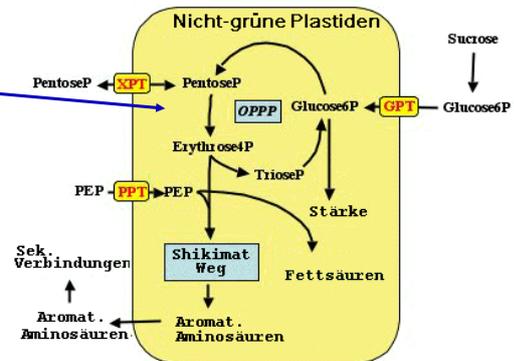


Phosphat-Translokatoren und OPPP

- Wie erfolgt der Stoffaustausch
zw. den Organellen ?
- Photorespiration:
→ Glycolsäure entsteht
- Glycolat-Transport aus den
Plastiden

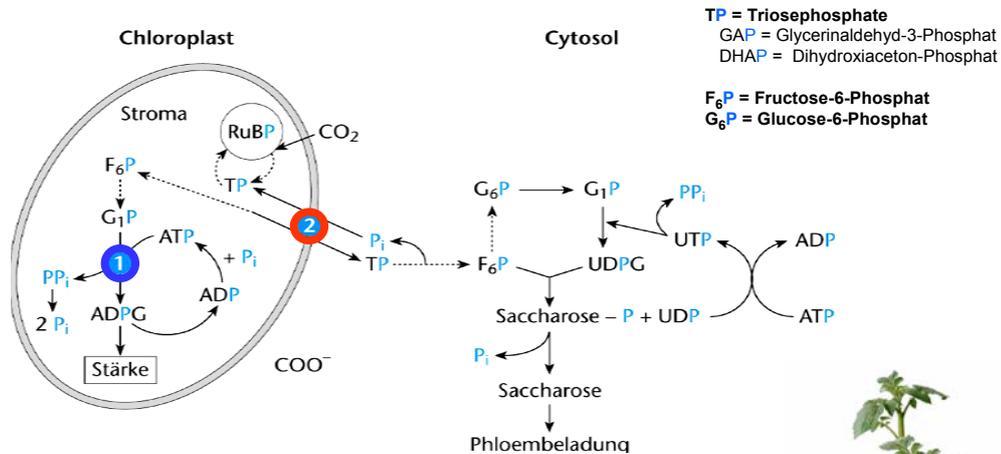


- OPPP**
= Oxidativer
Pentose-
Phosphat-
weg (Path)
- TPT =Triose-P
- XPT =Xylose-P
- GPT =Glucose-P
- PPT = PEP Translok.



Phosphat-Translokation

- **Rolle des P** bei der Stärkesynthese und Kohlenhydrat-Transport



- **(1) ADP-Glucose Pyrophosphorylase**
 - reguliert Rate der Stärkesynthese,
 - gehemmt durch P_i (Produkthemmung) und stimuliert durch GAP.
- **(2) Phosphat-Translokator**
 - regelt Freisetzung d. Photosynthese-Produkte aus Chloroplasten
 - gefördert durch P_i .
- **Bedeutung bei Stärke- vs. Speisekartoffel..**



Phosphattranslokation in Chloroplasten

- Anstieg der externen P_i -Konz. bis 1 mM
 - stimuliert die Nettophotosynthese,
 - **reduziert** aber drastisch die **Stärke-Synthese** (ab 5 mM P_i)
- Diese Hemmung der Stärkesynthese bei hoher P_i -Konz ist bedingt durch **zwei Vorgänge**:
 - **1. Die ADP-Glucose-Pyrophosphorylase**, (Schlüsselenzym der Stärkesynthese), wird
 - stimuliert: durch Triose-Phosphate (TP) und
 - gehemmt (allosterisch): durch P_i
 - → Verhältnis von P_i zu TP steuert Rate der Stärkesynthese.
 - **2. Durch den Phosphat-Translokator**, (= 'PPT' = Carrier)
 - Export von Triosephosphaten (GAP und DHAP) aus dem Chloroplasten.
 - Antiport von $P_i \leftrightarrow$ Triosephosphate.
- Der **Phosphat-Translokator (2)** reguliert die Freisetzung von Photosynthese-Produkten aus den Chloroplasten:
 - **Hohe P_i -Konzentrationen**
 - im Cytosol entleeren das Stroma an C3-Körpern, die als Substrat und Aktivatoren für die Stärkesynthese dienen. Die Hemmung der Stärkesynthese bei zu hoher P_i -Konzentration ist auch Ergebnis der Substrat-Entleerung.
 - Erhöhte P_i -Konzentrationen führen zu starkem Export von Triose-Phosphaten. So verringert eine hohe P_i -Konz die Regeneration des Ribulosebisphosphat!
 - **P-Mangel**
 - Große Mengen an Stärke akkumulieren im Chloroplasten.
 - Diese Stärke wird beim reproduktiven Wachstum nur unzureichend mobilisiert.
 - → Sproßwachstum eingeschränkt.

