

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT TECHNIKI CIEPLNEJ I MECHANIKI PŁYNÓW
ZAKŁAD TERMODYNAMIKI
RAPORT I-20 serii PRE nr 16/2007

*Analiza termodynamiczna
fotosyntetycznego procesu
koncentracji i biokonwersji
energii promieniowania słonecznego
w energię chemiczną związków węgla*

JACEK LAMPERSKI

*Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dra hab. inż. Zbigniewa Gnutka*

*Słowa kluczowe:
energia promieniowania słonecznego
fotosynteza
konwersja energii
analiza termodynamiczna*

Wrocław 2007

Składam Podziękowania:
mojej Rodzinie za miłość i wytrwałość,
Panu profesorowi Zbigniewowi Gnutkowi
za okazaną pomoc i życzliwość oraz
Zespołowi Termodynamiki za wspaniałą
współpracę.

Spis treści	2
Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów	4
1. Wprowadzenie	8
2. Wieloetapowa konwersja energii w fotosyntezie roślinnej	11
2.1. Absorpcja fotonów promieniowania słonecznego.....	14
2.2. Transfer energii wzbudzenia (EET).....	16
2.3. Fotochemiczny rozdział ładunku w centrum reakcji (RC).....	18
2.4. Fotosyntetyczny transport elektronów.....	19
2.5. Cykliczny transport protonów w układzie fotosyntetycznym.....	23
2.6. Akumulacja energii w mobilnych przenośnikach.....	27
2.7. Fotosyntetyczny cykl redukcji węgla.....	29
3. Cel, zakres i teza pracy	31
4. Narzędzia analizy termodynamicznej w opisie układu fotosyntetycznego	32
4.1. Kryterium samorzutności procesów izobaryczno-izotermicznych.....	32
4.2. Własności energii swobodnej Gibbsa (G).....	34
4.3. Zastosowanie potencjału termodynamicznego do opisu ilościowego fotosyntetycznych procesów konwersji energii.....	35
4.4. Koncepcja silnika chemicznego i pompy chemicznej w zastosowaniu do technicznej analizy procesów konwersji energii.....	39
4.4.1 Koncepcja silnika chemicznego.....	40
4.4.2 Całkowicie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.....	41
4.4.3 Wewnętrznie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.....	42
4.4.4 Nieodwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.....	43
4.4.5 Pompa chemiczna.....	44
4.4.6 Zastosowanie opisu chemicznych urządzeń energetycznych do analizy urządzeń technicznych.....	46
4.4.7 Układy sprzężone.....	50
5. Analiza energetyczna ogniw łańcucha koncentracji oraz konwersji energii w procesie fotosyntezy roślinnej	54
5.1. Granice systemu.....	54
5.2. Kompleks uwalniający tlen w procesie fotolizy wody.....	56

5.3. System antenowy fotosystemu PS II (LHC PSII).....	58
5.4. Kompleks centrum reakcji fotosystemu PS II(RC PSII).....	59
5.5. Plastochinon (PQ).....	63
5.6. Kompleks cytochromu b_6f	64
5.7. Plastocyjanina (PCY).....	66
5.8. System antenowy fotosystemu PS I (LHC PSI).....	67
5.9. Kompleks centrum reakcji fotosystemu PS I (RC PSI).....	68
5.10. Ferredoksyna (FD).....	73
5.11. Reduktaza FD – NADP ⁺ (FNR).....	74
5.12. ATP-aza przemieszczająca protony.....	76
5.13. System enzymów cyklu Calvina – Bensona (cykl C3).....	79
6. Analiza intensywności procesów sekwestracji CO₂ w układach naturalnych i technicznych	86
6.1. Fotosyntetyczne wiązanie CO ₂	87
6.1.1 Szlak C-4.....	88
6.1.2 Szlak CAM.....	89
6.2. Techniczne metody sekwestracji CO ₂	90
6.3. Porównanie metod sekwestracji CO ₂ w obszarze mechanizmów absorpcji, transportu, składowania oraz kosztów całego procesu.....	92
7 Techniczny model fotosyntezy	95
7.1. Propozycje analogii urządzeń energetycznych dla poszczególnych podukładów systemu fotosyntetycznego.....	96
7.2. Model powiązań podukładów.....	107
7.3. Wydajność procesu fotosyntezy – weryfikacja wyników obliczeń dla modelu w odniesieniu do danych zawartych w literaturze.....	115
7.4. Efekty koncentracji energii w procesie fotosyntezy.....	119
8. Podsumowanie i wnioski	121
9. Wykaz literatury	124

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

χ, χ_r	- współczynnik wydajności pompy chemicznej: rzeczywistej i wewnętrznie odwracalnej;
ϕ	- wydajność kwantowa;
η_I	- sprawność urządzenia wynikająca z bilansu energii;
η_{II}	- sprawność urządzenia wynikająca z istnienia nieodwracalności w systemie;
μ_{MAX}, μ_{MIN}	- potencjał chemiczny górnego i dolnego źródła substancji w całkowicie odwracalnych, chemicznych urządzeniach chemicznych;
μ_L, μ_H	- potencjał chemiczny czynnika na wysokim i niskim poziomie;
$\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$	- potencjał chemiczny czynnika na poziomach odpowiednio: „0”, „1”, „2”, „3”;
$\mu(\dot{n})$	- zależność potencjału chemicznego w funkcji strumienia czynnika;
$\Delta\mu$	- zmiana potencjału chemicznego czynnika;
$\tilde{\mu}_{H^+}, \Delta\tilde{\mu}_{H^+}$	- potencjał elektrochemiczny protonów oraz jego różnica;
Σ	- szybkość przepływu energii;
τ	- czas
$\psi, \Delta\psi$	- potencjał elektryczny błony oraz jego różnica;
Å	- angstrom – jednostka długości (0,1 nm);
A(J)	- zależność powinowactwa chemicznego w funkcji strumienia czynnika;
A, A^*, A^+, A^-	- cząsteczka akceptora: symbol, cząsteczka akceptora w elektronowym stanie wzbudzonym, w formie utlenionej, w formie zredukowanej;
A_0, A_0^-	- pierwotny akceptor elektronu w RC PSI w stanie utlenionym, pierwotny akceptor elektronu w RC PSI w stanie zredukowanym;
A_1, A_1^-	- wtórny akceptor elektronu w RC PSI (witamina K) w stanie utlenionym, wtórny akceptor elektronu w RC PSI w stanie zredukowanym;
ADP, ADP ³⁻	- adenozyno-dwufosforan: symbol, forma jonowa;
ATP, ATP ⁴⁻	- adenozyno-trójfosforan: symbol, forma jonowa;
ATP-aza, syntaza ATP, CF ₀ -CF ₁	- enzym, przeprowadzający syntezę ATP (chloroplastowa ATP-aza przemieszczająca protony, czynnik sprzęgający);
Car, β -Car	- cząsteczki barwnikowe: karoten i β -karoten;
CEF1	- cykliczny transport elektronów wokół RC PSI;
Mn ₄ /Ca	- centrum aktywne kompleksu utleniającego wodę;
Chl, Chl[a], Chl[b]	- cząsteczki barwnikowe: chlorofil, chlorofil typu „a”, chlorofil typu „b”;
Chl*	- cząsteczka chlorofilu w trwałym stanie wzbudzonym;
[CH ₂ O]	- jednostka węglowodanu;
C ₆ H ₁₂ O ₆	- cząsteczka glukozy;
CO ₂	- cząsteczka dwutlenku węgla;
cykl C3	- cykl Calvina-Bensona;
cyt b ₆ f	- kompleks cytochromu b ₆ f;
D, D*, D ⁺ , D ⁻	- cząsteczka donora: symbol, w elektronowym stanie wzbudzonym, w formie utlenionej, w formie zredukowanej;
DHAP	- fosfo-dwuhydroksyaceton;
DMP	- dolny martwy punkt;

eV, meV	- elektronowolt, milielektronowolt; jednostka energii $1\text{eV}=1,602\times 10^{-19}\text{ J}$
e^-	- elektron;
e^-/ATP	- stosunek ilości elektronów przypadających na 1 syntezowanego cząsteczkę ATP;
E, ΔE	- potencjał redoks, różnica potencjałów redoks;
$E^0, \Delta E^0$	- standardowy potencjał redoks, różnica standardowych potencjałów redoks ($p= 1\text{atm}$, $t= 25^\circ\text{C}$, aktywności wszystkich substancji równe 1 M);
$E^{0'} (E_{m,7}), \Delta E^{0'} (\Delta E_{m,7})$	- standardowy potencjał redoks punktu równoważnikowego , różnica standardowych potencjałów redoks punktu równoważnikowego ($p= 1\text{atm}$, $t= 25^\circ\text{C}$, aktywności wszystkich substancji równe 1 M, $\text{pH}= 7$);
EET, EETII, EETI	- transport energii wzbudzenia, transport energii wzbudzenia w LHC PSII, transport energii wzbudzenia w LHC PSI;
ECT	- szlak transportu elektronów;
ENDOR	- podwójny rezonans elektronowo-jądrowy;
EPR	- elektronowy rezonans paramagnetyczny;
ESR	- elektronowy rezonans spinowy;
E4P	- erytrozo-4-fosforan;
F	- stała Faradaya (96480 C/mol);
F_A, F_A^-	- klaster żelazowo-siarkowy $Fe_4 - S_4$ „A” w RC PSI w stanie utlenionym i zredukowanym;
F_B, F_B^-	- klaster żelazowo-siarkowy $Fe_4 - S_4$ „B” w RC PSI w stanie utlenionym i zredukowanym;
F_H	- energia swobodna Helmholtza;
F_X, F_X^-	- klaster żelazowo-siarkowy $Fe_4 - S_4$ „X” w RC PSI w stanie utlenionym i zredukowanym;
FD, FD[utl.], FD[zred.]	- ferredoksyna: symbol, forma utleniona, forma zredukowana;
FDP	- fruktozo-1,6-dwufosforan;
FNR, FNR[utl.], FNR[sq.], FNR[zred.]	- oksydoreduktaza FD-NADP ⁺ : symbol, stan utleniony, stan semichinonu, stan zredukowany;
FTIR	- spektroskopia transformaty Fouriera;
F6P	- fruktozo-6-fosforan;
G, ΔG	- energia swobodna Gibbsa (potencjał termodynamiczny), zmiana energii swobodnej Gibbsa;
$G^0, \Delta G^0$	- standardowa energia swobodna Gibbsa, zmiany standardowej energii swobodnej Gibbsa ($p= 1\text{atm}$, $t= 25^\circ\text{C}$, aktywności wszystkich substancji równe 1 M);
$G^{0'}, \Delta G^{0'}$	- standardowa energia swobodna Gibbsa, zmiany standardowej energii swobodnej Gibbsa ($p= 1\text{atm}$, $t= 25^\circ\text{C}$, aktywności wszystkich substancji równe 1 M, $\text{pH}= 7$);
GAI3P	- aldehyd 3-fosfo-glicerynowy;
GMP	- górny martwy punkt;
GtC	- 10^{12} kg węgla;
G6P	- glukoza-6-fosforan;
HCO_3^-	- jon wodorowęglanowy;
HOMO, LUMO	- poziom energetyczny elektronu walencyjnego: najwyższy nieobsadzony orbital molekularny, najniższy niezajęty orbital molekularny;
H_2O	- woda;

$h\nu$	- kwant światła o częstotliwości ν (h – stała Plancka: $\sim 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$);
H^+/ATP	- stosunek ilości H^+ , przypadających na syntezę 1 cząsteczki ATP;
$H^+, H^+_{[S]}, H^+_{[L]}$	- proton, proton w fazie wodnej stromy, proton w fazie wodnej lumen;
h_1, h_2	- współczynniki w równaniu wyrażającym prawo transportu masy;
I	- intensywność promieniowania;
IC	- przejście elektronowe między stanami o tej samej multipletowości, interkonwersja;
IR	- zakres długości fal w podczerwieni;
ISC	- przejście elektronowe między stanami o różnej multipletowości, przejście interkombinacyjne;
J, kJ	- jednostka energii: dżul, kilodżul;
K	- stała równowagi;
k_B	- stała Boltzmanna;
k_d	- odwrotność czasu życia cząsteczki w stanie wzbudzonym;
kwask PG	- kwas 3-fosfo-glicerynowy;
LEF	- szlak niecyklicznego transportu elektronów;
LHC, LHC PSII, LHC PSI	- kompleksy białkowo-barwnikowe zbierające światło: symbol, kompleksy zbierające światło fotosystemu PSII, kompleksy zbierające światło fotosystemu PSI;
lumen	- przestrzeń fazy wodnej wewnątrz tylakoidów;
M	- jednostka stężenia molowego: mol/dm^3 ;
$\text{mol}/\text{l} = \text{mol}/\text{dm}^3$	- jednostka stężenia molowego;
$\text{ms}, \mu\text{s}, \text{ns}, \text{ps}, \text{fs}$	- jednostka czasu: milisekunda, mikrosekunda, nanosekunda, pikosekunda, femtosekunda;
$\text{NADPH}, \text{NADP}^+$	- fosforan dwunukleotydu nikotyn-amido-adeninowego, forma zredukowana, forma utleniona;
$N_{\text{chem. (nieodw.)}}$	- moc silnika chemicznego nieodwracalnego; moc jaką należy dostarczyć do nieodwracalnej pompy chemicznej;
$N_{\text{chem. (odw.)}}$	- moc silnika chemicznego całkowicie odwracalnego; moc jaką należy dostarczyć do całkowicie odwracalnej pompy chemicznej;
$N_{\text{chem. (wewn. odw.)}}$	- moc silnika chemicznego wewnętrznie odwracalnego; moc jaką należy dostarczyć do wewnętrznie odwracalnej pompy chemicznej
$\dot{n}, \Delta\dot{n}$	- strumień moli czynnika, zmiana strumienia moli czynnika;
n_{e^-}	- ilość moli elektronów;
n_{H^+}	- ilość moli protonów;
nm	- jednostka długości: 10^{-9} m ;
O_2	- tlen atmosferyczny;
OEC	- kompleks utleniający wodę;
P, P_{680}, P_{700}	- pierwotny donor elektronu: symbol, pierwotny donor elektronu w RC PSII, pierwotny donor elektronu w RC PSI;
$P^*, P^*_{680}, P^*_{700}$	- pierwotny donor elektronu w stanie wzbudzonym: symbol, pierwotny donor elektronu w stanie wzbudzonym w RC PSII, pierwotny donor elektronu w stanie wzbudzonym w RC PSI;
$P^+, P^+_{680}, P^+_{700}$	- pierwotny donor elektronu w stanie utlenionym: symbol, pierwotny donor elektronu w stanie utlenionym w RC PSII, pierwotny donor elektronu w stanie utlenionym w RC PSI;

${}^3P_{680}$	- stan wzbudzony, trypletowy pierwotnego donora elektronów w RC PSII;
PAR	- obszar promieniowania słonecznego fotosyntetycznie czynnego;
PChem	- pompa chemiczna;
PCY, PCY[utl.], PCY[zred.]	- plastocyjanina: symbol, forma utleniona, forma zredukowana;
pH, Δ pH	- ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych, różnica pH;
Pi, HPO_4^{2-}	- ortofosforan: symbol, forma jonowa;
pK_a	- ujemny logarytm stałej równowagi kwasowej;
PQ, PQH ₂	- plastochinon w stanie utlenionym, plastochinon w stanie zredukowanym (plastochinol);
pseudo-CEF	- pseudocykliczny szlak transportu elektronów (cykl woda – woda);
Δp	- siła protonomotoryczna;
RC, RC PSII, RC PSI	- kompleks centrum reakcji: symbol, kompleks centrum reakcji fotosystemu PSII, kompleks centrum reakcji fotosystemu PSI;
R_{DA}	- odległość między cząsteczką donora i akceptora elektronów;
redoks	- proces sprzężonej wymiany elektronów między donorem i akceptorem;
Ri5P	- 5-fosfo-ryboza
RUBISCO	- karboksylaza/oksygenaza rybulozo-1,5-bisfosforanu;
RuDP	- rybulozo-1,5-dwufosforan;
Ru5P	- 5-fosfo-rybuloza;
stroma	- obszar zewnętrznej fazy wodnej chloroplastów;
S_0, S_1	- singletowy stan podstawowy, wzbudzony stan singletowy;
S_0, S_1, S_2, S_3, S_4	- stany redoks w kompleksie utleniającym wodę;
SChem	- silnik chemiczny;
SDP	- 1,7-dwufosfo-sedoheptuloza;
strat(F,Q)	- straty na drodze fluorescencji, ciepła;
S7P	- 7-fosfo-sedoheptuloza;
tCO_2	- 10^3 kg dwutlenku węgla;
T_{bb}	- temperatura bezwzględna ciała doskonale czarnego;
T_1, T_2	- trypletowy stan podstawowy, wzbudzony stan trypletowy;
V, mV	- wolty, miliwolty - jednostka potencjału redoks, standardowego potencjału redoks, standardowego potencjału równoważnikowego redoks, siły protonomotorycznej;
VIS	- obszar światła widzialnego (400÷700 nm)
Xu5P	- ksylulozo-5-fosforan;
Y_z, Y_z [utl.], Y_z [zred.]	- Tyr 160-D1: symbol, forma utleniona tyrozyny Tyr 160-D1, forma zredukowana Tyr-D1;

Rozdział 1.

Wprowadzenie

Współczesna energetyka boryka się z wieloma problemami. Między innymi szacuje się, że zasoby paliw kopalnych, takich jak węgiel kamienny, brunatny, ropa naftowa, gaz ziemny mogą ulec wyczerpaniu w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat. Ponadto ciągle wzrastające zapotrzebowanie na energię wymusza korzystanie ze źródeł o wysokiej wartości gęstości energii. Użytkowanie energii ze źródeł rozproszonych wiąże się z kolei ze znacznymi nakładami inwestycyjnymi, właśnie w celu zwiększenia gęstości energii tego źródła. Problemem jest również emisja spalin powstałych w procesach konwersji tych paliw w użytkowe formy energii m.in. energię elektryczną. Zalicza się do nich dwutlenek węgla, który w ostatnim okresie próbuje się związać w trwałej postaci, wydzielając go z atmosfery. Uważa się, że jego wzrastające stężenie w atmosferze [49] wpływa na zmiany klimatyczne Ziemi, poprzez udział w tzw. efekcie cieplarnianym. Ostatnim problemem, który związany jest z procesami konwersji energii niezbędnymi do funkcjonowania współczesnego świata, jest problem magazynowania energii w trwałej i bezpiecznej postaci. Energia elektryczna produkowana jest na bieżące potrzeby, z nadmiarem zapewniającym ciągłość dostaw tej formy energii. Istnieją jednak problemy z jej akumulacją na dłuższy okres czasu oraz w większych ilościach. Pytanie dotyczy bezpieczeństwa procesu przechowywania zakumulowanej energii oraz czasu, w którym po którym energia zawarta w takim źródle zachowa swoje użytkowe własności.

Z drugiej strony istnieją naturalne procesy konwersji energii, niezbędnej do utrzymania życia na Ziemi. Z jednej strony są to procesy pozyskiwania i akumulacji energii promieniowania słonecznego – proces fotosyntezy, z drugiej zaś procesy utylizacji zmagazynowanej energii chemicznej – spalanie komórkowe (oddychanie). Analizując proces fotosyntezy pod względem procesów konwersji energii, można podać hipotezę, że układy przeprowadzające proces fotosyntezy, w ciągu milionów lat ewolucji, wykształciły mechanizmy, które rozwiązują wyżej wymienione problemy współczesnej energetyki. Wykorzystują bowiem energię z odnawialnego, relatywnie nieskończonego źródła odnawialnego – Słońca. Nie przeszkadza im fakt znacznego rozproszenia energii promieniowania słonecznego, oraz związana z tym faktem niska gęstość energii z tego źródła. Posiadają systemy, które pozyskują energię słoneczną w zakresie widzialnym w wydajny sposób, poprzez wykształcenie mechanizmów absorpcji promieniowania oraz koncentracji energii w tzw. systemach antenowych. Efektem tych przemian jest wydzielany tlen cząsteczkowy, który nie tylko nie wpływa negatywnie na klimat Ziemi, ale przede wszystkim umożliwia istnienie wszystkim organizmom, które oddychają tlenowo. Znika więc problem szkodliwych produktów całego procesu. W procesie akumulacji energii jednym z etapów jest wiązanie dwutlenku węgla z atmosfery, wiążąc go w sposób trwały w strukturach rośliny. W odróżnieniu od technicznych procesów sekwestracji CO₂, proponuję nazwę naturalnej sekwestracji CO₂. Rozwiązany również został problem transportu energii w obrębie świata ożywionego, poprzez wykształcenie mechanizmu łańcucha pokarmowego. Bezpieczna i trwała forma akumulacji energii chemicznej zawartej w cząsteczkach bioorganicznych, umożliwia nie tylko magazynowanie energii przez całe lata, ale również przekazywanie jej z układu do układu w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Warto więc poznać bliżej mechanizmy konwersji energii w układach fotosyntetycznych, w szczególności w kontekście względem analizy mechanizmów umożliwiających rozwiązanie problemów, które zostały wymienione.

Energetyczne podejście do fotosyntetycznego procesu konwersji energii słonecznej wymusza pytanie o wydajność całego procesu. Istnieje wiele modeli procesu fotosyntezy oraz wiele propozycji wyznaczania sprawności. Są to m.in. modele oparte o zasadę działania silnika cieplnego, modele elektrochemiczne oraz biochemiczne i inne. Wydajność fotosyntezy w idealnych warunkach szacowana jest na około 5%, podczas gdy w rzeczywistych potrafi spaść znacznie poniżej 1% [51,52]. Należałoby w tym miejscu zadać pytanie, dlaczego świat przyrody zdecydował się właśnie na tą drogę konwersji, mimo tak niskiego efektu energetycznego. Okazuje się, że gdyby przypatrzeć się poszczególnym etapom konwersji energii w układzie fotosyntetycznym, to sprawność dla każdego z nich ma znacznie wyższą wartość.

Nasuwa się hipoteza, aby, podobnie jak dla systemów technicznych, spróbować przedstawić system fotosyntetyczny jako zespół sprzężonych ze sobą podsystemów, które można łatwo wyodrębnić za pomocą objętości kontrolnej, a przez to zbilansować energetycznie oraz wyznaczyć ich sprawność termiczną zarówno dla układów idealnych jak i rzeczywistych. Każdy z podukładów: systemy antenowe, kompleksy centrum reakcji, kompleksy cytochromu, syntaza ATP, jak również inne enzymy biorące udział w syntezie węglowodanów, stanowią autonomicznie działające biologiczne „maszyny” przepływowe, które funkcjonują w stanie stacjonarnym. Z kolei dla każdej z maszyn w termodynamice technicznej potrafimy zaproponować przemiany charakterystyczne, a w szczególnych przypadkach również obiegi porównawcze. Na ich podstawie możemy wyznaczyć pracę jaką maszyna wykonuje lub pracę jaką należy do niej dostarczyć, aby działała. Na tej podstawie powstała idea analogicznej analizy termodynamicznej układów systemu fotosyntetycznego, tak aby można było określić wydajność każdego z nich, a następnie całego systemu. Gdyby się okazało, że przedstawiony model generuje zbliżone wartości sprawności do sprawności uzyskanych z innych modeli i jednocześnie w sposób analogiczny oddaje mechanizmy biochemiczne procesu fotosyntezy, można by zaproponować taki model jako narzędzie, służące do analizy różnych dróg biochemicznych procesu fotosyntetycznej konwersji oraz sprzężeń między poszczególnymi podukładami. Z jednej strony mogłoby to wspomóc badania procesu fotosyntezy w obszarach biochemii, z drugiej natomiast mogłoby stanowić prototyp mechanizmu działania systemu fotosyntetycznego jako systemu do „zagęszczania” energii ze źródeł rozproszonych, jej akumulacji w bezpiecznej i trwałej formie oraz sposobów naturalnego pochłaniania CO₂, obecnego dzisiaj w nadmiarze.

Pracę rozpoczyna krótkie omówienie procesów konwersji energii w systemie fotosyntetycznym (rozdział 2). Nie jest to klasyczny opis kolejnych etapów fotosyntezy, z podziałem na fazę jasną i ciemną. Przedstawiono tutaj pogląd energetyczny z akcentem na funkcję kolejnych etapów procesu konwersji energii. Zaczynając od konwersji energii zawartej w promieniowaniu słonecznych w energię wzbudzenia, następnie w energię fotochemicznie rozdzielonych ładunków w centrum reakcji – energii potencjału elektrycznego (i akumulacji w cząsteczce silnego reduktora NADPH), poprzez konwersję energii potencjału redoks w energię potencjału elektrochemicznego protonów oraz w konsekwencji w energię potencjału fosforylacyjnego (zakumulowanej w ATP), aż w końcu konwersji energii do postaci zakumulowanej w węglowodanach. Konsekwencją opisu energetycznego jest również nowy podział na trzy poziomy akumulacji energii. Wykazano, że wartości gęstości energii zakumulowanej na każdym z tych etapów rośnie wraz z przebiegiem procesu. Fakt ten ilustruje funkcje jakie pełni system fotosyntetyczny w tym nowym ujęciu, przeprowadza bowiem proces konwersji energii ze źródła rozproszonego do źródła o znacznie wyższej wartości gęstości energii.

Do przeprowadzenia analizy systemu fotosyntetycznego zostały użyte narzędzia termodynamiczne opisane w rozdziale czwartym. Podstawową funkcją termodynamiczną, służącą do opisu procesów konwersji energii, jest energia swobodna Gibbsa. Zmiany energii występujące w wyniku zachodzących przemian, mimo różnego charakteru mogą zostać wyrażone w postaci ΔG . W rozdziale tym została omówiona również koncepcja maszyn chemicznych. Warunki izotermiczno-izobaryczne przebiegu procesów stwarzają możliwość poszukiwania analogii w opisie energetycznym urządzeń technicznych, jak również chemicznych. Podstawowym zagadnieniem jest określenie wydajności każdego z tych urządzeń, a więc możliwość określenia m.in. wartości pracy wykonanej przez układ lub do niego dostarczonej. Jedną z koncepcji jest określenie dla układów chemicznych wartości pracy poprzez planimetrywanie pola powierzchni zawartego między liniami określającymi przemiany charakterystyczne w odpowiednio dobranym układzie parametrów. Poszukiwania tych charakterystycznych zależności, wiąże się ze szczegółowym opisem mechanizmów konwersji energii w rozdziale piątym. Zostało wybranych 9 charakterystycznych kompleksów (OEC, RC PSII, cyt b_6/f , RC PSI, FNR, ATP-aza, LHC PSII, LHC PSI oraz cykl C-3), które według autora mogą pełnić funkcje energetycznych maszyn biochemicznych oraz trzy mobilne nośniki energii (PQ, PCY, FD) bez których nie byłoby możliwości wymiany energii pomiędzy poszczególnymi składnikami systemu.

Rozdział piąty kończy się opisem procesów zachodzących w trakcie cyklu Calvina – Bensona. Jednym z efektów „ubocznych” tego procesu jest asymilacja, a następnie absorpcja CO_2 z atmosfery i jego związanie w struktury roślin. Jest to, występująca w naturalnych warunkach, jedna z form tzw. sekwestracji dwutlenku węgla tj. trwałego oddzielenia tego gazu z atmosfery. W rozdziale tym autor porównuje metody techniczne sekwestracji CO_2 oraz naturalne procesy redukcji dwutlenku węgla do poziomu węglowodanów.

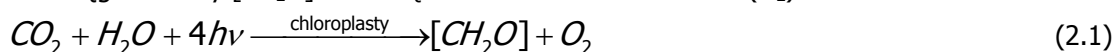
Konsekwencją podziału opisanego w rozdziale piątym oraz koncepcji systemu chemicznych układów sprzężonych opisanych w rozdziale czwartym, jest koncepcja technicznego modelu fotosyntezy. Nowość polega na potraktowaniu całego systemu fotosyntetycznego jako zespołu „maszyn”. Takie podejście umożliwia wyznaczenie wartości sprawności zarówno dla każdego podukładu z osobna, jak również dla całości systemu. Autor wskazuje na różnicę w wartościach wyznaczonych sprawności dla procesów idealnych i tych przebiegających ze stratami pracy użytecznej. Efektem końcowym jest wyznaczenie, z wykorzystaniem metody analizy szeregowo-równoległych połączeń mechanizmów, wartości sprawności dla całego procesu fotosyntetycznej konwersji energii. Uzyskany wynik został następnie porównany z wartościami sprawności dla wybranych modeli układów fotosyntetycznych, dostępnych w literaturze.

Rozdział 2.

Wieloetapowa konwersja energii w procesie fotosyntezy roślinnej

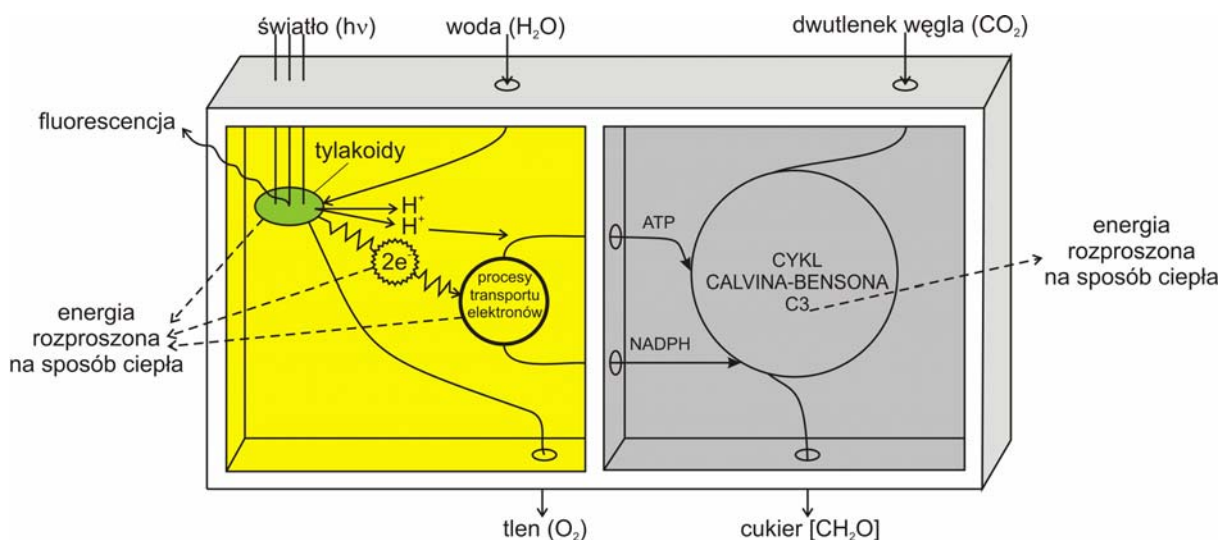
Proces fotosyntezy przypisany jest do organizmów autotroficznych tj. samożywnych. Wykorzystują one energię zawartą w promieniowaniu słonecznym (w zakresie światła widzialnego (VIS) lub bliskiej podczerwieni (IR) o długości fali od 400 do 1000 nm) do przeprowadzenia wszelkich procesów życiowych zachodzących wewnątrz tych organizmów. Są to procesy konwersji energii.

Fotosynteza w tym świetle jest procesem konwersji energii promieniowania słonecznego w energię potencjalną zmagazynowaną w wiązaniach chemicznych, głównie węglowodanów. Zazwyczaj przedstawia się ten proces za pomocą ogólnego równania, w konwencji równania chemicznego, w którym substratami są: dwutlenek węgla (CO_2), woda (H_2O) oraz fotony o energii $h\nu$, natomiast produktami: węglowodany [CH_2O] oraz cząsteczka dwuatomowa tlenu (O_2):



Nad znakiem strzałki znajduje się nazwa specjalnych struktur komórkowych (organelii), w których ten proces zachodzi, oraz w której znajdują się zespoły struktur biochemicznych realizujących fotosyntetyczne procesy konwersji energii. Jak zostanie pokazane, prosta forma równania nie odzwierciedla prawdziwego obrazu przemiany fotosyntetycznej. W rzeczywistości jest to niezwykle skomplikowany i złożony proces, wymagający współdziałania w skoordynowany sposób wielu kompleksów białkowych, białek oraz innych cząsteczek, uczestniczących w procesach absorpcji, transportu oraz konwersji energii.

System, który przeprowadza ten proces, można wydzielić w sposób modelowy w postaci układu, zachowującego charakter otwarty, tzn. posiadającego zdolność wymiany z otoczeniem energii na sposób ciepła, pracy oraz poprzez wymianę masy w poszczególnych elementach układu. Schemat modelu takiego systemu przedstawiono na rysunku poniżej:

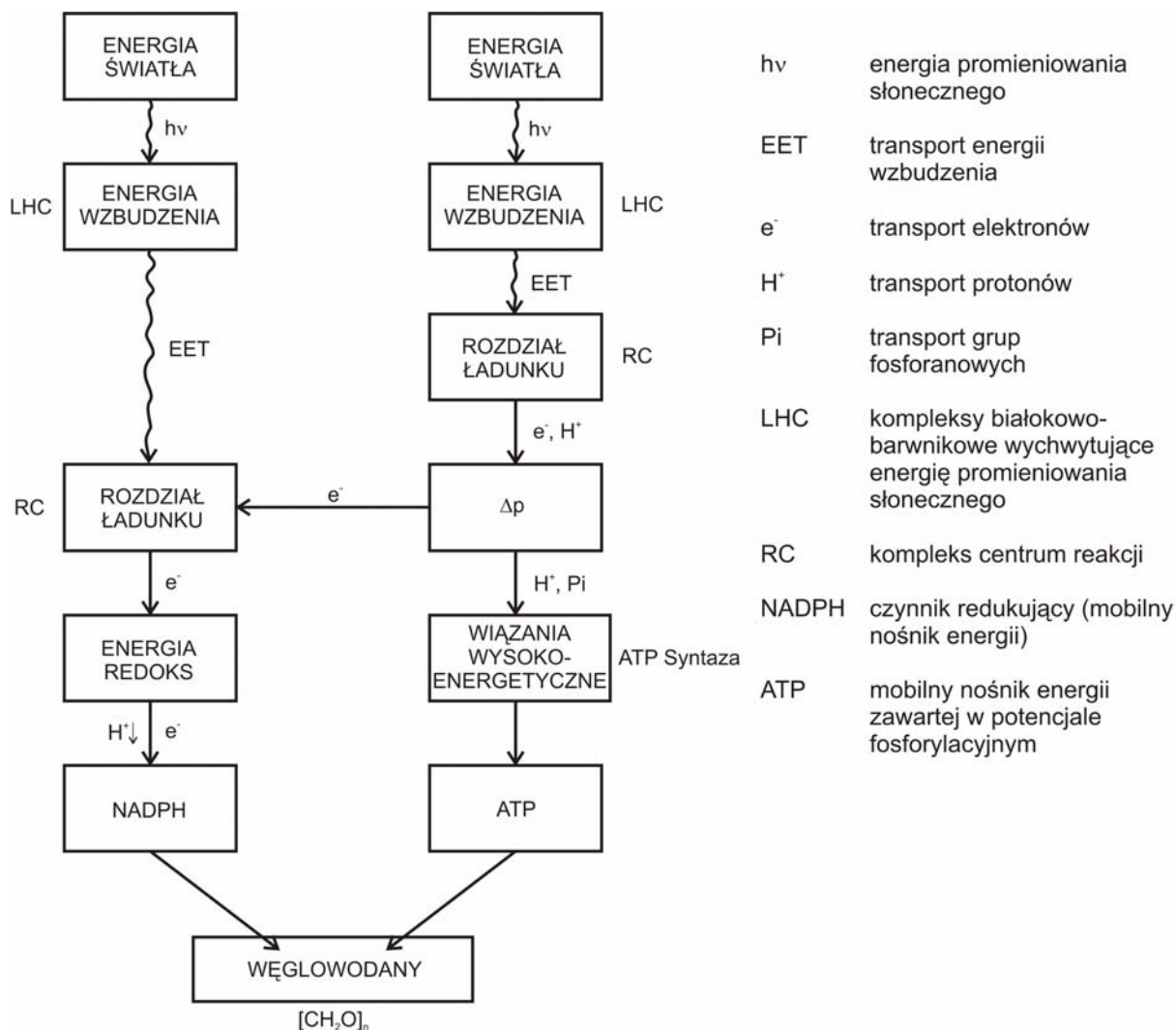


Rys.2.1 Schemat modelu systemu fotosyntetycznego. System posiada wyraźną osłonę diabatyczną przez którą może wymieniać energię z otoczeniem poprzez: absorpcję promieniowania słonecznego, wymianę masy (H_2O , O_2 , CO_2 , [CH_2O] – cukry), fluorescencję oraz wymianę ciepła. Lewa część reprezentuje procesy zachodzące w obecności światła, w prawej – procesy zachodzące w tzw. fazie ciemnej fotosyntezy

Takie podejście umożliwia analizę termodynamiczną systemu fotosyntetycznego, jednak bez wnikania w naturę procesów konwersji energii zaabsorbowanej w pierwszym jej etapie. Określenie ilościowe

energii doprowadzonej do systemu oraz wyprowadzonej z niego daje możliwość wyznaczenia wydajności energetycznej systemu w oparciu o bilans energetyczny. Sprawność ta obliczona jest w literaturze i zawiera się w granicach od 5% dla warunków idealnych do wartości znacznie poniżej 1% w rzeczywistych hodowlach roślinnych w standardowych warunkach klimatycznych [52].

Autor zamierza przeprowadzić szczegółową analizę procesów konwersji energii, mechanizmów tych procesów oraz oznaczenie struktury i funkcji kolejnych elementów fotosyntetycznego łańcucha konwersji energii. Na rys.2.2 przedstawiono schemat, na którym wskazano podstawowe procesy konwersji energii oraz układy, które je przeprowadzają:



Rys.2.2 Schemat łańcucha konwersji energii w procesie fotosyntezy

Według powyższego schematu można przedstawić propozycję podziału poszczególnych etapów konwersji energii w następujący sposób:

1. Konwersja energii fotonów w energię wzbudzenia cząsteczek barwnika (absorpcja promieniowania słonecznego);
2. Przeniesienie energii wzbudzenia w obszarze anten energetycznych w kierunku zmniejszającego się gradientu energii;
3. Konwersja energii wzbudzenia w energię potencjalną rozdzielonych ładunków w RC;

4. Transport elektronu (o wysokim potencjale) wzdłuż fotosyntetycznego łańcucha przenośników elektronowych na końcowy akceptor elektronów NADP^+ - wytworzenie siły redukcyjnej NADPH (mobilnego przenośnika energii);
5. Generowanie siły protonomotorycznej w wyniku, sprzężonego z transportem elektronów, transportem (pompowaniem) protonów w poprzek błony ;
6. Konwersja energii potencjału siły protonomotorycznej w energię potencjału fosforylacyjnego w cząsteczce ATP (również mobilnego przenośnika energii);
7. Wykorzystanie energii użytecznej zakumulowanej w tzw. sile asymilacyjnej (NADPH, ATP) w procesach fotosyntetycznej redukcji węgla do poziomu węglowodanów – ostatecznego produktu procesu fotosyntezy.

Oprócz etapów konwersji energii należy wyróżnić ponadto etapy transportu energii w różnych postaciach, m.in. transport energii wzbudzenia między cząsteczkami barwników w obszarze systemów antenowych, transport energii redoks poprzez kolejne składniki fotosyntetycznego łańcucha przenośników elektronowych, transport energii w formie potencjału fosforylacyjnego (ATP) oraz potencjału redukcyjnego (NADPH), wreszcie transport energii zmagazynowanej w trójwęglowych cząsteczkach – pierwszych produktach cyklu Calvina. Są to procesy bardzo ważne, gdyż umożliwiają przeprowadzenie przez system procesów konwersji energii, łącząc ze sobą kolejne ogniwa łańcucha przemian energetycznych.

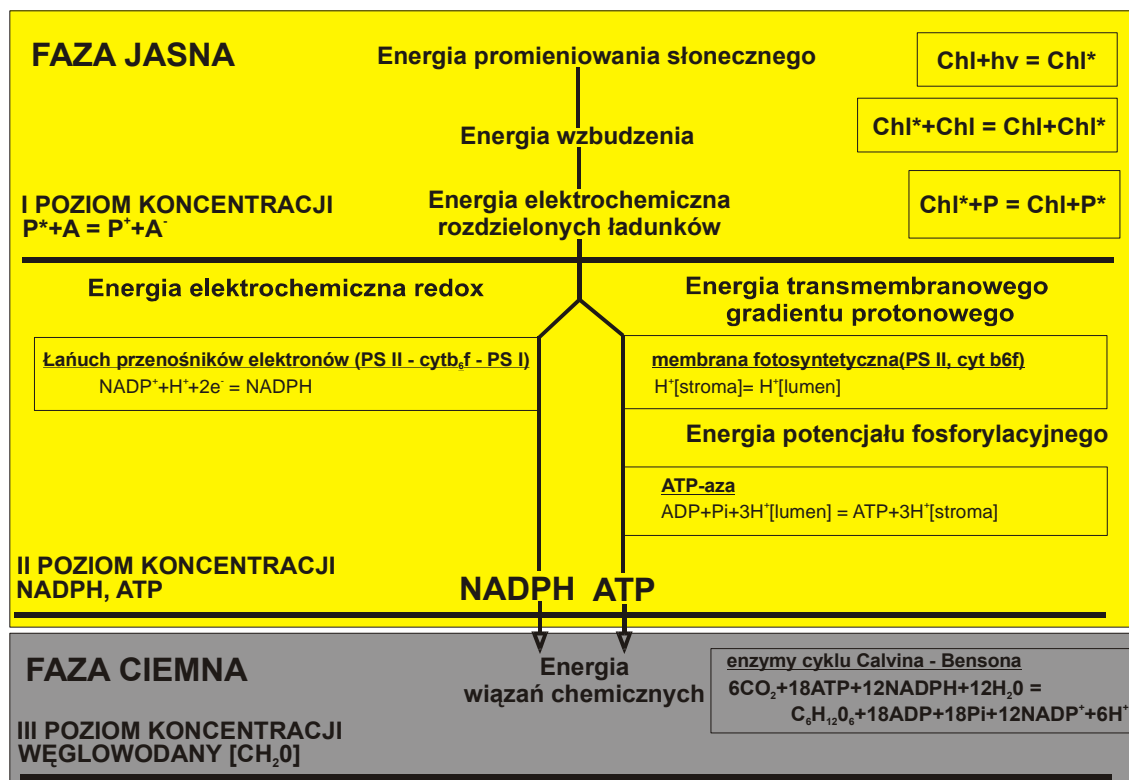
Istnieje jeszcze jeden aspekt termodynamicznej analizy procesów konwersji energii, zachodzących w trakcie fotosyntezy, który według autora należy rozważyć. Jest to wielostopniowy proces koncentracji energii. Rzeczywiście gęstość energii, która dociera do powierzchni liścia jest kilka rzędów mniejsza od gęstości energii, która odprowadzana jest z systemu w postaci wyprodukowanych cząsteczek węglowodanów. W literaturze nie wskazuje się bezpośrednio na istnienie takiego zagadnienia, pozostając przy klasycznym podziale na fazę jasną oraz fazę ciemną fotosyntezy. Według autora istnieją trzy poziomy akumulacji energii. Zostały one przedstawione schematycznie na rys.2.3

Pierwszy etap koncentracji związany jest z absorpcją promieniowania słonecznego (rozproszonego) przez cząsteczki barwników znajdujących się w obszarze anten energetycznych, ich migracją w kierunku malejącego gradientu energii wzbudzenia kolejnych cząsteczek barwników, aż do osiągnięcia specjalnej cząsteczki barwnika tzw. chlorofilu pałkowego, bądź też bezpośrednia absorpcja energii przez tę cząsteczkę. Duża ilość cząsteczek barwników (ok. 300 cząsteczek chlorofilu oraz 100 cząsteczek karotenów na jedno centrum reakcji w organizmach roślin wyższych) zapewnia ustalony przepływ energii wzbudzenia do RC. Gęstość strumienia energii w tym miejscu jest około 100-krotnie większa od gęstości strumienia energii na obrzeżach systemu antenowego.

Drugi etap akumulacji energii rozpoczyna się w RC, gdzie następuje konwersja energii wzbudzenia w energię potencjału rozdzielonych ładunków, a kończy się syntezą cząsteczek NADPH oraz ATP. Ich własności chemiczne pozwalają „uwięzić” stabilnie energię na dłuższy czas, umożliwiając transport energii w obszarze stromy chloroplastów, a tym samym dostarczenie jej w odpowiednie miejsce i w odpowiednim czasie do reakcji cyklu Calvina.