Starrtracht



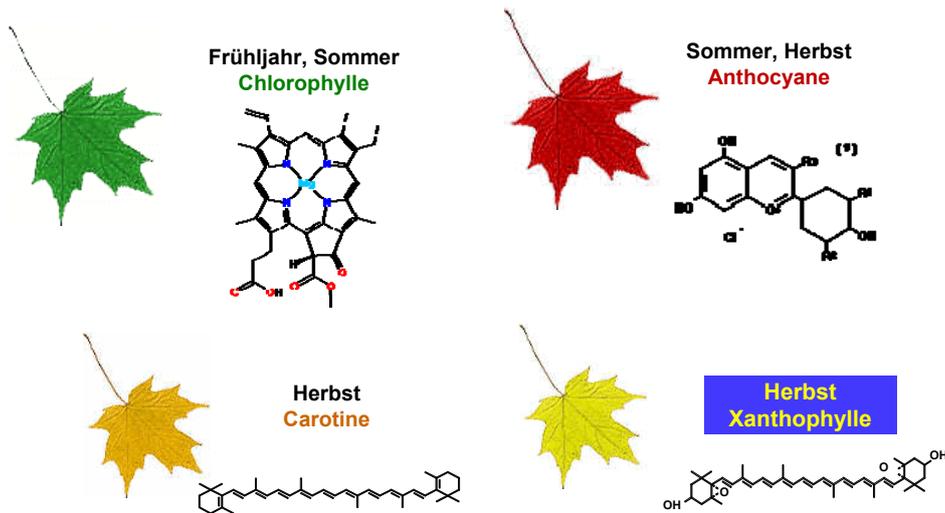
P-Mangel bei Mais,
Bild: K+S, Kassel



P-Mangel an Reben
Bild: Schweizerischer Informationsdienst der
Thomasmehlproduzenten, Sursee

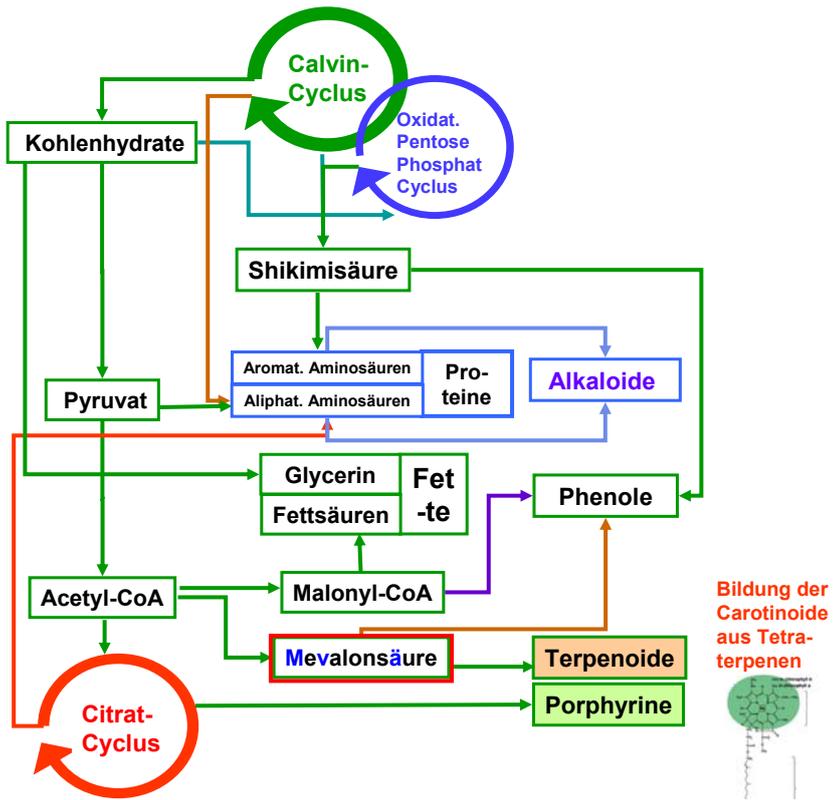
- Der P-Mangel bei Pflanzen führt zu einer Akkumulation von Stärke in den Chloroplasten
- So kommt es häufig zur „Starrtracht“ = eine starre Haltung der Blätter.
- Ansonsten bleiben bei P-Mangel die Pflanzen klein und zeigen einen kümmerlichen Wuchs.
- Warum sind bei P-Mangel die Blätter oft violett gefärbt?
 - → Sekundärstoffwechsel:
 - → Anthocyane ..