Ostatni, trzeci etap akumulacji energii w procesie fotosyntezy, związany jest z syntezą węglowodanów z udziałem wody, zasymilowanego CO_2 (poprzez aparaty szparkowe liścia) oraz energii dostarczonej przez jej nośniki wyprodukowane w poprzednim etapie (NADPH, ATP). Jego pierwotnym efektem jest synteza ufosforylowanych związków trójwęglowych (C-3). Kończy się natomiast syntezą

ufosforylowanej glukozy. Jest to produkt stabilny o znacznie dłuższym czasie magazynowania uzyskanej energii, a jednocześnie o największej spośród wymienionych etapów, gęstości energii.



Rys.2.3 Schemat ilustrujący trzy etapy koncentracji energii w procesie fotosyntezy

W dalszej kolejności glukoza opuszcza chloroplast. Z jej cząsteczek produkowane są polimery węglowodanowe: skrobia oraz celuloza, jak również chemiceluloza i ligniny. (stanowiące potencjalne źródło biomasy). Z produktów pośrednich w skomplikowanym systemie przemian metabolizmu rośliny, powstają wszystkie składniki, niezbędne do jej funkcjonowania. Jednak mimo, że są to kolejne etapy koncentracji energii i jednocześnie procesy produkcji tzw. biomasy, nie będą dalej rozpatrywane, ponieważ obszar rozważań tej pracy został ograniczony do systemów fotosyntetycznych, bez wgłębiania się w dalsze losy wyprodukowanych w nim cząsteczek węglowodanów.

Przedstawiona w tej części ogólna problematyka fotosyntetycznych procesów konwersji energii ma za zadanie wyodrębnić to zagadnienie, spośród znacznej ilości informacji z zakresu biochemii, fizjologii czy termodynamiki chemicznej. Jest to bowiem zagadnienie kluczowe dla całej rozprawy. Do schematu podziału procesu konwersji energii na etapy autor będzie nawiązywać wielokrotnie w różnym kontekście. Jednocześnie zagadnienia związane z analizą termodynamiczną dla poszczególnych składników łańcucha konwersji energii będą dalej pogłębiane i zaopatrywane w szczegółowy opis. Kolejne więc części rozprawy będą nawiązywały do zagadnienia rozróżniania kolejnych etapów konwersji energii, przedstawionych powyżej.

2.1 Absorpcja fotonów promieniowania słonecznego.

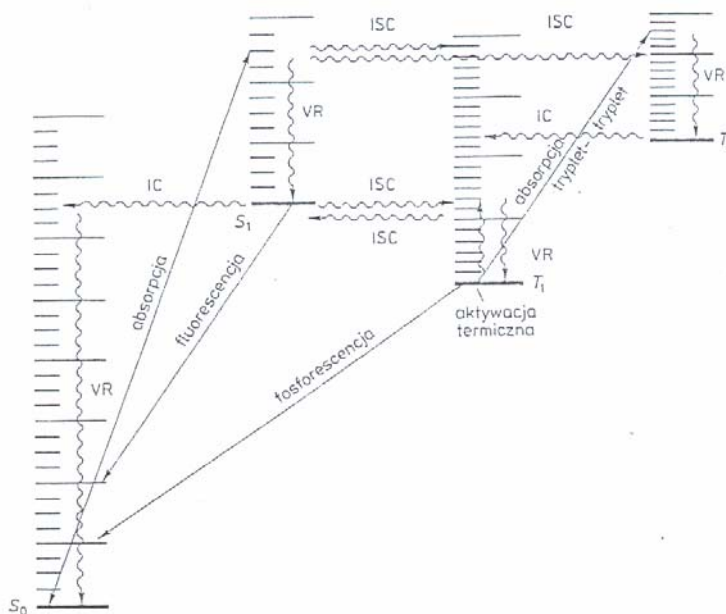
Energia dostarczana jest do systemu w procesie absorpcji. Sens fizyczny tego zjawiska polega na oddziaływaniu pomiędzy polem elektrycznym wytworzonym przez falę elektromagnetyczną

promieniowania słonecznego, a polem elektrycznym cząsteczki absorbującej energię. Energia zawarta w pojedynczym fotonie zostaje w całości pochłonięta przez elektron należący do chromoforu¹.

Zaabsorbowany kwant energii światła o częstotliwości ν jest zlokalizowany na jednym z elektronów walencyjnych cząsteczki barwnika. Przed pochłonięciem kwantu energii cząsteczka barwnika znajduje się w stanie podstawowym. Elektrony są wówczas na poziomie energetycznym HOMO. Absorpcja skutkuje zmianą stanu energetycznego cząsteczki barwnika. Aby cząsteczka mogła osiągnąć trwały stan wzbudzony musi zaabsorbować minimalną ilość energii, równą różnicy między energią trwałego stanu wzbudzonego LUMO, a energią poziomu HOMO:

$$\Delta E_{MIN} = E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu_0 \quad (2.2)$$

Przyjęcie przez cząsteczkę barwnika większej ilości energii, może spowodować, że osiągnie ona wyższy stan energetyczny od poziomu LUMO. Nadmiar energii jest rozpraszany w wyniku zderzeń oraz dyssypacji energii na sposób ciepła w wyniku drgań własnych. Fotony o mniejszej energii nie powodują żadnych zmian w strukturze elektronowej cząsteczki barwnika. Cząsteczka nie osiąga trwałego wzbudzonego stanu elektronowego. Powraca do stanu podstawowego, rozpraszając energię w zderzeniach międzycząsteczkowych oraz w wyniku oscylacji, zmniejszając wartość kolejnych stanów energetycznych (oscylacyjnych, rotacyjnych) do poziomu HOMO.



Rys. 2.4 Diagram Jabłońskiego przedstawiający główne przemiany stanu wzbudzonej cząsteczki. Przemiany promienne (linie proste): absorpcja, fluorescencja, fosforescencja. Przemiany bezpromienne (linie faliste): relaksacja oscylacyjna (VR), konwersja wewnętrzna (IC), przejście interkombinacyjne (ISC) oraz nie zaznaczone na diagramie reakcje fotochemiczne lub procesy wygaszania [8].

¹ Chromoforami nazywa się ugrupowania w cząsteczkach, np. o wiązaniach wielokrotnych, najczęściej podwójnych, które wykazują pasma absorpcyjne (tj. absorbują energię) [101]

Proces absorpcji zachodzi w czasie rzędu fs, następnie proces relaksacji do trwałego elektronowego stanu wzbudzonego LUMO w czasie rzędu ps. Czas życia² cząsteczki barwnika w stabilnym stanie wzbudzonym mieści się w zakresie ns. Elementarne procesy przeniesienia energii oraz przeniesienia elektronu są ultra szybkie rzędu 10⁻¹² do 10⁻¹³ s. Z tego wynika, że stany wzbudzone mają krótki czas życia.

Ewolucja stanu wzbudzenia prowadzi do innego stanu tej samej cząsteczki (procesy fotofizyczne) albo innej cząsteczki (procesy fotochemiczne). Są to następujące mechanizmy powrotu cząsteczki wzbudzonej do stanu podstawowego: procesy promieniste – z uwolnieniem energii w postaci światła (fluorescencja, fosforescencja), procesy bezpromieniste – rozpraszające energię w zderzeniach międzycząsteczkowych i oscylacjach wewnętrznych. Wśród tych ostatnich należy wymienić reakcje fotochemiczne, zmieniające własności cząsteczki wzbudzonej oraz procesy przeniesienia energii na inną cząsteczkę (wygaszenie wzbudzenia). Powrót cząsteczki barwnika do stanu podstawowego, według mechanizmu wygaszenia wzbudzenia, pozwala przekazać energię na inne cząsteczki barwnika, znajdujące się w stosunku do niej w odpowiedniej odległości i orientacji przestrzennej. Przemiany związane z wygaszaniem stanu wzbudzonego można przedstawić na tzw. diagramie Jabłońskiego (rys. 2.4).

Parametrem stosowanym do ilościowego określania stopnia konwersji energii fotonów w energię produktów przemian fotochemicznych jest wydajność kwantowa ϕ . Jej wartość można obliczyć na podstawie równania (2.3).

$$\phi = \frac{\text{liczba cząsteczek tworzącego się produktu}}{\text{liczba fotonów zaabsorbowanego promieniowania}} \quad (2.3)$$

Jest to stosunek ilości cząsteczek produktu, który został wygenerowany w trakcie przemiany fotochemicznej przez liczbę fotonów promieniowania zaabsorbowanego przez układ. Można go określić również miarą wykorzystania fotonów.

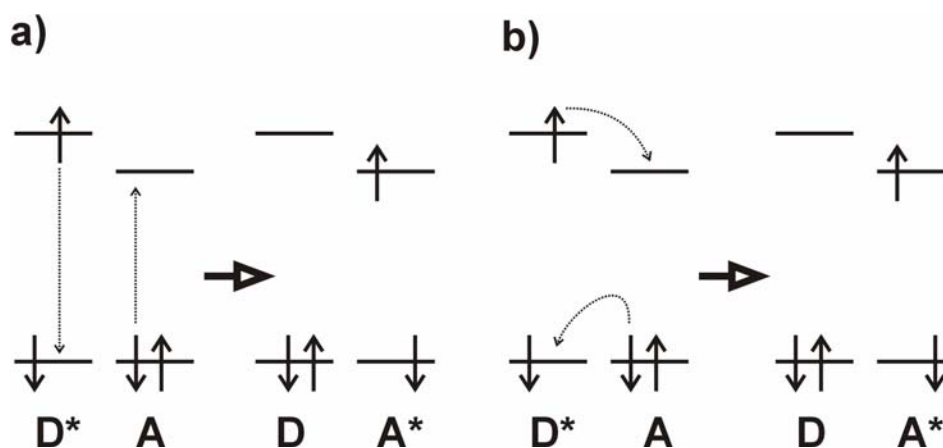
2.2 Transfer energii wzbudzenia (EET)

Przeniesienie energii wymaga obecności dwóch cząsteczek barwników znajdujących się w odpowiedniej orientacji i odległości od siebie. Pierwsza z nich, określana jako donor (D), znajduje się we wzbudzonym stanie energetycznym, druga określana jest terminem akceptora (A) i znajduje się w stanie podstawowym. Sens fizyczny przeniesienia energii wzbudzenia (EET) polega na tym, że cząsteczka donora przekazuje nadmiar energii wzbudzenia cząsteczce akceptora, jednocześnie powraca do stanu podstawowego, natomiast cząsteczka akceptora energię tę absorbuje i przyjmuje stan wzbudzony. Kompleksy białkowo-barwnikowe, w których zlokalizowane są cząsteczki barwników, posiadają strukturę umożliwiającą bezpośrednie sąsiedztwo tych cząsteczek. Przy odpowiednio małej odległości oraz odpowiedniej orientacji w przestrzeni istnieje wysokie prawdopodobieństwo przeniesienia energii wzbudzenia z jednej cząsteczki barwnika na drugą, znajdującą się w pobliżu, w czasie mniejszym lub równym jej czasowi życia w stanie wzbudzonym.

Istnieją dwa główne mechanizmy takiej wymiany. Pierwszy to tzw. rezonansowe przeniesienie energii o charakterze międzycząsteczkowym. Mechanizm tego rodzaju przeniesienia energii opiera się o oddziaływania Coulombowskie pomiędzy polami elektrycznymi wytworzonymi przez cząsteczki odpowiednio donora i akceptora (rys. 2.5a). Na jego skuteczność wpływają zarówno odpowiednia

² jeżeli przez k_d zostanie oznaczona stała szybkości powrotu cząsteczki barwnika do stanu podstawowego to czas tego powrotu oznaczony przez $\tau=1/k_d$, będzie czasem życia stanu wzbudzonego cząsteczki

orientacja cząsteczek donora i akceptora, jak również odległość dzieląca obie cząsteczki (zależność proporcjonalna $\sim 1/R_{DA}^6$, gdzie R_{DA} określa odległość między cząsteczkami donora i akceptora). Mechanizm ten występuje gdy cząsteczki znajdują się w odległości około 4 nm. Są to tzw. oddziaływania dalekozasięgowe. Energia przeniesiona za pomocą tego mechanizmu pokonuje przeciętną odległość 2 nm w czasie rzędu 1 ps.



Rys. 2.5 Schemat dwóch rodzajów mechanizmów przeniesienia energii wzbudzenia między cząsteczkami donora (D) i akceptora (A): a) mechanizm rezonansowego przeniesienia energii; b) mechanizm wymiany – sprzężenia ekscytonowego [61].

Drugi mechanizm, określany terminem mechanizmu wymiany lub też sprzężenia ekscytonowego, polega na bezpośredniej wymianie wzbudzonego elektronu donora z niewzbudzonym elektronem akceptora. Jest to możliwe, gdy chmury elektronowe obu cząsteczek pokrywają się częściowo, umożliwiając bezpośrednie oddziaływanie tych cząsteczek. Skutkuje to efektywnym rozłożeniem energii wzbudzenia na obydwie cząsteczki, uczestniczące w procesie przeniesienia energii, po czym następuje wymiana elektronów (rys. 2.5b). Odległości między cząsteczkami muszą być mniejsze od 1,5 nm (zależność proporcjonalna $\sim 1/R_{DA}^3$), są to więc oddziaływania krótkozasięgowe. Proces ten jest również znacznie szybszy od rezonansowego mechanizmu przeniesienia energii.

Energia wzbudzenia przemieszcza się w obszarze anten energetycznych bądź między tzw. barwnikami głównymi - cząsteczkami chlorofilu (Chl(a), Chl(b)), bądź przenoszona jest z tzw. barwników dodatkowych – karotenów (β -Car) na barwniki główne i dalej pomiędzy cząsteczkami barwników głównych. W warunkach optymalnych ponad 90% zaabsorbowanych fotonów jest przenoszonych w ciągu kilku ps z systemu antenowego do RC. Energia wzbudzenia pułapkowana w RC umożliwia przeprowadzenie fotochemicznej reakcji rozdzielania ładunku – kolejnego etapu fotosyntetycznej konwersji energii. Możliwe są również „bezużyteczne” procesy wygaszenia energii wzbudzenia. Część fotonów przekształconych w energię wzbudzenia przekształcana jest z powrotem w foton i emitowana według mechanizmu np. fluorescencji. Część z nich natomiast ulega rozproszeniu w postaci ciepła.

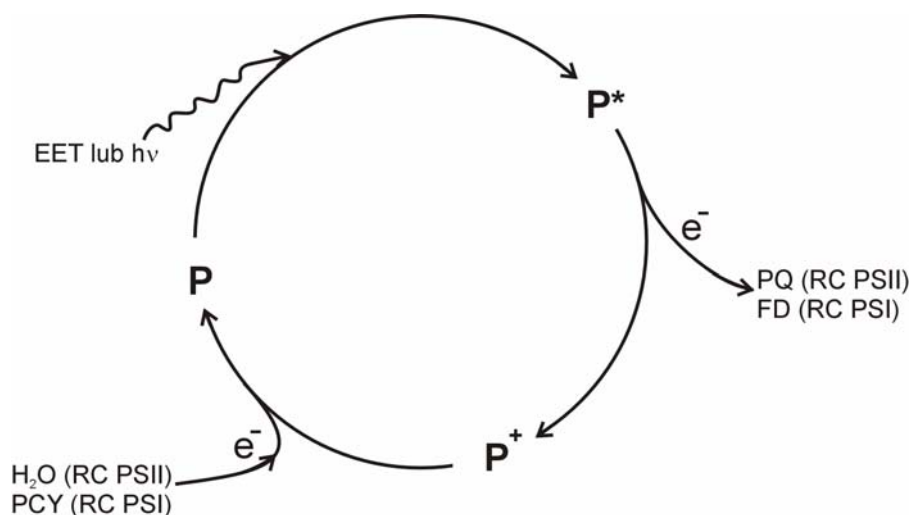
Etap przeniesienia energii wzbudzenia do RC został przez autora uznany za pierwszy etap koncentracji energii. Poprzez proces absorpcji i następnie samorzutne procesy transferu energii w kierunku malejącego gradientu absorbowanej przez kolejne cząsteczki barwników energii, możliwa jest konwersja energii promieniowania słonecznego o małej gęstości strumienia (energia rozproszona) do energii elektrochemicznej rozdzielonych ładunków w RC w stabilniejszej formie. Ponieważ energia

może zostać zaabsorbowana w dowolnym miejscu anteny, rośliny, dzięki mechanizmom zbiorczym, utrzymują stały strumień gęstości energii dopływający do cząsteczek chlorofilu „pułapkowego” w RC.

Szczegóły procesów absorpcji energii promieniowania słonecznego, transportu energii wzbudzenia do RC, wychwycenie energii przez cząsteczki chlorofilu pułapkowego oraz procesy fotochemicznego rozdziału ładunku zostały szczegółowo opisane w pracy [120], natomiast analiza teorii kinetyki migracji energii wzbudzenia oraz jego wyłapywania w RC została przedstawiona w pracach [97, 119, 121].

2.3 Fotochemiczny rozdział ładunków w centrum reakcji (RC)

Energia wzbudzenia kierowana jest z anten energetycznych do centrum reakcji RC, w którym następuje wzbudzenie elektronowe specjalnej cząsteczki zespołu cząsteczek barwnika, określonych terminem pierwotnego donora elektronów (P). Ten sam proces może mieć miejsce podczas bezpośredniej absorpcji energii promieniowania słonecznego. Elektron zostaje przekazany na sąsiednią cząsteczkę akceptora, tworząc utlenioną formę P^+ . Jest to elektron o większej energii (znacznie bardziej ujemnym potencjale). Kosztem części energii, rozproszonej w trakcie transportu elektronu w obszarze całego RC, następuje samorzutny proces redukcji mobilnych przenośników elektronowych (PQ w przypadku RC PS II oraz FD w przypadku RC PS I). Aby zregenerować stan podstawowy pierwotnego donora elektronów, niedobór elektronu uzupełniany jest ze źródła o mniejszej energii (z H_2O w przypadku RC PS II lub zredukowanej PCY w przypadku RC PS I). Energia wzbudzenia, dostarczona do RC z anten energetycznych lub zaabsorbowana bezpośrednio energia promieniowania słonecznego, podlega konwersji w energię potencjału oksydoredukcyjnego.



Rys. 2.6 Schemat cyklu reakcji fotochemicznych w RC: P – stabilna forma pierwotnego donora elektronów (stan podstawowy), P^* - stan wzbudzony P, posiadający własności redukujące, P^+ - rodnik w postaci kationu, posiadający własności utleniające.

W kompleksie RC PS II, części rdzeniowej fotosystemu PS II, znajdują się cząsteczki pierwotnego donora elektronów tzw. „barwników pułapkowych”. Ich funkcją jest konwersja niestabilnej energii wzbudzenia w stabilniejszą formę energii potencjału redoks. Stabilność tej formy energii skłoniła autora do wskazania w tym miejscu końca pierwszego etapu koncentracji energii, którego efekt jest mierzalny. Energia z anten energetycznych przekazywana jest do cząsteczek

chlorofilu zlokalizowanych w RC, określonych terminem P_{680} , zgodnie z ich głównym pasmem absorpcji przy długości fali 680 nm. W stanie wzbudzonym P_{680}^* pierwotny donator elektronów jest znacznie silniejszym reduktorem (tzn. znacznie łatwiej można przekazać elektron na inną cząsteczkę) od jego stanu podstawowego P_{680} . W czasie krótszym od 10 ps następuje przeniesienie elektronu z P_{680}^* na cząsteczkę feofityny Pheo (pierwotnego akceptora elektronów), dając w efekcie parę rodnikową: kation P_{680}^+ oraz anion $Pheo^-$ w czasie około 200 ps [30] (rys 2.6). Kation P_{680}^+ jest bardzo silnym utleniaczem, dostarczający siły swojego potencjału redoks dla procesu rozkładu elektrochemicznego wody w specjalnym kompleksie białkowym o nazwie OEC (w czasie rzędu nanosekund). Natomiast elektron ze zredukowanej feofityny transportowany jest do, trwale związanej z RC PS II, cząsteczki plastochinonu, aby zapobiec procesowi odwrotnemu, który również jest możliwy, a którego efektem będzie rekombinacja ładunków na cząsteczkach donora i akceptora z równoczesną emisją kwantu światła. Uzyskane w ten sposób (w czasie rzędu 100 ps) rozdzielenie przestrzenne ładunków stabilizuje stan energetyczny układu przonośników elektronowych w kompleksie RC PSII.

Uzyskany stan pary rodników jest efektem konwersji energii wzbudzenia, znajdującej się na pierwotnym donorze elektronów w energię potencjału redoks, zlokalizowanej w układzie dwóch jonów.

W kompleksie RC PS I rolę chlorofilu pałkowego pełni z dużym prawdopodobieństwem para cząsteczek chlorofilu Chl(a) (dimer). Ich maksimum absorpcji występuje przy długości fali 700 nm, dlatego P_{700} określa pierwotny donator elektronów w tym kompleksie. Podobnie jak w przypadku fotosystemu II, pierwotnym procesem zachodzącym w centrum reakcji jest, indukowany światłem, rozdział ładunku. Po przyjęciu energii wzbudzenia lub bezpośredniej absorpcji promieniowania pierwotny donator elektronów przyjmuje stan wzbudzony P_{700}^* . Elektron ze stanu wzbudzonego zostaje przeniesiony na sąsiednią cząsteczkę pierwotnego akceptora elektronów – pojedynczej cząsteczki chlorofilu (monomeru) A_0 . Powstaje para rodnikowa: kation P_{700}^+ oraz anion A_0^- w czasie rzędu kilku pikosekund [20]. Jest to, podobnie jak w przypadku fotosystemu II, mechanizm konwersji energii rozproszonej w stabilną formę energii potencjału redoks. A_0^- jest określany jest terminem najsilniejszego reduktora, jaki znaleziono w układach biologicznych. Przekazuje dalej elektron na kolejny akceptor elektronu – cząsteczkę flocchinonu (witaminę K) oznaczonego przez A_1 . Proces rozdzielania przestrzennego ładunków ma za zadanie ustabilizować stan energetyczny w RC PSI i jednocześnie uniemożliwić proces przeciwny skutkujący emisją wcześniej zaabsorbowanej energii, czyli jej stratą. Forma kationowa rodnika P_{700}^+ jest regenerowana do stanu podstawowego P_{700} przez przyjęcie elektronu o niższej energii z cząsteczki zredukowanej plastocyaniny (PCY). Powrót do stanu początkowego P_{700} umożliwia ponowne wzbudzenie pierwotnego donora elektronów i cykl może się powtórzyć.

2.4 Fotosyntetyczny transport elektronów

Fotosyntetyczny transport elektronów [64, 65, 94], który ma miejsce w chloroplastach, odbywa się w wyniku absorpcji energii promieniowania słonecznego przez system barwników anten energetycznych lub kompleksy centrum reakcji. Jest to proces endoergiczny, wymagający dostarczenia do układu energii. Po raz pierwszy stwierdzony w chloroplastach izolowanych z roślin [58]. Z fotosyntetycznym transportem elektronów sprzężony jest przepływ protonów przez błonę, umożliwiając syntezę ATP (fotofosforylacja) [6]. Może on przebiegać według jednego z trzech głównych mechanizmów: niecyklicznego przepływu elektronów z wody na $NADP^+$ (LEF), cyklicznego transportu elektronów, odbywającego się wokół RC PSI (CEF1), oraz pseudocyklicznego transportu

elektronów (pseudo-CEF), nazywany również cyklem woda – woda, ponieważ woda jest zarówno donorem jak i ostatecznym akceptorem elektronu.

Elektrony przemieszczane są przez fotosyntetyczny łańcuch przekaźników elektronowych za pośrednictwem dwóch typów przekaźników. Są to nieruchome kompleksy białkowe (OEC, RC PS II, cyt b_6f , RC PS I, FNR, FPR) oraz mobilne przekaźniki elektronów: białkowe (PCY, FD) oraz niebiałkowe (PQ, NADP⁺). Ich ogólne oznaczenia podano poniżej:

OEC – kompleks utleniający wodę, jednocześnie uwalniający tlen cząsteczkowy;

RC PS II – kompleks białkowy centrum reakcji który posiada zdolność przenoszenia elektronów z OEC na PQ, wykorzystując energię promieniowania słonecznego pozyskaną przez anteny energetyczne oraz zdolność do konwersji energii wzbudzenia w energię rozdzielonych ładunków;

Cyt b_6f – kompleks białkowy, który pompuje protony (jony H⁺) z obszaru zewnętrznego tylakoidów do obszaru wewnętrznego, jednocześnie przenosi elektrony z PQ na PCY;

RC PS I – kompleks białkowy centrum reakcji który posiada zdolność przenoszenia elektronów z PCY na FD, wykorzystując energię promieniowania słonecznego pozyskaną przez anteny energetyczne oraz zdolność do konwersji energii wzbudzenia w energię rozdzielonych ładunków²;

FNR – kompleks białkowy przeprowadzający proces syntezy NADPH;

FPR – kompleks białkowy umożliwiający cykliczny transport elektronów;

PQ – niebiałkowy przekaźnik elektronów i protonów – ich transport zachodzi wewnątrz błony fotosyntetycznej;

PCY – białkowy przekaźnik elektronów; transport elektronów zachodzi w obszarze wewnętrznym tylakoidów;

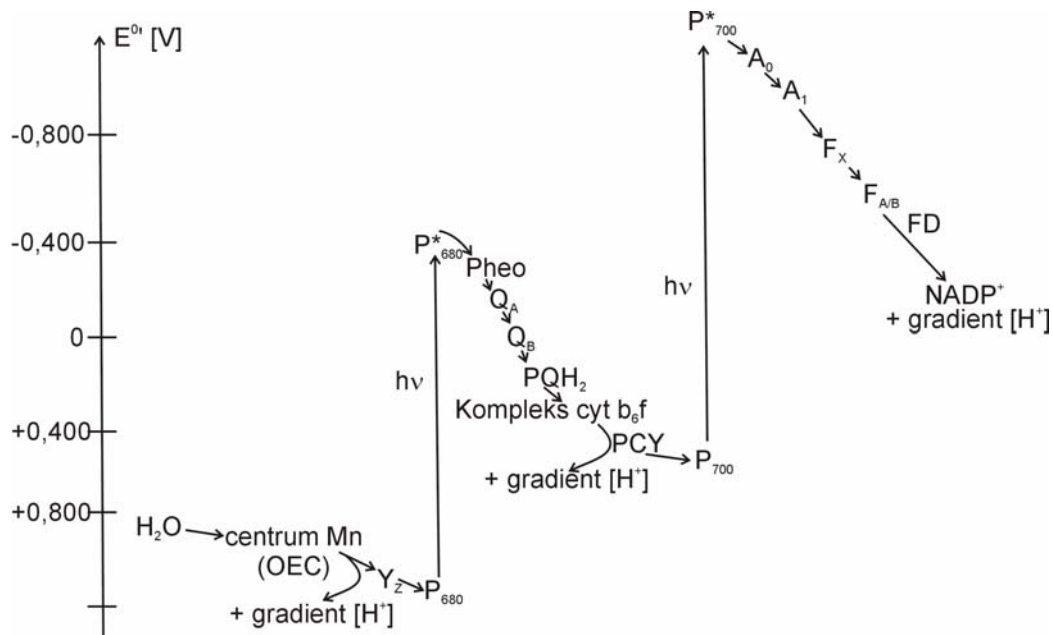
FD – białkowy przekaźnik elektronów; transport elektronów zachodzi w obszarze zewnętrznym tylakoidów;

NADP⁺ - utleniona forma ostatecznego akceptora elektronów w fotosyntetycznym łańcuchu przekaźników elektronów

Najsłynniejszy z nich schemat podany w pracy Hilla i Bendala, tzw. „schemat Z” [58] pokazuje kierunek przepływu elektronów według pierwszego z mechanizmów oraz składniki które biorą udział w tym procesie (rys 2.7)

Na schemacie na osi pionowej znajduje się energia potencjału elektrycznego, wyrażona w woltach, która ma sens wartości energii dla poszczególnych składników fotosyntetycznego łańcucha przekaźników elektronów. Odcinki pionowe określają etapy absorpcji energii promieniowania słonecznego, skutkujące zwiększeniem energii układu. Pozostałe odcinki mają nachylenie ujemne, świadczące o zmniejszaniu się poziomów energetycznych kolejnych składników, a więc o dyssypacji części posiadanej energii. Oznacza to, że kosztem rozproszenia części energii, układ fotosyntetyczny uzyskuje samorzutność tj. przepływ elektronów w kierunku korzystnym termodynamicznie, jednocześnie wykonując pracę użyteczną. Elementy „schematu Z” zostały poznane ze szczegółami [55, 66, 131].

² Pomimo podobnego opisu, oba kompleksy RC posiadają różne składniki przenoszące elektrony, jak również zupełnie inne funkcje do spełnienia: RC PS II wytwarza cząsteczkę o silnych własnościach utleniających, zdolnych rozłożyć cząsteczkę wody, natomiast RC PS I ma za zadanie przenieść elektrony na cząsteczkę o silnych własnościach redukcyjnych NADPH, która bierze udział w syntezie węglowodanów.



Rys. 2.7 Schemat „Z” Hilla i Bendalla. Przedstawia zmiany poziomu energetycznego kolejnych składników łańcucha przenośników elektronów w systemie fotosyntetycznym, złożonym z dwóch fotosystemów PSII oraz PSI.

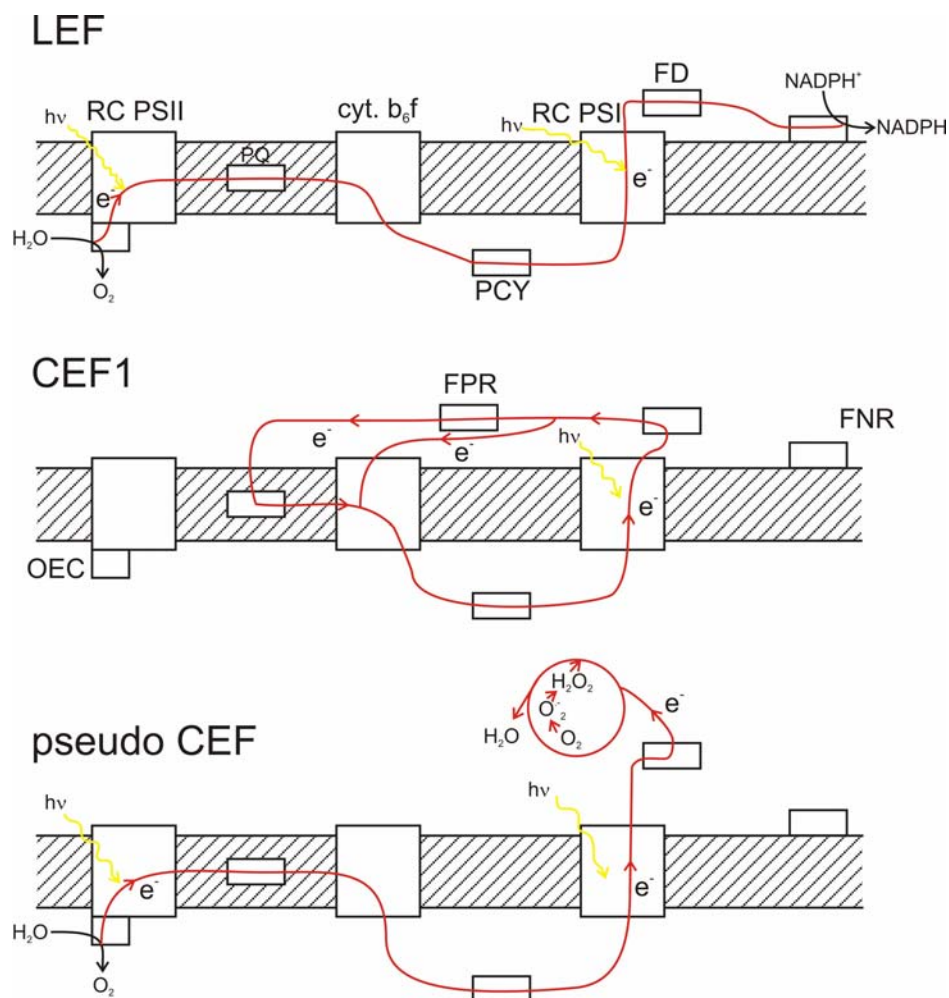
Na schemacie (rys. 2.8) wskazano trzy mechanizmy LEF, CEF1, pseudo-CEF. Wszystkie trzy sposoby transportu elektronów sprzężone są z syntezą ATP (fosforylacja) [2, 13]. LEF wymaga obecności RC PS II i RC PS I w podanej kolejności. W pierwszym zachodzi utlenianie cząsteczki donora elektronów ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$), w drugim natomiast redukcja akceptora elektronów ($\text{NADP}^+ \rightarrow \text{NADPH}$). Podobnie dla mechanizmu pseudo-CEF, przy czym ostatecznym akceptorem zamiast NADP^+ jest O_2 [56].

CEF1 wymaga obecności wyłącznie RC PSI. Ten typ transportu elektronów wymaga równowagi między ilością elektronów dostarczanych do układu i z niego wyprowadzanych. W przypadku, gdy wszystkie składniki układu są zredukowane (posiadają nadmiar elektronów), bądź wszystkie są utlenione (posiadają niedomiar elektronów), transport elektronów nie występuje, ponieważ nie mogą one zostać nigdzie przekazane lub nie ma ich skąd wziąć. System fotosyntetyczny stara się uniknąć tych dwóch ekstremalnych sytuacji, m.in. przypadku niezdolności cyklu Calvina-Bensona do regeneracji NADP^+ przez wykorzystanie NADPH w procesie redukcji węgla. Sytuacja taka może mieć miejsce w przypadku niedostatecznej ilości ATP. Jego obecność jest również niezbędna do procesów redukcji węgla. CEF1 umożliwia dodatkową produkcję ATP, bez potrzeby redukcji NADP^+ - umożliwia więc regenerację tego akceptora elektronów. Do cyklu CEF1 dociera 1 na 5 elektronów przepływających przez LEF. Maksymalną wydajność systemu fotosyntetycznego uzyskuje się, gdy występuje w nim około 20% więcej kompleksów RC PSI niż RC PSII.

Nadmiar elektronów może zostać również przekazany na inny akceptor – cząsteczkę tlenu, umożliwiając odzyskanie równowagi redoks składników łańcucha transportu elektronów. Uruchamia się CEF1, generując dodatkową produkcję ATP wymaganą dla cyklu Calvina-Bensona i do utlenienia NADPH [57].

Prawdopodobnie wszystkie trzy mechanizmy występują równocześnie w zależności od zapotrzebowania na ATP. Przepływ elektronów drogą niecykliczną, cykliczną lub pseudo-cykliczną oraz

sprężona z nim fosforylacja umożliwia utrzymanie stosunku ATP:NADPH w zależności od aktualnego zapotrzebowania metabolizmu.



Rys. 2.8 Schemat mechanizmów fotosyntetycznego transportu elektronów według trzech mechanizmów: LEF, CEF1, pseudo-CEF.

Aktywność cyklicznego i niecyklicznego transportu elektronów może być regulowana. Istnieje hipoteza, która uzależnia aktywność tych dwóch mechanizmów przeniesienia elektronów od lokalizacji w błonie tylakoidu poszczególnych kompleksów uczestniczących w tych procesach. Kompleksy PSII znajdują się w obszarze ścięśnionych błon tylakoidów (gran), podczas gdy kompleksy PSI zlokalizowane są w obszarach nieścięśnionych błon tylakoidów (lamelli stromy). Aby mógł zachodzić którykolwiek z tych procesów FD musi mieć łatwy dostęp do PSI, tzn. PS I muszą być zlokalizowane w obszarach nieścięśnionych.

Aktywność kompleksu zależy od efektywności przekazywania energii wzbudzenia z systemów antenowych związanych z odpowiednimi dla siebie kompleksami RC. Ponieważ kompleksy wychytujące światło przenoszą energię wzbudzenia w kierunku RC głównie według rezonansowego mechanizmu przeniesienia energii, pozbawienie RC anten energetycznych będzie powodowało obniżenie efektywności przeprowadzania w nim reakcji fotochemicznej. Czynnikiem, który wywołuje odłączenie kompleksów LHC, wydaje się być fosforylacja (przyłączenie reszty kwasu fosforowego), przede wszystkim do kompleksu PSII. Z kolei kinetyka fosforylacji zależy od stężenia plastochinonu w

stanie utlenionym i podwójnie zredukowanym PQ/PQH₂. Anteny energetyczne przemieszczają się w obszar nieścieśnionych błon, przyłączają się do kompleksów RC PSI, zwiększając ich aktywność fotochemiczną [3, 4]. Można scharakteryzować dwa stany: jeden charakteryzuje się nadmierną aktywnością RC PSI – z powodu przyłączenia dodatkowych kompleksów LHC (odczytana nadmierna fluorescencja), drugi większą aktywnością RC PSII, gdy kompleksy LHC powracają do tych kompleksów. Zmiany indukowane są odwracalną fosforylacją kompleksów LHC i są one odwracalne. Zachodzą w ciągu kilku minut. Stan aktywnego kompleksu PSII umożliwia niecykliczny transport elektronów, natomiast stan aktywnego kompleksu PSI generuje cykliczny przepływ elektronów CEF1. Ponieważ w trakcie liniowego przepływu elektronów syntezowane są jednocześnie ATP i NADPH (w stosunku 3:2), natomiast w trakcie cyklicznego transportu elektronów synteza NADPH nie ma miejsca, natomiast istnieje możliwość wytwarzania ATP. Z tego powodu stężenie ATP w chloroplastach może pełnić czynnika regulatorowego.

2.5 Cykliczny transport protonów w układzie fotosyntetycznym

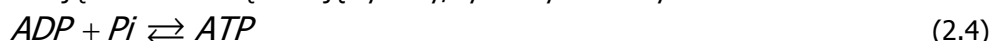
Z transportem elektronów według jednego z trzech, wymienionych w poprzednim podrozdziale, mechanizmów związany jest transport protonów (H⁺) w poprzek błony tylakoidów. Generuje on występowanie gradientu stężenia protonów³ (ΔpH) po dwóch stronach, nieprzepuszczalnej dla protonów, energetycznej błony fotosyntetycznej. ΔpH jest głównym składnikiem siły protonomotorycznej Δp , który z kolei umożliwia syntezę ATP. Zależność pomiędzy właściwościami błon energetycznych i syntezą nośnika energii ATP określają postulaty teorii P. Mitchell'a (teorii chemiosmotycznej) [93], które dotyczą czterech zagadnień:

1. błony fotosyntetyczne przekształcające energię powinny być praktycznie nieprzepuszczalne dla biernego (niewymuszonego) transportu protonów – powinny mieć możliwie małe przewodnictwo protonowe;
2. fotosyntetyczny łańcuch transportu elektronów musi być sprzężony z transportem protonów w poprzek błony tylakoidów z fazy zewnętrznej tylakoidu (stromy) do przestrzeni w ich wnętrzu (lumen);
3. donory i akceptory elektronów i protonów są zorganizowane w błonach przekształcających energię w sposób ukierunkowany (sekwencyjny) tzn. występują w błonie w takiej kolejności, która umożliwia zarówno transport elektronów jak i protonów;
4. w membranie fotosyntetycznej muszą funkcjonować kompleksy umożliwiające transport protonów przez nieprzepuszczalną dla nich błonę – pompy protonowe (112); jedną z nich stanowi chloroplastowa ATP-aza, która może funkcjonować odwracalnie, syntezując ATP lub przeprowadzając jego hydrolizę (wtórna pompa protonowa) oraz pierwotna pompa protonowa umożliwiająca odtworzenie gradientu stężenia protonów w poprzek energetycznej błony fotosyntetycznej.

Na podstawie postulatów Mitchella określony został model obwodu protonowego, który zostanie wykorzystany w pracy. Model zakłada istnienie, nieprzepuszczalnej dla protonów błony

³ W pracy [23] Mitchell zwrócił uwagę na niejednoznaczność wyrażenia gradient protonów. Należy korzystać z jednego z określić, gradient stężenia protonów, gradient aktywności protonów, elektrochemiczny gradient jonów.

tylakoidów, oddzielającej od siebie dwa obszary. W błonie umieszczona została wtórna pompa protonowa przeprowadzająca odwracalną reakcję syntezy/hydrolizy ATP – syntaza ATP⁴:



Proces syntezy ATP może zostać przeprowadzony, gdy strumień protonów przepływa z obszaru wewnętrznego do obszaru zewnętrznego tylakoidów. Ciągłość syntezy ATP wymaga dodatkowej pompy protonowej, określanej terminem pierwotnej pompy protonowej, odtwarzającej gradient protonowy, a tym samym możliwość syntezy ATP (rys.2.8). Zamknięcie obwodu protonowego następuje, gdy z jednej strony ATP jest usuwany w sposób ciągły do cytoplazmy i zużywany przez inne reakcje endoergiczne (wymagające nakładu energii), podczas gdy gradient protonowy jest stale odtwarzany przez fotosyntetyczny transport elektronów, dzięki dostarczonej energii promieniowania słonecznego.

Energia potrzebna do syntezy ATP równa jest iloczynowi wartości siły protonomotorycznej, stałej Faradaya oraz liczby protonów zużywanych w procesie syntezy jednej cząsteczki ATP. Stosunek $H^+/ATP = 4$ (ilości moli protonów, które muszą przepłynąć przez ATP-azę, aby został wyprodukowany jeden mol cząsteczek ATP), więc $\Delta G = 3 \cdot 18,8 = 56,4$ kJ/3 mole protonów = 56,4 kJ/mol ATP. Do syntezy jednego mola ATP wymagana jest energia równa $\Delta G_{ATP} = 30,6$ kJ (przy założeniu warunków standardowych), osiąga wartość nawet do 52 kJ w warunkach rzeczywistych. Uzyskana Δp jest wystarczająca (z większym lub mniejszym nadmiarem od 25,8 kJ/mol ATP do zaledwie 4,4 kJ/mol ATP) do podtrzymania syntezy ATP w danych warunkach. Spadek gradientu pH poniżej dwóch jednostek wywołuje zatrzymanie procesu syntezy ATP.

Termodynamiczną miarą ilościową dla obwodu protonowego jest elektrochemiczny gradient protonowy $\Delta \tilde{\mu}_{H^+}$. Określa w jakim stopniu gradient protonowy wygenerowany w poprzek błony tylakoidów ustalający stan układu jest oddalony od stanu równowagi. Miarą tego oddalenia jest możliwość wykonania przez układ pracy użytecznej. Elektrochemiczny gradient protonowy składa się z dwóch składników: różnicy stężeń protonów po obu stronach błony (ΔpH) oraz błonowego potencjału elektrycznego ($\Delta \psi$). Różnicę potencjału elektrochemicznego protonów przyjęto wyrażać (Mitchell) w jednostkach potencjału elektrycznego (mV) i nazwano siłą protonomotoryczną (Δp) [95]:

$$\Delta p = \frac{2.303RT}{F} \cdot \Delta pH + \Delta \psi \quad (2.5)$$

gdzie R – uniwersalna stała gazowa, przyjmująca wartość 8314,7 J/(kmol·K); T – temperatura bezwzględna [K]; F- stała Faradaya, przyjmująca wartość 96480 J/(V·mol), ΔpH – transbłonowy gradient protonowy; $\Delta \psi$ - transbłonowy gradient elektryczny.