Photosynthetische Pigmente



Nach Abbau der Chlorophylle bestimmen v.a. Carotinoide und Anthocyan die Färbung

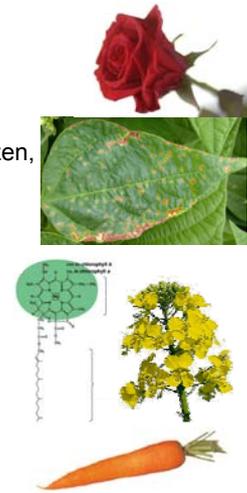
**Primär- u
Sekundär-
Stoffwechsel**



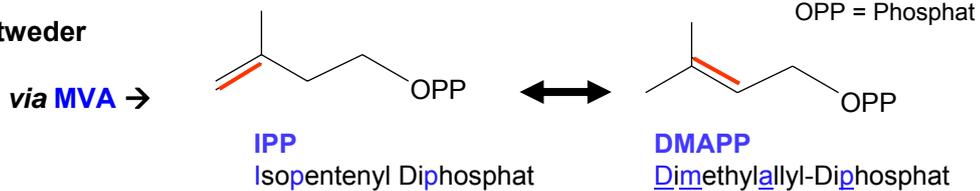
MVA → Isoprenoide → Terpene



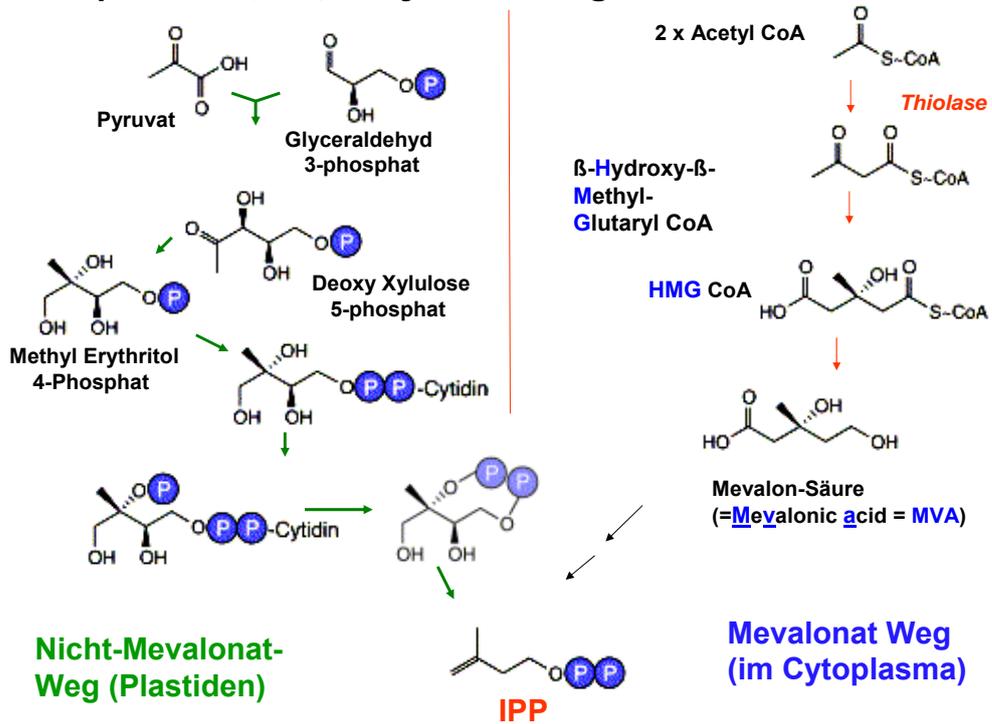
- C₁₀ Terpenoide (Monoterpene) Komponenten von: volatilen Essenzen, von essentiellen Fettsäuren
- C₁₅ (Sesquiterpene) *via* MVA Komponenten: v. Ölen, von Essenz. Fettsäuren, Phytoalexine (Pathogenabwehr)
- C₂₀ (Diterpene) Gibberelline, Resin-Säuren, **Phytol (Chlorophyll-Seitenkette)**
- C₃₀ (Triterpene) *via* MVA Phytosterole, Brassinosteroide
- C₄₀ (Tetraterpene) **Carotinoide**
- WIE entstehen Isoprene, Terpene ?



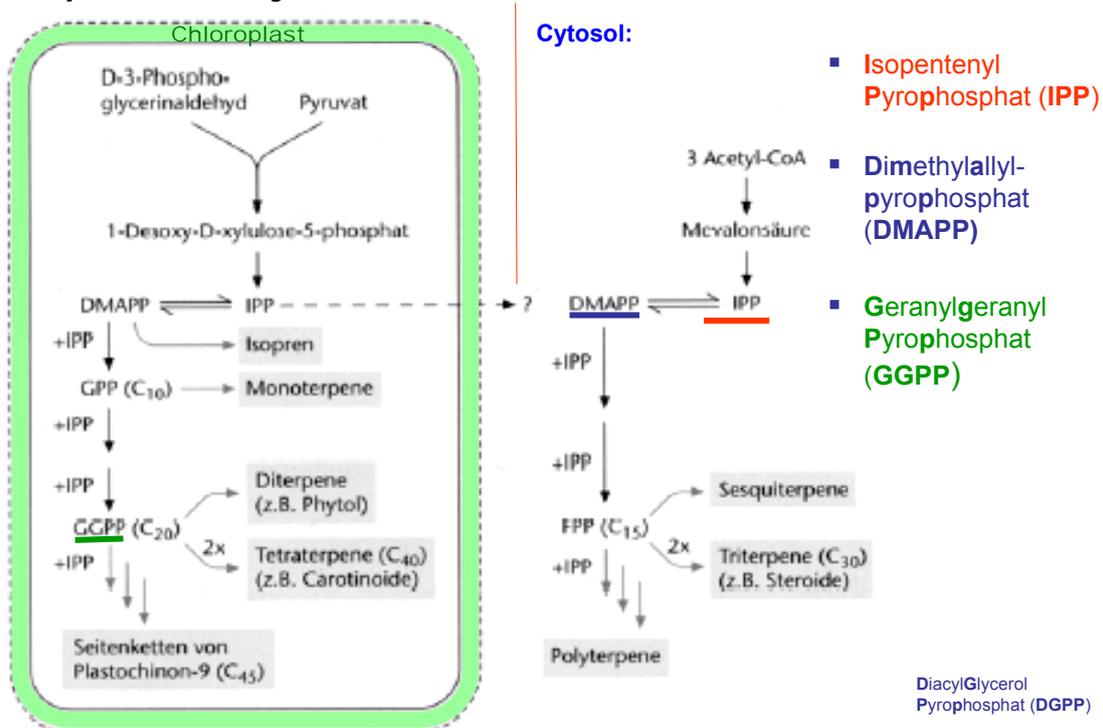
Entweder



2 Isoprenoid (IPP) – Synthesewege

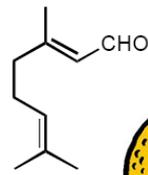


Terpenoid-Biosynthese

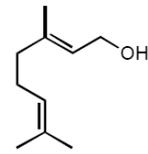


Monoterpene

Acyclische Monoterpene



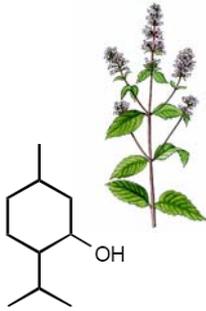
Citral
(Citrusöl)