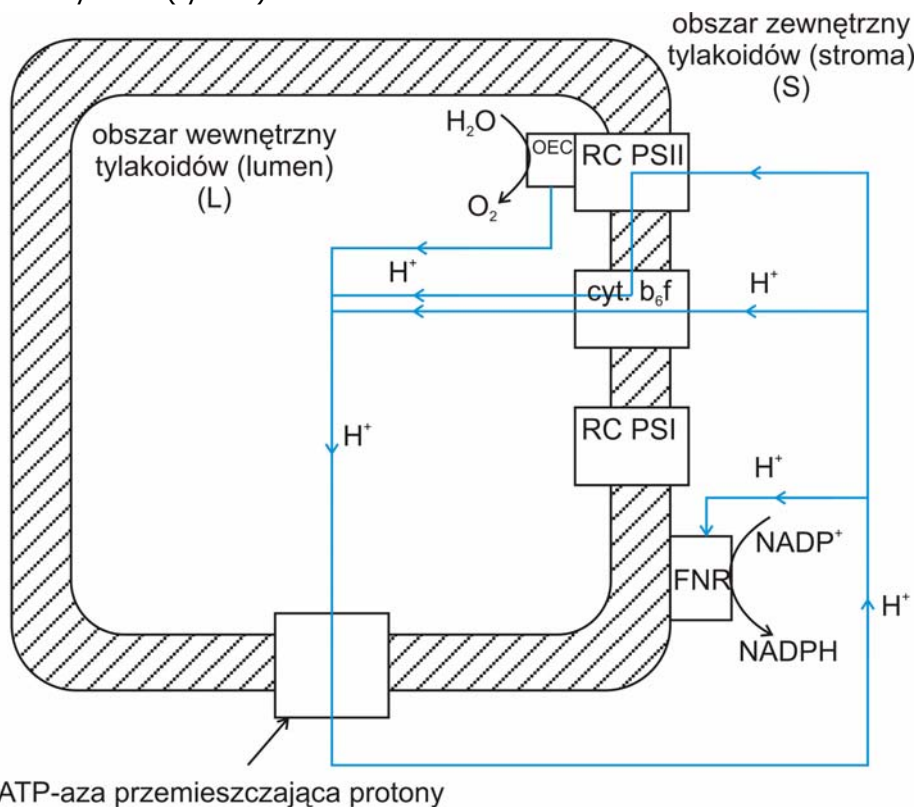
W chloroplastach Δp istnieje głównie w postaci ΔpH . W warunkach równowagi $\Delta \psi$ w tylakoidach ma wartość znikomą z powodu transportu jonów chlorkowych (Cl^-) w tym samym kierunku (symporcje) oraz jonów magnezowych (Mg^{2+}) w kierunku przeciwnym (antyporcje) do kierunku transportu protonów. Zostaje zachowana neutralność elektryczna błony, skąd wartość $\Delta \psi$ jest bliska zeru. Gradient pH wytworzony w poprzek błony tylakoidu może wynosić nawet $\Delta pH=3,3$ jednostki, co odpowiada wartości siły protonomotorycznej równej 0,195 V⁵ ($\Delta G^{\circ'} = 18,8$ kJ/mol protonów). W

⁴ W literaturze występują następujące nazwy wtórnej pompy protonowej: ATP-aza, syntaza ATP, chloroplastowa ATP-aza, ATP-aza przemieszczająca protony, czynnik sprzęgający CF_0 - CF_1

⁵ $\Delta p = \Delta \psi + (RT/F)\Delta pH = 0 + 0,059 \cdot 3,3 = 0,195$ V; $\Delta G = \Delta p \cdot F = 0,195 \cdot 96480 = 18,8$ kJ/mol protonów

obszarze wewnątrz tylakoidu powstaje środowisko silnie kwaśne. Nie ma tam prawie żadnych enzymów, ponieważ tak niskim pH byłyby nieaktywne lub mogłyby ulec uszkodzeniu.

W fotosyntetycznym łańcuchu przenośników elektronowych występują dwa miejsca transportu protonów przez błonę (z udziałem pomp protonowych) oraz dwa miejsca które dodatkowo zwiększają gradient protonowy po obu stronach błony (w kompleksie, przeprowadzającym proces fotolizy wody indukowany energią promieniowania słonecznego, oraz w kompleksie reduktazy FNR, przeprowadzającym proces syntezy NADPH). Kompleksy biorące udział w tworzeniu cyklicznego przepływu protonów, ich gradientu, kierunek przepływu protonów oraz równania reakcji, w wyniku których następuje transport protonów przez błonę, jak również określenia kompleksów zostały przedstawione na rysunku (rys.2.9).



Rys.2.9 Model obwodu protonowego – cyklicznego przepływu protonów pomiędzy obszarami rozdzielonymi, nieprzepuszczalną dla protonów błoną, w której umieszczone są pierwotna i wtórna pompa protonowa, umożliwiające kierunkowy przepływ protonów.

W przypadku tylakoidów pompa pierwotna składa się z dwóch kompleksów: centrum reakcji fotosystemu II (RC PS II) oraz cytochromu b₆f. Protony są wychwytywane z obszaru na zewnątrz tylakoidów przy powierzchni kompleksu RC PS II. Następnie zostają przyłączone do podwójnie zredukowanego plastochinonu zlokalizowanego w miejscu Q_B według reakcji:



Zredukowana forma plastochinolu – plastochinol ulega dysocjacji od RC PS II, zwalniając miejsce dla PQ, który może się związać z miejscem Q_B. Plastochinol dyfunduje wewnątrz błony do kompleksu cytochromu b₆f, gdzie oddaje związane protony w tzw. cyklu Q do obszaru wewnątrz tylakoidów. W tym samym cyklu Q istnieje możliwość transportu dodatkowego protonu z fazy stromy do fazy lumenu.

W efekcie przy transporcie 2 elektronów zostają przemieszczone 3 protony (indeks dolny (L) oznacza protony w fazie lumen, indeks (S) – w fazie stromy).



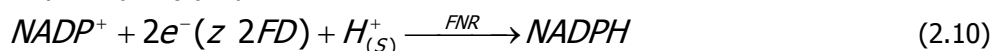
Drugim miejscem transportu jonów H^+ jest wtórna pompa protonowa – syntaza ATP. Protony wracają z obszaru lumen o wysokim stężeniu protonów (niskim pH) do obszaru stromy o niższym stężeniu protonów (wyższym pH o ponad 3 jednostki) przez kanał utworzony przez pompę protonową. Przepływ protonów generuje zmiany konformacyjne enzymu umożliwiające produkcję ATP. W literaturze szacuje się, że do wytworzenia jednej cząsteczki ATP, potrzebny jest przepływ 3 protonów, chociaż inne źródła podają liczbę 4 [2[19]].

Oprócz dwóch wymienionych źródeł gradientu protonowego, występują dwa dodatkowe miejsca, w których zachodzą reakcje, zwiększające jego wartość. Pierwszą z nich jest reakcją fotolizy wody tzn. rozkładu wody pod wpływem energii światła, według schematu:

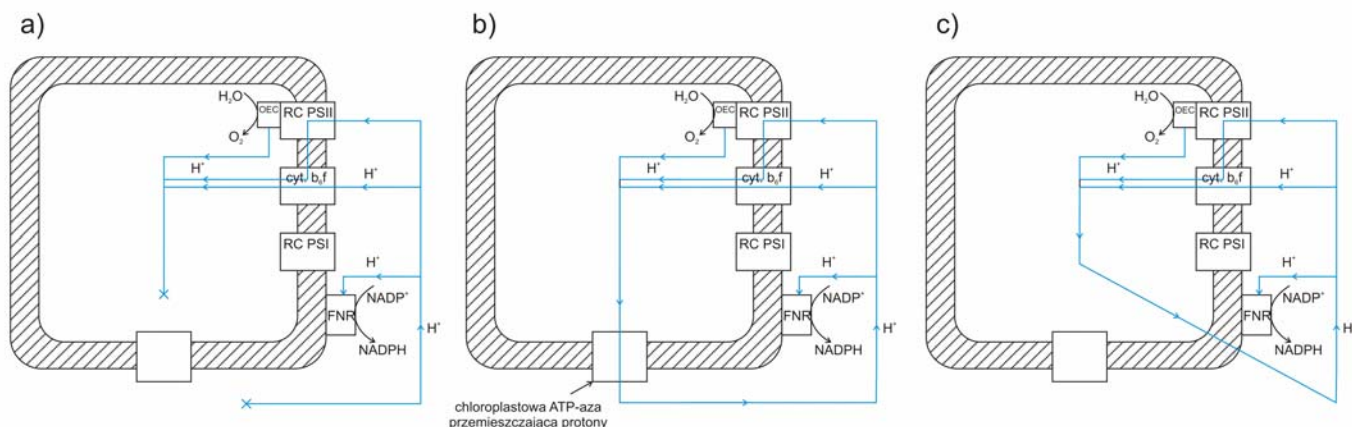


Proces zachodzi w obszarze fazy lumen, zwiększając stężenie protonów wewnątrz tylakoidów.

Druga reakcja zachodzi na peryferiach kompleksu RC PS I w enzymie FNR (reduktaza $FD-NADP^+$), który przeprowadza redukcję $NADP^+$ do $NADPH$ przez przyłączenie 2 elektronów (których źródłem są dwie cząsteczki FD) oraz jednego protonu z fazy stromy. Tym samym zmniejsza stężenie protonów w fazie stromy, zwiększając ΔpH .



Obwód protonowy charakteryzują następujące parametry: siła protonomotoryczna, strumień przepływających protonów. Z pomiaru wielkości tych parametrów można wyprowadzić dodatkowe parametry, takie jak szybkość przenoszenia energii (moc) oraz oporność składników obwodu (przewodnictwo protonowe błony fotosyntetycznej). Obwód protonowy, podobnie do obwodu elektrycznego, może występować w trzech stanach: obwodu otwartego, zamkniętego lub zwartego (rys.2.10).



Rys. 2.10 Trzy stany obwodu protonowego – otwartego, zamkniętego i zwartego. W warunkach rzeczywistych obwód protonowy znajduje się w stanie wykonywania pracy użytecznej. Stan otwarty oraz zwarty uniemożliwiają taki stan.

W przypadku chloroplastów obwód protonowy jest otwarty, gdy protony nie mają możliwości powrotu z fazy lumen do fazy stromy. Może być to spowodowane albo zahamowaniem aktywności ATP-azy, albo przez niedostateczną ilość prekursorów ATP w fazie stromy (ADP, Pi). W takich warunkach wytworzona siła protonomotoryczna Δp ma wartość maksymalną, a różnica potencjałów oksydoredukcyjnych pomiędzy kompleksami fotosyntetycznego łańcucha przenośników elektronów, przemieszczających protony, mogłaby być w równowadze termodynamicznej z Δp , natomiast nie może wykonać pracy użytecznej, ponieważ syntaza ATP jest nieaktywna.

Obwód zamknięty może wykonać pracę użyteczną. Potencjał Δp jest niewiele mniejszy od maksymalnego. Siłą napędową umożliwiającą działanie obwodu oraz łańcucha fotosyntetycznego jest nieznacząca nierównowaga⁶ pomiędzy dostępną różnicą potencjału oksydoredukcyjnego a Δp w obwodzie. Oporność wewnętrzna łańcucha fotosyntetycznego jest bardzo mała. Trzeci stan obwodu - zwarcie w obwodzie protonowym – powoduje powstanie dodatkowego obwodu równoległego do obwodu istniejącego. Prąd protonowy może płynąć przez obwód bez wykonania pracy użytecznej, a energia zostaje rozproszona w postaci ciepła. Zwarcie obwodu uzyskuje się przez „rozszczelnienie” błony na przepływ protonów, np. przez dodanie nośników protonów.

2.6 Akumulacja energii w mobilnych przenośnikach

Energia swobodna używana w procesach w procesach życiowych organizmu pochodzi z zewnątrz układu i utrzymuje jego stan w nierównowadze. W przypadku fotosyntezy pierwotnie jest to energia promieniowania słonecznego wychwycona w centrach reakcji. Dla większości procesów specjalnym nośnikiem jest ATP.

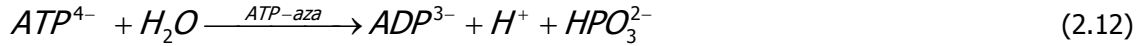
ATP jest przenośnikiem energii chemicznej z miejsca gdzie zachodzi jego synteza (np. fosforylacja fotosyntetyczna) do miejsc, w których przebiegają procesy wymagające doprowadzenia energii (cykl Calvina-Bensona). W skład ATP wchodzi adenina, połączona z cukrem (rybozą), który z kolei połączony jest wiązaniem estrowym z łańcuchem trzech grup fosforanowych. Grupy fosforanowe są połączone między sobą szeregowo dwoma wiązaniami bezwodnikowymi. Potencjał termodynamiczny wiązania bezwodnikowego jest bardzo duży. Wynika on z własności semipolarnych tego wiązania tzn. występującymi między grupami fosforanowymi siłami odpychania elektrostatycznego. Energia zmagazynowana w cząsteczce ATP w chwili tworzenia wiązania, może zostać uwolniona podczas jego hydrolizy do cząsteczki ADP i nieorganicznego fosforanu (Pi). Układ ATP-ADP można przyrównać przez analogię do akumulatora elektrycznego, który ładuje się, aby w odpowiedniej chwili i miejscu można było wykorzystać zakumulowaną w nim energię.

ATP zwykle tworzy kompleks z jonami Mg^{2+} lub Mn^{2+} . W komórkach ATP występuje w stężeniu od 1 do 5×10^{-3} mol/l, przy czym jego stężenie jest regulowane poziomem stężenia ADP w komórce. Ilość energii jak może być dostarczona do układu w wyniku hydrolizy ATP, w warunkach izotermiczno-izobarycznych równa jest zmianie potencjału energii swobodnej Gibbsa dla tej reakcji. W warunkach standardowych ($T=298,15$ K, $p=1$ atm, $pH=7$) zmiana energii swobodnej Gibbsa w warunkach standardowych wynosi:

⁶Określenie to oznacza wysoką wydajność procesów przebiegających w trakcie fotosyntezy w sensie II Zasady Termodynamiki (w porównaniu do procesów idealnych, odwracalnych, bez strat energii użytecznej). Przy jednoczesnej świadomości niskiej wydajności energetycznej procesu fotosyntezy (w sensie I Zasady Termodynamiki) okazuje się, że ewolucja wybrała optymalizację tej pierwszej wielkości, a nie drugiej. Prawdopodobnie większy zysk osiąga układ utrzymując swój stan niedaleko od równowagi kosztem zmniejszenia wydajności energetycznej, niż utrzymując stan daleki od równowagi, z jednoczesną dyssypacją znacznej jej ilości, nawet przyjmując wysoką sprawność energetyczną.

$$\Delta G^{\circ} = -(MR) \cdot T \cdot \ln K = -(8,3147) \times (298,15) \times \ln 18000 = -29998 \cong -30 \text{ kJ / mol} , \quad (2.11)$$

gdzie: R oznacza wartość uniwersalnej stałej gazowej J/(mol·K), T – temperaturę bezwzględną K, natomiast K – stałą równowagi reakcji:



W warunkach standardowych stężenia substancji reagujących i produktów wynoszą 1 mol/l, stąd ich stosunek wynosi 1, podczas gdy rzeczywisty stosunek stężenia ATP do ADP w komórce jest znacznie większy od jedności. Ponadto w komórce stężenie wody biorącej udział w reakcji hydrolizy jest bardzo duże. Stąd w warunkach rzeczywistych $\Delta G'$ może osiągać wartość nawet 50 kJ/mol⁷.

Istnieją dwa czynniki wpływające na własność ATP związaną z silną tendencją do przeniesienia skrajnej grupy fosforanowej na wodę: siły odpychania elektrostatycznego oraz stabilność rezonansowa. W pH obojętnym jednostka trójfosforanowa posiada cztery ładunki ujemne. Ładunki odpychają się wzajemnie, ponieważ zlokalizowane są w niewielkich odległościach od siebie. Odpychanie elektrostatyczne między ujemnymi ładunkami zmniejszy się, gdy ATP zostanie zhydrolizowany. Wysoki potencjał transferu grupy fosforanowej z ATP na H₂O związany jest ze stabilnością rezonansu, która jest większa dla układu ADP + Pi niż dla ATP. Pi posiada kilka form rezonansowych o podobnej energii, podczas gdy ATP posiada mniejszą ilość form rezonansowych, przy czym niektóre z nich wydają się nieprawdopodobne.

W większości procesów biosyntezy (w tym syntezy węglowodanów) substraty są bardziej utlenione od produktów. Dlatego oprócz energii dostarczonej przez ATP, potrzebna jest energia potrzebna do redukcji substratów. Donorem elektronów dla redukcji biochemicznych jest NADPH. Jego zredukowana forma NADP⁺ forma przyłącza 2 elektrony oraz jeden proton według reakcji:



Potencjał oksydacyjno-redukcyjny (redoks) w warunkach standardowych (pH=7, p=1atm, T=298,15K) dla pary NADP⁺/NADPH wynosi $E_{m,7} = -0,320$ V. Zmianę energii Gibbsa w tych warunkach można wyznaczyć ze wzoru, obliczony względem normalnej elektrody wodorowej, wynosi:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -n_e \cdot F \cdot \Delta E_{m,7[NADP^+ / NADPH]} = \\ &= -(2) \times (96480) \times (-0,320) = 61747 \cong 62 \text{ kJ / mol} \end{aligned} \quad (2.14)$$

gdzie n_e oznacza liczbę moli przeniesionych elektronów, F = 96480 [C/mol] stałą Faradaya.

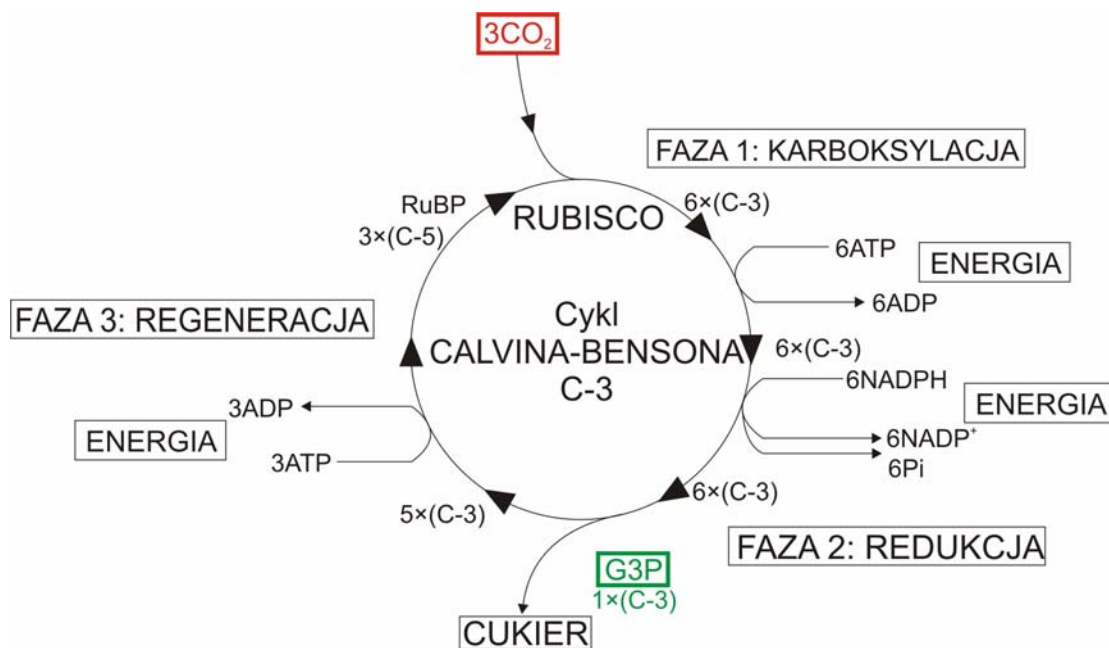
Cechą umożliwiającą przenoszenie energii przez te dwa nośniki jest ich brak reaktywności w nieobecności enzymów. NADPH bardzo wolno reaguje z O₂ w reakcjach przebiegających bez katalizatora. Podobnie hydroliza ATP bez udziału enzymów może przebiegać w czasie rzędu godzin lub dni. Kinetycznie cząsteczki ATP i NADPH są więc stabilne, mimo że zawierają znaczną ilość energii umożliwiającą reakcję z O₂ w przypadku przenośników elektronowych lub reakcję z wodą w przypadku ATP. Stabilność tych cząsteczek w nieobecności katalizatorów jest podstawą ich biologicznej funkcji, ponieważ enzymy mogą kontrolować z ich pomocą przepływ energii swobodnej oraz mocy redukcyjnej.

⁷ Dla różnych procesów wygodniej jest porównywać wartości zmiany energii Gibbsa w warunkach standardowych.

W fotosyntetycznym procesie konwersji energii, reprezentowanym w konwencji trzech poziomów koncentracji energii, synteza ATP i NADPH kończy drugi z tych etapów. Stabilność formy transportowanej energii oraz możliwość przenoszenia jej nawet na znaczne odległości wskazują, zdaniem autora, na określenie tego poziomu koncentracji właśnie w tym miejscu. W literaturze biochemicznej energia zakumulowana w tych dwóch nośnikach nazywana jest siłą asymilacyjną. Dalsze etapy procesu fotosyntezy będą przebiegały już w fazie wodnej stromy, gdzie enzymy cyklu Calvina–Bensona, będą przeprowadzały proces absorpcji i redukcji węgla do poziomu energetycznego węglowodanów.

2.7 Fotosyntetyczny cykl redukcji węgla

Badania Calvina i współpracowników nad zielenicą *Chlorella* [2[20]], podczas których zastosowali metodę izotopową ($^{14}\text{CO}_2$), doprowadziły ich do oznaczenia drogi włączania węgla w strukturę węglowodanów - ostatniego etapu procesu fotosyntezy. Reakcje te zostały podzielone na trzy etapy: karboksylację, redukcję i regenerację. Schemat fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla został przedstawiony poniżej (rys.2.11).



Rys.2.11 Schemat fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla. Cykl Calvina-Bensona (cykl C3).

Pierwszy etap – karboksylacja – polega na przyłączeniu CO_2 do cząsteczki rybulozo-1,5-bisfosforanu (RuBP). Reakcję tę katalizuje enzym zlokalizowany na powierzchni błon tylakoidów od strony fazy wodnej stromy (karboksylaza rybulozo-bisfosforanowa (RUBISCO)⁸). Produktem reakcji jest sześciowęglowa cząsteczka, na tyle jednak nietrwała, że natychmiast rozpada się na dwie trójwęglowe cząsteczki fosfoglicerynianu (kwas PG). Jest to proces egzoergiczny i samorzutny ($\Delta G^\circ = -33 \text{ kJ/mol}$ cząst. CO_2), może więc przebiegać zarówno w ciemności jak i na świetle.

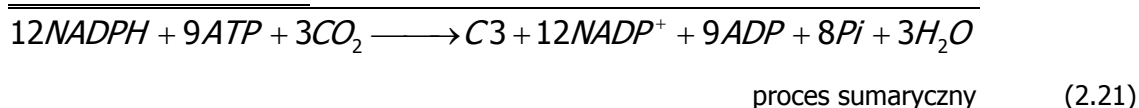
⁸ RUBISCO jest prawdopodobnie najczęściej występującym białkiem w przyrodzie. Reakcję katalizuje bardzo wolno, z częstotliwością zaledwie 3 s^{-1} .

Etap drugi – redukcja kwasu PG do aldehydu fosfoglicerynowego (PGA) wymaga dostarczenia energii. Źródłem energii jest siła asymilacyjna, tzn. energia zakumulowana w cząsteczkach NADPH oraz ATP. PGA jest pierwszym zredukowanym produktem cyklu Calvina-Bensona (cyklu C3).

Ostatni etap związany jest regeneracją rybulozo-1,5- bisfosforanu (pierwotnego akceptora CO₂). Jest to najbardziej skomplikowany ciąg reakcji w całym cyklu C3. Regeneracja akceptora CO₂ ma miejsce w reakcjach, w których biorą udział trój-, cztero-, pięcio-, sześć- oraz siedmiowęglowe fosfocukry (C₃, C₄, C₅, C₆, C₇). Etap ten wymaga dostarczenia energii z hydrolizy jednej cząsteczki ATP.

Z rys.2.10 wynika, że do redukcji jednej cząsteczki CO₂ potrzebna jest energia zmagazynowana w 2 cząsteczkach NADPH oraz 3 cząsteczkach ATP. Energia ta jest wykorzystana do przeprowadzenia dwóch procesów: redukcji fosfoglicerynianu do aldehydu glicerynowego oraz do przeprowadzenia przemiany fosforybulozy w bisfosforybulozę, w jednej z reakcji etapu regeneracji akceptora CO₂. Z przedstawionego cyklu wynika również, że większość cząsteczek fosfotrioz (PGA) uczestniczy w procesach odtwarzania RuBP. Tylko jedna z nich bierze udział w syntezie węglowodanów C-6. Trzy cząsteczki CO₂ w reakcji z trzema cząsteczkami RuBP generują wytworzenie sześciu cząsteczek fosfotrioz (PGA), przy czym aż pięć z nich bierze udział w ostatniej fazie cyklu.

Przemiany węgla w cyklu można również przedstawić w konwencji równań chemicznych:



Z zapisu wynika, że podczas jednego cyklu konwersji zostają zaabsorbowane trzy cząsteczki CO₂ wytwarzając jedną cząsteczkę fosfotriozy (C3). Do tego celu wykorzystują energię zakumulowaną w 12 cząsteczkach NADPH i 9 cząsteczkach ATP. Cząsteczki NADPH zostają utlenione do postaci NADP⁺, natomiast cząsteczki ATP ulegają hydrolizie na 9 cząsteczek ADP, 8 cząsteczek fosforanu nieorganicznego (Pi) oraz 1 grupę fosforanową fosfotriozy. Trwały produkt w tej postaci może zostać użyty dalej do syntezy innych węglowodanów.

Podczas fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla, do wytworzenia szęciowęglowej cząsteczki węglowodanu (fosfoheksozy C₆), wymagane są dwa obroty cyklu Calvina-Bensona. Musi nastąpić redukcja sześciu cząsteczek CO₂ z wytworzeniem szęciowęglowej cząsteczki fosfoheksozy. Cząsteczka ta może zostać następnie wykorzystana do syntezy sacharozy lub innych wielocukrów: zapasowych np. skrobii lub strukturalnych np. celulozy.

Rozdział 3.

Cel, zakres i tezy pracy

3.1 Cel i zakres pracy

Celem rozprawy jest wskazanie na energetyczne znaczenie fotosyntezy. Z jednej strony autor chce umieścić fotosyntetyczne procesy konwersji energii w realiach technicznych maszyn energetycznych. Z drugiej poszukuje wypracowanych w ciągu milionów lat ewolucji mechanizmów fotosyntetycznych, które chociaż w części mogłyby rozwiązać problemy współczesnej energetyki tj. wyczerpywanie się zasobów paliw kopalnych, znacznego tempa wzrostu emisji gazów cieplarnianych, jak również niskiej efektywności wielu łańcuchów konwersji energii. Planuje wskazać na rolę w tym obszarze procesów wykorzystania systemów antenowych do pozyskiwania rozproszonej energii promieniowania słonecznego, koncentracji energii na trzech poziomach oraz mechanizmów trwałego oddzielenia od CO₂ od atmosfery.

W pracy zostanie przedstawiona autorska koncepcja technicznego modelu fotosyntezy z wykorzystaniem koncepcji energetycznych urządzeń biochemicznych: koncentratora energii, silnika chemicznego oraz pompy chemicznej. Na jego podstawie zostanie określona wydajność całego procesu fotosyntezy. Jej wartość będzie poddana analizie porównawczej z wydajnością określoną w innych modelach fotosyntezy m.in. Duysensa, Calvina i Rossa, Boltona i Halla, Lavergne i Joliot. Ponadto autor chce wykazać słuszność nowego podziału na trzy poziomy koncentracji energii.

Oprócz zagadnień związanych z bioenergetyką autor zamierza podjąć temat sekwestracji CO₂, porównać jej metody techniczne z naturalnymi mechanizmami redukcji węgla w cyklu Calvina – Bensona, poddać ocenie koszty przeprowadzenia obu procesów, jak również przedstawić zalety i wady obu tych rozwiązań.

Zakres pracy obejmuje badania nad fotosyntezą roślinną. Badane są procesy konwersji energii na takim poziomie opisu, który nie uwzględnia wszystkich szczegółów, a jedynie te dane, które pozwalają na obliczenie wartości zmiany energii dla każdego etapu tego procesu. Wykorzystano dane literaturowe z zakresu przemian fotochemicznych i fotofizycznych, chemii fizycznej oraz z zakresu odwracalnych wewnątrznie silników chemicznych, pomp chemicznych oraz sprzężeń między nimi. Dane literaturowe wykorzystano także do analizy procesów sekwestracji technicznej i naturalnej. Wydajność całego systemu wyznaczono w odniesieniu do pierwszej i drugiej zasady termodynamiki. Do weryfikacji danych użyto istniejących modeli fotosyntezy.

3.2 Tezy pracy:

Zagadnieniem kluczowym w analizie termodynamicznej fotosyntetycznych procesów konwersji i koncentracji energii jest ocena ich wydajności. Narzędziem umożliwiającym taką analizę jest, zaproponowany przez autora, model techniczny fotosyntezy. Pozwala on wyodrębnić funkcjonalne jednostki, spełniające rolę energetycznych maszyn biochemicznych, a następnie, poprzez zastosowanie analizy połączeń mechanizmów, na wyznaczenie sprawności całkowitej procesu.

Etap fotosyntetycznej redukcji węgla do poziomu energetycznego węglowodanów spełnia funkcję trzeciego etapu koncentracji energii i jednocześnie umożliwia naturalną sekwestrację CO₂. Mimo identycznego z procesami technicznymi efektu trwałego oddzielenia CO₂ od atmosfery, mechanizm fotosyntetyczny jest bezpieczniejszy i wymaga relatywnie mniejszych nakładów energii.

Rozdział 4

Narzędzia analizy termodynamicznej w opisie układu fotosyntetycznego

Po opisie głównych dróg konwersji energii w systemie fotosyntetycznym wprowadzone zostaną narzędzia służące do jego analizy w ujęciu termodynamicznym. Oprócz podstawowych określeń z zakresu definicji systemu, jego charakteru, potrzebna jest deklaracja funkcji i parametrów charakterystycznych dla opisu termodynamicznego procesów fotosyntetycznych. Zasadniczą cechą wszystkich układów biologicznych jest ich otwarty charakter, tzn. umożliwiający wymianę energii z otoczeniem nie tylko na drodze ciepła lub pracy, ale również poprzez wymianę substancji. Kolejną charakterystyczną cechą układu fotosyntetycznego jest stałość dwóch parametrów: temperatury i ciśnienia, zachodzą więc w nim procesy izobaryczno-izotermiczne. Funkcją termodynamiczną adekwatną do opisu takich układów jest energia swobodna Gibbsa, nazywana również potencjałem termodynamicznym. To właśnie ta funkcja termodynamiczna zostanie poddana szczegółowej analizie. Zostaną przedstawione jej własności oraz zastosowanie do energetycznej analizy fotosyntetycznych procesów konwersji energii, w szczególności zaś pracy maksymalnej. Funkcja ta, w związku z ostatnią wymienioną własnością, może być zastosowana w ocenie wydajności poszczególnych etapów procesu, ale również w oszacowaniu stopnia ich nieodwracalności.

4.1 Kryterium samorzutności procesów izobaryczno - izotermicznych.

O tym czy proces fizyczny lub chemiczny może przebiegać, decyduje, zgodnie z II Zasadą Termodynamiki, zmiana entropii układu oraz otoczenia [7]. Jeżeli wartość entropii na końcu przemiany będzie większa od wartości entropii na jej początku, realizowana w układzie przemiana będzie przebiegać samorzutnie. Jeżeli zmiana entropii będzie równa zero, układ będzie znajdował się w równowadze. Natomiast proces, w którym zmiana entropii byłaby ujemna, nie może zachodzić. Samorzutnie przebiegają więc tylko te procesy, dla których zmiana entropii jest większa od zera ($\Delta S > 0$), przy czym zmiana ta obejmuje zarówno zmianę entropii układu ($\Delta S_{\text{układu}}$) jak i zmianę entropii otoczenia ($\Delta S_{\text{otoczenia}}$):

$$\Delta S = \Delta S_{\text{układu}} + \Delta S_{\text{otoczenia}} > 0. \quad (4.1)$$

Tak określone kryterium samorzutności procesów wymaga umiejętności obliczenia zarówno zmiany entropii układu, jak i zmiany entropii otoczenia, co może się okazać niemożliwe do wykonania. Trudność powyższa znika w przypadku procesów przebiegających w warunkach stałego ciśnienia i stałej temperatury (izobaryczno – izotermicznych). Kryterium samorzutności w tym wypadku stanowi zmiana energii swobodnej Gibbsa (ΔG). Ponieważ G jest funkcją stanu i dotyczy wyłącznie stanu układu, nie trzeba rozpatrywać otoczenia przy obliczaniu jej zmian. Znając wartość ΔG można przewidzieć możliwość zachodzenia danego procesu lub stwierdzić, że nie może on przebiegać samorzutnie.

Jak podaje [] ilość energii wymienionej z otoczeniem na sposób ciepła w warunkach izobaryczno – izotermicznych podczas przemiany odwracalnej jest większa od ilości energii wymienionej z otoczeniem na sposób ciepła podczas przemiany nieodwracalnej zachodzącej w tych samych warunkach:

$$Q_{\text{procesu odwracalnego}(p,T=\text{idem})} - Q_{\text{procesu nieodwracalnego}(p,T=\text{idem})} > 0. \quad (4.2)$$

Ponieważ w podanych warunkach $Q_{\text{procesu odwracalnego}} = T \cdot \Delta S$, gdzie ΔS oznacza całkowitą zmianę entropii, oraz $Q_{\text{procesu nieodwracalnego}} = \Delta I^1$, wtedy równanie (4.2) przyjmuje postać:

$$T \cdot \Delta S - \Delta I > 0 \quad (4.3)$$

$$\text{lub} \quad \Delta I - T \cdot \Delta S < 0. \quad (4.4)$$

Ponieważ $\Delta G = \Delta I - T \cdot \Delta S$, to warunek samorzutności i nieodwracalności procesu (4.4) można zapisać w prostszej postaci:

$$\Delta G < 0. \quad (4.5)$$

Oznacza on, że w nieodwracalnym procesie izobaryczno – izotermicznym zmiana energii swobodnej Gibbsa musi być ujemna. Dla procesu odwracalnego, gdy $T \cdot \Delta S = \Delta I$, zmiana energii swobodnej Gibbsa będzie równa zero:

$$\Delta G = 0. \quad (4.6)$$

Kryterium samorzutności określa się łącząc wyrażenia (4.5) i (4.6). Wynika z niego, że dowolny proces izobaryczno – izotermiczny może zachodzić samorzutnie, gdy w czasie jego przebiegu następuje spadek wartości energii swobodnej Gibbsa lub może przebiegać w sposób odwracalny, gdy różnica ta wynosi zero:

$$\Delta G \leq 0. \quad (4.7)$$

Reakcję zachodzącą w układzie w warunkach stałej temperatury i ciśnienia, gdy spełniona jest nierówność (4.5) określa się terminem reakcji egzoergicznej. Reakcja ta będzie przebiegała samorzutnie, pod warunkiem jednak, że istnieją odpowiednie mechanizmy, które umożliwiają jej przebieg. Ponadto wartość wyrażenia (4.5) nie podaje informacji o szybkości jej przebiegu. Nawet reakcje, dla których wartość $\Delta G \ll 0$ mogą przebiegać bardzo wolno. Szybkość reakcji zwiększa się znacznie (często o kilka rzędów) w obecności katalizatorów. W układach biochemicznych są to specyficzne białka – enzymy. I odwrotnie reakcje, dla których zmiana energii swobodnej Gibbsa przyjmuje wartość dodatnią (reakcja endoergiczna), nie mogą przebiegać mimo występowania odpowiednich mechanizmów lub też w obecności enzymów. Aby tego typu reakcja jednak mogła przebiegać (samorzutnie), musi być sprzężona w tym samym czasie i miejscu z inną reakcją silnie egzoergiczną (np. hydrolizy ATP), dostarczającą potrzebnej energii pod warunkiem jednak, że ilość energii wyzwolona w trakcie tej drugiej reakcji będzie większa od ilości energii potrzebnej do przeprowadzenia tej pierwszej.

¹ W obszarze termodynamiki technicznej symbol entalpii jest oznaczany również przez literę „I”, podczas gdy w chemii fizycznej przez literę „H”. W tej pracy entalpia będzie oznaczana według pierwszej z tych konwencji.

Kryterium samorzutności przebiegu procesów, streszczające treść obu zasad termodynamiki, można zapisać także w postaci warunku [4[1] K. Gumiński, Termodynamika, PWN, Warszawa 1986]:

$$dS - \frac{dU - W_{el}}{T} \geq 0, \quad (4.2a)$$

gdzie: dS – oznacza nieskończenie małą zmianę entropii; dU – nieskończenie małą zmianę energii wewnętrznej układu; T – temperaturę bezwzględną w której zachodzi proces, W_{el} – pracę elementarną wykonaną przez układ lub do niego dostarczoną. Warunek ten musi być spełniony dla przebiegu każdego procesu makroskopowego w przyrodzie.

4.2 Własności energii swobodnej Gibbsa (G) [7]

Energia swobodna Gibbsa jest zdefiniowana dla warunków izotermiczno – izobarycznych przez równanie:

$$G = F + p \cdot V \text{ (z definicji)}, \quad (4.8)$$

w którym F_H – określa energię swobodną Helmholtza, p – ciśnienie bezwzględne, V – objętość. Ponieważ F_H posiada własności funkcji stanu, natomiast p i V są parametrami stanu układu, energia swobodna Gibbsa (G) również posiada własności funkcji stanu tj. ΔG nie zależy od drogi przemiany. Podobnie jak dla innych tego typu funkcji (U , I , S) nie można zmierzyć jej wartości bezwzględnej, lecz jedynie zmiany, towarzyszące zmianom układu. Wartość przyrostu funkcji stanu oblicza się jako różnicę wartości funkcji G dla stanu końcowego i stanu początkowego układu. Możliwe jest przedstawienie funkcji G również w postaci różniczki zupełnej (agregatu różniczkowego), jako funkcji temperatury i ciśnienia:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.9)$$

Funkcja G posiada również własności potencjału termodynamicznego []. Zmniejszenie wartości energii swobodnej Gibbsa dla układu jest związane ze wzrostem sumy entropii układu i otoczenia. W stanie równowagi $\Delta G = 0$, przyjmując jednocześnie minimum, podczas gdy zmiana entropii, chociaż także $\Delta S = 0$, przyjmuje wartość maksymalną.

Przyjmując definicję G oraz F :

$$F_H = U - T \cdot S \text{ (z definicji)} \quad (4.8a)$$

otrzymuje się:

$$G = U - T \cdot S + p \cdot V \quad (4.9)$$

lub po przekształceniu:

$$\Delta G = \Delta U - T \cdot \Delta S - \Delta T \cdot S + p \cdot \Delta V + V \cdot \Delta p. \quad (4.10)$$

Wyrażenie (4.10) dla procesu izobaryczno – izotermicznego ($\Delta p = 0$ i $\Delta T = 0$) przyjmuje następującą postać:

$$\Delta G = \Delta U - T \cdot \Delta S + p \cdot \Delta V. \quad (4.11)$$

Zgodnie z I i II zasadą termodynamiki $\Delta U - T \cdot \Delta S$ stanowi pracę przemiany odwracalnej, więc maksymalnej (L_{MAX}), natomiast $p \cdot \Delta V$ określa pracę kompresji otoczenia ($L_{Kompresji}$). Wtedy:

$$\Delta G = L_{MAX} - L_{Kompresji} \quad (4.12)$$

$$\Delta G = L_{U\dot{z},MAX}. \quad (4.13)$$

Zmiana entalpii swobodnej układu dla odwracalnej przemiany izobaryczno – izotermicznej stanowi więc maksymalną pracę użyteczną, jaką układ może wykonać. W ten sposób praca użyteczna może również stanowić kryterium nieodwracalności.

Istnieje jeszcze jedna własność funkcji G o której warto w tym miejscu wspomnieć. Z definicji energii swobodnej Gibbsa wynika bowiem możliwość przebiegu procesów samorzutnych przebiegających w warunkach tylko izotermicznych. Zależność taką określa równanie Gibbsa-Helmholtza [25], które przedstawia zmianę energii Gibbsa w funkcji temperatury:

$$\Delta G_{1-2} = G_2 - G_1 = \Delta I_{1-2} + T \cdot \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_{p=idem}. \quad (4.14)$$

W równaniu (4.14) indeks „1” oraz „2” oznaczają stan układu odpowiednio na początku oraz na końcu przemiany, natomiast termin „idem” odnosi się do stałej wartości parametru, tutaj ciśnienia.

Z powyższego równania wynika także, że różnica temperatur nie jest niezbędna do zmiany energii układu. Jedynym warunkiem samorzutności, w tych warunkach, jest zmniejszanie się wartości potencjału termodynamicznego. Właśnie w takich warunkach zachodzą procesy w organizmach żywych. Możliwy jest więc przebieg samorzutnych procesów zachodzących w warunkach stałej temperatury również w układzie fotosyntetycznym.

W układach biologicznych zmiana energii swobodnej Gibbsa określa zmianę energii układu. W szczególności może wyrażać: ilość energii promieniowania słonecznego zaabsorbowanej przez systemy antenowe, pracę przeniesienia elektronu, prace przeniesienia substancji między obszarami o różnych stężeniach w tym pracę przeniesienia jonu oraz pracę przeniesienia grupy fosforanowej.

4.3 Zastosowanie potencjału termodynamicznego do opisu ilościowego fotosyntetycznych procesów konwersji energii

Głównym źródłem energii w układzie fotosyntetycznym jest energia promieniowania słonecznego, która ulega konwersji w energię elektrochemiczną. Zmianę energii swobodnej Gibbsa układu, która ma miejsce w wyniku absorpcji 1 mola fotonów (pierwotne źródło energii w systemach fotosyntetycznych), można obliczyć ze wzoru [2][19]:

$$\Delta G = N_A \cdot h\nu, \quad (4.15)$$

w którym N_A oznacza liczbę Avogadro, $h = 6,62517 \times 10^{-34}$ J·s stałą Plancka, ν – częstotliwość promieniowania, $h\nu$ – energię pojedynczego fotonu. Wykorzystując zależność częstotliwości od szybkości światła oraz długości fali, tj.

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (4.16)$$

można wyrażenie (4.15) przekształcić do postaci:

$$\Delta G \cong \frac{120000}{\lambda} \text{ (kJ/mol fotonów)}, \quad (4.17)$$

gdzie λ oznacza długość fali promieniowania elektromagnetycznego podaną w nanometrach. Dla długości fali $\lambda_1 = 680$ nm, $\Delta G_{\lambda=680nm} = 175,8$ kJ/(mol fotonów), natomiast dla długości fali $\lambda_2 = 700$ nm, $\Delta G_{\lambda=700nm} = 170,8$ kJ/(mol fotonów). Są to wartości porównywalne ze zmianami energii spotykanymi w systemach biologicznych.

Następnym etapem konwersji energii jest jej zamiana w formę, najpierw rozdzielonych ładunków w centrum reakcji, a następnie transport wraz z elektronem wzdłuż łańcucha przenośników elektronów, aż do ostatecznego akceptora $NADP^+$. W roztworze nie istnieją wolne elektrony więc procesowi utlenienia jednej substancji zawsze towarzyszy redukcja innej. Powstaje sprzężony układ utleniania – redukcji (układ oksydacyjno – redukcyjny, redoks) [128]. Może się również zdarzyć, że utlenianiu związków organicznych, oprócz wymiany elektronów, następuje reakcja z protonami.

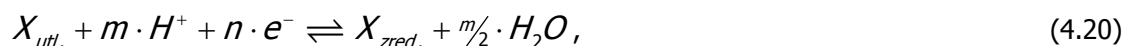
Dla reakcji zapisanej według równania:



Potencjał redoks (E) zależy od rodzaju utleniacza i reduktora oraz od stosunku ich stężeń (aktywności). Zależność tego potencjału od składu roztworu przedstawia równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[X_{utl.}]}{[X_{zred.}]} \text{ lub } E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \ln \frac{[X_{utl.}]}{[X_{zred.}]} \text{ w temperaturze } 25 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4.19)$$

Z równań tych wynika, że jest on równy standardowemu potencjałowi redoks (E^0), gdy stężenie utleniacza i reduktora są sobie równe. Jeżeli reakcja redoks z udziałem protonów przebiega według równania:



to:

$$E = E^0 - \frac{0,059m}{n} \cdot pH + \frac{0,059}{n} \cdot \ln \frac{[X_{utl.}]}{[X_{zred.}]} \quad (4.21)$$

lub

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \ln \frac{[X_{utl.}]}{[X_{zred.}]} \text{ w pH= 7 (w warunkach fizjologicznych),} \quad (4.22)$$

albo w przypadku sprzężonego układu utleniacz/reduktor

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \ln \frac{[X_{utl.}][Y_{zred.}]}{[X_{zred.}][Y_{utl.}]} \quad (4.23)$$

Potencjał redukcyjno – oksydacyjny wyznacza energię powinowactwa do elektronów postaci utlenionej (o wyższej wartościowości), będącej w równowadze z postacią zredukowaną (o niższej wartościowości). Im większa jest wartość potencjału redoks danego układu, tym większe jest działanie utleniające i tym mniejsze działanie redukujące. Z im większą łatwością dany jon lub atom przyciąga elektrony, tym trudniej je oddaje. W układzie substancji o rosnącej wartości potencjału redoks na początku szeregu znajdują się te, które są silnymi reduktorami, na końcu zaś silnymi utleniaczami. Znając wartości standardowych potencjałów redoks można przewidzieć kierunek reakcji między dwoma układami redoks. Reakcja między nimi jest możliwa, gdy ich potencjały redoks są różne i przebiega do momentu, w którym się zrównują tj. gdy ustala się równowaga w układzie.

Różnicę potencjałów ΔE^0 oblicza się odejmując od wartości E^0 dla reakcji zawierającej utleniacz, wartość E^0 dla reakcji zawierającej reduktor. Wartość standardowej zmiany potencjałów redoks nie wystarcza do oznaczenia ΔE , potrzebna jest jeszcze wartość stosunku $\frac{[X_{utl.}]}{[X_{zred.}]}$. Przy obliczaniu ΔE nie ma znaczenia liczba cząsteczek utleniacza/reduktora, biorących udział w reakcji. Ilość energii wyzwolona w samorzutnej reakcji redoks, opisana jest zależnością między zmianą potencjału redoks, a zmianą energii swobodnej Gibbsa dla danego procesu:

$$\Delta G = -n_{e^-} \cdot F \cdot \Delta E \quad (4.24)$$

Wynika z niego, że aby otrzymać ujemną wartość ΔG (reakcja samorzutna), ΔE musi przyjmować wartości dodatnie. Ujemna wartość ΔG i duża wartość stałej równowagi informują jedynie o kierunku przebiegu procesu, ale nie o szybkości jego zachodzenia. Szybkość reakcji chemicznej można zwiększyć o kilka rzędów przy udziale enzymów, które jednak nie zmieniają wartości ΔG .

Jeżeli donor i akceptor pary oksydoredukcyjnej znajdują się po przeciwnych stronach błony, posiadającej stały potencjał elektryczny, a elektron zostaje transportowany do przedziału bardziej dodatniego z obszaru bardziej ujemnego, to proces będzie wyzwalał większą ilość energii, niż w przypadku nieobecności transbłonowego potencjału elektrycznego. $\Delta \psi$ stanowi dodatkowy „napęd” lub „hamulec” dla transportowanych elektronów. Efektywna zmiana energii Gibbsa określona jest wtedy następującym wyrażeniem:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot (\Delta E \pm \Delta \psi) \quad (4.25)$$

Dla reakcji:



wartość zmiany energii swobodnej Gibbsa wyraża się wzorem:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln \frac{[P]}{[S]}, \quad (4.27)$$

w którym [S], [P] oznaczają stężenia odpowiednio substratu i produktu reakcji (4.25)², K natomiast oznacza stałą równowagi dla tej reakcji. Zmiana energii swobodnej Gibbsa w warunkach standardowych (t=25°C, p=1 atm, aktywność reagentów równą 1mol/dm³) określona jest jednoznacznie przez wartość stałej równowagi wyrażeniem:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K. \quad (4.28)$$

ΔG^0 określa maksymalną ilość energii użytecznej uzyskanej na sposób pracy, jaką można otrzymać w warunkach standardowych. Kiedy w reakcji jednym z reagentów jest jon H⁺ (proton) w warunkach standardowych jego stężenie wynosi 1 mol/l (pH=0). Stężenie w warunkach fizjologicznych tego jonu wynosi 10⁻⁷ mol/l (pH=7). Dla odróżnienia zmianę energii swobodnej Gibbsa w tych warunkach oznacza się przez ΔG° . Gdy jon H⁺ nie bierze udziału w reakcji wtedy $\Delta G^{\circ} = \Delta G^0$. Zmodyfikowane wyrażenie na ΔG przyjmuje postać:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[P]}{[S]}. \quad (4.29)$$

Należy zwrócić uwagę na to, że o znaku ΔG tj. o kierunku przebiegu reakcji, nie decyduje wyłącznie wartość standardowej energii swobodnej Gibbsa, ale jej całkowita zmiana, zależna również od stężeń reagentów, występujących w rzeczywistym biegu reakcji.

W przypadku gdy mamy do czynienia z nierównowagowym rozmieszczeniem substancji po obu stronach błony, przejście przez błonę jednego mola substancji rozpuszczonej z obszaru, w którym jej stężenie wynosi [X_A] do obszaru, w którym stężenie to jest określone przez [X_B], wywołuje zmianę wartości G którą można wyrazić wzorem:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[X_B]}{[X_A]} \right). \quad (4.30)$$

Objętości obu obszarów są na tyle duże, że przepływ substancji nie wpływa na zmianę stężenia w każdym z nich. Jeżeli substancja jest jodem, drugą siłą oddziałującą na proces jego transportu jest potencjał błonowy, który może występować nawet w nieobecności gradientu stężeń tej substancji po obu stronach błony. Jeżeli jeden mol jonów substancji zostanie przetransportowany zgodnie z potencjałem $\Delta\psi$ to ΔG można obliczyć z wyrażenia:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta\psi. \quad (4.31)$$

Jednak w większości przypadków na jony będą oddziaływały obydwie siły. Oddziaływanie transbłonowego gradientu stężeń jonów oraz transbłonowego gradientu elektrycznego na wartość ΔG wyraża się wzorem:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta\psi + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{[X_B^{n+}]}{[X_A^{n+}]} \right). \quad (4.32)$$

² We wzorze powinny być użyte aktywności produktów i substratów, zamiast stężeń, ponieważ jednak w reakcjach biochemicznych stężenia reagujących substancji są bardzo małe, dlatego przyjęcie obu tych wielkości za jednakowe jest dozwolone

Ta forma ΔG określana jest terminem elektrochemicznego gradientu jonowego ($\Delta\tilde{\mu}_{X^{n+}}$). Ostatni wzór można zmodyfikować do następującej postaci:

$$-\frac{\Delta G}{F} = n \cdot \Delta\psi - \frac{R \cdot T}{F} \cdot 2,303 \cdot \left(-\log \left(\frac{[X_B^{n+}]}{[X_A^{n+}]} \right) \right) \quad (4.33)$$

Przyjmując, że rozpatrywanym jonom jest proton (H^+) otrzymuje się wyrażenie na siłę protonomotoryczną (P. Mitchell [23]):

$$\Delta p = -\frac{\Delta G}{F} = n_{H^+} \cdot \Delta\psi - \left(\frac{R \cdot T}{F} \cdot 2,303 \cdot \log \left(\frac{[H_B^+]}{[H_A^+]} \right) \right) \quad (4.34)$$

lub

$$\Delta p = \Delta\psi - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \Delta pH. \quad (4.35)$$

Dla wartości $R = 8,3147 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; $F = 96480 \text{ (mol ład.)}/\text{V}$; $T = 298,15 \text{ K}$ ostateczna formuła ma postać:

$$\Delta p = \Delta\psi - 59 \cdot \Delta pH \text{ [mV]}. \quad (4.36)$$

Jeżeli transport n_{e^-} przez łańcuch fotosyntetycznych przekaźników elektronów wywołuje pompowanie n_{H^+} protonów w poprzek błony, przeciwie do gradientu stężeń protonów, z jednoczesnym spadkiem potencjału oksydoredukcyjnego ΔE , to równowaga zostanie osiągnięta, gdy:

$$\Delta p \cdot n_{H^+} = \Delta E \cdot n_{e^-}. \quad (4.37)$$

Wyższa wartość n_{H^+} / n_{e^-} pozwala na osiągnięcie równowagi Δp , przy niższej wartości ΔE . Jeżeli elektrony rozpoczynają swoją drogę po jednej stronie błony energetycznej, a kończą po stronie przeciwnej i są dodatkowo napędzane transbłonową różnicą potencjałów, równowaga musi uwzględnić ostatni wymieniony mechanizm:

$$\Delta p \cdot n_{H^+} = (\Delta E + \Delta\psi) \cdot n_{e^-} \quad (4.38)$$

Równowagowa zależność między Δp i potencjałem fosforylacyjnym, zależy od stechiometrii $n_p = H^+/ATP$ według równania:

$$\Delta G_{\Delta p} = n_{H^+} \cdot F \cdot \Delta p \quad (4.39)$$

Im większa będzie stechiometria H^+/ATP tym większa jest wartość $\Delta G_{\Delta p}$ osiągnięta w równowadze z danym Δp .

4.4 Koncepcja silnika chemicznego i pompy chemicznej w zastosowaniu do technicznej analizy procesów konwersji energii

Podczas poszukiwania narzędzi, z zakresu termodynamiki technicznej, które mogłyby być wykorzystane do określenia wydajności energetycznej całego procesu fotosyntezy, autor zwrócił uwagę na pojęcie silnika chemicznego. Zastosowanie tego pojęcia do opisu energetyki fotosyntezy wydaje się być bardzo atrakcyjne z dwóch powodów. Po pierwsze, jeżeli można zastosować pojęcie silnika do układów chemicznych, oznacza to, że wyodrębniony układ chemiczny można traktować jako energetyczne urządzenie chemiczne, służące konwersji energii. Można dla niego sporządzić bilans

energii, nie tylko według procedur zawartych w bioenergetyce, ale również procedury opisu oraz analiz termodynamiki technicznej. Po drugie, analogicznie do układów technicznych, układ chemiczny można rozdzielić na autonomiczne niezależne strukturalnie (choć ze sobą sprzężone w mechanizmach funkcjonowania) podukłady, dla których można by przypisać funkcje maszyn energetycznych. Tak więc układ działający w cyklu przemian silnika chemicznego, zamienia energię potencjału chemicznego górnego źródła w moc oraz energię potencjału chemicznego dolnego źródła, analogicznie do silnika cieplnego. Struktury aparatu fotosyntetycznego posiadają również funkcje, analogiczne do pompy ciepła. To znaczy pobierając energię z zewnątrz układu podnoszą energię czynnika z poziomu niskiego potencjału chemicznego do poziomu wysokiego potencjału chemicznego.

Układu fotosyntetycznego nie powinno się jednak przedstawić w prostej formule obiegu silnika chemicznego lub pompy chemicznej, dlatego że jego elementy spełniają kryterium niezależności strukturalnej. Układ komplikuje się poprzez sprzężenia pomiędzy poszczególnymi składnikami aparatu fotosyntetycznego. Wzajemne relacje między podukładami, z przypisanymi do nich funkcjami obiegów silnika chemicznego oraz pompy chemicznej, wskazują na główne zadania jakie każdy z nich mógłby pełnić oraz umożliwiają przeprowadzenie analizy termodynamicznej na każdym etapie konwersji energii. W tym rozdziale zostanie przedstawiony ogólny sposób postępowania przy wykonywaniu analizy układów sprzężonych silnik chemiczny – pompa chemiczna, układ dwóch silników chemicznych, dwóch pomp, itp.

Jak już wielokrotnie podkreślano procesy biologiczne najczęściej przebiegają w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Przy takich wartościach parametrów stanu, koncepcja silnika chemicznego i pompy chemicznej znajdują swoje uzasadnienie poprzez wprowadzenie określenia potencjału chemicznego, związanego prostą relacją z energią swobodną Gibbsa. Przyjmując jednak za punkt odniesienia do analizy termodynamicznej formalizm termodynamiki technicznej, zaproponowano argumenty na istnienie zależności oraz analogii w opisie termodynamicznym w zakresie urządzeń technicznych oraz układów biochemicznych. Jeżeli opis termodynamiczny przemian izotermiczno – izobarycznych urządzeń technicznych oraz energetycznych maszyn biochemicznych okaże się prawidłowy (na podstawie literatury), to będzie oznaczać, że można zastosować taki formalizm do opisu procesów biochemicznych, zachodzących w warunkach stałej temperatury i stałego ciśnienia. Jeżeli więc można analizować rozbudowane układy technologiczne, poprzez bilansowanie poszczególnych jego podukładów, to również w obszarach bioenergetyki będzie istniała taka możliwość.

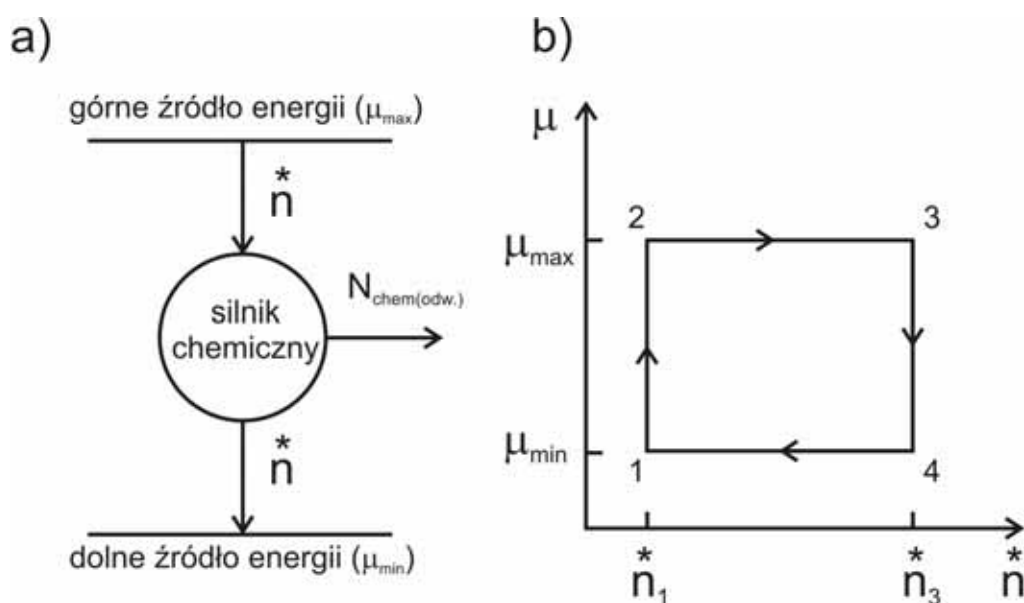
4.4.1 Koncepcja silnika chemicznego

Zadaniem silnika chemicznego jako urządzenia energetycznego (transformatora energii) jest konwersja różnicy potencjałów chemicznych (elektrochemicznych) w pracę (moc). Określenie silnika odnosi się do koncepcji silnika cieplnego, w którym następuje konwersja energii cieplnej (wynikającej z różnicy temperatur) w pracę (moc) tego urządzenia. W silniku chemicznym rola różnicy potencjału chemicznego oraz strumienia masy czynnika termodynamicznego jest analogiczna do roli temperatury źródeł i strumienia entropii w silniku cieplnym. Można wyróżnić trzy klasy takich urządzeń, związanych z termodynamicznym charakterem przemian w nich zachodzących. Podział wynika z II zasady termodynamiki, a w szczególności odwracalności bądź nieodwracalności procesów. Idealnym rozwiązaniem jest silnik, w którym wszystkie przemiany są odwracalne [108]. Model ten można

zmodyfikować, przyjmując nieodwracalność tylko w procesach dostarczania lub wyprowadzania energii z układu, pozostawiając założenie odwracalności wszystkich przemian zachodzących wewnątrz silnika. Jest to wtedy silnik wewnętrznie odwracalny. Trzecim przypadkiem, który ma miejsce w układach rzeczywistych, w którym uwzględnić należy wszystkie rodzaje nieodwracalności (dyssypacji energii), występujące zarówno na zewnątrz, jak i wewnątrz silnika, jest silnik zewnętrznie oraz wewnętrznie nieodwracalny.

4.4.2 Całkowicie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.

W całkowicie odwracalnym, izotermicznym silniku chemicznym z pojedynczym cyklem pracy [24] występują dwa źródła energii: jedno o potencjale chemicznym wyższym (górne źródło potencjału μ_{MAX}), drugie o potencjale chemicznym niższym (dolne źródło potencjału μ_{MIN}). Pomiędzy tymi źródłami znajduje się konwerter energii chemicznej (silnik chemiczny), który wykorzystuje energię związaną ze strumieniem masy czynnika, przez niego przepływającej do generowania mocy. Schemat takiego systemu przedstawiono na rys.4.1.



Rys.4.1 Całkowicie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy: (a) schemat blokowy; (b) cykl przemian w układzie $\mu - \dot{n}$.

Silnik ten pracuje w układzie otwartym, w którym przebiegają cztery przemiany, naprzemiennie dwie otwarte i dwie zamknięte. System przyjmuje energię podczas przemiany $1 \rightarrow 2$, zmieniając swój stan od wartości niskiego potencjału do wartości wysokiego potencjału, przy czym ilość moli czynnika się nie zmienia. W drugiej z przemian o charakterze otwartym $2 \rightarrow 3$, następuje wymiana czynnika między jednym składnikiem a innym. Proces ten nie zmienia potencjału chemicznego czynnika – jest to więc proces izo-potencjałowy. Trzecia przemiana $3 \rightarrow 4$ jest kolejną przemianą zamkniętą, tzn. drugi składnik układu oddaje energię na sposób pracy lub ciepła, obniżając ją od poziomu maksymalnego potencjału chemicznego do jego poziomu minimalnego. Przemiana ta zachodzi przy stałej ilości moli czynnika termodynamicznego. Ostatnia z czterech przemian ($4 \rightarrow 1$) jest przemianą otwartą oraz izo-potencjałową, ale na poziomie niższej energii. Czynnik wraca do pierwszego składnika układu,

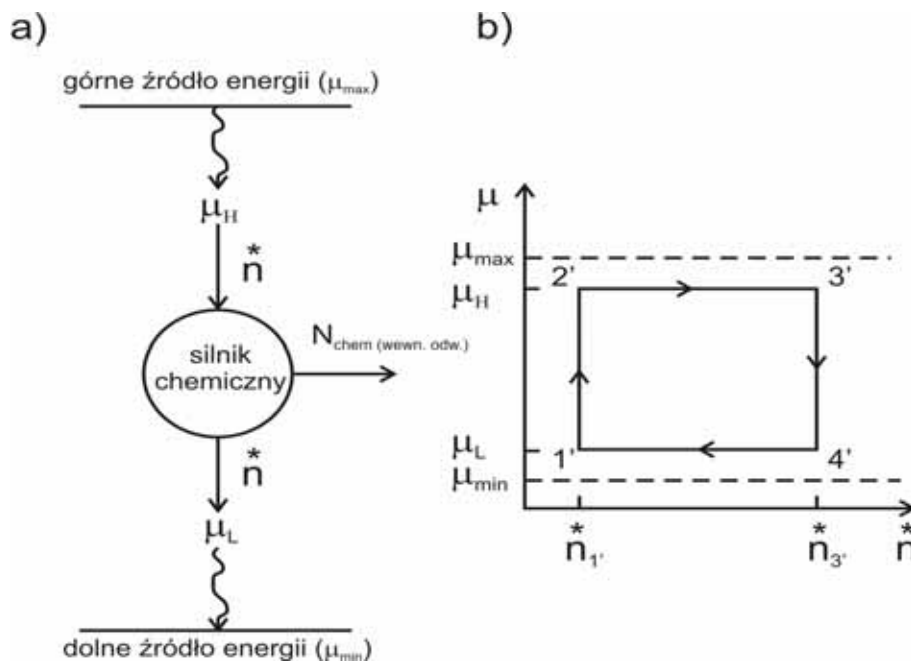
jednocześnie cały system wraca do stanu początkowego, i przemiany zamykają się w cykl. Obrazem tych przemian w układzie potencjał – strumień materii, w warunkach zewnętrznej oraz wewnętrznej odwracalności, będzie prostokąt (rys.4.1b). Moc uzyskana z takiego układu jest mocą maksymalną (dla procesów odwracalnych). Wyrażenie przedstawiające moc określić można równaniem:

$$N_{chem(odwr.)} = \dot{n}(\mu_{MAX} - \mu_{MIN}). \quad (4.40)$$

Zakłada się, że strumień masy czynnika dopływający do układu oraz odpływający od niego, posiada tę samą wartość, wynoszącą \dot{n} . Analizowany system jest analogiczny do silnika cieplnego, w którym rolę potencjału chemicznego spełnia temperatura bezwzględna, a strumienia masy – strumień entropii. Podobnie obrazem przemian w układzie T – s dla całkowicie odwracalnego silnika cieplnego jest także prostokąt.

4.4.3 Wewnętrznie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.

Wprowadzając nieodwracalność zewnętrzną do powyższego układu, otrzymujemy wewnętrznie odwracalny silnik chemiczny [23, 26]. Kolejność oraz mechanizm przemian jest taki sam jak dla silnika chemicznego całkowicie odwracalnego, przy czym różnica tkwi w nieodwracalnych procesach doprowadzenia strumienia masy czynnika do układu, w którym dalej zachodzą opisane przemiany. Opis zawiera dwie przemiany nieodwracalne: doprowadzenia czynnika z otoczenia do silnika oraz odprowadzenia go z silnika chemicznego do otoczenia. Obrazem przemian w układzie $\mu - \dot{n}$ jest również prostokąt, jednak o mniejszych wymiarach. Ilość czynnika może pozostać taka sama, jednak górny poziom energii w postaci potencjału chemicznego μ_1 jest niższy od maksymalnego $\mu_1 < \mu_{MAX}$. Dolny poziom energii w postaci potencjału chemicznego μ_2 jest z kolei wyższy od minimalnego $\mu_2 > \mu_{MIN}$ (rys.4.2).



Rys.4.2 Wewnętrznie odwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy: (a) schemat blokowy; (b) cykl przemian w układzie $\mu - \dot{n}$.

Moc uzyskana z takiego układu będzie równa:

$$N_{chem(wewn.odwr.)} = \dot{n}(\mu_1 - \mu_2). \quad (4.41)$$

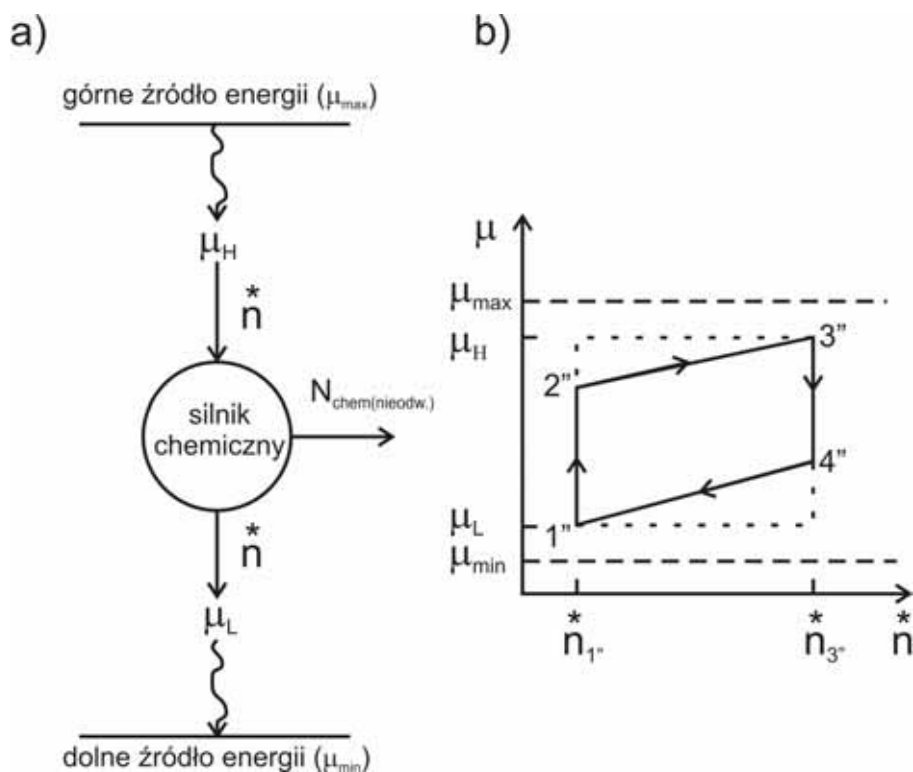
Jednocześnie pojawia się możliwość określenia stopnia doskonałości działania układu, w stosunku do silnika całkowicie odwracalnego. Jest to sprawność oparta o idee II Zasady Termodynamiki, określona równaniem:

$$\eta_{II} = \frac{N_{chem(wewn.odwr.)}}{N_{chem(odwr.)}} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_{MAX} - \mu_{MIN}}. \quad (4.42)$$

Wartość powyższego ilorazu mieścić się będzie w granicach między 0 a 1, podobnie jak sprawność każdego innego rodzaju silnika.

4.4.4 Nieodwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy.

Uwzględnienie pełnej nieodwracalności również w przemianach wewnątrz układu jest kolejnym przybliżeniem dla silnika chemicznego. Kształt przemian na wykresie $\mu - \dot{n}$ nie będzie przypominał prostokąta. W [48, 87] przyjmuje kształt równoległoboku, w którym przemiany zamknięte nadal zachodzą przy stałej ilości czynnika, natomiast w przypadku przemian otwartych wartość potencjału chemicznego czynnika nie jest stała, lecz zmienia się liniowo wraz ze wzrostem lub obniżeniem jego ilości (rys.4.3).



Rys.4.3 Nieodwracalny silnik chemiczny z pojedynczym cyklem pracy: (a) schemat blokowy; (b) cykl przemian w układzie $\mu - \dot{n}$.

Dyssypacja energii ma miejsce na drodze jej transportu z górnego źródła do silnika oraz z silnika do dolnego źródła, jak również bezpośrednio między źródłami. Wtedy do wyznaczenia liczbowej wartości mocy uzyskanej z układu należy wykorzystać wzór:

$$N_{chem(nieodwr.)} = \iint [f(\mu) \cdot g(\dot{n})] d\mu d\dot{n} \quad (4.43)$$

Można również planimetrować pole wewnątrz obszaru ograniczonego liniami tych przemian.

W odróżnieniu do poprzedniego wyrażenia na sprawność, nie może zostać ono uproszczone do prostego ilorazu różnic potencjałów. Przyjmuje natomiast postać

$$\eta_{II} = \frac{N_{chem(nieodwr.)}}{N_{chem(odwr.)}} = \frac{\iint [f(\mu) \cdot g(\dot{n})] d\mu d\dot{n}}{\mu_{MAX} - \mu_{MIN}} \quad (4.44)$$

4.4.5 Pompa chemiczna

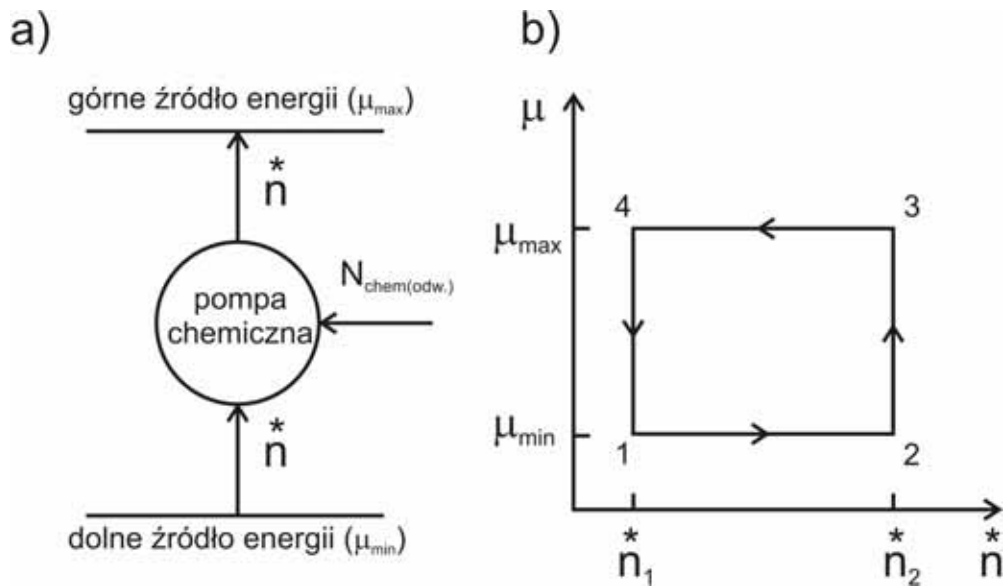
Urządzenia, w których mają miejsce przemiany zachodzące w cyklu, podczas których na skutek dostarczonej z zewnątrz układu pracy następuje przeniesienie masy z obszaru mniejszej wartości potencjału chemicznego do obszaru większej wartości potencjału chemicznego – nazywane są pompami chemicznymi [89]. Są to urządzenia, które pracują analogicznie do pomp, w których strumień czynnika jest przenoszony z ciała o niższym potencjale do ciała o potencjale wyższym, korzystając z energii dostarczonej z zewnątrz układu na sposób ciepła lub pracy. Optymalny cykl pompy chemicznej składa się z dwóch procesów izo-potencjałowych oraz dwóch procesów zachodzących przy stałej ilości masy (stałe wartości \dot{n}_1 oraz \dot{n}_2 , przy czym $\dot{n}_1 < \dot{n}_2$). Ich wykres przedstawiono w układzie $\mu - \dot{n}$ na rys.4.4a.

W przypadku występowania nieodwracalności (dyssypacji energii) w procesach transportu masy czynnika termodynamicznego do oraz z układu, mamy do czynienia z wewnątrznie odwracalną pompą chemiczną. W systemie zachodzi cykl 4 przemian, których wykres przedstawiono w układzie $\mu - \dot{n}$ na rys.4.4b. W trakcie cyklu następuje wzrost energii czynnika obiegowego z poziomu potencjału chemicznego o wartości mniejszej do poziomu potencjału chemicznego o wartości większej, natomiast energia napędowa pochodzi z zewnątrz systemu na sposób pracy lub ciepła. Czynnik z dolnego źródła o wartości potencjału chemicznego μ_{MIN} jest transportowany do układu w sposób nieodwracalny i osiąga wartość μ_L (przemiana 1→2). Dostarczenie energii (przemiana 2→3) powoduje wzrost potencjału czynnika z μ_L do μ_H . Podczas kolejnej przemiany 3→4 następuje nieodwracalny transport substancji, z jednoczesnym obniżeniem wartości potencjału chemicznego do wartości μ_{MAX} . Tak więc energia doprowadzona do wewnątrz-odwracalnego układu pompy chemicznej jest częściowo przekształcana we wzrost potencjału chemicznego składników układu, a częściowo ulega dyssypacji. Zakłada się, że źródło nieodwracalności pochodzi wyłącznie z procesów transportu masy czynnika. Przyjmuje się, że prawo transportu masy jest liniową zależnością między strumieniem masy i różnicą potencjałów:

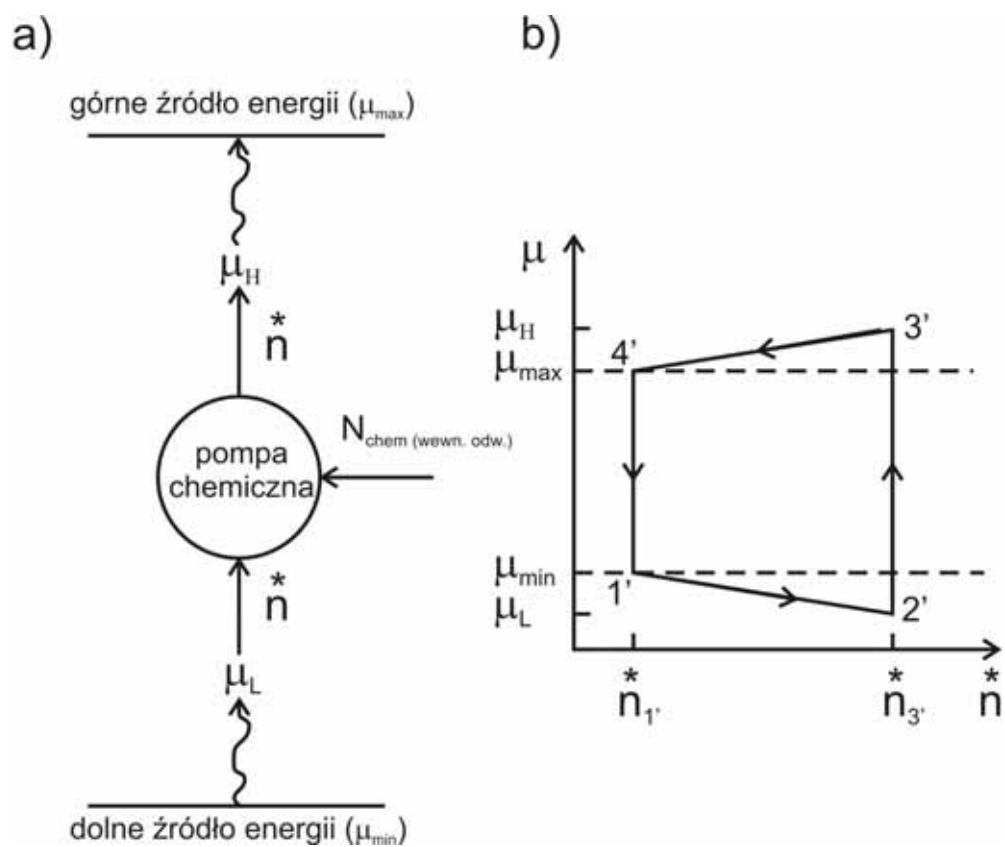
$$\dot{n}_1 = h_1 (\mu_H - \mu) \quad (4.45)$$

$$\dot{n}_2 = h_2 (\mu_L - \mu) \quad (4.46)$$

gdzie μ oznacza potencjał chemiczny czynnika termodynamicznego, \dot{n}_1, \dot{n}_2 są strumieniami masy przepływającej między źródłami i czynnikiem termodynamicznym, o wartości potencjału chemicznego odpowiednio: μ_L, μ_H , natomiast h_1, h_2 oznaczają współczynniki transportu masy.



Rys.4.4 Całkowicie odwracalna pompa chemiczna z pojedynczym cyklem pracy: (a) schemat blokowy; (b) cykl przemian w układzie $\mu - \dot{n}$.



Rys.4.5 Wewnętrznie odwracalna pompa chemiczna z pojedynczym cyklem pracy: (a) schemat blokowy; (b) cykl przemian w układzie $\mu - \dot{n}$.

Dwa procesy podczas których czynnik termodynamiczny wymienia masę między układem a dwoma źródłami energii o różnych wartościach potencjału chemicznego, są przemianami zachodzącymi przy stałej wartości potencjału chemicznego (przemiany izo-potencjałowe). Potencjał chemiczny w procesach wynosi odpowiednio μ_H oraz μ_L ($\Delta\mu = \mu_H - \mu_L \neq 0$). Ponadto spełniają one relację: $\mu_H > \mu_{MAX} > \mu_{MIN} > \mu_L$. Optymalny cykl izotermicznej, wewnątrznie odwracalnej pompy chemicznej różni się od modelu izotermicznego, wewnątrznie odwracalnego cyklu silnika chemicznego. W modelu silnika chemicznego wartość potencjału chemicznego czynnika termodynamicznego, w dwóch częściach układu, w których zachodzą procesy wymiany masy, zawiera się pomiędzy wartością potencjału chemicznego maksymalnego μ_{MAX} oraz minimalnego μ_{MIN} oraz spełniają zależność $\mu_H > \mu_{MAX} > \mu_{MIN} > \mu_L$.

Sprawność pompy chemicznej jest określana dwoma parametrami: współczynnikiem wydajności pompy χ oraz szybkością przepływu energii Σ . Ich wyrażenia zdefiniowane są następująco:

$$\chi = \frac{\Delta\dot{n}_1\mu_H}{N} = \frac{\mu_H}{\mu_1 - \mu_2}, \quad (4.47)$$

$$\Sigma = \frac{\Delta\dot{n}_1\mu_H}{\tau}. \quad (4.48)$$

Moc napędowa pompy chemicznej jest określona następującym wyrażeniem:

$$N = \frac{h_1 h_2 \mu_H^2 \left(\frac{1}{\chi^2} - \frac{1}{\chi\chi_r} \right)}{\left(\sqrt{h_1} + \sqrt{h_2} \right)^2}, \quad (4.49)$$

w którym χ jest współczynnikiem wydajności pompy dla rzeczywistej pompy chemicznej, natomiast χ_r - dla całkowicie odwracalnej pompy chemicznej; określenia dla pozostałych wielkości znajdują się we wcześniejszych opisach wyrażenia (4.46). Jeżeli współczynniki transportu masy oraz potencjały chemiczne zostały określone, minimalna moc napędowa pompy zależy od współczynnika wydajności chłodniczej, przy czym rośnie monotonicznie gdy jego wartość maleje i *vice versa*. Wyrażenie to nie posiada ekstremum, dla minimalnej wartości mocy napędowej (choć w przypadku silnika chemicznego takie ekstremum, tj. maksimum, występuje dla maksymalnej mocy uzyskanej z silnika).

4.4.6 Zastosowanie opisu chemicznych urządzeń energetycznych do analizy urządzeń technicznych

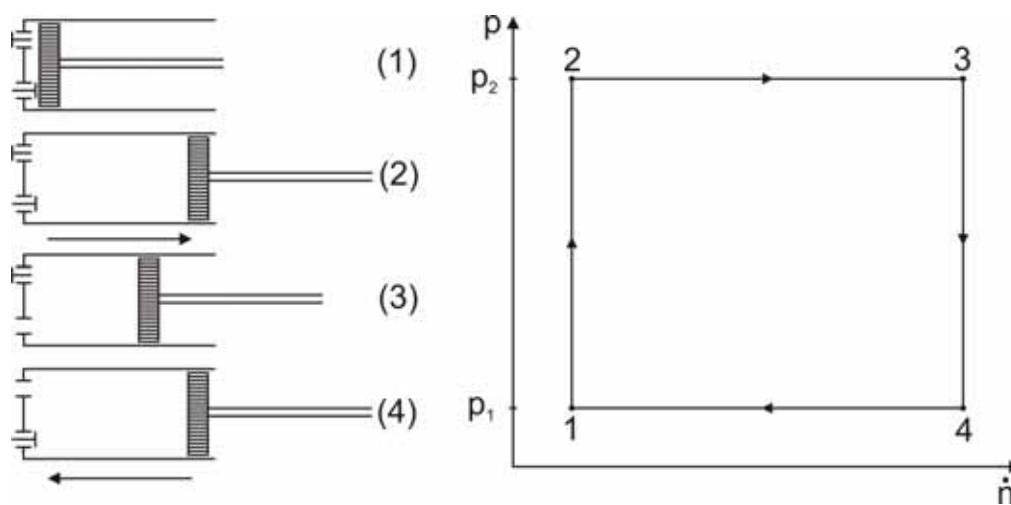
Próba zastosowania opisu chemicznych urządzeń energetycznych do analizy technicznych urządzeń energetycznych ma na celu znalezienie analogii między tymi dwoma obszarami. Potwierdzenie hipotezy, że możliwy jest analogiczny opis układów technicznych oraz chemicznych jest niezwykle ważny dla opisów układów biologicznych. Jeżeli można opisać złożone układy techniczne, funkcjonujące w warunkach stałej temperatury i ciśnienia w układzie parametrów potencjał – strumień czynnika termodynamicznego, to w takim razie można również przenieść formalizm układów technicznych na układy biologiczne działające w jakościowo identycznych warunkach. Napisanie równań bilansów energetycznych dla poszczególnych podukładów systemu fotosyntetycznego oraz

wyznaczenie sprawności całego systemu będzie znacznie ułatwione, ze względu na nieskomplikowane procedury analizy termodynamicznej układów technicznych.

Tłokowa maszyna przepływowa

W tym miejscu zostanie podana analiza układu, znanego z obszaru termodynamiki technicznej. Będzie to tłokowa maszyna przepływowa, w której zarówno cylinder jak i tłok nie oddziałują ze sobą. W dnie cylindra znajdują się dwa zawory: dolotowy oraz wylotowy. Zakładamy, że przepływ czynnika (powietrze zawilżone parą wodną) przez zawory nie wywołuje nieodwracalności w układzie. Zakłada się również, że czynnik nie oddziałuje ani sam ze sobą (w sensie oddziaływań między cząsteczkami, składnikami gazu), tzn., gaz jest doskonały, ani też nie oddziałuje z pozostałymi elementami układu. Ponadto nie występuje tarcie w zewnętrznym mechanizmie napędowym. Innymi słowy w trakcie wszystkich przemian, którym układ podlega, przemiany te będą traktowane jako odwracalne.

Na początku tłok znajduje się ściśle przy dnie cylindra i zawór dolotowy jest otwarty (zawór wylotowy zaś zamknięty). Tłok jest przesuwany z kierunku górnego martwego punktu, zasysając z otoczenia powietrze wilgotne, co ważne, pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze. Po zassaniu porcji Δn gazu (przemiana otwarta) zawór dolotowy zostaje zamknięty (przy również zamkniętym zaworze wylotowym). Układ zostaje ochłodzony. Część pary wykropli się, ciśnienie pary w gazie wilgotnym się zmniejszy, zachowując stałe ciśnienie całkowite gazu wilgotnego i stałą temperaturę. Ilość czynnika jednak nie zmienia się, pojawia się tylko dodatkowa faza – faza ciekła skroplin. Tłok dalej przesuwa się w kierunku GMP (aby zachować stałą temperaturę i stałe ciśnienie całkowite gazu, musi zwiększyć się objętość). Na tym kończy się druga przemiana (przemiana zamknięta). Następnie, przy niskim ciśnieniu składnikowej pary otwiera się zawór wylotowy i przez suw tłoka w kierunku dolnego martwego punktu, zostaje wytłoczona identyczna ilość gazu jaka była zassana (przemiana otwarta). Zawór wylotowy zostaje zamknięty (przy zamkniętym również zaworze dolotowym) i rozpoczyna się ogrzewanie dwufazowego układu. Woda odparowuje, zwiększa się więc ciśnienie składnikowe pary, zachowując stałe ciśnienie całkowite i stałą temperaturę, jak również stałą ilość czynnika. Podczas ogrzewania, aby zachować stałą wartość temperatury i ciśnienia, tłok będzie się musiał poruszać w kierunku DMP. Cykl zamyka się. Obrazem przemian w układzie p [ciśnienie pary] – n [ilość pary] jest linia zamknięta w kształcie prostokąta (rys.4.6).



Rys.4.6 Schemat maszyny rozprężnej oraz wykres przemian w układzie $p - \dot{n}$

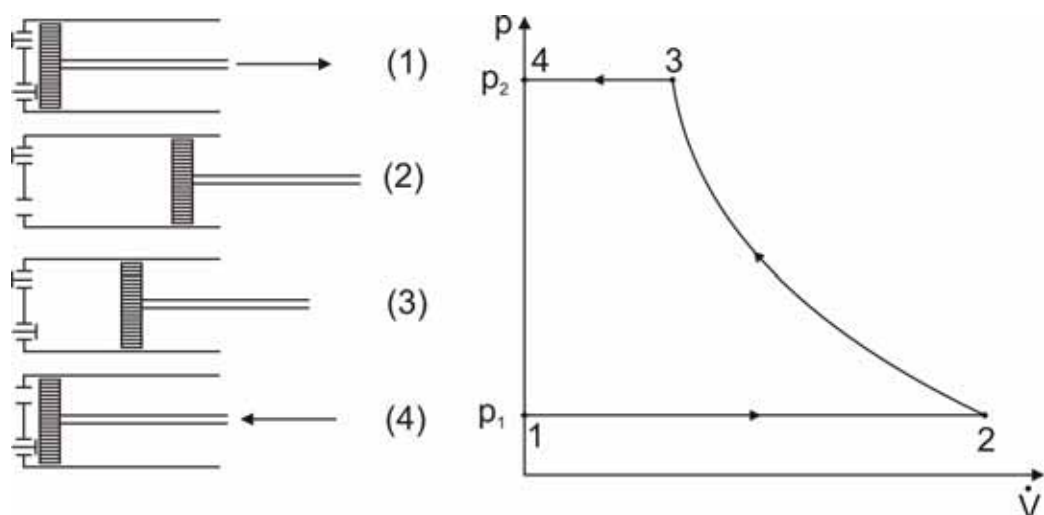
Dwa odcinki poziome dotyczą przemian otwartych zasysania powietrza wilgotnego oraz jego wytłaczania. Dwa odcinki pionowe odnoszą się do przemian, w których energia jest dostarczana do układu, bądź wyprowadzana z układu, z jednoczesną zmianą ciśnienia cząstkowego pary wodnej w procesach odpowiednio chłodzenia maszyny tłokowej oraz jej ogrzewania. Oczekiwany efekt w rozważanym układzie otrzymano dzięki wprowadzeniu do układu czynnika dwuskładnikowego, z którego jeden z nich miał możliwość przemiany fazowej. Mieszanina dwuskładnikowa pozwoliła utrzymać w czasie trwania całego cyklu konieczny warunek izobarczości. Jest to przykład na to, że można znaleźć w obszarze urządzeń technicznych, takie które po pierwsze może funkcjonować w warunkach izobaryczno-izotermicznych (podobnie jak rozpatrywane układy biologiczne), jak również może zostać opisane analogicznym formalizmem przytoczonym w analizie silnika chemicznego. Mimo braku możliwości uzyskania ilościowych wyników, które można by zastosować do opisu układu fotosyntetycznego (potencjał chemiczny nie jest równy ciśnieniu, lecz jest związany z nim zależnością logarytmiczną), opis jakościowy jest zadowalający.