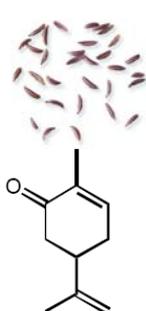
Geraniol
(Rosenöl)



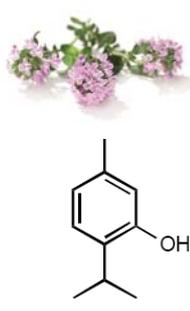
Cyclische Monoterpene



Menthol
(Pfefferminzöl)



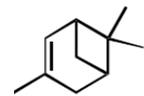
Carvon
(Kümmel)



Thymol
(Tymian)

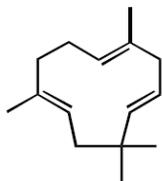


Fenchol
(Fenchel)



α -Pinen
(Nadelhölzer)

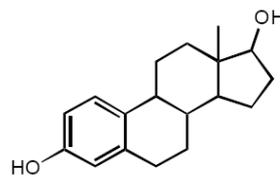
SesquiTerpene C15



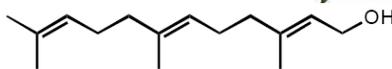
α -Humulen



Triterpene C30 Sterole



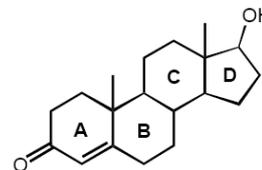
Estradiol
(Östrogen)



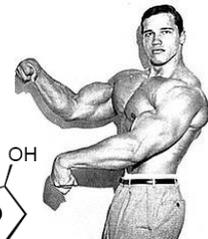
Farnesol
(versch. eth. Öle)



Jasmin



Testosteron
(Androgen)



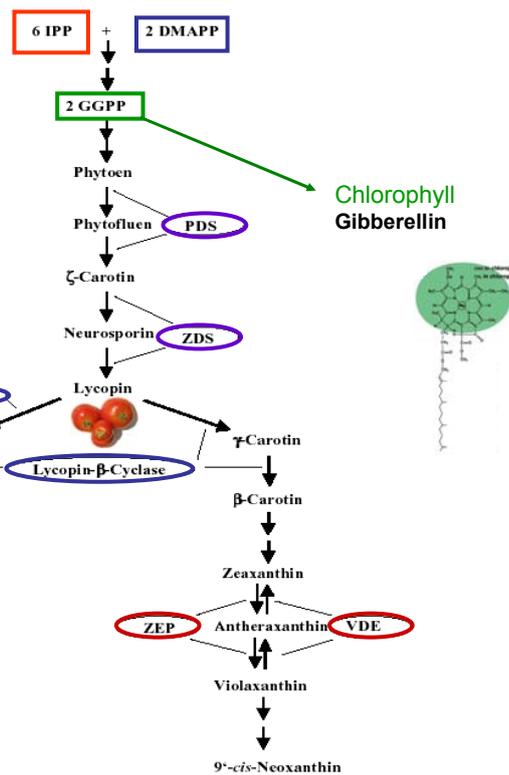
Carotinoid-Biosynthese

Nach Cunningham und Gantt (1998):