Sprężarka izotermiczna

Następnym przykładem może być tłokowa, przepływowa maszyna kompresyjna. Zakłada się, że wszystkie przemiany są odwracalne. Przemiany czynnika termodynamicznego (powietrza, traktowanego jako gaz doskonały) dla takiego urządzenia są podobne jak w poprzednio opisanym przykładzie tzn. zasysanie czynnika przy stałej wartości ciśnienia (niższego) – przemiana otwarta; sprężanie czynnika w zamkniętym cylindrze do ciśnienia niższego (przy stałej ilości czynnika w cylindrze – przemiana zamknięta); wytłaczanie czynnika przy stałym ciśnieniu (wyższym) – przemiana otwarta. Należy również założyć, że wszystkie przemiany: otwarte i zamknięte, przebiegają w tej samej i stałej temperaturze. Widać od razu, że dwie przemiany otwarte przebiegają w warunkach izobaryczno-izotermicznych, zaś przemiana zamknięta zachowuje wyłącznie warunek izotermiczności. Jest to więc izotermiczna przepływowa maszyna kompresyjna. Wykres w pełnych parametrach stanu (tzn. $p - V$) dla tej maszyny jest znany po nazwę wykresu inyktorowego idealnej maszyny przepływowej bez przestrzeni szkodliwej. Pracę dostarczona do tej maszyny można obliczyć na podstawie wzoru:

$$L_{techn.} = n \cdot (MR) \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4.50)$$

gdzie n – oznacza ilość zassanego czynnika; (MR) – uniwersalną stałą gazową; T – temperaturę bezwzględną czynnika w trakcie trwania całego procesu; p_1 – ciśnienie czynnika w przewodzie dolotowym (niższe) ; p_2 – ciśnienie czynnika w przewodzie wylotowym (wyższym). Dla układów przepływowych rozważaną pracą jest praca techniczna, ze względu na występowanie trzech przemian: otwartej – napełniania cylindra czynnikiem, zamkniętej – rozprężania czynnika oraz otwartej – wytłaczania czynnika z cylindra. Jej wartość można wyznaczyć poprzez całkowanie pola wewnątrz krzywej zamkniętej, ograniczonej osią ciśnienia, dwoma odcinkami przemian izobaryczno – izotermicznych równoległych do osi objętości oraz linii łączącej końce tychże odcinków (kształt izotermy gazu doskonałego w układzie $p - V$) – rys.4.7.

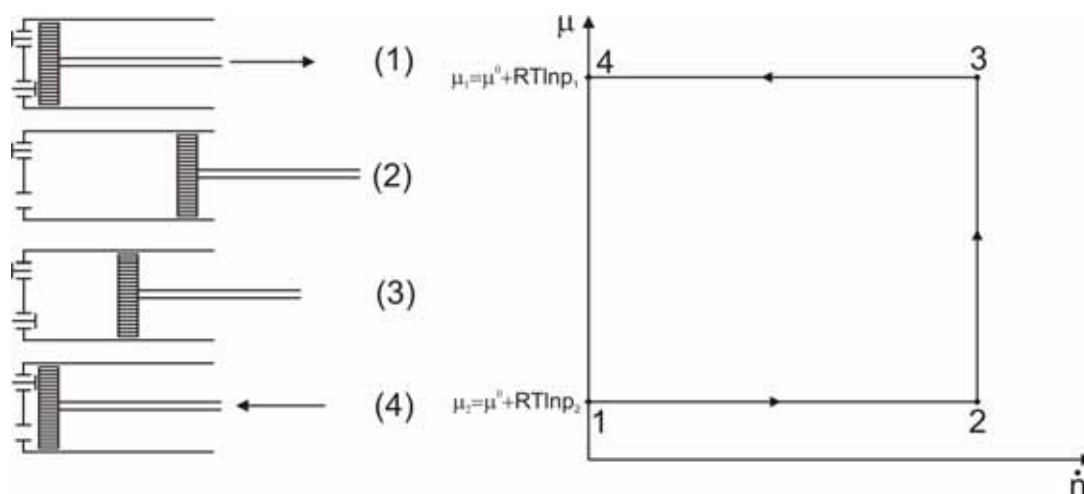


Rys.4.7 Schemat sprężarki izotermicznej oraz wykres przemian w układzie parametrów $p - \dot{V}$

Z pomocą analizy silnika chemicznego i zastosowanego tam układu współrzędnych potencjał chemiczny – strumień masy, okazuje się że dobierając w podobny sposób układ potencjału chemicznego – ilość moli czynnika termodynamicznego, można otrzymać zaskakujący efekt. Wykorzystując wyrażenie na potencjał chemiczny gazu doskonałego, uwzględniający ciśnienie:

$$\mu = \mu^0 + (MR) \cdot T \cdot \ln p \quad (4.51)$$

oraz umieszczając na osi pionowej μ , a na osi poziomej \dot{n} , uzyskamy dokładnie kształt prostokąta. Dla przemian otwartych przemiany zachodzą przy stałej wartości potencjału chemicznego (z powodu stałości ciśnienia). Są to odcinki poziome. Natomiast dla przemian zamkniętych przemiany zachodzą przy stałej ilości czynnika termodynamicznego w cylindrze. Są to odcinki pionowe (rys.4.8).



Rys.4.8 Schemat sprężarki izotermicznej oraz wykres przemian w zmienionym układzie parametrów $\mu - \dot{n}$

W tym miejscu należy zauważyć, że dla przemiany, w której zwiększa się ciśnienie w układzie, proces odbywa się w sposób ciągły, natomiast przy spadku ciśnienia – skokowy. Jednak ta uwaga nie zmienia całkowitego obrazu przedstawiającego pracę urządzenia w nowym układzie współrzędnych.

Na podstawie analizy silnika chemicznego, ilość pracy jaką można uzyskać z tego urządzenia jest równe liczbowo polu prostokąta (iloczynowi różnicy potencjałów chemicznych oraz różnicy ilości czynnika (w molach)). Otrzymuje się więc wyrażenie:

$$N = \Delta \dot{G} = \Delta \mu \cdot \Delta \dot{n} \quad (4.52)$$

$$N = \left[(\mu^0 + (MR) \cdot T \cdot \ln p_1) - (\mu^0 + (MR) \cdot T \cdot \ln p_2) \right] \times \dot{n} \quad (4.53)$$

$$N = \dot{n} \cdot (MR) \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4.54)$$

Jak widać wyrażenia (4.50) i (4.54) są identyczne, co potwierdza możliwość stosowania potencjału chemicznego do wyznaczania wartości pracy, lecz tylko dla układów funkcjonujących w warunkach izotermiczno-izobarycznych w realizacji przemian otwartych oraz warunków izotermicznych dla przemiany zamkniętej. Zastosowanie do analizy adiabatycznej, kompresyjnej maszyny przepływowej nie daje możliwości takich korelacji.

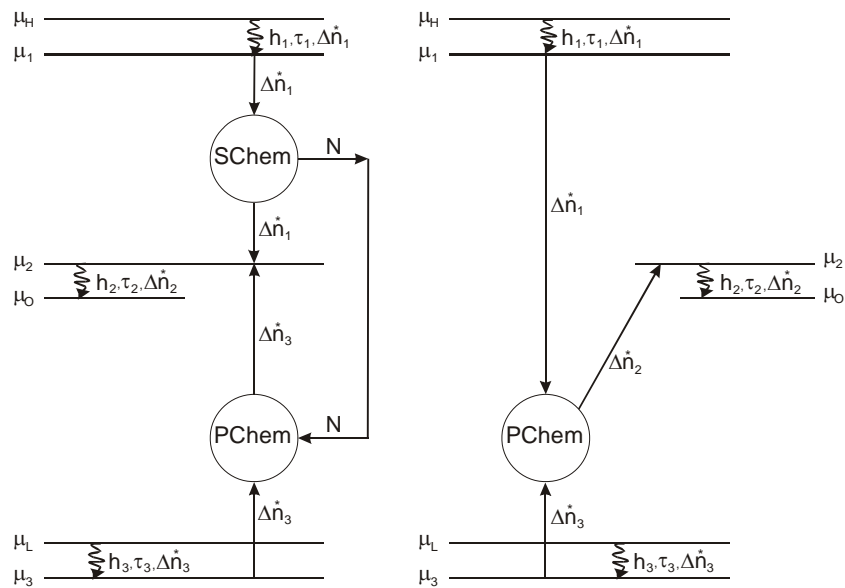
4.4.7 Układy sprzężone

Silniki termodynamiczne wykorzystują przepływ różnych form energii w celu uzyskania pracy. W zależności od rodzaju energii, która podlega procesom konwersji, rozróżnia się silniki cieplne, chemiczne oraz inne. Efektem użytecznym w silniku chemicznym jest uzyskanie pracy chemicznej, wynikającej z występowania różnicy potencjałów chemicznych dwóch różnych źródeł energii (górnego i dolnego) lub podwyższanie potencjału chemicznego czynnika, wykorzystując energię napędową doprowadzoną do układu w przypadku pompy chemicznej. Pojedyncze układy silnika chemicznego i pompy chemicznej zostały omówione w różnych wariantach odwracalności lub nieodwracalności wewnętrznej lub zewnętrznej, w poprzednich częściach tego rozdziału. Ponieważ jednym z postawionych celów tej pracy jest zastosowanie do opisu procesów fotosyntetycznych, podukładów chemicznych będących kombinacją, wspomnianych wcześniej urządzeń chemicznych. W tym miejscu przedstawione zostaną proste układy sprzężone [88], które posiadają różne funkcje, a które będą, zdaniem autora, przydatne w technicznym opisie procesu fotosyntezy.

Schemat pompy chemicznej napędzanej silnikiem chemicznym został przedstawiony na rys.4.9a, na którym μ_H, μ_L, μ_O oznaczają potencjały chemiczne trzech źródeł energii odpowiednio: górnego, dolnego i pośredniego ($\mu_H > \mu_O > \mu_L$). Z powodu zewnętrznej nieodwracalności układu (opór w procesie przepływu masy), procesy transportu masy przebiegają przy skończonej różnicy potencjałów. Potencjał chemiczny czynnika obiegowego są różne od wartości odpowiednich wartości potencjałów chemicznych źródeł μ_1, μ_2, μ_3 . Zmiany w strumieniu masy czynnika pomiędzy czynnikiem roboczym i źródłem są oznaczone symbolami: $\Delta \dot{n}_1, \Delta \dot{n}_2, \Delta \dot{n}_3$. Kosztem spadku potencjału $\mu_1 - \mu_2$, silnik chemiczny wykonuje pracę, która z kolei jest wykorzystana do napędu pompy chemicznej tj. do podniesienia potencjału chemicznego czynnika z poziomu μ_3 do poziomu μ_2 . Sprawność takiego układu sprzężonego można przedstawić za pomocą wyrażenia:

$$\eta_I = \frac{\mu_2 - \mu_3}{\mu_1 - \mu_2} \quad (4.55)$$

Sprężony układ silnik chemiczny – pompa chemiczna został zastąpiony pompą chemiczną, pracującą z trzema źródłami energii (rys.4.9b). Procesy nieodwracalne wywołane są liniową szybkością transferu masy.



Rys.4.9 Schemat układu sprzężonego i zastępczego a) układ wewnętrznie odwracalnej pompy chemicznej napędzanej wewnętrznie odwracalnym silnikiem chemicznym; b) zastępczy system wewnętrznie odwracalnej pompy chemicznej pracującej z trzema źródłami energii.

Można przedstawić analogiczne układy sprzężone, które obejmują różne rodzaje zależności między energetycznymi maszynami chemicznymi: silnikami chemicznymi i pompami chemicznymi. Dla uproszczenia pominięto zewnętrzną nieodwracalność, występującą przy transporcie masy (maszyny wewnątrzodwracalne). Na rys.4.10a znajduje się sprzężony układ: silnik chemiczny – pompa chemiczna, w którym silnik chemiczny wykonuje pracę kosztem spadku potencjału $\mu_2 - \mu_3$. Praca ta jednocześnie umożliwia napęd pompy chemicznej, która podnosi wartość potencjału chemicznego czynnika z μ_2 do μ_1 . Układ może być zastąpiony silnikiem chemicznym (rys.4.10a), funkcjonującym z trzema źródłami czynnika o potencjałach μ_1, μ_2, μ_3 . Sprawność dla tego układu wyraża wzór:

$$\eta_I = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1 - \mu_3} \quad (4.56)$$

Podobne układy sprzężone: silnik chemiczny – pompa chemiczna przedstawiono na rys.4.10c,d,g,h. Wyrażenia na ich sprawność w kolejności mają następującą postać:

$$\eta_I = \frac{\mu_2 - \mu_3}{\mu_2 - \mu_1} \quad (\text{rys.4.10c}) \quad (4.57)$$

$$\eta_I = \frac{\mu_2 - \mu_3}{\mu_1 - \mu_2} \quad (\text{rys.4.10d}) \quad (4.58)$$

$$\eta_I = \frac{\mu_3 - \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \quad (\text{rys.4.10g}) \quad (4.59)$$

$$\eta_I = \frac{N_2 + (\mu_1 - \mu_2)}{N_1 + (\mu_1 - \mu_3)} \quad (\text{rys.4.10h}) \quad (4.60)$$

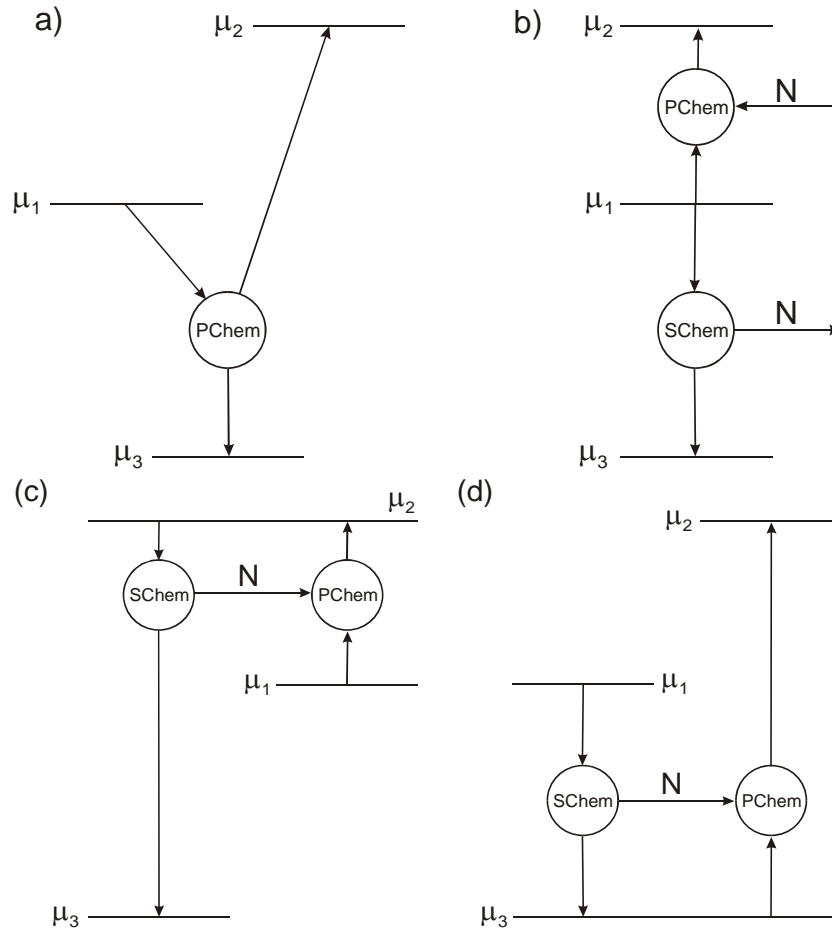
Przedstawione zostały także układy sprzężone złożone z dwóch silników chemicznych, dla których :

$$\eta_I = \frac{N_1 + N_2}{\mu_1 - \mu_2} \quad (\text{rys.4.10e}) \quad (4.61)$$

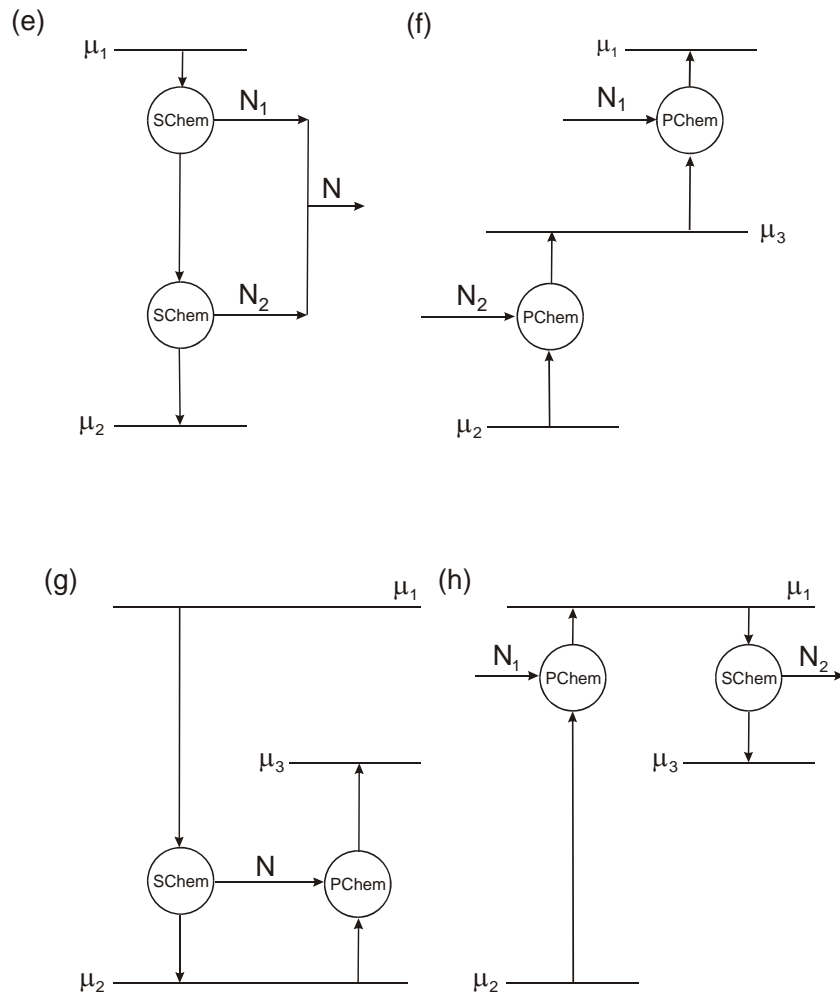
jak również dwóch pomp chemicznych, dla których:

$$\eta_I = \frac{(\mu_3 - \mu_2) + (\mu_1 - \mu_3)}{N_2 + N_1} \quad (\text{rys.4.10f}) \quad (4.62)$$

Schematy omówionych układów sprzężonych znajdują się na rys.4.10.



Rys.4.10. Schematy układów sprzężonych wewnętrznie odwracalnych maszyn chemicznych: a) silnik chemiczny o trzech źródłach energii; b), c), d) typu silnik chemiczny – pompa chemiczna z różnymi efektami energetycznymi.



Rys.4.10b Schematy układów sprzężonych wewnętrznie odwracalnych maszyn chemicznych: g), h) typu silnik chemiczny – pompa chemiczna z różnymi efektami energetycznymi; e) zespół dwóch silników chemicznych; f) zespół dwóch pomp chemicznych.

Rozdział 5

Analiza termodynamiczna przepływu oraz konwersji energii systemu fotosyntetycznego

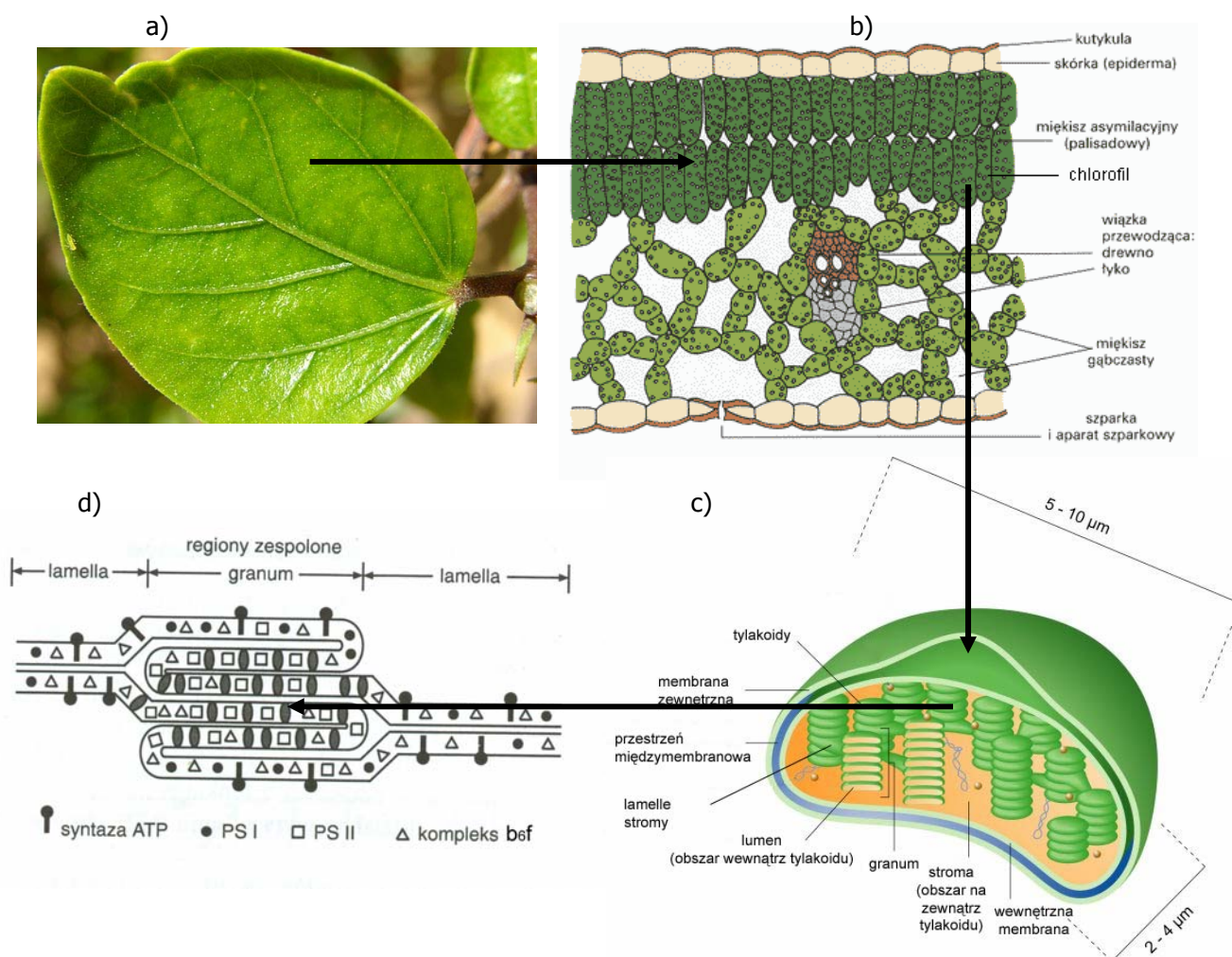
Autor proponuje podział systemu fotosyntetycznego na autonomiczne podukłady. Ze względu na procesy transportu oraz konwersji energii w pracy wyróżniono następujące podukłady: kompleks przeprowadzający proces fotolizy wody (OEC), system antenowy fotosystemu PS II (LHC PS II), centrum reakcji fotosystemu PS II (RC PS II), kompleks cytochromu b_6f (cyt b_6f), system antenowy fotosystemu PS I (LHC PS I), centrum reakcji fotosystemu PS I (RC PS I), kompleks reduktazy FD-NADP⁺ (FNR), syntazę ATP (ATP-azę przemieszczającą protony) oraz enzymy cyklu Calvina-Bensona (cykl C3). Dla każdego z tych podukładów zostaną zdefiniowane parametry energetyczne, między innymi: ilość energii dostarczonej do systemu w procesach absorpcji promieniowania słonecznego z zakresu PAR, wartości potencjałów redoks punktu równoważnikowego (E^{10}) dla poszczególnych elementów podukładów, a także ich zmiany dla kolejnych par przenośników elektronów w fotosyntetycznym łańcuchu przenośników elektronowych, siła protonomotoryczna (Δp), potencjał fosforylacyjny (ΔG_{ATP}), liczba moli elektronów (n_{e^-}) oraz protonów (n_{H^+}). Uwzględnione zostaną również parametry kinetyczne, określające czas trwania poszczególnych etapów przemian w systemie fotosyntetycznym. Szczegółowy ich opis mechanizmów konwersji oraz transportu energii mają za zadanie wskazać na tzw. przemiany charakterystyczne, jeżeli takie w ogóle występują. W przemianach gazowych wyróżnia następujące przemiany charakterystyczne: izobaryczne ($p=idem$), izotermiczne ($T=idem$), izochoryczne ($v=idem$) oraz przemiany zachodzące bez wymiany ciepła z otoczeniem (przemiany adiabatyczne). Autor, poprzez analizę termodynamiczną kolejnych, układów zamierza sprawdzić, czy w badanych podukładach systemu fotosyntetycznego można także wyróżnić podobne przemiany charakterystyczne, odpowiednie dla układów biologicznych. W rozdziale czwartym został podany opis silnika chemicznego oraz pompy chemicznej. Zostały również określone przemiany charakterystyczne, zachodzące bądź przy stałej ilości czynnika, bądź przy stałym potencjale chemicznym danego czynnika. Obraz przemian zachodzących w tych maszynach został przedstawiony na wykresach $\mu - \dot{n}$, który w analogii do wykresu $p-V$ (wykres pracy) mógłby zostać nazwany wykresem pracy chemicznej. Celem tego rozdziału jest więc poszukiwanie charakterystycznych przemian, tak aby ich wykres umożliwił obliczenie wartości pracy uzyskanej w obiegu dla każdego z podukładów

5.1 Granice systemu

System fotosyntetyczny mieści się w wyspecjalizowanych organellach komórek roślinnych - w chloroplastach. Ich lokalizacja została schematycznie przedstawiona na rys.5.1 a, b. Zajmują one około 8% objętości komórki, a u niektórych gatunków roślin wyższych na 1 cm² liścia może przypadać nawet 30 milionów tych struktur. Chloroplasty są strukturami o kształcie „dysku” o wymiarach: średnicy od 4 μm do 10 μm i grubości około 1 μm [52]. Chloroplasty zawierają trzy rodzaje błon: zewnętrzną, wewnętrzną oraz tylakoidów (rys.5.2.c). Pierwsza z nich oddziela chloroplast od cytoplazmy komórki. Druga z nich ciasno przylega do błony zewnętrznej i jednocześnie ogranicza matriks chloroplastową – fazę wodną stromy. W fazie tej zanurzony jest system błon, które przeprowadzają procesy konwersji energii. Błony te określone są terminem tylakoidów [111]. Tworzą

one dwa obszary. Pierwszy z nich to system spłaszczonych pęcherzyków ścięśnionych w stopy (grana). Drugi to system błon łączących grana, tworząc tzw. obszary nieścięśnione (ingrana lub lamelle stromy). Błony tylakoidów oddzielają os stromy wewnętrzną fazę wodną - lumen.

Kompleksy białkowe oraz białkowo-barwnikowe, przeprowadzające procesy konwersji energii, zanurzone są w błonie tylakoidów. Ich organizacja w obszarze gran i lamelli została przedstawiona schematycznie na rys.5.2d. Jej szczegółowe omówienie autor zamieścił w rozdziale 7. Ponadto wewnątrz błony rozpuszczona jest pula plastochinonów – ruchomych przenośników protonów i elektronów. W obszarze wewnętrznej fazy lumen następuje akumulacja jonów H^+ , generując ΔpH oraz w konsekwencji Δp . W fazie tej przemieszcza się także inny ruchomy przenośnik elektronów – plastocyjanina (PCY). Natomiast w fazie zewnętrznej stromy zachodzą procesy wiązania i redukcji CO_2 w strukturę węglowodanów tj. reakcje fazy ciemnościowej fotosyntezy. W fazie tej występuje także przemieszcza się ferredoksyna (FD), kolejny ruchomy przenośnik elektronów. W tej samej fazie znajdują się także nośniki zakumulowanej energii potencjału redukcyjnego (NADPH) oraz potencjału fosforylacyjnego (ATP). Wszystkie trzy obszary: stroma, błony tylakoidów i lumen są więc niezbędne w fotosyntetycznych procesach konwersji energii.



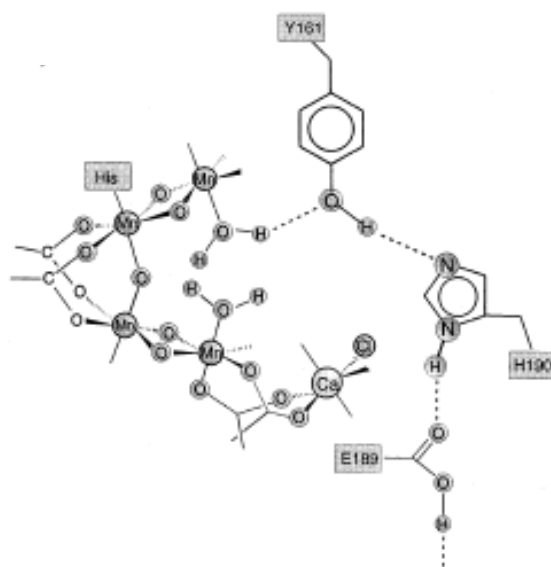
Rys.5.1 Lokalizacja systemów fotosyntetycznego – 4 stopnie organizacji: a) liść; b) komórka miękiszu asymilacyjnego; c) chloroplast z systemem błon; d) organizacja kompleksów zanurzonych w błonie cytoplazmatycznej.

5.2 Kompleks przewodzący proces fotolizy wody

Proces utlenienia wody, którego efektem jest uwolnienie tlenu, zachodzi według reakcji:



Jest to proces endoergiczny tj. wymagający nakładu energii. Rośliny wykorzystują do tego celu energię promieniowania słonecznego zaabsorbowaną przez LHC PSII, następnie przez RC PSII i w końcu zamienioną w energię chemiczną. W warunkach pełnego oświetlenia OEC przeprowadza reakcję (5.1) z częstością 100 s^{-1} , wywołując uwolnienie protonów i elektronów z częstością 200 s^{-1} ($\text{H}^+/\text{O}_2 = \text{e}^-/\text{O}_2 = 4$). Pozyskane elektrony wykorzystane są do regeneracji pierwotnego akceptora energii wzbudzenia ze stanu P_{680}^+ do stanu P_{680} , jednocześnie uwalniając protony do fazy wodnej lumen ($\text{H}_{[\text{L}]}^+$), powiększając gradient stężenia protonów po dwóch stronach błony tylakoidów [5.2[0] Renger G., Coupling of electron and proton transfer in oxidative water cleavage in photosynthesis, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1655, 195-204 (2004)]. W przemianie utleniania wody uczestniczy 5 niebiałkowych grup. Dwie z nich: P_{680} , Y_z należą do kompleksu RC PSII (opisanego w dalszej części) natomiast trzy pozostałe: klaster Mn_4 oraz jony Ca^{2+} i Cl^- przynależą do OEC. Reszta aminokwasów tyrozyny Y_z zlokalizowana jest w białku D1 RC PSII w pozycji 161. Na tym samym białku znajdują się również inne ligandy klasteru Mn_4 . Prawdopodobnie są nimi również jony: Ca^{2+} i Cl^- . Badania rezonansu magnetycznego wykazują wartość odległości między P_{680} - Y_z równą 10 \AA [113]. Dane uzyskane w wyniku mutacji genetycznych oraz badań kinetycznych wskazują na występowanie wiązania wodorowego między resztą aminokwasową histydyny His190 białka D1 a atomem wodoru grupy fenolowej Tyr161 oraz między pierścieniem imidazolowym tego His190 a grupą karbonylową reszty aminokwasowej Glu189. W [46] wykazano także, że kofaktory Y_z oraz Mn_4 znajdują się w niewielkiej odległości od siebie (rzędu $8\text{-}10 \text{ \AA}$). W pracach [115] autorzy wskazują na kształt centrum aktywnego w postaci litery „C”. (rys.5.2)



Rys.5.2. Schemat centrum aktywnego OEC

Systemy antenowe absorbują energię promieniowania słonecznego, a następnie strumień fotonów jest przenoszony do centrum pałpkowego RC PSII. Energia wzbudzenia która tam dociera, umożliwia fotochemiczny proces rozdziału ładunku, generując stan $P_{680}^+Q_A^-$ podlegając konwersji z postaci rozproszonej promieniowania słonecznego w stabilną postać energii potencjału redoks. Procesy przenoszenia elektronu zachodzą w skali pikosekund. W późniejszym etapie w skali nanosekund następuje redukcja stanu P_{680}^+ do stanu podstawowego P_{680} z jednoczesnym utlenieniem $Y_Z[\text{zred.}]$ do stanu $Y_Z[\text{utl.}]$. Jednocześnie ma miejsce przepływ elektronów i protonów podczas procesu utleniania wody. Podczas procesu konwersji energii promieniowania słonecznego w stabilną formę energii potencjału elektrycznego ma miejsce zamiana strumienia fotonów w strumień elektronów w RC PSII oraz sprzężony strumień elektronów i protonów w OEC.

RC PSII przyjmuje energię 1,82 eV, równą energii jednego fotonu o długości fali 680 nm. Praca Duysensa [33] wskazuje, że maksimum energii, którą można wykorzystać, wynosi około 2/3 energii dostarczonej do systemu tj. około 1,23 V. Liczba ta wskazuje jednocześnie na maksymalną rozpiętość potencjału redoks między P_{680}^+ a Q_A^- . Potencjał redoks Q_A/Q_A^- jest szacowany w granicach od -0,10 V do 0,0 V, natomiast potencjał P_{680}^+/P_{680} w granicach 1,13 V do 1,23 V. Wynika z tego, że wartości te są zgodne z przewidywaniami teoretycznymi oraz że procesy te przebiegają z niewielką stratą energii użytecznej.

Energia wymagana do przeprowadzenia czterokrotnego, jednoelektronowego procesu utlenienia została obliczona w pracy [75]. Każdy cykl czterech przemian zachodzący w RC PSII generuje cztery równoważniki utleniające, potrzebne do przeprowadzenia czteroetapowego procesu utlenienia wody. Kok wprowadził oznaczenie S_n poszczególnych stanów redoks w OEC (rys.5.2b). Indeks „n” przyjmuje wartości {0,1,2,3,4}, oznaczające ilość równoważników utleniających zakumulowanych w OEC. Stan S_4 zawiera cztery takie ekwiwalenty, dlatego posiada zdolność do przeprowadzenia procesu rozszczepienia wody. Uwalniając 4 elektrony, 4 protony oraz cząsteczkę tlenu, OEC wraca do stanu podstawowego oznaczonego symbolem S_0 .

W obszarze fazy wodnej lumen wartość pH = 5 [76], więc potencjał który jest niezbędny do procesu rozkładu wody wynosi 0,93V [78]. OEC musi więc zakumulować energię równoważną potencjałowi równemu minimum 3,72V. Redukcja P_{680}^+ zachodzi z siłą kierującą rzędu +1,12 V, utleniając Y_Z , którego potencjał został oszacowany na +0,97 V. RC PSII dostarcza energii zawartej w potencjale redoks przekraczającej 4 V. Potencjał $S_1/S_0 = 0,70$ V, natomiast dla każdej następnej pary S_{n+1}/S_n wynosi około 1 V [122]. Nadmiar energii dostarczonej do procesu rozkładu wody nie jest więc znaczny.

Reszta tyrozyny Y_Z posiada przynajmniej trzy funkcje w RC PSII. Jego wysoki potencjał redukcyjny zapobiega silnemu utlenieniu przez P_{680}^+ . Wartość ΔE^{10} dla reakcji $Y_Z \rightarrow P_{680}^+$ jest w przybliżeniu stała, niezależnie od stanu S_n , w którym znajduje się centrum aktywne OEC, jak również niezależnie od obecności klastra Mn_4 - potencjał redukcyjny Y_Z pozostaje wysoki w każdym z pięciu stanów S_n , rzędu 0,95 – 0,99 V [116]. Prawdopodobnie decydują o tym uprotonowanie oraz powstawanie wiązań wodorowych zredukowanej oraz utlenionej formy Y_Z , jak również fakt przepływu protonów uwalnianych z cząsteczek wody do fazy lumen.

Po wtóre zapewnia wysoką wydajność kwantową, bliską jedności, dzięki szybkiemu procesowi regeneracji P_{680}^+ do stanu podstawowego P_{680} . Proces utleniania Y_Z zachodzi w czasie rzędu ns, podczas gdy proces przeniesienia elektronu z Q_A^- na Q_B zachodzi w czasie rzędu 200 – 400 μ s. Proces utleniania jest także szybszy od procesu rekombinacji ładunku między P_{680}^+ oraz Q_A^- (200÷1000 μ s [29]). Proces rekombinacji rozprasza energię zakumulowaną w potencjale redoks w trakcie procesu rozdzielenia ładunku na sposób ciepła. Znacznie większa szybkość procesu redukcji P_{680}^+ w porównaniu z innymi konkurencyjnymi procesami umożliwia wysoką, bliską jedności wydajność kwantową procesu rozdzielenia ładunku w RC PSII.

Reszta tej tyrozyny uczestniczy również w procesach uwalniania protonów w trakcie rozkładu wody do fazy lumen. Jest czynnikiem, który sprzęga procesy transportu elektronów z cząsteczek wody do RC PSII z procesami uwalniania protonów, w wyniku fotolizy cząsteczek wody. Czas uwalniania protonów jest tego samego rzędu co czas utleniania Y_Z [17]. W literaturze zostały zaproponowane dwa modele przedstawiające mechanizm uwalniania protonów. Pierwszy z nich zakłada elektrostatyczny mechanizm uwalniania protonów [84]. Utlenienie Y_Z uwalnia proton, który jest wychwycony, wywołując zmianę pK_a zasady, która w odpowiedzi uwalnia proton do fazy wodnej. Tyrozyna w stanie zredukowanym, odzyskuje spułapkowany proton z powrotem do pierścienia fenolowego, regenerując swój stan do obojętnego. Wzrost potencjału redoks zredukowanej formy tyrozyny, jest efektem wychwycenia ładunku dodatniego, umożliwiając promocję potencjału klastra $Mn_4-Y_Z^*$, potrzebnego do rozkładu wody. Według drugiego mechanizmu uwolnienie protonu następuje w systemie sieci przenośników protonu Tyr 191, His190, Glu189 oraz cząsteczka wody. Proton jest przemieszczany przez system tych przenośników do fazy lumen, umożliwiając przeniesienie elektronu z Y_Z na P_{680}^+ . Proton jest odebrany bezpośrednio od cząsteczki wody związanej w klastrze Mn_4 , w cyklu przebiegającym przez kolejne stany S_n [59, 116].

5.3 System antenowy fotosystemu PS II (LHC PS II)

Kompleksy przechwytyjące światło (ang. Light Harvesting Complex) stanowią oddzielne kompleksy białkowo-barwnikowe (LHC II, LHC I) związane z fotosystemami, odpowiednio PS II oraz PS I. Kompleksy te tworzą tzw. systemy antenowe, w których do łańcuchów polipeptydowych przyłączone są za pomocą wiązań niekowalencyjnych, cząsteczki barwników takich jak: Chl[a], Chl[b] oraz β -Car.

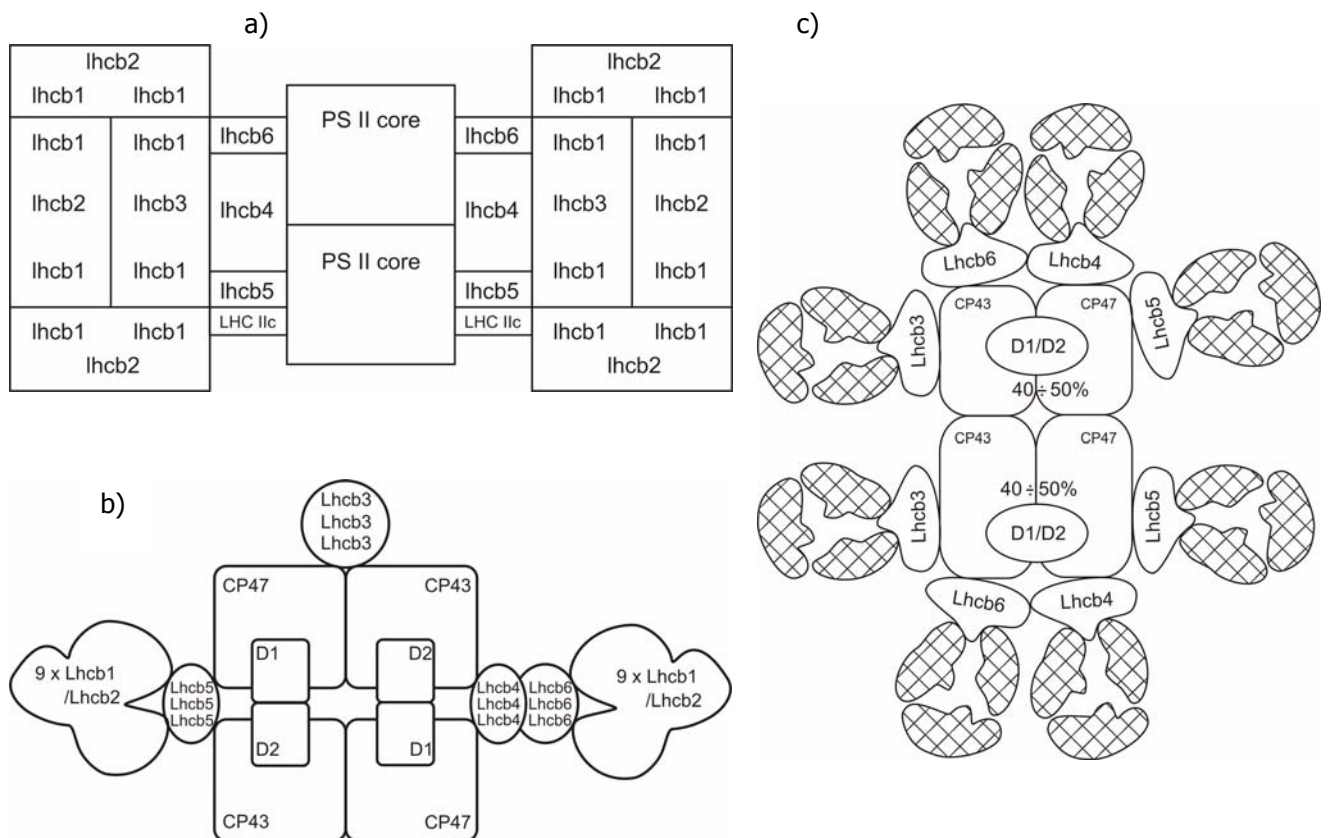
Główne białko wiążące cząsteczki chlorofilu – LHC IIb, ma masę cząsteczkową 25 kDa. Przyłącza 8 cząsteczek Chl[a], 7 cząsteczek Chl[b] oraz cząsteczki β -Car. Struktura kompleksu została określona za pomocą technik dyfrakcyjnych oraz mikroskopii elektronowej z rozdzielczością 6 Å [79]. Każde z nich składa się z 3 łańcuchów polipeptydowych, tworzących trimer, a każdy z nich obejmuje 3 helisy transmembranowe. Z pomiarów gęstości elektronowej wynika, że 15 cząsteczek chlorofilu znajduje się na zewnętrznej powierzchni struktury spiralnej, spełniającej funkcję „rusztowania” dla cząsteczek tych barwników.