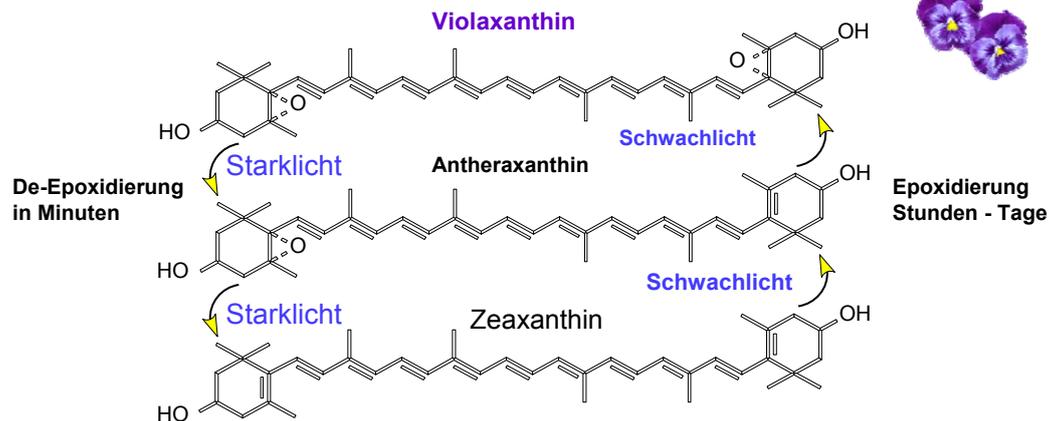
- **IPP = IsopentenylPyrophosphat**
- **DMAPP = Dimethylallyl-pyrophosphat**
- **GGPP = GeranylgeranylPyrophosphat**
- **DGPP = DiacylGlycerolPyrophosphat**
- **PDS = Phytoen-Desaturase**
- **ZDS = z-Carotin-Desaturase**

- **ZEP = Zeaxanthin-Epoxidase**
- **VDE = Violaxanthin-Deepoxidase**

Sekundäre Pflanzenstoffe: Z.B.: Carotinoide
= Carotine + Xanthophylle = Isoprenoide



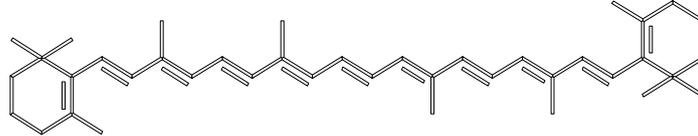
Pigmente: Xanthophyll-Zyklus



- im Starklicht: Violaxanthin (Vx) → Zeaxanthin (Zx)
- Zwischenprodukt dieser zweifachen Deepoxidierung von Vx :
→ Mono-Epoxid Antheraxanthin (Ax)
- Der Vorgang wird als Xanthophyllzyklus oder Vx-Zyklus bezeichnet,
 - da er im Licht reversibel abläuft und
 - Vx zyklisch umgewandelt wird durch Deepoxidierung und Epoxidierung

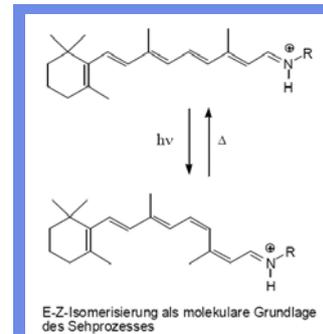
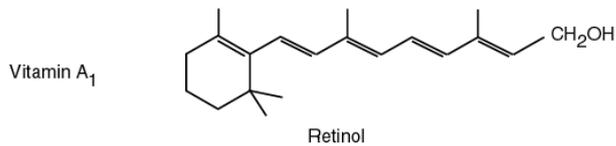
β-Carotin – Provitamin A – Retinol - Vitamin A