Przeniesienie energii wzbudzenia między cząsteczkami chlorofilu, związanymi z danym łańcuchem polipeptydowym, jak i z cząsteczek chlorofilu należących do jednego łańcucha na cząsteczki chlorofilu związanych z drugim łańcuchem, zachodzi głównie dzięki rezonansowemu

mechanizmowi przeniesienia energii. Jeżeli cząsteczki chlorofilu, zlokalizowane w obszarze jednego monomeru, znajdują się dostatecznie blisko siebie oraz w odpowiedniej orientacji przestrzennej, możliwe jest przeniesienie energii według mechanizmu zdelokalizowanego sprzężenia ekscytonowego.

Istnieje kilka propozycji organizacji kompleksów antenowych przypisanych do fotosystemu PS II [53, 63, 99], których schematy przedstawiono na rys.5.3.

PSII zawiera także dwie cząsteczki cytochromu b_{559} , których funkcja nie jest do końca poznana. W warunkach silnego oświetlenia może on uczestniczyć w procesie redukcji P^{+}_{680} poprzez cykliczny przepływ elektronów z PQH_2 . Cykliczna droga przepływu elektronów wiąże się z dysypacją energii, nie jest w tym czasie wykonywana przez system fotosyntetyczny praca użyteczna, ponieważ nie tworzy się gradient potencjału elektrochemicznego jonów protonowych, ani siła redukcyjna w NADPH. P^{+}_{680} jest tak silnym utleniaczem ($E^0 = +1,170\text{mV}$), że utrzymując się przez dłuższy czas mógłby spowodować uszkodzenia składników błon tylakoidów.

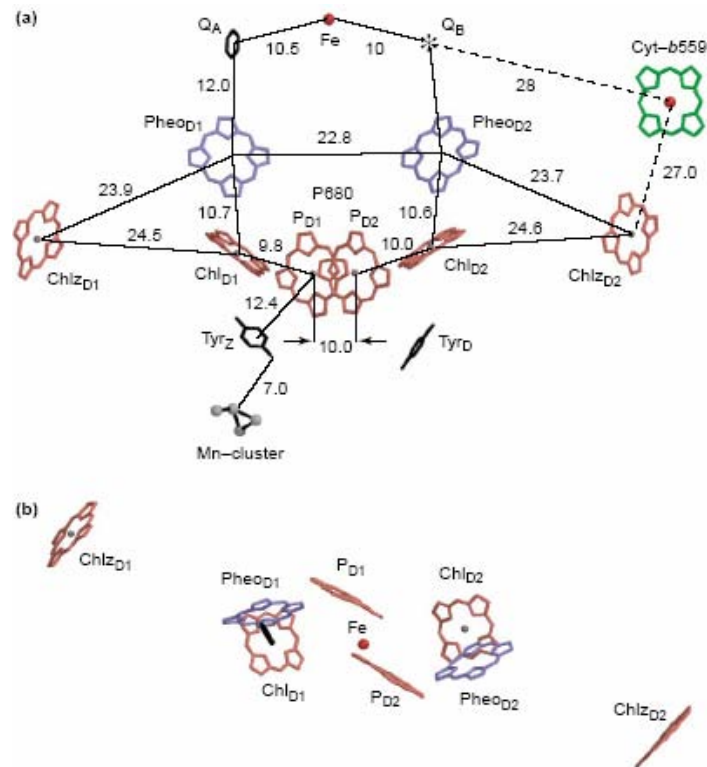


Rys.5.3 Modele kompleksów zbierających światło PSII: a) Petera i Thornbera [99], b) Dainese [53], c) Janssona [63].

5.4 Kompleks centrum reakcji fotosystemu PS II (RC PS II)

W pracach [131] oraz [69] zostały przedstawione struktury krystalograficzne dla kompleksu PS II dla cyjamobakterii. Organizacja kofaktorów stwierdzona w wyniku tych badań jest prawie taka sama. Większość kofaktorów jest związana z heterogenicznym dimerem białkowym, złożonym z dwóch podjednostek, określonych nazwami odpowiednio D1 oraz D2, tworzących centrum wraz z 2×5

transmembranowych helisami oraz podjednostkami CP43 oraz CP 47 [27], zlokalizowanych peryferyjnie względem D1/D2, zawierające 2×6 transmembranowych helis. Podjednostki D1 i D2 wiążą kofaktory, które tworzą łańcuch przenośników elektronów. Istnieją dwie takie drogi, o pseudo-symetrycznym ułożeniu kofaktorów w każdej z tych podjednostek. Każda z gałęzi składa się z dwóch cząsteczek chlorofilu (Chl), jednej cząsteczki feofityny (Pheo) oraz jednej cząsteczki plastochinonu. Organizacja kofaktorów zaproponowana przez Zouni et al. oraz [77] została przedstawiona na rys.5.3.



Rys.5.4 Organizacja kofaktorów w PS II na podstawie struktury krystalograficznej uzyskanej z rozdzielczością 3.8 Å [131]

Po akcie absorpcji energii kwantu światła następuje fotochemiczna reakcja rozdzielania ładunku w RC PS II między cząsteczkę pierwotnego donora P_{680} a cząsteczką akceptora Pheo. Cząsteczka pierwotnego donora znajduje się w układzie 4 cząsteczek chlorofilu, położonych bardzo blisko siebie. Są to: P_{D1} , P_{D2} , Chl_{D1} , Chl_{D2} . Z dwóch cząsteczek feofityny tylko cząsteczka $Pheo_{D1}$ uczestniczy aktywnie w procesie rozdzielenia ładunku w poprzek membrany. Jednocześnie jest pierwotnym akceptorem elektronu z P_{680} . Elektron przenoszony jest dalej na cząsteczkę plastochinonu Q_A , również znajdującą się w podjednostce D1. Strukturalnie jest on połączony z drugim plastochinonem Q_B , poprzez żelazo niehemowe, zlokalizowane na osi pseudo-symetrii, przechodzącej przez cały kompleks. W dwóch cyklach reakcji absorpcji kwantu energii dochodzi do podwójnej redukcji plastochinonu w miejscu Q_B , przez pośrednią formę semiplastochinonu w miejscu Q_A (Q_A^-). Zredukowany podwójnie plastochinon pobiera dwa protony z fazy wodnej stromy po czym w postaci obojętnej plastochinolu (PQH_2) odłącza się od kompleksu RC PS II. Dyfunduje wewnątrz membrany fotosyntetycznej w kierunku kompleksu cyt b_6f . Do miejsca Q_B , w miejsce obojętnej plastochinolu,

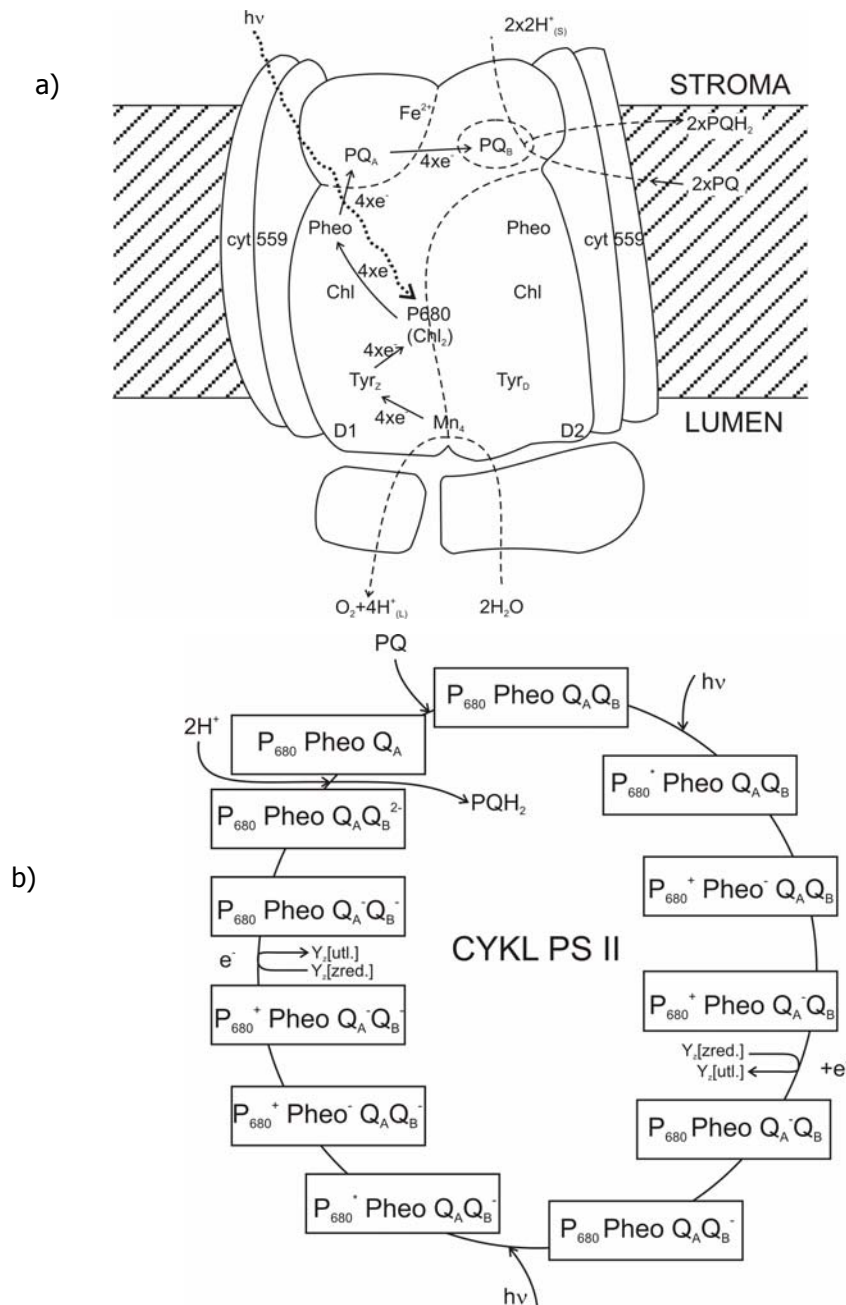
przychodzi obojętna cząsteczka plastochinonu (PQ), która dociera z wnętrza membrany fotosyntetycznej również na drodze dyfuzji. Układ PQ/PQH₂ stanowi tzw. pulę chinonową, która określa zbiór tych ruchomych przenośników protonów i elektronów wewnątrz membrany fotosyntetycznej między kompleksami RC PS II oraz cyt b₆f. Regeneracja utlenionej formy P₆₈₀ (P₆₈₀⁺) następuje przez elektron pochodzący z kompleksu przeprowadzającego reakcję fotolizy wody (OEC).

P₆₈₀^{*} jest znacznie słabszym reduktorem od P₇₀₀^{*}, natomiast P₆₈₀⁺ jest najsilniejszym utleniaczem, nie tylko w układzie fotosyntetycznym (np. porównaniu do P₇₀₀⁺), ale także w całym świecie żywym. Jego potencjał redox w warunkach panujących w kompleksie RC PS II wynosi +1170 mV (źródła podają również wartość +1230 mV). Tak silne własności utleniające umożliwiają zajście procesu utlenienia wody. W RC PS II P₆₈₀ nie tworzy specjalnej pary silnie oddziaływujących cząsteczek chlorofilu. Sprzężenie ekscytonowe jest znacznie słabsze. Cząsteczki chlorofilu P_{D1} oraz P_{D2} są bardziej oddalone od siebie (~ 10.0 Å) niż w przypadku dimeru cząsteczek chlorofilu w RC PS I. Cztery cząsteczki chlorofilu oraz dwie cząsteczki feofityny w RC PS II wykazują własności monomeru. Durrant et al. [32] wskazuje na model multimeru, w którym stosuje się przybliżenie, polegające na tym, że każda z cząsteczek chlorofilu lub feofityny może jednakowo absorbować energię wzbudzenia z cząsteczek chlorofilu z systemu antenowego. Wzbudzenie rozkłada się wtedy równomiernie (równowagowo) na wszystkie cząsteczki chlorofilu w RC PS II. Gdy energia wzbudzenia dotrze do P_{D1}^{*} rozpoczyna się proces rozdziału ładunku i jego stabilizacji. Taki mechanizm wymusza sytuację, w której wszystkie cztery cząsteczki chlorofilu mają wysoki potencjał redoks, rzędu +1000mV, tak aby nie miały miejsca procesy konkurencyjne pomiędzy procesami utleniania w obrębie tych czterech cząsteczek przez P₆₈₀⁺ z jednoczesnym wyciągnięciem elektronu z reszty Y_Z. Forma monomerów cząsteczek chlorofilu w RC PS II może być jednym z czynników odpowiedzialnych za tak wysoki potencjał redoks. Innym czynnikiem mogą być specyficzne oddziaływania z resztami aminokwasowymi polipeptydów podjednostek białkowych D1 lub D2.

Na podstawie dostępnych danych strukturalnych PS II Barber et al. [7] wskazał na nietypowe własności P₆₈₀ oraz jego rolę w pierwotnej reakcji rozdzielenia ładunku w RC PS II. Podobnie w pracy Yoder et al. [127], oraz Diner et al.[31] autorzy przedstawiają szczegółowo kinetykę oraz mechanizm procesu rozdziału ładunku w RC PS II. Metody spektroskopowe m.in. EPR sugerują, że Pheo_{D1} aktywnego szlaku transportu elektronu tworzy silne wiązanie wodorowe między atomem tlenu grupy karbonylowej jego pierścienia V z podjednostką D1. W cząsteczce Pheo_{D2} szlaku nieaktywnego również występuje podobne wiązanie wodorowe. Być może wiązanie wodorowe odpowiada za własności redoks Pheo (wysoki potencjał), prawdopodobnie dostarczając zmianę energii swobodnej wymaganej do zajścia pierwotnego procesu rozdziału ładunku. Różnica ta może być modulowana przez stan redoks wtórnego akceptora elektronu Q_A, i jego zredukowanej formy Q_A⁻ przez zwiększenie energii swobodnej pary P₆₈₀⁺-Pheo⁻, bardziej niż w przypadku utlenionej formy Q_A. Taki mechanizm gwarantuje wysoką wydajność pierwotnego rozdziału ładunku w przypadku, gdy plastochinon znajduje się w utlenionym stanie, ale również może skutkować reakcją odwrotną, uzyskując zrównoważony rozkład ładunku w stanach singletowych P₆₈₀ lub cząsteczek chlorofilu należących do anteny, w warunkach nadmiernej ekspozycji na światło. Generowanie P₆₈₀⁺ oraz stanu

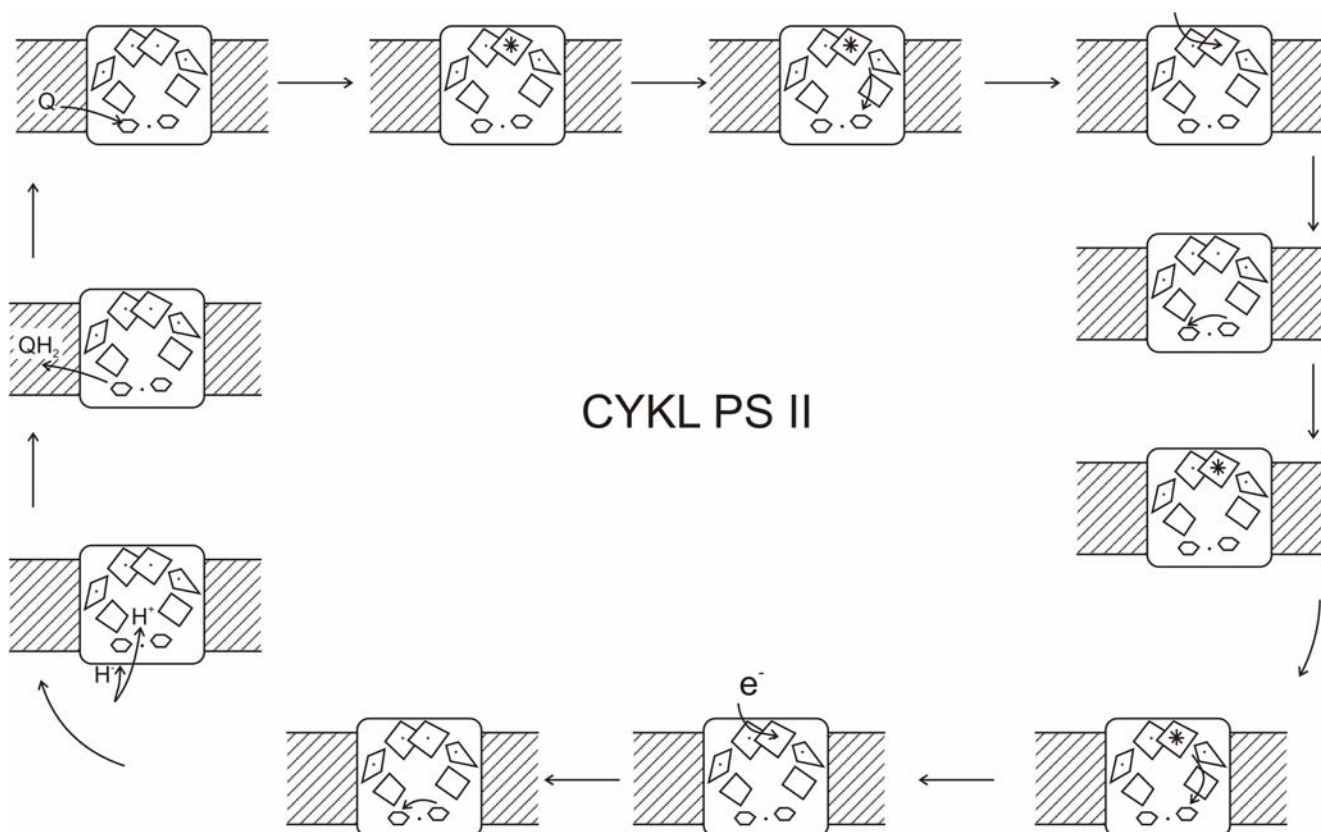
tripletowego $^3P_{680}$, które mogą uczestniczyć w tworzeniu singletowego stanu wzbudzonego tlenu - niebezpiecznego i bardzo reaktywnego, który może zniszczyć białka kompleksu.

Wtórny akceptorem elektronu w RC PS II jest chinon Q_A . Stabilizacja ładunku przez oddalenie od siebie ładunku dodatniego i ujemnego, zachodzi w czasie rzędu 500 ps. Potencjał redoks dla pary Q_A/Q_A^- wynosi -80 mV gdy PS II jest w stanie aktywnym, natomiast $+65$ mV gdy PS II znajduje się w stanie nieaktywnym. Właściwości chinonów w kompleksach PS II oraz PS I wynikają prawdopodobnie z różnicy otoczenia białkowego, w jakim się znajdują. Q_A^- redukuje podwójnie chinon Q_B , który po przyłączeniu dwóch protonów opuszcza RC PS II w postaci obojętnego plastochinolu PQH_2 .



Rys.5.5 Mechanizm funkcjonowania RC PSII: a) schemat organizacji kofaktorów uczestniczących w procesach konwersji i transporcie energii b) cykl pracy RC PSII.

c)



Rys.5.5c.d. Mechanizm funkcjonowania RC PSII: c) elementy struktury uczestniczące w procesach konwersji energii.

Kinetyka transportu elektronu z miejsca Q_A w miejsce Q_B zależy od czasu przebywania plastochinonu w miejscu Q_B , ale nie zależy od stanu S_n w OEC. Czas przebywania plastochinonu utlenionego Q_B wynosi $0.2 \div 0.4$ ms, semichinonu (Q_B^-) $0.6 \div 0.8$ ms oraz $2 \div 3$ ms, gdy miejsce wiązania Q_B jest niezajęte [28].

Przemiany absorpcji energii promieniowania słonecznego, transportu elektronu z P_{680} na PQ, wychwytywania jonów $H^+_{[S]}$ z fazy wodnej stromy, a także przejmowania elektronów pochodzących z rozkładu wody (przedstawione schematycznie na rys.5.5a), zachodzą cyklicznie. Na rys.5.5b oraz 5.5c zostały przedstawione kolejne etapy konwersji i transportu energii zamykające się w cykl.

5.5 Plastochinon (PQ)

Plastochinon należy do pochodnych benzohinonu z izoprenowym łańcuchem bocznym (w chloroplastach roślin łańcuch boczny złożony jest z 9 jednostek izoprenowych) [95]. Jest dwuelektronowym przenośnikiem. Może przyjmować różne stany redoks oraz przyłączać protony. Standardowy potencjał redoks dla pary PQ/PQH_2 wynosi $E^{I^0} = +100$ mV. Ze względu na właściwości hydrofobowe łatwo dyfunduje wewnątrz błony fotosyntetycznej. W membranie fotosyntetycznej przypada 8-10 cząsteczek plastochinonu na jedno centrum reakcji RC PS II. Ich zbiór nosi nazwę puli chinonowej. Łatwość dyfuzji oraz ruchliwość tych cząsteczek umożliwia kontakt pojedynczego RC PS

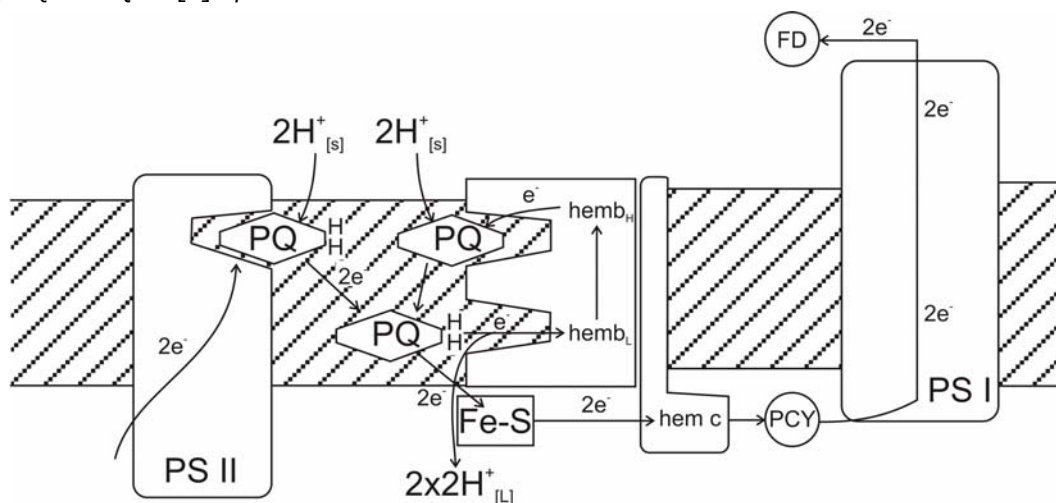
II z wieloma kompleksami cyt b_6f , nawet tymi znajdującymi się w większych odległościach, z rejonu gran w rejonu lamelli stromy.

Plastochinon bierze udział w skomplikowanych reakcjach, przebiegających w obszarze kompleksu cytochromu cyt b_6f , w tzw. cyklu Q (podrozdział 5.6). Podczas trwania cyklu zredukowana forma plastochinonu (plastochinol) ulega utlenieniu w jednym, a następnie redukcji w innym miejscu w obszarze tego samego kompleksu. Podczas cyklu Q następuje przeniesienie dodatkowych protonów z zewnętrznej fazy wodnej stromy do wewnętrznej fazy wodnej lumen. Kompleks cytochromu b_6f bierze udział w akumulacji energii w postaci elektrochemicznego potencjału protonowego, co szczególnie się uwidacznia w przypadku cyklicznego transportu elektronów wokół fotosystemu PS I, tzw. CEF1.

5.6 Kompleks cytochromu b_6f

Cytochrom b_6f jest wielcząściczkowym kompleksem zlokalizowanym w błonach tylakoidów w chloroplastach (rys.5.6). Kompleks cyt b_6f katalizuje reakcję przeniesienia elektronu między plastochinolem (PQH_2), zredukowanym w RC PS II, a białkiem plastocyjaniną (PCY), przenoszącym elektron następnie do RC PS I (PQH_2 -PCY oksydoreduktaza). Z transportem elektronów sprzężony jest transport protonów z fazy zewnętrznej (stromy) do fazy wewnętrznej tylakoidów (lumen). Wytworzenie różnicy stężeń protonów po obu stronach błony generuje transmembranowy elektrochemiczny potencjał protonowy, który z kolei umożliwia akumulację energii w cząsteczkach ATP. Ze względu na generowanie transportu protonów (H^+) przez błonę kompleks określa się również terminem pompy protonowej.

W chloroplastach roślin kompleks złożony jest z 9 podjednostek [125]. Na podstawie struktury krystalograficznej określonej przez Stroebel et al. [110] ustalono, że kompleks jest dimerem, złożonym z dwóch monomerów (o osi symetrii C_2 prostopadłej do powierzchni błony), każdy złożony z 8 podjednostek, z których trzy duże są aktywne: cytochrom b_6 (24,7 kDa), zawierający dwie cząsteczki hemu: b_L oraz b_H o odpowiednio niskim i wysokim potencjale; cytochochrom f (32,3 Da), zawierający związany kowalencyjnie hem typu c oraz ISP – białko Rieske'go (19,3 kDa) zawierające pojedynczy klaster $[Fe_2-S_2]$. Oprócz pięciu wymienionych kofaktorów: 4 hemów, klasteru Fe_2-S_2 kompleks zawiera jedną cząsteczkę Chl[a] i β -Car.



Rys.5.6 Schemat mechanizmu funkcjonowania kompleksu cytochromu b_6f oraz jego lokalizacja w błonie fotosyntetycznej między kompleksami RC PSII i RC PSI.

Cytochrom f jest utrzymywany w błonie tylakoidów pojedynczą transbłonową domeną, zlokalizowaną w pobliżu hydrofobowego końca C łańcucha polipeptydowego. Druga część tego białka (z N-końcem) w postaci globularnej ma charakter hydrofilowy, wystaje z błony fotosyntetycznej do przestrzeni wewnątrz tylakoidów. Część ta posiada ładunek umożliwiający w stanie zredukowanym przyłączenie cząsteczki plastocyjanniny (PCY w stanie utlenionym) – prawdopodobnie występują oddziaływania elektrostatyczne między tymi białkami, chociaż jak wykazują badania miejscowej mutacji, brak ładunku nie wpływa znacząco na szybkość transferu elektronu.

Badania J. Andersona [5] sugerują, że kompleks cyt b_6f występuje w trzech obszarach błony tylakoidów: ścieśnionych stosach gran (razem z PS II), nieścieśnionych tylakoidach stromy (lamelle stromy) oraz nieścieśnionych krawędzi gran.

Kompleks cyt b_6f może uczestniczyć w przeniesieniu elektronu ze zredukowanej ferredoksyny (FD) do plastocyjaniny (PCY) poprzez pulę plastochinonową (PQ/PQH₂) w czasie cyklicznego transportu elektronów – kompleks posiada dodatkową jednostkę reduktazę FD-NADP⁺ (FNR) [129]. Prawdopodobnie uczestniczy także w regulacji dystrybucji zaabsorbowanej energii światła między dwa fotosystemy (PS II, PS I) w odpowiedzi na zapotrzebowanie na ATP, poprzez udział w reakcji fosforylacji/defosforylacji składników peryferyjnych systemów zbierających światło LHClI [130].

Hipoteza cyklu Q w chloroplastach zakłada, że w czasie transportu z PQH₂ jeden z nich przekazywany jest na klaster Fe₂-S₂ i dalej przekazuje go do cyt f. Drugi elektron jest przekazywany na hem b_L (znajdujący się w pobliżu strony lumenalnej) i uwalnia dwa protony do fazy lumenalnej, natomiast PQ odłącza się i dyfunduje do wnętrza błony włączając się w tzw. pulę chinonową. Elektron z hemu b_L zostaje przeniesiony na hem b_H (znajdujący się w pobliżu strony stromy). PQ zostaje zredukowany podwójnie po dwóch cyklach przeniesienia protonu, przyłącza dwa protony z fazy stromy i dyfunduje do wnętrza błony włączając się w pulę chinonową.

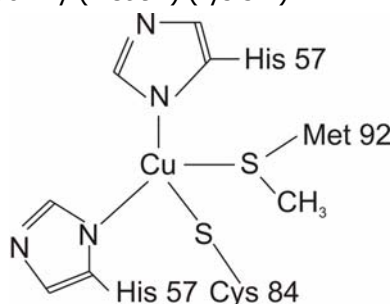
Białko Riesego uczestniczy w jednoelektronowym utlenieniu PQH₂ do formy semiplastochinonu z jednoczesnym uwolnieniem dwóch protonów do fazy lumenalnej. Semiplastochinon ma wystarczająco ujemny potencjał redukcyjny do redukcji hemu b_L . Następnie zachodzi transport elektronu do hemu b_H .

Plastochinol należący do puli chinonowej, zlokalizowanej wewnątrz błony fotosyntetycznej, na drodze dyfuzji przemieszcza się w kierunku kompleksu cyt b_6f i przyłącza się do specjalnej niszy (Q_o). Jeden z elektronów z PQH₂ jest przenoszony drogą wysokiego potencjału, w którego skład wchodzi ISP oraz cyt f. Jednocześnie do obszaru wodnej fazy lumenalnej wewnątrz tylakoidów zostają uwolnione dwa protony ($2H_{[L]}^+$). Drugi elektron jest przenoszony w poprzek kompleksu w kierunku prostopadłym do błony, przez dwa hemy: hem b_L i hem b_H aż do PQ przyłączonego do miejsca Q_i od strony fazy wodnej stromy na zewnątrz tylakoidów [14]. Po dwóch pełnych cyklach przenoszenia elektronu wzdłuż drogi niskiego potencjału plastochinon zostaje podwójnie zredukowany w miejscu Q_i , przyłącza $2H_{[S]}^+$ z fazy stromy i dyfunduje do wnętrza błony, wchodząc w skład puli chinonowej. Cały cykl może się powtórzyć. W ten sposób kompleks cytochromu b_6f funkcjonuje jako pompa protonowa, sprzężona z szeregowym przepływem elektronów wzdłuż fotosyntetycznego łańcucha przenośników elektronowych (zgodnie z postulatami teorii chemiosmotycznej P. Mitchell'a

5.6[8]). Dla kompleksu cytochromu b_6f przyjmuje się $4H^+/2e^-$. Przyjmuje się również mechanizm, w którym stosunek ten wynosi $2H^+/2e^-$ (wyniki doświadczeń przy silnym naświetleniu), Wtedy kompleks nie uczestniczy w przemieszczaniu ładunku w poprzek błony tzn. przeniesienie elektronu z PQH_2 na PCY nie będzie pociągało za sobą przemieszczenia żadnego ładunku w poprzek błony, pod warunkiem, że kompleks b_6f uczestniczy w uwalnianiu dwóch protonów do fazy lumen. Protony do fazy lumenalnej uwalniane mogą być tylko z plastochinolu, pochodzącego z puli chinonowej. W przypadku uwalniania czterech protonów do fazy lumen i pobrania dwóch protonów z fazy stromy zachodzi przenoszenie ładunku dodatniego do fazy wewnętrznej tylakoidu.

5.7 Plastocyanina (PCY)

Plastocyanina (PCY) jest białkiem peryferycznym błony tylakoidów, umiejscowionym od jego wewnętrznej strony lumenalnej¹. Jest to małe białko o masie około 10 kDa, składające się z pojedynczego łańcucha polipeptydowego. Jego sekwencja i struktura przestrzenna są najlepiej poznane spośród wszystkich białek fotosyntetycznego łańcucha konwersji energii. Centrum reakcji enzymu stanowi jon miedziowy (Cu), który może znajdować się w dwóch stanach Cu^+ oraz Cu^{2+} . Jon ten łączy się wiązaniami koordynacyjnymi z czterema atomami: z dwoma atomami azotu (N) dwóch łańcuchów bocznych histydyny (His 37, His 57), atomem siarki (S) reszty cysteiny (Cys 84) oraz atomem S łańcucha bocznego metioniny (Met 92) (rys.5.7)



Rys. 5.7 Struktura jonu miedziowego w plastocyaninie związanego koordynacyjnie z czterema ligandami: His 27, His 57, Cys 84, Met 92 [5.7[1]].

Badania metodą dyfrakcji promieni X wskazują na znacznie zmienioną geometrię tetraedryczną wiązań koordynacyjnych jonu miedzi z ligandami. To ligandy w znacznej mierze przyczyniają się do zmiany planarnej geometrii, charakterystycznej dla drobnocząsteczkowych kompleksów wiążących Cu^{2+} . Lokalne napięcie przy jonie miedziowym ułatwia procesy przyłączania i odłączania elektronu, gdy jon miedzi zmienia odwracalnie swój stan utlenienia z (+1) na (+2) według równania:



Otoczenie centrum oksydoredukcyjnego sprawia ponadto, że wartość standardowego potencjału oksydoredukcyjnego $E^0 = +370 \text{ mV}$, znacznie różni się od tej jaką miałyby ten jon w środowisku wodnym (dla odwracalnej elektrody $Cu^{2+}, Cu^+ | Pt$ na której przebiega reakcja $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$; $E^0 = +153 \text{ mV}$).

¹ Dodanie przeciwciał do fazy stromy powoduje, że mają one dostęp zarówno do ferredoksyny (FD) jak i do reduktazy NADP⁺-FD, nie wiążą się jednak z PCY. Stanowi to dowód na lumenalną lokalizację tego ostatniego białka.

Ze względu na swoją budowę, PCY pełni rolę jednoelektronowego przenośnika, natomiast ze względu na własności, tzn. dobrą rozpuszczalność w wodzie, umożliwia transport elektronu drogą dyfuzji w lumenalnej fazie wodnej pomiędzy kompleksami cyt b_6f a RC PS I. Jest więc ruchomym przenośnikiem elektronów. Ponieważ PCY wiąże elektron odwracalnie, jego stan zmienia się cyklicznie. W warunkach stacjonarnych powtarza się on z prędkością rzędu 1000 cykli/s.

Można wyróżnić cztery charakterystyczne etapy tego procesu:

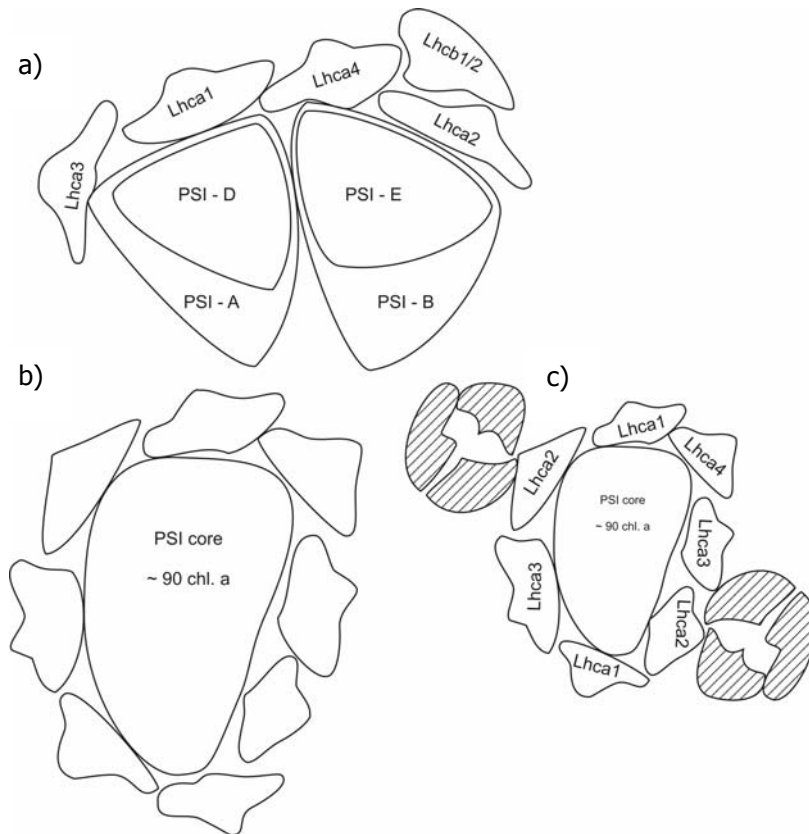
- [1] reakcja redukcji utlenionej formy PCY ze sprzężoną reakcją utleniania zredukowanej formy cyt f , zlokalizowanej przy kompleksie cytochromu cyt b_6f według równania: $PCY[utl.] + e^- (z\ cyt\ f) \rightleftharpoons PCY[zred.]$; proces zachodzi w czasie rzędu kilkuset mikrosekund;
- [2] dyfuzja zredukowanej formy PCY[zred.] w lumenalnej fazie wodnej od kompleksu cyt b_6f do kompleksu RC PS I; może się zdarzyć, że elektron za pośrednictwem PCY, zostanie przeniesiony z obszaru ściśnionego (gran) błony tylakoidów do obszarów nieściśnionych (lamelli stromy);
- [3] pomiary kinetyczne procesu przeniesienia elektronu wskazują, że zredukowana forma PCY (transportująca e^-) oddaje elektron na utlenioną cząsteczkę P_{700}^+ (w RC PS I), regenerując jej stan do stanu podstawowego (P_{700}); proces ten można zapisać schematycznie równaniem: $PCY[zred.] \rightleftharpoons PCY[utl.] + e^- (na\ P_{700}^+)$;
- [4] PCY w formie utlenionej odłącza się od RC PS I i dyfunduje w obszarze wewnętrznej fazy lumenalnej w kierunku kompleksu cyt b_6f i cały cykl może się powtórzyć.

Badania wskazują na to, że powierzchnie cyt f oraz PCY obdarzone są różnoimiennym ładunkiem, podobnie jak PCY transbłonowa i peryferyjna podjednostka F kompleksu PS I, o masie ok. 16 kDa, „cumująca” zredukowaną formę PCY. Rozkład ładunku na powierzchniach kontaktu tych białek pełni kluczową rolę w sposobie odwracalnego łączenia się ich ze sobą. Określa bowiem miejsce łączenia oraz orientację tych białek, niezbędną do efektywnego transferu elektronu.

Istnieją jednak badania określające alternatywne sposoby przyłączenia się zredukowanej formy PCY do RC PS I, inaczej niż za pośrednictwem podjednostki F tego białka [43]. Istnieją dowody, przemawiające za tym, że w organizmach mutantów, pozbawionych tej podjednostki, transfer elektronu na P_{700}^+ w RC PS I zachodzi z prawie niezmienną szybkością oraz wydajnością. Przyłączenie PCY do RC PS I następuje we wnęce od strony fazy lumenalnej, jaką to białko tworzy w podjednostkach A oraz B.

5.8 System antenowy fotosystemu PS I (LHC PS I)

Metody mikroskopii elektronowej wykazują, że rdzeń PSI otoczony jest przez pojedynczą warstwę złożoną z 8 białek Lhc. Osiem cząsteczek Lhca wiąże około 120 cząsteczek chlorofilu. Dodatkowo od 80 do 100 cząsteczek chlorofilu związanych jest przez rdzeń PSI. Na rys. 5.9 przedstawiono propozycje organizacji struktury PSI.



Rys.5.8 Modele kompleksów zbierających światło w PSI: a) Knoetzela [74]; b) Boekema [16]; c) Janssona [63].

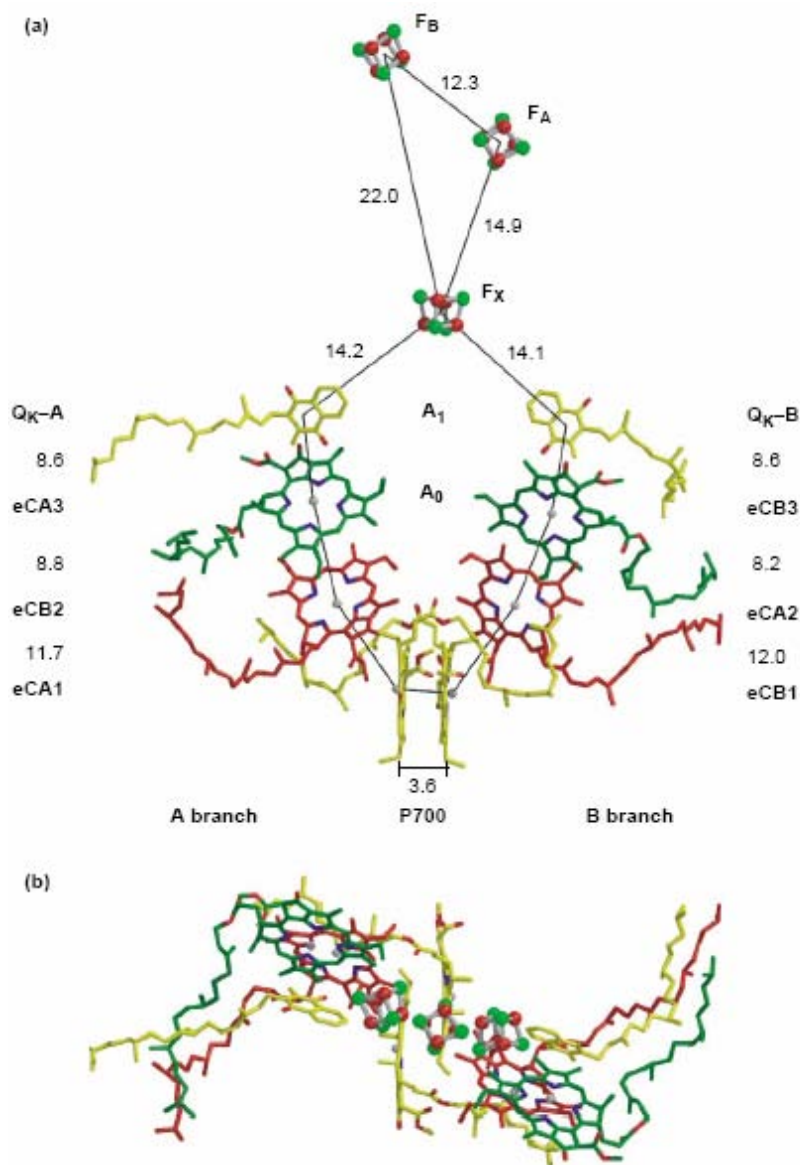
Model systemu antenowego dla PSI został zaproponowany na podstawie struktury krystalograficznej [22]. Na jego podstawie zasugerowano bardzo szybką dystrybucję energii wzbudzenia w całym obszarze systemu antenowego, natomiast transfer EET do RC PSI oraz pierwotny rozdział ładunku jest utrzymany w równowadze. Autorzy sugerują, że optymalna geometria cząsteczek barwników w systemie antenowym umożliwia transfer EET według mechanizmu Forstera między nimi, a zmiana orientacji dipoli przejścia wskutek sprzężenia ekscytonowego zwiększa szybkość transferu EET. Cechą charakterystyczną dla anteny rdzenia RC PSI jest jej heterogeniczne spectrum. Dane spektroskopowe wskazują na sprzężenie ekscytonowe wewnątrz dimeru lub większego multimetru mogące wpływać na absorpcję światła czerwonego o większej długości światła niż P_{700} .

Białka $PSI\alpha/PSI\beta$ oraz $PSII\alpha/PSII\beta$ różnią się prawdopodobnie budową trimerów Lhcb1/Lhcb2 związanych z wewnętrzną częścią anteny. Bez tych białek ilość cząsteczek chlorofilu związanych z antenami wynosiłaby odpowiednio 210 w przypadku PSI i 100 w przypadku PSII. $PSI\alpha$ zawiera antenę o rozmiarze o 40% większym od $PSI\beta$. $PSI\alpha$ występuje na obrzeżach gran tylakoidów, natomiast $PSI\beta$ w obszarach lamelli stromy. $PSI\alpha$ różni się od $PSI\beta$ obecnością białek Lhcb1 i Lhcb2 (posiada dwa dodatkowe trimery białek Lhcb1/Lhcb2), natomiast stechiometria białek Lhca jest taka sama. Liczba trimerów dołączonych do PSII może być bardziej zmienna. Różnice pomiędzy $PSII\alpha$ oraz $PSII\beta$ mogą być spowodowane ilością kompleksów trimerów w zewnętrznych obszarach anten.

5.9 Kompleks centrum reakcji fotosystemu PS I (RC PS I)

Struktura kryształu RC PSI uzyskana w pracy [66] wskazuje na obecność w kompleksie RC PS II 128 cząsteczek kofaktorów, w tym 96 cząsteczek chlorofilu, dwóch cząsteczek filochinonu, trzech klastrów $[Fe_4S_4]$, 22 cząsteczek karotenoidów, czterech cząsteczek lipidów oraz prawdopodobnie jednego jonu wapniowego (Ca^{2+}). Antena PS I składa się z 90 cząsteczek chlorofilu

z czego 79 związanych jest z heterodimerycznym rdzeniem, złożonym z dwóch podjednostek PsaA oraz PsaB, z 2×11 transmembranowymi α -helisami. Karoteny posiadają funkcję przenoszenia energii wzbudzenia, jak również chronią fotosystem przez złymi skutkami nadmiaru energii świetlnej (wygaszanie stanów trypletowych). Kofaktory związane z podjednostkami PsaA/PsaB, zorganizowane są podobnie jak w RC PSII, w dwie drogi przepływu elektronów. W ich skład wchodzi: trzy cząsteczki chlorofilu oraz jedna cząsteczka filochinonu, zorganizowanych również według osi pseudo-symetrycznej typu C2 [122](rys 5.10).