β-Carotin

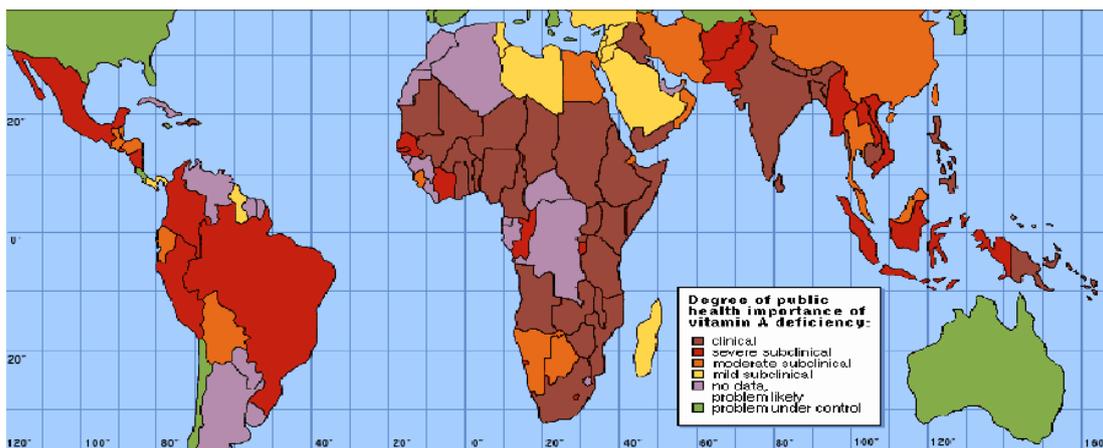


- **Vitamin A = Retinol** ist ein fettlösliches Vitamin.
- Sehpurpur der Netzhaut im Auge (Retina)
- In Pflanzen: Als Vorstufe = β-Carotin
- im Organismus: Weiterverarbeitung zu **Vitamin A**.
- β-Carotin wird deshalb auch als Provitamin A bezeichnet.

Retinol:



Vitamin-A-Mangel: ein globales Problem



Vitamin-A-Mangel bedingt:

- 250.000.000 Menschen mit Vitamin-A-Mangel Risiko
- 13.000.000 * pro Jahr: Neue Fälle von Nachtblindheit
- 300.000 – 500.000 Kinder pro Jahr erblinden
- 100.000- 200.000 pro Jahr: Kindstod durch geschwächte Immunabwehr
- Nachtblindheit, permanente Blindheit
- Reduzierte Immun-Funktion
- Erhöhte Sterblichkeit
- Anämien
- Lungenentzündungen
- Schlimmere Diarrhöen
- Erhöhte Kindersterblichkeit

β- Carotin in Pflanzen

Vitamin A-Mangel: Problem in 118 Ländern

ca. 1,25 - 3,5 Mio. der ca. 8 Mio. Todesfälle unter Kindern vermeidbar

Reis-Endosperm enthält

- kein β- Carotin, aber
- Geranylgeranylpyrophosphat (GGPP)

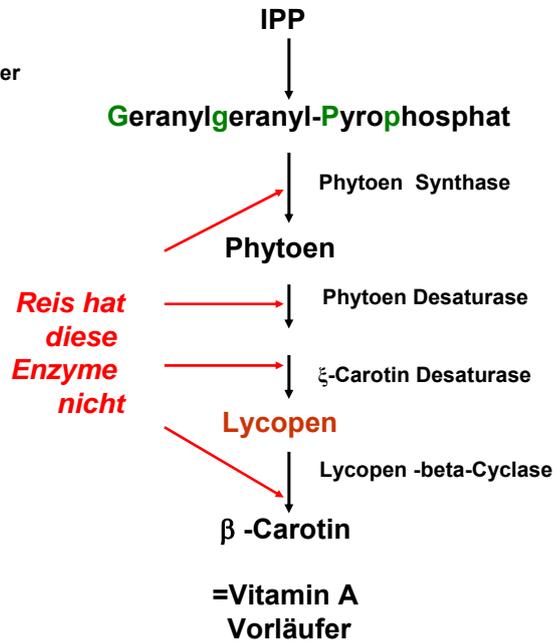
Notwendige Enzyme:

- Gt1 Promoter - Phytoen Synthase (*psy*)
- 35S Promoter- Phytoen Desaturase (*crtI*)
- Gt1 Promoter - Lycopon β-Cyclase (*lcy*)
 - Gt1 = Endosperm spezifisches Glutenin



Selektionsmarker

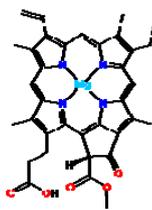
- Hygromycin-Resistenz (35S Promoter - *aphIV*)



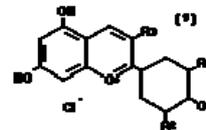
Pigmente



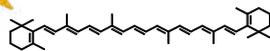
Frühjahr, Sommer
Chlorophylle



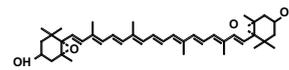
Sommer, Herbst
Anthocyane



Herbst
Carotine



Herbst
Xanthophylle



Nach Abbau der Chlorophylle bestimmen v.a. Carotinoide und Anthocyan die Färbung

Anthocyan-Bildung – Wann?