Rys.5.9 Organizacja kofaktorów w PS I na podstawie struktury krystalograficznej uzyskanej z rozdzielczością 2.8 Å [66].

Po akcie absorpcji kwantu światła elektron z cząsteczki pierwotnego donora elektronów (para cząsteczek chlorofilu eC-A1/eC-B1) zostaje przeniesiony wzdłuż jednej lub obu dróg ETC, na pierwotny akceptor elektronu A_0 (cząsteczka chlorofilu eC-A3 lub eC-B3), a stamtąd na wtórny akceptor elektronu A_1 , który jest filochinonem Q_K-A lub Q_K-B . W następnych etapach przeniesienia elektronu pośredniczą klastry żelazowo-siarkowe typu $[Fe_4S_4]$ oznaczone jako F_X , F_A oraz F_B . Stan redoks kofaktorów w PSI jest całkowicie różny od stanu redoks w PSII. Stan wzbudzony P_{700}^* jest zdecydowanie silniejszym reduktorem od P_{680}^* , dostarczając elektrony o energii niezbędnej do

podwójnej redukcji utlenionej formy NADP^+ do formy zredukowanej NADPH . Przesunięcie potencjału redox cząsteczki chlorofilu w RC PSI wynosi około -400 mV dla P_{700} w porównaniu z potencjałem redox Chl w organicznym rozpuszczalniku.

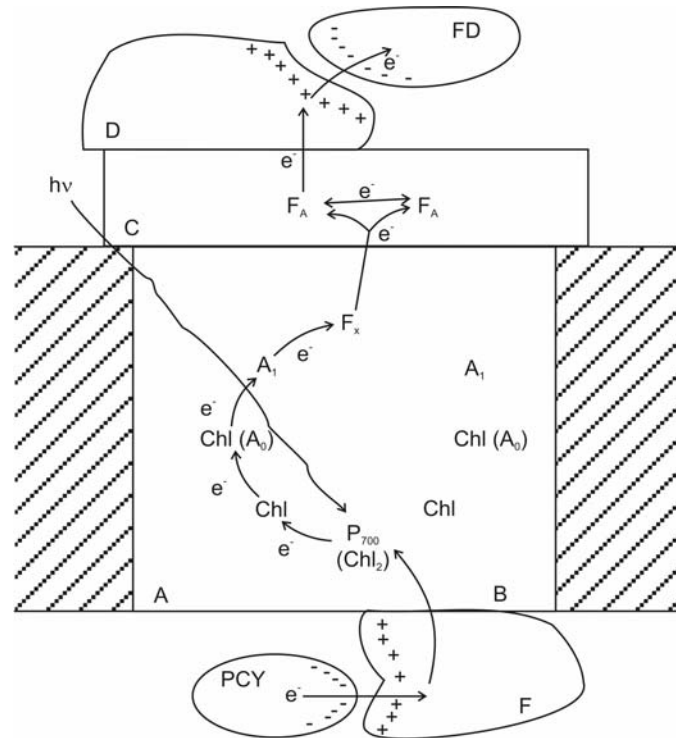
Chlorofile tworzące P_{700} tworzą „specjalną parę” silnie oddziałujących cząsteczek chlorofilu, umożliwiających sprzężenie ekscytonowe. Są zlokalizowane blisko siebie. Rozkład orbitali π dwóch cząsteczek chlorofilu uzyskany ze struktury krystalizacyjnej rozdzielczości 2.5 \AA [66] wskazuje, że cząsteczki chlorofilu tworzące dimer eC-A1/eC-B1 wykazują wyraźną asymetrię: eC-A1 tworzy wiązania wodorowe z podjednostką PsaA dzięki własnościom reszt aminokwasowych w tej podjednostce, podczas gdy podjednostka PsaB nie jest zdolna do wytworzenia wiązań wodorowych z chlorofilem eC-B1 . Cząsteczka chlorofilu eC-B1 odpowiada za niski potencjał redoks, natomiast eC-A1 za efektywne wylapywanie energii wzbudzenia przez P_{700} . Asymetryczne otoczenie P_{700} związane z występowaniem, bądź brakiem, wiązań wodorowych między cząsteczką chlorofilu a odpowiednimi resztami aminokwasowymi podjednostek potwierdzone zostały badaniami elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz podwójnego rezonansu elektronowo-jądrowego (ENDOR). Wskazują one na własności P_{700}^+ , które sugerują lokalizację ładunku dodatniego na eC-B1 . Przeciwnie metoda transformacji Fouriera w podczerwieni (FTIR) sugeruje równomierne rozłożenie ładunku dodatniego na obu cząsteczkach chlorofilu eC-A1 oraz eC-B1 .

Szybkość pierwotnej reakcji fotochemicznej w RC PS I została oszacowana na 10^{12} 1/s (tzn. zachodzi w czasie rzędu 1 ps). Jest to prędkość przeniesienia elektronu z $\text{Chl}[a]$ eC-A1 lub eC-B1 na jedną z cząsteczek chlorofilu eC-A3 lub eC-B3 (pierwotny akceptor elektronu A_0). Elektron prawdopodobnie przenoszony jest z P_{700}^* na sąsiadujący z nim akceptor – cząsteczkę chlorofilu eC-A2 lub eC-B2 . Cząsteczki te mogą być również składnikami multimetru, który sprzęga ekscytonowo cząsteczki chlorofilu w RC PS I z cząsteczkami chlorofilu anteny, umożliwiając efektywny transport energii wzbudzenia do P_{700} . Jeżeli transport elektronu faktycznie zachodzi za pośrednictwem eC-A2 i eC-B2 do eC-A3 i eC-B3 , to różne otoczenie chemiczne tych dwóch par cząsteczek chlorofilu może odpowiadać za ujemną zmianę energii swobodnej, powodując efektywny transport elektronu w kierunku tych ostatnich. eC-A2 oraz eC-B2 nie tworzą wiązań wodorowych, podczas gdy atom tlenu grupy karbonylowej w pierścieniu V w cząsteczkach chlorofilu eC-A3 lub eC-B3 umożliwia powstawanie takich wiązań. Prawdopodobnie powodują one silniejsze własności utleniające tych cząsteczek chlorofilu w porównaniu z eC-A2/eC-B2 .

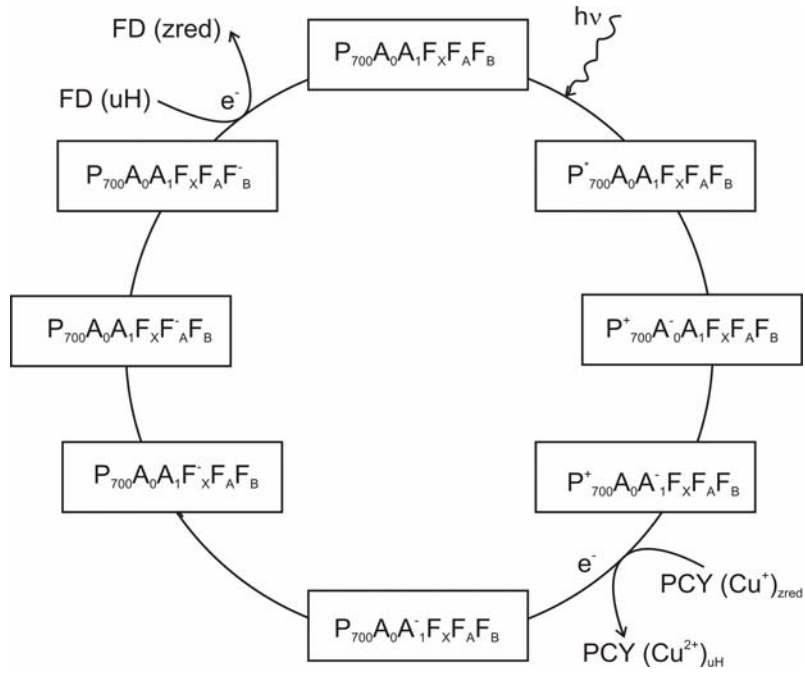
Następny etap przeniesienia elektronu wzdłuż ETC musi być możliwie szybki, aby nie doszło do rekombinacji rozdzielonych ładunków i powrotu do stanu sprzed wzbudzenia tj. redukcji utlenionej formy P_{700}^+ przez zredukowaną formę pierwotnego akceptora elektronu A_0^- . Wtórny akceptorem elektronu w RC PSI jest cząsteczka chinonu (filochinonu), która ulegając redukcji wywołuje stabilizację rozdzielonych ładunków w czasie rzędu 30 ps .

Przemiany absorpcji energii promieniowania słonecznego, transportu elektronu z P_{700} na FD , jak również przejmowania elektronów pochodzących z PCY [zred.] (przedstawione schematycznie na rys.5.10a), podobnie jak w kompleksie RC PSII zachodzą cyklicznie. Na rys.5.10b oraz 5.10c zostały przedstawione kolejne etapy konwersji i transportu energii zamykające się w cykl.

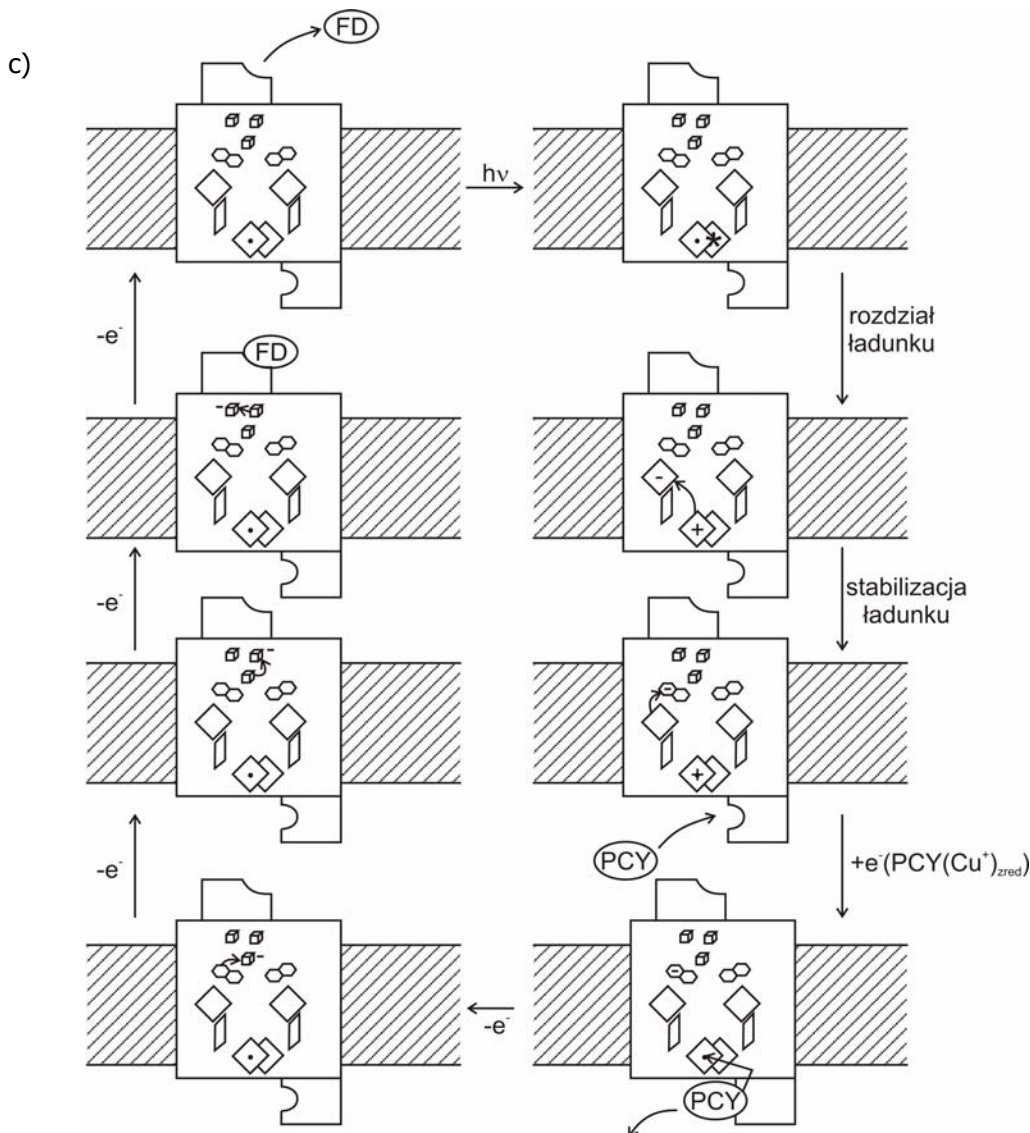
a)



b)



Rys.5.10 Mechanizm funkcjonowania RC PSII: a), b) cykl pracy RC PSII.



Rys.5.10c.d. Mechanizm funkcjonowania RC PSII: c) elementy struktury uczestniczące w procesach konwersji energii .

Standardowy potencjał redoks pary filochinon/zredukowany filochinon (A_1/A_1^-) jest oszacowany na -800mV , co umożliwia akumulację jak największej ilości energii siły redukcyjnej P_{700}^* . Niska wartość potencjału redoks może być spowodowana nakładaniem się orbitali π między pierścieniami każdego z filochinonów a konserwatywnymi resztami tryptofanu. Blokada steryczna poprzez hydrofobowe oddziaływania fitolowego „ogona” cząsteczki filochinonu z białkiem, zapobiega zmiany konfiguracji w trakcie redukcji do formy semi-filochinonu. Własności redoks pary A_1/A_1^- wynikają prawdopodobnie głównie z niepolarnego charakteru otoczenia tych cząsteczek.

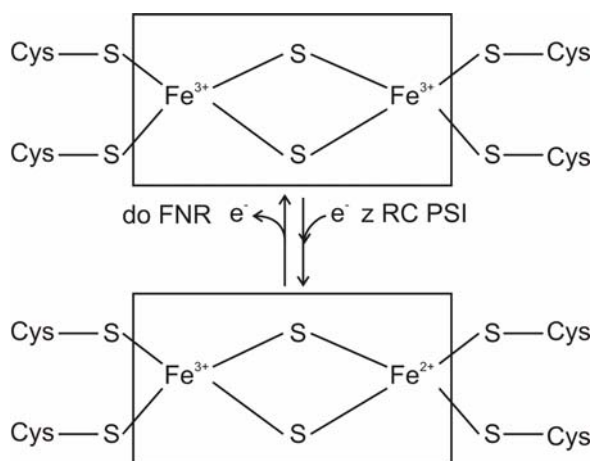
Struktura RC PSI sugeruje istnienie dwóch dróg transferu elektronu (pseudo-symetrycznych), z czynnymi cząsteczkami filochinonu. Filochinon nie ulega dwukrotnej redukcji, może przyjąć tylko jeden elektron. Utlenianie jego zredukowanej formy przez następnego akceptora w ETC (F_x) zachodzi szybciej w łańcuchu B ($\sim 10\text{ ns}$), niż w łańcuchu A ($\sim 200\text{ ns}$). Wolniejsza droga transferu elektronu ze zredukowanej cząsteczki filochinonu jest charakteryzowana przez energię aktywacji (110 meV), podczas gdy szybsza droga ETC nie posiada takiej bariery. Prawdopodobnie jest to spowodowane

różnym otoczeniem cząsteczek filochinonu w gałęzi A i gałęzi B. Transport elektronu z gałęzi B jest energetycznie samorzutny, podczas gdy z gałęzi A wymaga nakładu energii [42].

5.10 Ferredoksyna (FD)

Ferredoksyna jest małym białkiem o masie cząsteczkowej 11 kDa. Jego sekwencja 97 aminokwasów jest znana dla wielu organizmów. Jest łatwo izolowana z liści lub glonów, a jego właściwości badane za pomocą EPR lub spektroskopii optycznej. Jego struktura została zbadana na podstawie badań krystalograficznych [44].

Białko to jest dobrze rozpuszczalne w fazie wodnej stromy. Zawiera atomy żelaza Fe związane kowalencyjnie z częścią białkową enzymu za pośrednictwem atomów siarki S (składnik reszt bocznych aminokwasu cysteiny Cys), jak również z innymi atomami żelaza poprzez mostki siarkowe. Centrum ferredoksyny zawiera dwa atomy siarki oraz dwa atomy żelaza, tworząc klastery Fe_2S_2 . Mimo obecności dwóch atomów żelaza FD uczestniczy jednorazowo w przeniesieniu tylko jednego elektronu. Niesparowane elektrony białek Fe/S, które mogą występować w formie utlenionej lub zredukowanej dają widmo EPR. Klaster Fe/S wykrywane są także metodami ESR. Dzięki swoim właściwościom może uczestniczyć zarówno w cyklicznym jak i niecyklicznym fotosyntetycznym transporcie elektronów. Może brać udział również w innych procesach które zachodzą w chloroplastach, związanych z przenoszeniem elektronu o wysokim potencjale ($E^{10} = -420mV$ [51], $E^{10} = -530mV$ [95]). Centrum aktywne enzymu oraz mechanizm przenoszenia elektronu przedstawiono na rys.5.11.

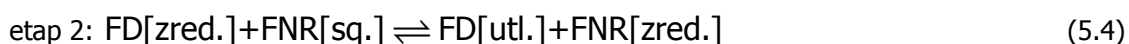
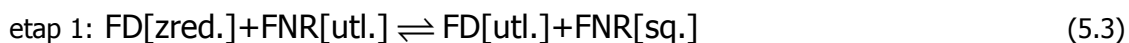


Rys.5.11 Schemat centrum aktywnego ferredoksyny oraz mechanizm jednoelektronowej reakcji.

Według mechanizmu liniowego transportu elektronów FD pośredniczy w przenoszeniu elektronu z kompleksu RC PSI do białka FNR, katalizującego redukcję $NADP^+$, przy czym do redukcji jednej cząsteczki $NADP^+$ potrzebne są dwa elektrony, a więc dwa cykle przeniesienia elektronu z udziałem FD. Może także przekazywać energię zmagazynowaną w wysokim potencjale związanego elektronu na inne szlaki metaboliczne: na reduktazę azotanową, na syntazę kwasu glutaminowego, na reduktazę tioredoksyny i in. Może uczestniczyć również w cyklicznym transporcie elektronów wokół RC PSI (CEF1) lub w tzw. reakcji Mehler'a, która prowadzi do redukcji tlenu cząsteczkowego (pseudo-CEF).

5.11 Reduktaza FD-NADP⁺ (FNR)

Energia zgromadzona w potencjale redoks silnego reduktora FD może zostać przekazana na wiele przenośników elektronów. Jednym z nich jest enzym oksydoreduktaza FD-NADP⁺. Jest to dwuelektronowy przenośnik zlokalizowany na membranie tylakoidu od strony fazy stromy, który jest przedostatnim ogniwem w niecyklicznym mechanizmie przepływu elektronów z wody do NADP⁺. Katalizuje reakcję przeniesienia elektronów z FD na NADP⁺ za pośrednictwem centrum flawinowego (FAD) według następującego schematu:



Ferredoksyna FD przenosi więc elektron z kompleksu RC PSI na FNR w dwóch etapach. Najpierw redukuje FNR[utl.] do stanu semichinonu FNR[sq.], a następnie do pełnej zredukowanej formy FNR[zred.].

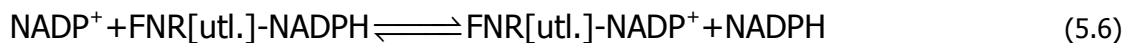
Obszar FNR, odpowiedzialny za wiązanie FD w komórkach szpinaku przypomina wnękę, w której znajduje się dwunukleotyd FAD [21]. W pracach [80 oraz 70] przedstawiono strukturę trójwymiarową kompleksu FNR-FD z rozdzielczością 2,59 Å. Centra redoks (odpowiednio Fe₂S₂ oraz FAD) znajdują się w niewielkiej odległości od siebie –około 6,0 Å. Powierzchnia oddziaływań wynosi około 800 nm² (około 47 reszt aminokwasowych), co stanowi 5% i 15% całkowitej powierzchni odpowiednio FNR i FD. Powierzchnia kontaktu obejmuje około 50% reszt polarnych. Pięć reszt FD oraz cztery FNR tworzą niszę hydrofobową wokół centrum z dwoma grupami prostetycznymi odpowiednio Fe₂S₂ oraz FAD. Spośród nich pięć par tworzy mostki solne, poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Prawdopodobnie to one określają takie ustawienie przestrzenne obydwu białek, które zapewnia stabilność kompleksu oraz efektywny transport elektronu między białkami. Z badań strukturalnych wynika, że podczas tworzenia się kompleksu FNR-FD tworzy się wiązanie między Arg40 i Glu29 w FD.

W chloroplastach FNR występuje w stanie związanym z NADP⁺. Prawdopodobnie FNR uwalnia NADPH do puli oraz pobiera NADP⁺ z puli NADP⁺/NADPH w bardzo krótkim okresie czasu, tak że jest uważany on za kompleks z NADP⁺. Ten ostatni wiąże się przy C-końcu FNR w ten sposób, że jego pierścień nikotyno-amidowy jest zlokalizowany w pobliżu pierścienia izoaloksazynowego FAD. Ładunek, rozmiar oraz polarność reszty Glu312 w FNR decyduje o efektywnym tworzeniu kompleksu NADP⁺-FNR, szczególnie w procesie transferu elektronów. Do optymalnej geometrii NADP⁺ przyczynia się również reszta Ser96. Przyjęcie drugiego elektronu z FD wywołuje zmiany konformacyjne w enzymie, przybliżające pierścień nikotyno-amidowy NADP⁺ do FAD i umożliwiające efektywny transport elektronu.

W wielu układach transportujących elektrony tworzą się kompleksy z białek uczestniczących w tych procesach. Również FD, FNR oraz NADP⁺ tworzą taki kompleks, katalizujący proces transportu elektronów. Istnieją trzy główne hipotezy dla mechanizmu transportu elektronów w tym kompleksie: tworzenie sekwencyjnie kompleksów FD-FNR, a następnie FNR-NADP⁺ (mechanizm „ping-pong”), tworzenie kompleksu potrójnego FD-FNR-NADP⁺ lub nawet poczwórnego FD₂-FNR-NADP⁺ [10]. Studia równowagowe wskazują na tworzenie się podwójnych kompleksów

FD-FNR oraz FNR-NADP⁺ [11]. Tworzenie się potrójnego kompleksu podaje to samo źródło, przy czym wskazuje na fakt, że przyłączenie FD lub NADP⁺ zmniejsza powinowactwo kompleksu do wiązania drugiego z substratów. Badania kinetyczne stanu stacjonarnego FNR, katalizującego proces redukcji NADP⁺, są zgodne z modelem trójelementowego kompleksu. Inne prace wskazują jednak na mechanizm związany z tworzeniem w kolejności dwóch dwuskładnikowych kompleksów FD-FNR oraz FNR-NADP⁺. Koncepcja czteroskładnikowego kompleksu jest z kolei mało prawdopodobna. Za pomocą metody hamowania aktywności enzymu (inhibicji) utlenioną formą FD wykazano tylko jedno miejsce wiązania FD, a więc brak możliwości tworzenia kompleksu jednocześnie z dwoma tymi białkami FD. Sugeruje się również kolejność łączenia się składników kompleksu w kolejności: najpierw NADP⁺, później FD.

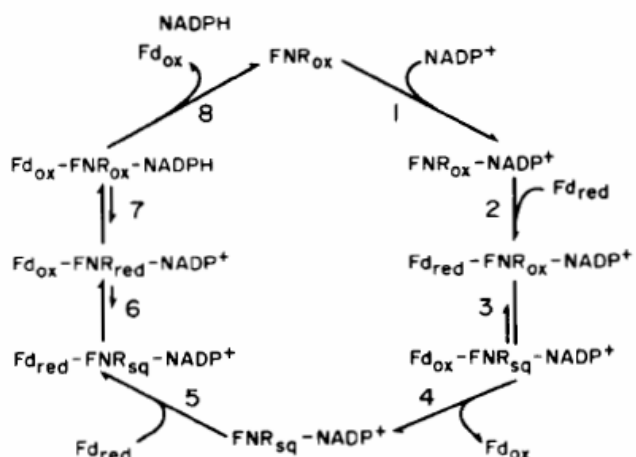
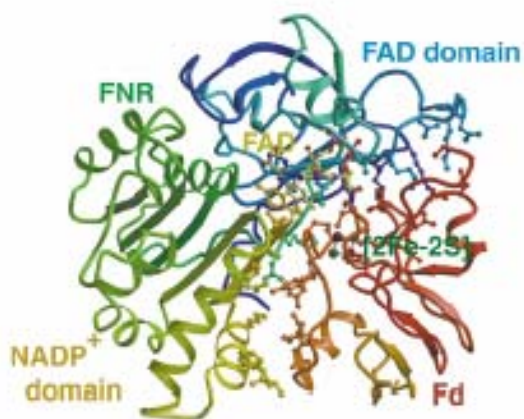
Transport elektronu z FD[zred.] do FNR i następnie na NADP⁺, podczas jednego cyklu, przy stosunku stechiometrycznym 2:1:40, zachodzi w czasie 2 milisekund. Prawdopodobnie ostatni etap dysocjacji NADPH jest etapem ograniczającym szybkość przebiegu przemian w całym cyklu. W pracy [5.11[6]] wskazuje się na powolną reakcję wymiany zredukowanej formy NADPH związanej z FNR z formą utlenioną NADP⁺ z puli tego dwunukleotydu w wodnej fazie stromy według równania:



Natomiast przeniesienie elektronu z FD[zred.] do FNR zachodzi z bardzo dużą szybkością. Drugi etap utleniania FD[zred.] tj. redukcji FNR[sq.] (54 s^{-1}) jest znacznie wolniejszy od pierwszego etapu utleniania (445 s^{-1}). Może być jednak przyśpieszany przez obecność NADP⁺. Prawdopodobnie również obecność FD przyśpiesza transfer elektronów z FNR[zred.] na NADP⁺. W obecności FD proces ten zachodzi tak szybko, że nie można go zaobserwować. W pracy [11] wskazuje się na występowanie potrójnego kompleksu (FD-FNR-NADP⁺). Zaproponowano także następujący mechanizm procesu redukcji NADP⁺ z udziałem FD jako donora elektronu oraz FNR w roli katalizatora.

FNR[utl.] oraz NADP⁺ tworzą kompleks w stosunku stechiometrycznym 1:1. Następnie przyłącza się do niego FD[zred.]. Związanie tych trzech składników kompleksu następuje w bardzo krótkim okresie czasu. Model wskazuje, że składniki muszą się łączyć w kompleks w odpowiedniej kolejności: najpierw NADP⁺, później FD[zred.], ponieważ przyłączenie tego ostatniego do FNR znacznie spowalnia proces przyłączania NADP⁺. Elektron jest przenoszony z FD[zred.] na FNR[utl.] ($E^0_{(\text{FD}/\text{FD}[\text{zred.}]} = -420\text{mV}$; $E^0_{(\text{FNR}[\text{utl.}]/\text{FNR}[\text{sq.}]} = -430\text{mV}$).

Dane wskazują na to, że elektron jest prawie równomiernie zlokalizowany na FD jak i na FNR w jednokrotnie zredukowanym kompleksie. FD[utl.] dysocjuje z kompleksu, zwalniając miejsce dla następnej cząsteczki FD[zred.]. Transport elektronu z tego ostatniego do FNR[sq.] jest faworyzowany termodynamicznie, ponieważ $E^0_{(\text{FNR}[\text{sq.}]/\text{FNR}[\text{zred.}]} = -330\text{mV}$. W końcowych dwóch etapach FNR[zred.] redukuje NADP⁺ z udziałem dwóch elektronów, po czym następuje dysocjacja obydwu produktów FD[utl.] oraz NADPH. Model przedstawia tylko jedno miejsce wiązania FD w FNR stąd utworzony kompleks jest trójskładnikowy FD-FNR-NADP⁺ (rys.5.12).

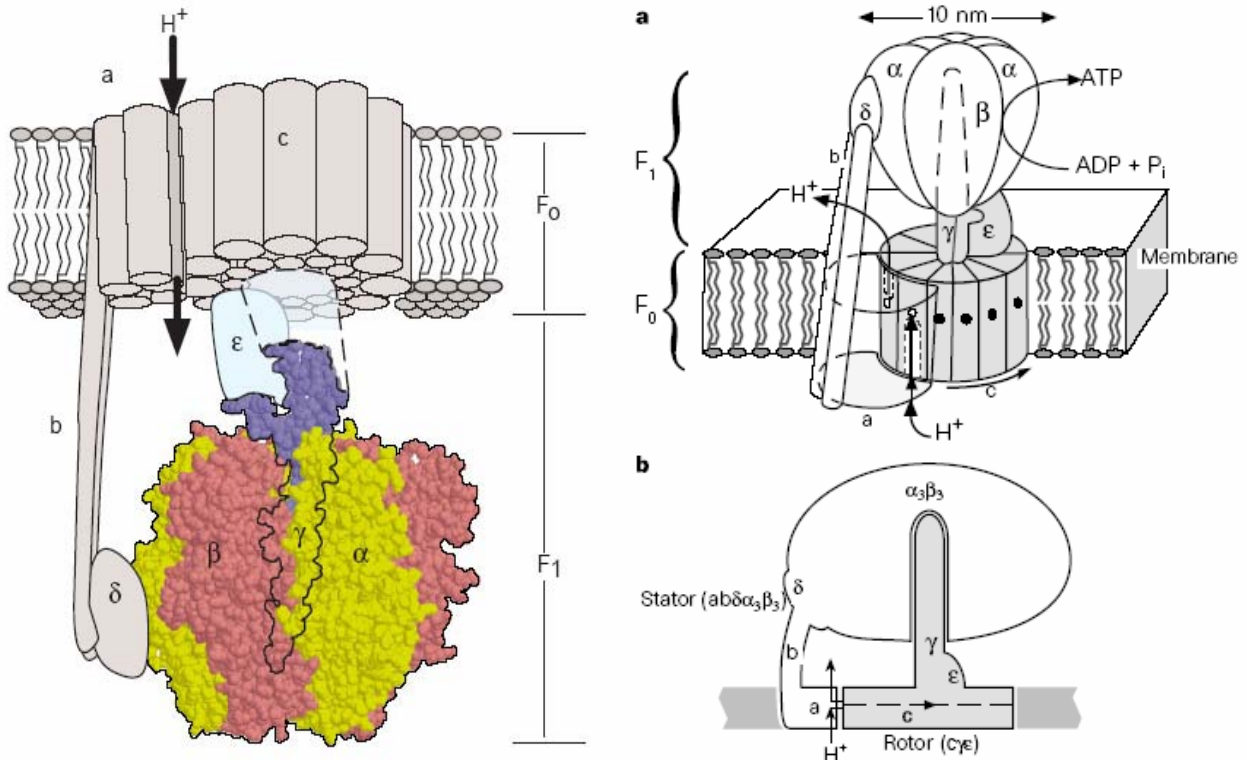


Rys.5.12 Rozmieszczenie kofaktorów w FNR, lokalizacja miejsc wiązania z FD i NADP^+ oraz schemat cyklu FNR chloroplastu roślin [10, 71].

5.12 ATP-aza przemieszczająca protony

Chloroplasty posiadają zdolność wykorzystania energii zakumulowanej w transbłonowym potencjale elektrochemicznym, wygenerowanym przez gradient stężenia jonów wodorowych w fazie lumen oraz stromy tylakoidów. Umożliwia to enzym ATP-aza przemieszczająca protony, zlokalizowany w błonie tylakoidów, przeprowadzający w warunkach panujących w chloroplastach, syntezę ATP z ADP oraz nieorganicznego fosforanu (P_i). Enzym ten posiada dwie charakterystyczne części składowe. Jedna z nich zanurzona jest w membranie, posiada „kanał” do transportu protonów w poprzek błony (F_0). Druga jest zanurzona w fazie wodnej stromy i posiada trzy miejsca katalityczne sprzężone ze sobą w trakcie reakcji syntezy ATP [19]. Przepływ protonów przez F_0 generuje moment obrotowy, który przeniesiony jest na F_1 przez niesymetryczny wał (dwuskrotna podjednostka γ). Działa ona jak obracająca się „krzywka” wewnątrz części F_1 , sekwencyjnie zmieniając stan trzech podjednostek z miejscami katalitycznymi [37]. Do uwolnienia trzech cząsteczek ATP potrzebny jest przepływ 12 H^+ z fazy lumen do fazy stromy (rys.5.13).

Podjednostki a , b , δ oraz heksamer F_1 stanowią kierownicę maszyny przepływowej (stator), natomiast podjednostki c , γ , ϵ stanowią wirnik (rotor). Przepływ protonów następuje przez kanał na pograniczu podjednostek a i c , wywołują moment obrotowy, uruchamiający ruch kierownicy i wirnika w przeciwnych kierunkach. Przepływ protonów musi wygenerować dostateczny moment obrotowy, niezbędny do syntezy trzech cząsteczek ATP przy pełnym jednym obrocie, równoważność $12 \times 0,6$ kJ/mol [36]. Główną rolę w procesach transportu protonu przez kanał F_0 stanowi reszta Asp61, zlokalizowana w każdej z podjednostek c , występujących w 9-12 kopiach [50]. Drugą z reszt aminokwasowych mających duże znaczenie w procesach transportu stanowi Arg210. Występuje w ilości jednej kopii na podjednostkę. Obie te reszty aminokwasowe spełniają zasadnicze funkcje w kierownicy (Asp61) oraz w wirniku (Arg210).



Rys.5.13 Chloroplastowa ATP-aza; schemat budowy oraz mechanizm funkcjonowania [124, 36].

Kluczowym elementem są dwa kanały sięgające do połowy szerokości błony tylakoidu, umożliwiając przyjęcie protonów zarówno od strony fazy lumen jak i stromy. Kanały są przesunięte względem siebie, nadając przepływowi protonów charakter asymetryczny. Ładunek dodatni w kierownicy Arg210 zlokalizowany jest między tymi kanałami, tak aby mogło dojść do oddziaływań elektrostatycznych z Asp61 zlokalizowanych w wirniku [123]. pK_a Arg210 jest wysokie więc znajduje się on przez cały czas w stanie uprotonowanym – jego ładunek jest stale równy +1. pK_a w wirniku przyjmuje wartości pośrednie, więc reszty aminokwasowe mogą być w stanie uprotonowanym lub nie. W stanie nieuprotonowanym nie może zachodzić obrót. Wszystkie miejsca w wirniku muszą być uprotonowane, aby uniemożliwić ruch kierownicy. Arg210 oddziałuje elektrostatycznie z miejscem w wirniku. Jeśli miejsce w wirniku zbliży się do ładunku zlokalizowanym w kierownicy Arg210, oddziaływanie elektrostatyczne redukuje pK_a w wirniku, umożliwiając dysocjację protonu. Praca redukcji pK_a wykonana w wirniku tj. praca przybliżenia ładunków wirnika i kierownicy na odpowiednią odległość, generuje siły elektrostatyczne między tymi elementami, które hamują obrót.

Ładunek wirnika, który uczestniczy w przeniesieniu protonu, jest zlokalizowany na przyległej alpha-helisie podjednostki a. Zostało sformułowane przypuszczenie istnienia dwóch ładunków Asp61 na powierzchni wirnika i kierownicy. Protony z fazy lumen są przyjmowane z prawej strony wirnika, natomiast z fazy stromy z jego strony lewej. Ładunek na Arg210 zlokalizowany jest w miejscu pomiędzy kanałami łączącymi się z fazami lumen i stromy. Jest przesunięty o 5.2 \AA względem płaszczyzny wirnika.

W przypadku braku ładunku kierownicy (Arg210), dwa miejsca w wirniku mogą być w stanie uprotonowanym lub nie. Jeżeli obydwa miejsca są nieuprotonowane, wirnik nie może się poruszać w żadnym kierunku, jak również może spowodować ruch Asp61 do wnętrza dwuwarstwy. Jeżeli prawa

strona jest uprotonowana a lewa nie, wirnik może poruszać się w stronę, po której nie ma przeszkód, ale nie ma możliwości poruszania się w kierunku przeciwnym, gdzie takie przeszkody mają miejsce. Podobnie jest w przypadku gdyby lewa strona była uprotonowana, a prawa nie, tyle że ruch wirnika odbywałby się w przeciwną stronę. Jeżeli obydwa miejsca są w stanie uprotonowania wirnik może się poruszać w każdym z tych kierunków. Jeżeli po obu stronach błony tylakoidu występuje różnica stężeń protonów i wywołuje ich transfer w kierunku mniejszego stężenia. Wirnik porusza się w prawą stronę, ponieważ prawa strona jest uprotonowana, a lewa nie, z powodu wysokiego stężenia protonów po tej pierwszej stronie. Protony wchodzą do kompleksu od strony fazy lumen, a opuszczają go od strony stromy, przesuując kierownicę w lewo. Mechanizm jest jednak niewydajny, gdy obydwa miejsca są uprotonowane i wirnik może poruszać się w dwie strony, umożliwiając przepływ protonów, ale bez wykonania pracy.

W chloroplastach głównym składnikiem Δp jest ΔpH między „dnem” kompleksu F_0 a fazą stromy ustala się znaczny gradient stężenie protonów (dochodzący do wartości od 3 do 4 jednostek pH). Siła gradientu zostaje wykorzystana do tworzenia zmiany konformacyjnej w kompleksie F_1 , napędzającej później syntezę ATP. Niezbędna jest koordynacja zmian powinowactwa wiązania protonów w białku ze zmianami konformacyjnymi. Oba te procesy napędzają syntezę ATP i powodują, że miejsca wiązania protonów stają się dostępne kolejno dla fazy lumen i fazy stromy.

Ponieważ stężenie protonów przy „dnie” F_0 jest bardzo duże, powinny się one wiązać z dostępnym miejscem w F_1 nawet jeżeli pK_a tego miejsca jest względnie małe. Proton będzie mógł oddysocjować z miejsca wiązania po zmianie konformacyjnej udostępniającej miejsce wiązania od strony fazy stromy, nawet jeżeli w tym procesie proton zostanie związany o wiele silniej (zwiększy pK_a tego miejsca). Zmiana stanu związanego protonu z luźnego do silniejszego, wiąże się z utratą przez proton energii Gibbsa i przeniesienia jej na białko, co wywołuje zmiany konformacji o wyższej energii. Stan wysokoenergetyczny białka jest indukowany siłą protonomotoryczną.

Siła protonomotoryczna Δp nie wpływa bezpośrednio na syntezę ATP - proces syntezy ATP zachodzi przy ΔG prawie równej zero. Cały jej wkład energii tj. +40 kJ/mol jest zużywany do końcowej reakcji uwalniania gotowego ATP do roztworu. Uwalniany jest dzięki zmianom konformacyjnym, napędzanymi przez siłę protonomotoryczną, zmniejszającymi powinowactwo wiązania ATP do miejsca katalitycznego, które dla nukleotydu adeninowego zmienia swoją wartość od 10^{-12} mol/l do 10^{-5} mol/l. Δp zmienia więc stałą dysocjacji o 7 rzędów.

W modelu założono stechiometrię H^+/ATP równą 4. Stwierdzono istnienie 3 miejsc wiązania nukleotydów adeninowych w konformacjach: otwartej (O), luźnego wiązania (L) oraz ścisłego wiązania (T). Zmiana konformacyjna generowana przez Δp zmienia miejsce T w stan O, z uwolnieniem ATP do roztworu. Jednocześnie miejsce L zmienia stan na T, w którym ADP i P_i są ściśle związane z enzymem, umożliwiając syntezę ATP. Każde z miejsc ma inną konformację, przy czym każde z nich przechodzi kolejno przez wszystkie trzy stany O, L, T.

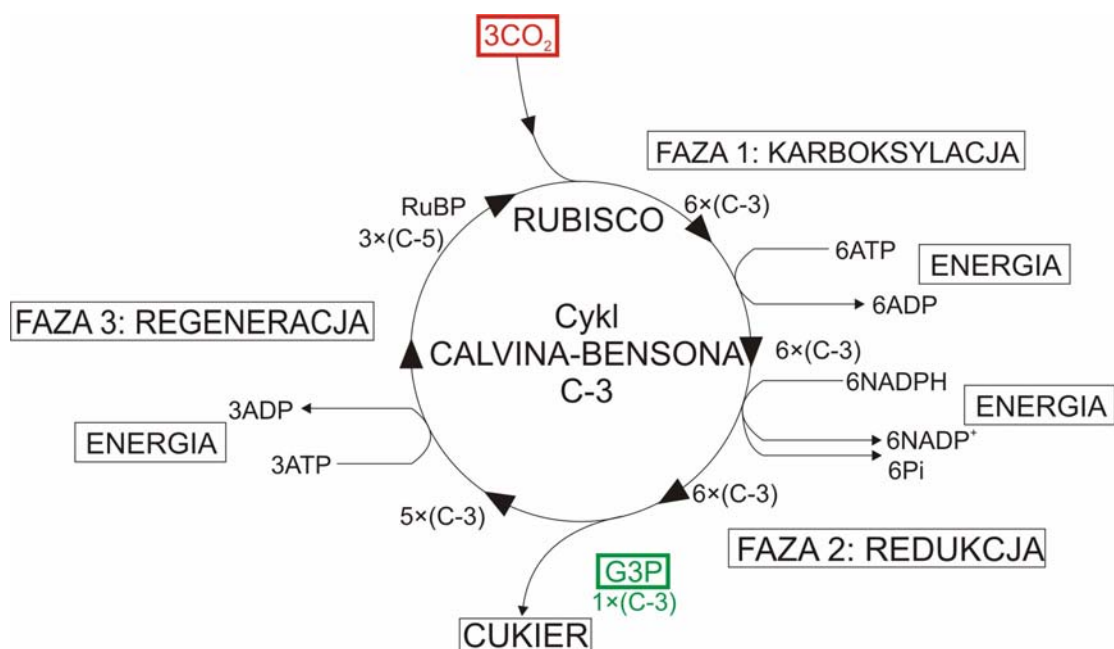
W obecności światła zachodzi uruchomienie syntazy ATP przemieszczającej protony w wyniku redukcji mostka dwusiarczkowego w podjednostce γ przez tioredoksynę, zredukowanej przez ferredoksynę. FD jest z kolei zredukowana przez RC PSI z udziałem energii światła. W ciemności FD nie jest zredukowana przez fotosystem PSI, a tym samym nie redukuje tioredoksyny i mostek dwusiarczkowy w enzymie się odtwarza, inaktywując syntazę ATP.

Analizując szczegółowo procesy konwersji i transportu energii dla każdego z omówionych do tej pory składników systemu fotosyntetycznego, autor poszukiwał charakterystycznych przemian, których wykres w układzie $\mu - \dot{n}$ pozwoliłby na określenie wartości pracy i innych zależności energetycznych dla każdego z nich (rozdział 4). W części tych przemian udało się określić w sposób jawny zależność $\mu(\dot{n})$. Są to przemiany zachodzące w RC PSII oraz RC PSI, gdzie pierwotny donor elektronów pobiera energię z systemu antenowego lub w procesie bezpośredniej absorpcji. Skutkiem tej przemiany jest stan wzbudzony P*. Ich obrazem w rozważanym układzie jest odcinek linii pionowej. Inne zaś, ze względu na swoją wielowątkową zależność, uwzględniającą m.in. ich nieodwracalność ($\mu \neq idem$), są trudne do prostego zdefiniowania na tym etapie badań. Chociaż przemiany w każdym z kompleksów: OEC, RC PSII, cyt b_6f , FNR, ATP-aza, LHC PSII, LHC PSI zachodzą cyklicznie, autor nie stwierdził możliwości odwzorowania takiej charakterystyki w układzie $\mu - \dot{n}$. Nie można więc zastosować bezpośrednio pojęć silnika chemicznego i pompy chemicznej w takim kontekście, ani dla pojedynczych podukładów, ani dla układów sprzężonych. Można je natomiast wykorzystać w ogólnej analizie termodynamicznej, zakładającej stan otwarty i stacjonarny badanych układów. Mając do dyspozycji wartość energii dostarczonej do podukładu i wyprowadzonej z niego, można na podstawie równania bilansu, obliczyć sprawność η_I dla różnych typów silników i pomp chemicznych. Można ją także obliczyć z uwzględnieniem nieodwracalności (η_{II}). Do tego celu niektóre dane zaczerpnięte z literatury, a zawarte w tym rozdziale, będą bardzo przydatne (rozdział 7).