- Was passiert, wenn die Metaboliten ATP + NADPH der Lichtreaktion **nicht** in die Dunkelreaktion eingehen können?
 - **Normalerweise:**
 $ATP + NADPH + CO_2 + RuBP \rightarrow ADP + P + NADP + \text{Zucker}$

- **Nährstoffmangel: v.a.:**
 - **P**
 - **N**
 - **Mg (Co-Faktor RuBisCO)**

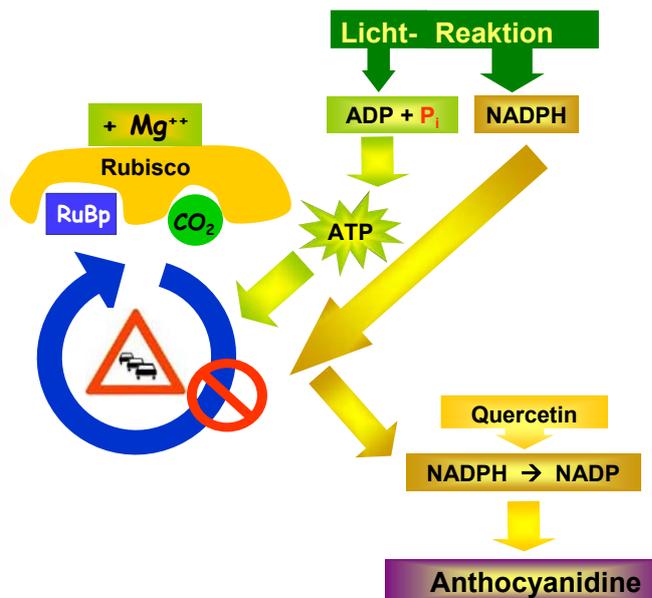
- **Kälte (Herbst):**
 Verringerte Aktivität der RuBisCO

- **Trockenheit**
 CO₂-Mangel durch Spaltenschluß

P -Mangel

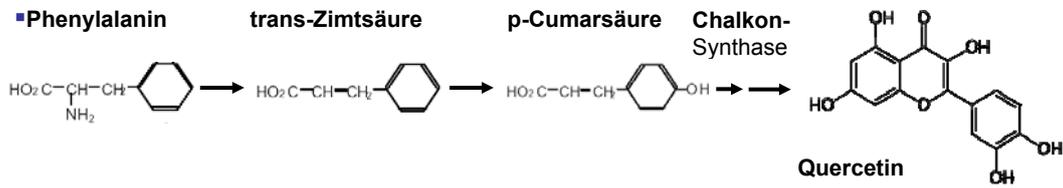


Anthocyan - Modell



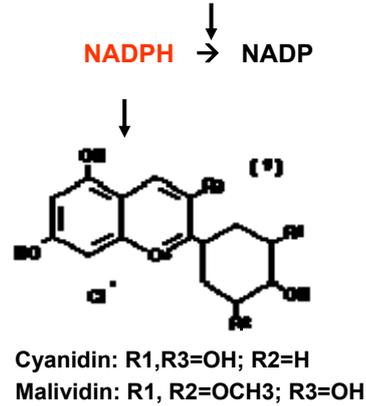
- Was passiert bei:
- **Nährstoffmangel: v.a.:**
 - **P**
 - **N**
 - **Mg (Co-Faktor RuBisCO)**
- **Kälte**
- **Trockenheit**

Anormale Farbstoffbildung bei NADPH-Überschuß



Symptomatik bei P-Mangel, Kälte, Trockenheit:

- keine Nutzung des NADPH im Calvin-Zyklus sondern → Anthocyanidin-Bildung



Biosynthesewege

wichtiger Sekundärer Inhaltstoffe

= „Sekundär-Stoffwechsel“