5.13 System enzymów cyklu Calvina-Bensona (cykl C3) [40, 52]

W wyniku reakcji oksydoredukcyjnych zachodzących w błonach tylakoidów w trakcie fazy jasnej fotosyntezy zachodzi redukcja $NADP^+$ oraz synteza ATP. Reakcje związane z włączaniem CO_2 do związków organicznych i syntezą węglowodanów można podzielić na trzy etapy: karboksylację, syntezę węglowodanów oraz regenerację akceptora CO_2 . Karboksylacja polega na przyłączeniu dwutlenku węgla do rybulozo-1,5-bisfosforanu (RuBP), akceptora CO_2 . Reakcję tę katalizuje enzym – karboksylaza/oksygenaza rybulozobisfosforanowa (RUBISCO). Sześciowęglowy produkt tej reakcji, sześciowęglowy, nie jest trwały i natychmiast rozpada się na dwie trójwęglowe cząsteczki fosfoglicerynianu. Jest to proces egzoergiczny i samorzutny ($\Delta G^\circ = -33 \text{ kJ/mol } CO_2$), może więc przebiegać zarówno w świetle, jak i w ciemności. Cykl Calvina-Bensona, czyli zespół reakcji związany z syntezą heksoz oraz regeneracją RuBP, został przedstawiony na rysunku (rys.5.14). Etap karboksylacji prowadzi do syntezy dwóch cząsteczek fosfoglicerynianu, które z udziałem czynnika redukującego ($NADPH$) oraz ATP, są redukowane do aldehydu fosfoglicerynowego (PGA). Aldehyd jest, podobnie jak cukry, związkiem zredukowanym, jest więc efektem przebiegu drugiego etapu cyklu Calvina-Bensona (etapu redukcji). Jedna z cząsteczek PGA bierze udział w procesach związanych z syntezą heksoz, natomiast druga uczestniczy w przemianach związanych z regeneracją RuBP (etap regeneracji). Również część powstałych sześciowęglowych cukrów może brać udział w regeneracji bisfosforybulozy.

Z rysunku wynika, że produkty reakcji świetlnych ($2 \times \text{NADPH}$, $3 \times \text{ATP}$ na każdą cząsteczkę włączonego CO_2) biorą udział w przemianach biochemicznych w dwóch miejscach: podczas redukcji fosfoglicerynianu do aldehydu fosfoglicerynowego oraz w trakcie przemiany fosforybulozy w bisfosforybulozę. Z przedstawionego cyklu wynika również, że większość cząsteczek fosfortrioz uczestniczy w procesach odtwarzania RuBP, zaś ich mniejsza część w syntezie heksoz oraz innych węglowodanów prostych i złożonych. Trzy cząsteczki CO_2 w reakcji z trzema cząsteczkami RuBP generują powstanie sześciu cząsteczek fosfortrioz (PGA), przy czym aż pięć z nich bierze udział w ostatniej fazie cyklu – regeneracji RuBP. W rzeczywistości nie ma miejsca proces akumulacji akceptora CO_2 , ponieważ metabolity pośrednie cyklu, w miarę zapotrzebowania, kierowany jest na inne szlaki przemian metabolicznych (PGA może przedostać się na zewnątrz chloroplastów i uczestniczyć w procesach oddychania; kwas PG może zostać przekształcony w fosfoenolopirogronian (PEP) i dalej uczestniczyć w syntezie aminokwasów; PGA może być przekształcony z kolei w hydroksypirogronian i z niego również w aminokwas; część cząsteczek fosforybozy może być wykorzystana z kolei do syntezy kwasów nukleinowych).



Rys.5.14 Schemat fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla. Cykl Calvin-Bensona (cykl C3).

Etap regeneracji jest najbardziej skomplikowanym ciągiem reakcji w całym cyklu. Akceptor CO_2 jest odtwarzany w reakcjach, w których biorą udział trój-, czwór-, pięcio-, sześć- oraz siedmiowęglowe fosfocukry. Z PGA w reakcji katalizowanej przez izomerazę triofofosforanową powstaje fosforan dihydroksyacetonu (C3). Aldolaza fruktozobisfosforanowa przeprowadza reakcję syntezy 1,6-bisfosfofruktozy (C6) z jednej cząsteczki PGA oraz jednej cząsteczki fosforanu dihydroksyacetonu. Z kolei 1,6-bisfosfofruktoza zostaje przekształcona w 6-fosfofruktozę (przez enzym – heksozodifosfataza). Z niej oraz jednej cząsteczki PGA, w reakcji przeprowadzonej przez transketolazę, powstają dwa fosfocukry: fosfoerytroza (C4) oraz 5-fosfoksyluloza (C5), a z niej 5-fosfoposforybuloza (w reakcji katalizowanej przez epimerazę rybulozofosforanową). Do fosforybulozy zostaje przyłączona dodatkowa reszta fosforanowa (Pi) z ATP i powstaje(w obecności fosforybulozokinazy) 1,5-bisfosforybuloza (C5, RuBP). 4-fosfoerytroza przy udziale aldolazy

ketozofosforanowej, która dołącza do niego fosfodihydroksyaceton (C3), zostaje przekształcona w 1,7-bisfosfosedoheptuloza (C7). Cukier ten po odłączeniu jednej reszty kwasu fosforowego (enzym – fosfataza), przekształcony jest w 7-fosfosedoheptulozę. Następnie w reakcji tej ostatniej oraz PGA, katalizowanej przez transketolazę, powstają 5-fosforyzoza (C5) oraz 5-fosfoksyluloza (C5). Droga przemiany 5-fosfoksylulozy została omówiona nieco wcześniej, natomiast 5-fosforyboza, przy udziale izomerazy rybozofosforanowej, zostaje przekształcona w fosforybulozę i dalej w RuBP.

Pierwszym produktem zredukowanym do poziomu cukru w fotosyntezie jest PGA. Część powstałych cząsteczek PGA podlega enzymatycznym reakcjom przemiany w fosfofruktozę, a następnie w glukozę. Z tej ostatniej mogą powstać oligo- jak i polisacharydy. W metabolizmie cukrowców uczestniczą tylko cukry ufosforylowane, tzn. takie cząsteczki monosacharydu, do których została dołączona jedna lub dwie grupy fosforanowe lub też określonego nukleotydu. Przy udziale enzymu – kinazy zostaje dołączona reszta kwasu fosforowego do pierwszego lub ostatniego atomu węgla w cząsteczce cukru, przy czym reszta fosforanowa pochodzi ze sprzężonego procesu hydrolizy ATP do ADP, co oznacza że reakcje te są endoergiczne (wymagające nakładu energii). Nukleotydocukry powstają z kolei w reakcjach nukleozydotrifosforanów z fosfoglukoza, katalizowanych przez pirofosforylaza (zależnej od obecności jonów dwuwartościowych). Najczęściej w metabolizmie cukrów występuje urydynotrifosforan, który z glukozą tworzy tzw. UDP-glukozę oraz grupę pirofosforanową. UDP-glukoza jest związkiem wyjściowym w syntezie oligo- i polisacharydów. W przemianach tych mogą uczestniczyć również inne nukleotydocukry – u roślin występują m.in. ADP-glukoza, CDP-glukoza, TDP-glukoza czy CDP-glikoza. Nukleotydotrifosforany mogą też uczestniczyć w reakcjach z innymi cukrami (innymi heksozami, aldopentozami), jak również z pochodnymi cukrów.

U większości roślin wyższych materiałem zapasowym, gromadzonym w chloroplastach jest tzw. skrobia asymilacyjna, w postaci ziaren. Synteza skrobii asymilacyjnej przebiega w trzech etapach: 6-fosfoglukoza → (fosfoglukomutaza) → 1-fosfoglukoza; ATP + 1-fosfo-glukoza → (pirofosforylaza ADP-glukozy) → ADP-glukoza + PPI; ADP-glukoza + primer → (syntaza 1,4-glikanu) → ADP + glukozylo-rimer. W syntezie amylopektyn uczestniczy również glukozylotransferaza, która umożliwia wytwarzanie rozgałęzień alpha-glukanu. Pełni funkcję przeniesienia łańcuchów złożonych z kilkudziesięciu reszt monocukrów na węgiel C6 w wybranych resztach glukozylowych w poli-1,4-glukanie. Funkcję primera (startera) pełni „nie zakończone” ziarno skrobii lub dowolny oligosacharyd.

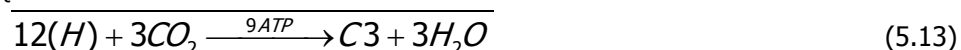
Etapem ograniczającym syntezę skrobii asymilacyjnej jest synteza ADP-glukozy, ponieważ enzym który przeprowadza tę reakcję (pirofosfoylaza ADP-glukozy) podlega regulacji, z jednej strony przez PGA który stymuluje tę reakcję, z drugiej strony jego aktywność jest tłumiona przez jeden z produktów tej reakcji – resztę pirofosforanową (PPI), nagromadzający się w ciemności. Warunki do syntezy skrobii asymilacyjnej występują więc tylko w warunkach oświetlenia rośliny.

Równowagę węgla w cyklu przedstawiono w postaci sekwencji poszczególnych procesów, przedstawionych w konwencji równań chemicznych:





oraz reakcją całkowitą:

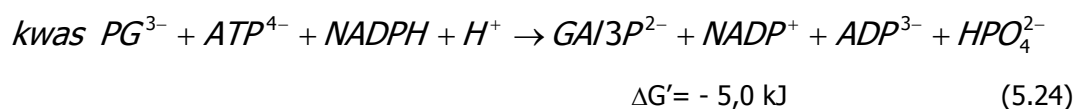
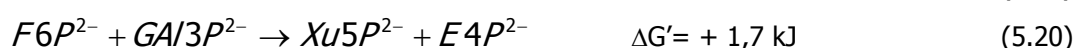
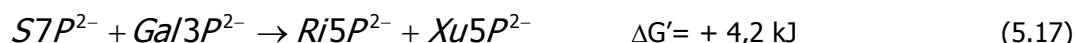
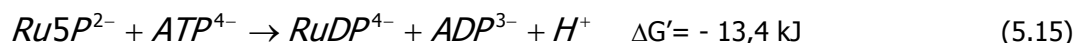
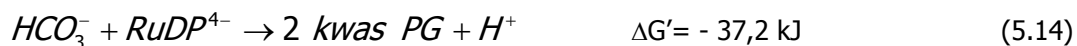


W wyniku jednego cyklu trzy cząsteczki CO₂ ulegają konwersji w jedną cząsteczkę fosforylotriozy (C3), wkorzystując energię zakumulowaną w 12 równoważnikach czynnika redukcyjnego NADPH i dziewięciu cząsteczkach ATP. Cząsteczki NADPH zostają utlenione do postaci NADP⁺, natomiast cząsteczki ATP ulegają hydrolizie na 9 cząsteczek (ADP), 8 cząsteczek fosforanu nieorganicznego (Pi) oraz 1 grupę fosforanową fosforylotriozy. Ponieważ warunki w jakich zachodzi fotosynteza (roślinna) są warunkami równowagi dynamicznej, a nie stechiometrycznej, ilość energii jaka jest dostarczona do cyklu występuje w nadmiarze w stosunku do ilości energii zakumulowanej w formie zredukowanych związków węgla, stanowiących końcowy produkt cyklu. Nadmiar energii swobodnej jest niezbędny do podtrzymania przepływu materii z jednego produktu pośredniego do innego w kierunku wskazanym na schemacie rys. 5.14. Nadmiar energii swobodnej przypadający na każdy zredukowany atom węgla jest rozdzielony pomiędzy różne reakcje cyklu, umożliwiając łatwy i szybki przebieg procesów cyklu w zdefiniowanym kierunku, tak aby żaden ze związków pośrednich nie występował w zbyt małych ilościach. Energie swobodne wytwarzania wszystkich metabolitów pośrednich w cyklu redukcji węgla zostały podane w tabeli tab.5.1 [9].

Tab.5.1 Wartości energii swobodnej wytwarzania wszystkich metabolitów pośrednich składników fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla.

Związek	Energia swobodna dla stężenia 10 ⁻² mol/dm ³ (roztwór wodny) [kJ]	Stężenie w układzie 10 ⁻² [mol/dm ³]	Energia swobodna dla stężeń występujących w procesie fotosyntezy [kJ]
Kwas PG	- 658,0	1,63	- 656,8
GAI3P	- 429,9	0,05 (obliczone)	- 437,4
DHAP	- 437,4	0,11	- 442,9
FDP	- 879,1	0,004	- 893,7
F6P	- 906,3	0,12	- 911,7
G6P	- 908,4	0,33	- 911,3
E4P	- 582,3	0,001 (obliczone)	- 599,4
SDP	- 1032,3	0,006	- 1044,8
S7P	- 1058,6	0,25	- 1062,4
Ri5P	- 741,8	0,10 (obliczone)	- 747,6
Ru5P	- 743,4	0,07	- 745,9
Xu5P	- 738,8	0,03	- 748,0
RuDP	- 712,0	0,51	- 714,1
HCO ₃ ⁻	- 598,2	0,187	- 602,4

W tabeli tej wartości energii swobodnych $\Delta G'$ zostały obliczone dla związków redukujących rozpuszczonych w wodzie o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$ dla rzeczywistych stężeń. Energie (w kJ) kolejnych reakcji w fotosyntetycznym cyklu redukcji węgla podane są w kolejności:

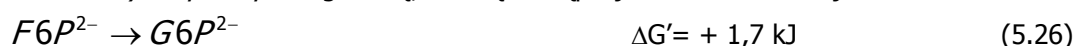


W każdym całkowitym obrocie fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla zostają zużyte 3 cząsteczki dwutlenku węgla, natomiast wytwarzanych jest 6 cząsteczek kwasu PG. Inne przemiany cyklu zachodzą według liczby obrotów podanych w tabeli 5.2 [9]:

Tab.5.2 Wartości energii swobodnej dla reakcji cyklu Calvina – Bensona.

Nr równania	$\Delta G'$ [kJ]	Ilość obrotów N	$N \times \Delta G'$ [kJ]
5.14	- 37,2	3	- 111,6
5.15	- 13,4	3	- 40,2
5.16	+ 1,7	1	+ 1,7
5.17	+ 4,2	1	+ 4,2
5.18	- 17,2	1	- 17,2
5.19	- 2,5	1	- 2,5
5.20	+ 1,7	1	+ 1,7
5.21	- 18,0	1,5	- 27,0
5.22	- 13,4	1,5	- 20,1
5.23	- 5,4	2,5	- 13,5
5.24	- 5,0	6	- 30,0
5.25	+ 2,1	2	+ 4,2
		SUMA	-250,3

Reakcje cyklu Calvina zmieniają energię atomów węgla z poziomu CO₂ do poziomu węglowodanu F6P (fruktozo-6 –fosforanu). Aby otrzymać glukozę, muszą nastąpić jeszcze dwie reakcje



Każda z tych reakcji zachodzi raz na dwa obroty cyklu, ponieważ w jednym obrocie redukowane są 3 atomy węgla do poziomu fosfotriozy [9]:

Tab.5.3 Wartość energii swobodnej dla reakcji redukcji fruktozo-6-fosofranu do glukozy.

Nr równania	$\Delta G'$ [kJ]	Ilość obrotów N	$N \times \Delta G'$ [kJ]
5.26	+ 0,4	0,5	+0,2
5.27	- 18,4	0,5	- 9,2
		SUMA	-9,0

Dla każdej zredukowanej cząsteczki HCO₃⁻ przypada więc energia równa 1/3×(-250,3 + (-9,0)) = -86,4 kJ. Jest to ilość energii jaką należy dostarczyć energię w nadmiarze do cyklu redukcji węgla ponad energię zmagazynowaną w formie zredukowanego węgla.

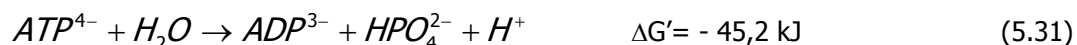
Energię dostarczoną do cyklu i potrzebną do redukcji każdego HCO₃⁻ można obliczyć jako energię otrzymaną z hydrolizy trzech cząsteczek ATP i utlenienia dwóch cząsteczek NADPH. Utlenianie przez O₂ jest sumą dwóch reakcji:



dającą reakcję całkowitą:



Energia uzyskana z hydrolizy cząsteczki ATP wynosi:



Do redukcji HCO₃⁻ do poziomu węglowodanów [CH₂O] potrzeba energii z utlenienia dwóch cząsteczek czynnika redukującego NADPH oraz hydrolizy trzech cząsteczek ATP, przy czym energia jest dostarczana głównie (w trzykrotnie większej ilości) z tego pierwszego procesu (stąd nazwa redukcja węgla):



W sumie zostaje zużyta energia swobodna wynosząca -575,4 kJ, natomiast energia potrzebna do redukcji jednej cząsteczki HCO₃⁻ wynosi:



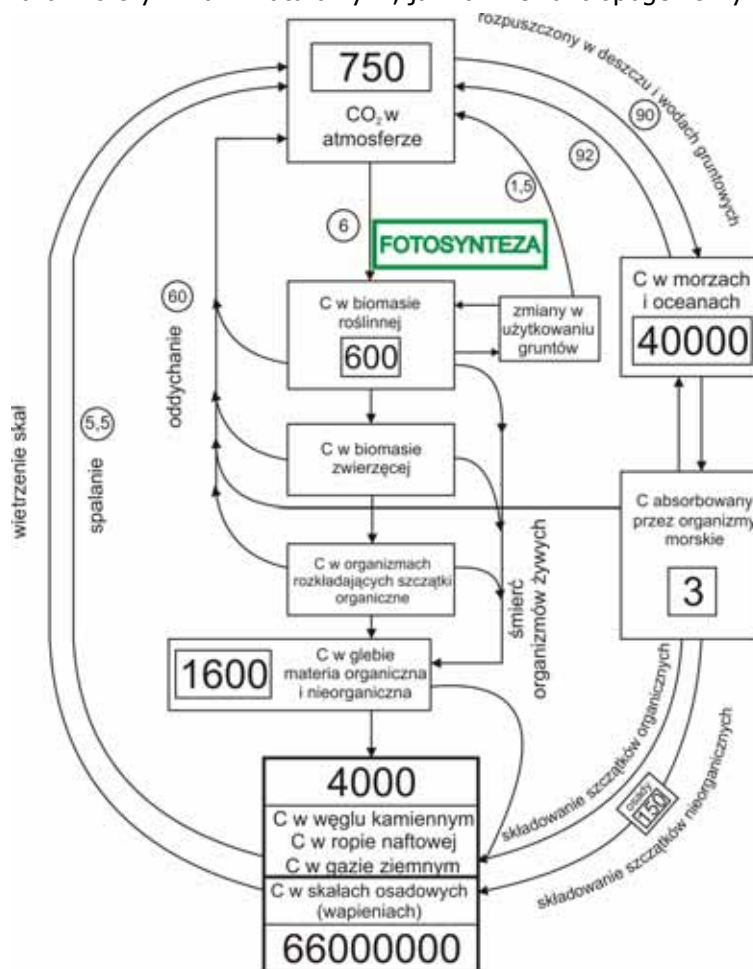
Stąd różnica pomiędzy energią dostarczoną i zakumulowaną wynosi -575,4 kJ + 483,9 kJ = - 91,5 kJ. Jest to energia jaką należy dostarczyć do fotosyntetycznego cyklu redukcji węgla, aby zachodziła

samorzutnie w kierunku syntezy glukozy. Wartość $-91,5$ kJ jest w przybliżeniu równa ilości energii obliczonej ze zmian energii swobodnej dla wszystkich metabolitów pośrednich cyklu i równej $-86,4$ kJ. Jest to energia potrzebna do utrzymania krążenia energii w stanie równowagi dynamicznej. W stanie równowagi statycznej tj. stechiometrycznej, różnica energii powinna wynosić zero.

Rozdział 6.

Analiza intensywności procesów sekwestracji CO₂ w układach naturalnych i technicznych

Dwutlenek węgla jest jednym z naturalnych składników atmosfery (0.038% = 380 ppm) [34, 104]. W porównaniu z zawartością innych gazów w atmosferze jest to ilość niewielka (azot ~78%, tlen ~21%, argon ~1% i inne). Jego stężenie w atmosferze zwiększyło się w ciągu ostatnich 150 lat o około 30% z poziomu 290 ppm do ponad 360 ppm w roku 2004. Szacuje się, że emisja dwutlenku węgla w roku 2030 może osiągnąć poziom 40 mld ton rocznie. CO₂ należy do grupy tzw. gazów cieplarnianych. Oprócz dwutlenku węgla (~22% udziału w tym efekcie) są to: para wodna (~67%), oraz w mniejszym stopniu ozon, freony, metan. Nadmierne stężenie tych gazów spowodowane jest zarówno czynnikami naturalnymi, jak również antropogenicznymi.



Rys.6.1 Źródła (Gt CO₂) i przepływy(Gt CO₂/rok) różnych form związków węgla w przyrodzie [49, 60].

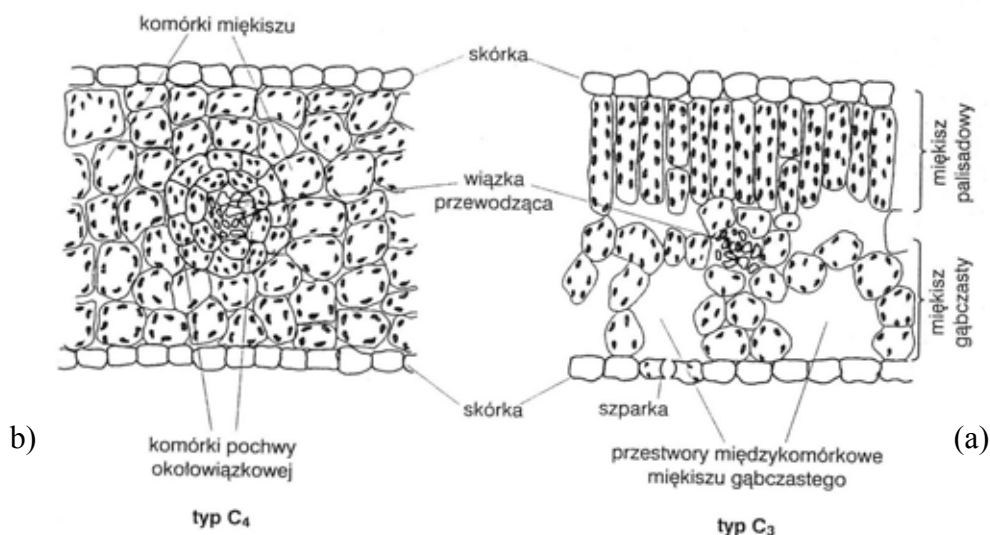
W okresie przed gwałtownym wzrostem zapotrzebowania na energię, poziom CO₂ w atmosferze regulowany był przez naturę [104] w postaci obiegu pierwiastka węgla w przyrodzie (rys.6.1).

Dwutlenek węgla jest naturalnym składnikiem atmosfery. Jest emitowany w procesach oddychania (chemicznego spalania biochemicznych związków węgla), a jednocześnie pochłaniany w

procesie fotosyntezy z wytworzeniem biomasy. Część biomasy, w wyniku przemian geologicznych, została zakumulowana w postaci tzw. paliw kopalnych, część w postaci osadów mineralnych (skał osadowych). W wymianie CO_2 biorą także udział morza i oceany. Rozwój przemysłowy zaburzył tę równowagę, ponieważ została uwolniona (i nadal jest uwalniana) znaczna ilość węgla ze źródeł kopalnych. Zmniejszenie stężenia CO_2 w atmosferze można osiągnąć przez proces odwrotny, tzn. łączenie węgla w trwałej formie i składowanie go bez możliwości emisji do atmosfery. Potencjał magazynowania dwutlenku węgla poprzez zalesienie wynosi około 50 – 100 GtC (Gt C = 10^{15} kg C). Jest to poziom porównywalny z innymi miejscami składowania tego gazu takimi jak: wyeksploatowane zbiorniki gazu ziemnego (~ 140 GtC), wyeksploatowane złoża ropy (~ 40 GtC), pokłady węgla (10 – 100 GtC) oraz procesy zatłaczania CO_2 z jednoczesnym odzyskiem ropy (~ 65 GtC). Morza i oceany mogą natomiast zmagazynować znacznie większe ilości tego gazu ($\sim 10^{12}$ GtC) [91]. Proces taki nazywany jest sekwestracją. Oznacza on zespół działań zachodzących w następującej kolejności: separacja CO_2 ze spalin, jego transport oraz trwałe związanie w miejscu składowania.

6.1 Fotosyntetyczne wiązanie CO_2

Biochemiczne procesy włączania CO_2 w struktury cukrów [39], zachodzące podczas fazy ciemnej fotosyntezy, składają się z wielu etapów. Dwutlenek węgla przedostaje się najpierw do wnętrza liścia przez tzw. aparaty szparkowe, potem na drodze dyfuzji do przestrzeni powietrznych pomiędzy komórkami miękiszu gąbczastego (rys. 6.2), a następnie wnika do cytoplazmy komórek i rozpuszcza się w niej. Tam dyfunduje do miejsca wiązania z enzymem o nazwie RUBISCO. Pierwszy etap polega więc na procesach fizycznej dyfuzji z obszarów zewnętrznych dla liścia oraz wewnątrz niego w przestrzeniach powietrznych. Następnie na fizycznym procesie rozpuszczania i chemicznej reakcji syntezy rozpuszczonego węglanu, aż w końcu na chemicznej (z udziałem enzymu jako katalizatora) reakcji wiązania CO_2 w miejscu aktywnym enzymu [40, 45]. Procesy te są samorzutne¹, a ich siłą napędową jest gradient stężenia CO_2 w otaczającej liść atmosferze oraz we wnętrzu chloroplastów.



Rys.6.2 Przekrój poprzeczny przez blaszkę liścia roślin typu C-3 (a) i C-4 (b).

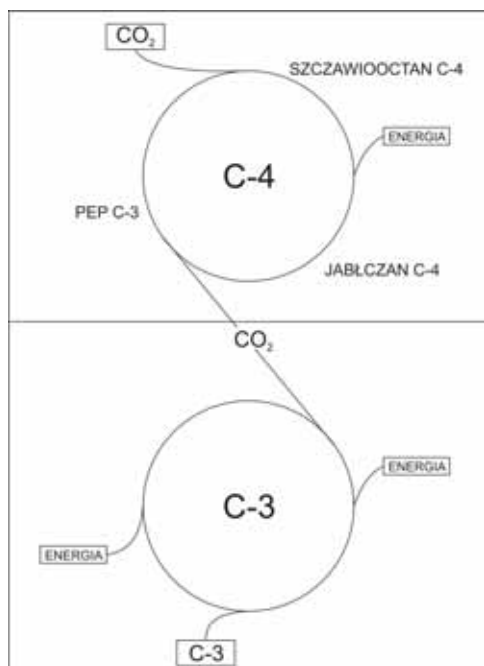
¹ Reakcja karboksylacji przebiega ze znacznym spadkiem energii swobodnej $\Delta G^{\circ} = -51,9$ kJ/mol, co powoduje jej nieodwracalność nawet gdy stężenie CO_2 jest małe

Rośliny posiadają, oprócz szlaku C-3 (opisanego w rozdziale 5.13), ponadto dwa inne mechanizmy adaptacyjne, uwzględniające zmieniające się warunki zewnętrzne.

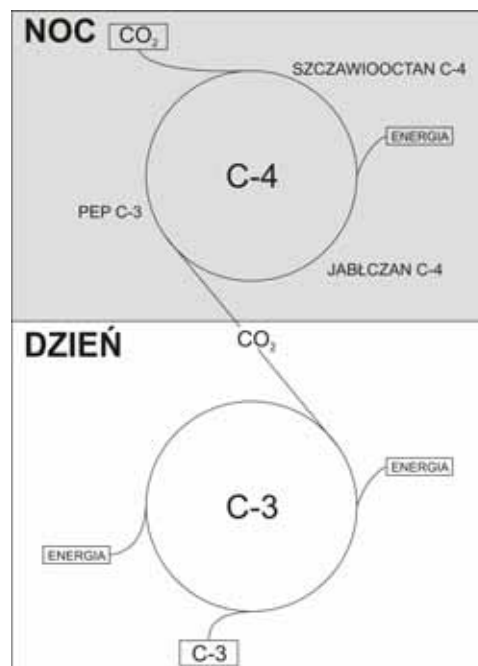
6.1.1 Szlak C-4

Pierwszy z nich występuje w organizmach roślinnych, rosnących w warunkach tropikalnych – dużej wilgotności, wysokiej temperatury, ale również wysokiego stężenia O_2 i niskiego stężenia CO_2 . W wyniku badań reakcji cyklu Calvina – Bensona stwierdzono, że RUBISCO może w tym samym miejscu aktywnym wiązać konkurencyjnie zarówno CO_2 jak i O_2 . Jeżeli zwiąże O_2 (co ma miejsce przy znacznej wartości stężenia tlenu w bezpośrednim otoczeniu liścia), ma miejsce tzw. proces fotooddychania. Węgiel z CO_2 nie jest wiązany w formie PGA (lub szybkość jego wiązania znacznie spada). Występują straty energetyczne. Rośliny C-4 radzą sobie z tym problemem poprzez przestrzenne rozdzielanie procesów asymilacji CO_2 z atmosfery oraz procesów włączania go w cykl Calvina – Bensona.

Ten rodzaj mechanizmu został nazwany szlakiem Kortschak’a-Hatch’a-Slack’a lub szlakiem roślin C-4 [35, 40, 45, 83]. Liczne gatunki roślin tropikalnych (trzcina cukrowa, kukurydza, trawy tropikalne) oprócz włączania węgla w szlaku C-3, posiadają zdolność wstępnego włączania dwutlenku węgla do czterowęglowych związków: szczawiooctan, jabłczan. Liście roślin C-4 (rys. 6.2b) mają charakterystyczną budowę anatomiczną. Zawierają dwa typy chloroplastów, które znajdują się w dwóch wyróżnionych komórkach – mięksiszu liścia (mezofilu) oraz w komórkach otaczających wiązki przewodzące (tzw. komórki pochwy okołowiazkowej). Połączone są rozbudowaną siecią plasmodesm, umożliwiającymi transport zarówno jabłczanu jak i PEP (fosfoenolopirogronian). Aparaty szparkowe zlokalizowane są tak, że komora podszparkowa (przeddechowa) bezpośrednio sąsiaduje z komórkami mezofilu. Dwutlenek węgla, który dyfunduje przez szparki do wnętrza liścia, wnika najpierw do cytoplazmy komórek mezofilu, gdzie karboksylaza PEP łączy CO_2 z PEP, dając w produkcie szczawiooctan.



Rys.6.3a Warunki niskiego stężenia CO_2 w otoczeniu liścia. Szlak Kortchaka-Slacka-Hatcha (C-4).



Rys. 6.3b Warunki małej dostępności wody w dzień. Szlak roślin gruboszowatych (CAM)

W

W komórkach tych stężenie karboksylazy jest bardzo wysokie, stąd CO_2 jest szybko wiązany do PEP, a jego stężenie może się zmniejszyć nawet do niskiego poziomu. Szczawiooctan jest redukowany do jabłczanu przez dehydrogenazę jabłczanową, wykorzystującą do jej przeprowadzenia energię zmagazynowaną w potencjale redukcyjnym NADPH. Enzym ten podobnie jak karboksylaza PEP występuje w dużych ilościach w komórkach mezofilu roślin tych gatunków. Doświadczenia z radioaktywnie znakowanym węglem ^{14}C w CO_2 wykazały, że ponad 90% dwutlenku węgla jest włączanych do kwasów jabłkowego i szczawiooctowego. Dalej jabłczan jest transportowany do komórek pochwy okołowiązkowej, gdzie ulega dekarboksylacji do pirogronianu i CO_2 . Uwolniony dwutlenek węgla jest włączany do cyklu Calvina-Bensona, redukowany do PGA (C3) a następnie do cukrów i skrobi (rys. 6.4a).

Rośliny C4, w porównaniu z roślinami C3, potrzebują dodatkowych cząsteczek ATP (2 lub 3 cząsteczki ATP/cząsteczkę CO_2). Dodatkowa cząsteczka ATP jest potrzebna w reakcji fosforylacji pirogronianu do fosfoenolpirogronianu. Szlak C4 można nazwać ATP-zależną pompą CO_2 . Jest to dodatkowy etap fotosyntezy, który wymaga zwiększonych nakładów energetycznych. Rośliny te wyrównują bilans energetyczny szybkim tempem procesów fotosyntezy, a przez to intensywną produkcję cukrów. Asymilacja CO_2 w roślinach C4 nie jest całkowicie wysyciona, nawet przy dużym stężeniu padającego światła. Doświadczenia wskazują, że w cytozolu komórek pochwy okołowiązkowej stężenie CO_2 w stanie równowagi może osiągnąć wartość $70\mu\text{M}$ (około 20-krotnie większe niż stężenie w stanie równowagi w komórkach mezofilu (zlokalizowanych w sąsiedztwie)) i jest wystarczająco duże, żeby zapobiec tlenowej aktywności enzymu RUBISCO, powodującej starty CO_2 w procesie fotooddychania.

6.1.2 Szlak CAM

Trzeci mechanizm występuje u tzw. roślin gruboszowatych, sukulentów – rosnących w suchym klimacie [52, 15, 90]. Określony jest nazwą metabolizmu kwasów organicznych (CAM). W ciągu dnia, gdy roślina musi ograniczyć do minimum odparowanie wody przez szparki liścia, utrzymuje je w stanie zamkniętym. Dopiero w nocy, gdy temperatura spada, aparaty szparkowe otwierają się, umożliwiając wymianę gazową (CO_2 , O_2 , H_2O) między tkankami liścia i zewnętrzną atmosferą. W tym czasie właśnie następuje asymilacja oraz dyfuzja CO_2 do formy kwasów C-4, które są akumulowane w komórkach liścia. Reaguje, w reakcji katalizowanej przez karboksylazę PEP (cytoplazma liścia), z PEP, tworząc kwas szczawiooctowy. Szczawiooctan jest następnie redukowany do kwasu jabłkowego (przez dehydrogenazę jabłczanową), który jest transportowany do wakuoli i tam magazynowany w znacznych ilościach.

Natomiast w ciągu dnia, gdy CO_2 nie jest już asymilowany, następuje faza jasna i w konsekwencji synteza związków C3 w cyklu Calvina – Bensona. Jabłczan jest transportowany z powrotem do cytoplazmy, gdzie ulega dekarboksylacji do pirogronianu i dwutlenku węgla. Uwolniony CO_2 wnika do chloroplastów, gdzie, w obecności ATP i NADPH – syntezowanych w fazie świetlnej fotosyntezy, jest włączany w strukturę węglowodanów w cyklu Calvina.

Procesy karboksylacji jabłczanu oraz dekarboksylacji do pirogronianu zachodzą w różnym czasie (noc/dzień). Mechanizm asymilacyjny roślin typu CAM jest podobny do roślin typu C-4, z

powodu procesu wstępnego wiązania dwutlenku węgla przez PEP z utworzeniem przejściowych związków czterowęglowych, które następnie ulegają dekarboksylacji i dostarczają odpowiednio dużego stężenia CO₂, aby cykl Calvina przebiegał wydajnie. Występujące różnice pomiędzy tymi dwoma mechanizmami związane są z umiejscowieniem oraz zależnością czasową procesu wstępnej karboksylacji oraz dekarboksylacji. U roślin typu C₄ proces karboksylacji PEP do szczawioctanu i dekarboksylacji jabłczanu zachodzą jednocześnie, natomiast w różnych typach komórek (odpowiednio: komórkach pochwy okołowiązkowej i komórek mezofilu (rys. 6.2)), są więc rozdzielone przestrzennie. W roślinach gruboszowatych oba procesy przebiegają w tym samym miejscu, ale w różnym czasie (dzień - dekarboksylacja/noc - karboksylacja), są więc rozdzielone czasowo. Niektóre gatunki roślin CAM uruchamiają ten szlak włączania węgla tylko wtedy, gdy rosną w środowisku suchym, zaś w obecności dużej ilości wody wykazują mechanizm typowy dla roślin C₃. Nazywane są fakultatywnymi roślinami CAM.

6.2 Techniczne metody sekwestracji CO₂

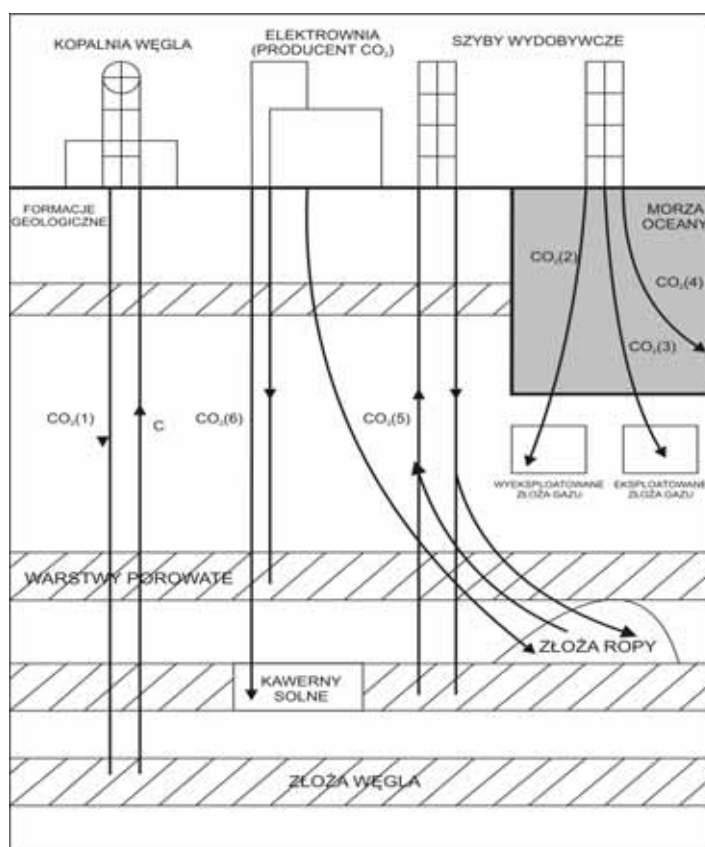
Procesy sekwestracji CO₂ w sensie technicznym [62] obejmują trzy etapy: odseparowanie CO₂ z gazów spalinowych, jego transport oraz trwałe składowanie. Największe koszty pochłania pierwszy etap, drugi z nich jest natomiast najmniej kosztochłonny. Rozdzielenie CO₂ z gazów spalinowych odbywa się różnymi metodami. Produktem jest CO₂ w stanie prawie czystym (~95%), co w porównaniu z jego udziałem objętościowym w gazach spalinowych (4 – 14%), wskazuje na faktyczne zapotrzebowanie energii do procesów oczyszczania i zateżniania roztworu CO₂. Drugi etap wiąże się z transportem. Koszty tego procesu, są relatywnie mniejsze niż koszty rozdziału CO₂. Trzeci etap – trwałego składowania – ma kilka charakterystycznych rozwiązań: tzw. sekwestracji geologicznej (zatlaczanie CO₂ do czynnych lub nieczynnych wyrobisk kopalnianych węgla kamiennego oraz do szybów ropy naftowej oraz gazu ziemnego), sekwestracji oceanicznej oraz chemicznej karbonatyzacji (trwałego wiązania węgla w postaci nieorganicznych minerałów, np. jako dodatek do betonu). Jest to etap najbardziej niepewny, głównie jeśli chodzi o skutki geologiczne i ekologiczne.

Separacja dwutlenku węgla ze strumienia gazów spalinowych opiera się o następujące procesy: adsorpcji chemicznej (na węglu aktywnym), adsorpcji fizycznej (w zeolitach), absorpcji fizycznej w metanolu, glikolu etylenowym oraz w procesie kriogenicznym, poprzez schłodzenie całego strumienia gazu i wykroplenie dwutlenku węgla. Do najbardziej wydajnych należą: absorpcja 15-30% wodnym roztworem monoetyloaminy, absorpcja pod ciśnieniem w 25-30% gorącym roztworze węglanu potasu (metoda Bensona – Fielda) oraz metody membranowe, dające największą skuteczność.

Transport CO₂ może odbywać się rurociągami w stanie ciekłym lub w kontenerach. Najdłuższym, dotychczas uruchomionym rurociągiem do transportu CO₂ jest McElmo Dome w USA (dł. 800 km). Z punktu widzenia sekwestracji technicznej etap ten wymaga najmniejszego nakładu finansowego do jego realizacji.

Składowanie CO₂ odbywa się trzema metodami: składowanie w formacjach geologicznych, w oceanach i morzach oraz w procesach karbonizacji. Przykładem sekwestracji geologicznej jest składowanie dwutlenku węgla w solankach (wydajność 1Mt CO₂/rok). Można go również zatlaczać w celu intensyfikacji wydobycia ropy naftowej (EOR ang. Enhanced Oil Recovery) – wydajność 32 Mt CO₂/rok lub też do pozabilansowych pokładów węgla z odzyskiem metanu (ECBM ang. Enhanced Coal Bed Methane). Węgiel kamienny jest doskonałym adsorbentem dwutlenku węgla ze względu na swoją

dużą powierzchnię właściwą. Zatlaczany do kopalń jednocześnie wypycha lżejszy od siebie metan. Pochodną tej metody jest składowanie dwutlenku węgla w zamkniętych kopalniach, tzw. pustek poeksploatacyjnych (przeźren magazynowa przeciętnej kopalni to 0,3 Mt CO₂/rok).



Rys.6.4 Geologiczna oraz oceaniczna sekwestracja CO₂; CO₂(1) – ECBM; CO₂(2) CO₂(3) – składowanie w wyeksploatowanych oraz eksploatowanych złóżach gazu; CO₂(4) – zatapanie w oceanie; CO₂(5) – EOR; CO₂(6) – zatlaczanie do kawern solnych [91].

Morza i oceany to ogromny zasobnik dwutlenku węgla, już zawierają 40000 Gt CO₂ rozpuszczonego w wodzie (w atmosferze znajduje się około 750 Gt CO₂), a posiadają prawdopodobnie jeszcze większe możliwości rozpuszczenia tego gazu. Wiąże się to jednak z niebezpieczeństwem zakwaszenia środowiska, czy to w metodzie zatlaczania gazu na małe głębokości ~1 km, czy też na głębokość 3 km z utworzeniem tzw. „jeziora CO₂”.

Inną metodą sekwestracji jest mineralna karbonizacja [118, 54]. Polega ona na długotrwałym związaniu dwutlenku węgla z minerałami takimi jak oliwin, serpentynit, talk². W wyniku tych reakcji powstają trwałe związki węglanowe. Procesy włączania CO₂ przez naturalne minerały (talk, serpentynit) jest procesem przebiegającym w środowisku naturalnym (tzw. starzenie się skał³). Przebiega on jednak bardzo wolno. Mineralna karbonizacja może być przeprowadzona metodą bezpośrednią lub pośrednią. W pierwszym przypadku minerał ulega bezpośredniej karbonizacji, w

² Mg₃Si₂O₅(OH)₄ - serpentyn; Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ - talk; Mg₂SiO₄ - oliwin.

³ CaSiO₃+2CO₂+H₂O → Ca²⁺+2HCO₃⁻+SiO₂

procesie jednoetapowym. Karbonizacja pośrednia, w której składniki do sekwestracji najpierw wydzielane są z minerału, a następnie ulegają reakcji z CO₂, jest procesem dwuetapowym. W każdym przypadku może mieć miejsce wstępna obróbka materiału mineralnego. Można dzięki niej uzyskać znaczne przyspieszenie reakcji, szczególnie w przypadku jednoetapowej sekwestracji. Najczęściej stosuje się zmniejszanie wielkości ziaren materiału, poprzez rozdrabnianie. Stosuje się również obróbkę termiczną, której celem jest odparowanie chemicznej wody w temperaturze ~600°C oraz udostępnienie nowych powierzchni minerału do reakcji.

Przedstawione metody wskazują na istniejące podobieństwa i różnice, zarówno w mechanizmach procesów jak i celach poszczególnych etapów. Dla roślin asymilacja CO₂ oraz późniejsze jego związanie w strukturę materii organicznej nie jest celem samym w sobie. Uczestniczą w obiegu węgla w przyrodzie, w którym biomasa jest jedną z form akumulacji węgla. Jest to efekt przebiegu jednocześnie dwóch procesów: fotosyntezy (asymilującej CO₂) i oddychania (uwalniającego CO₂). Chociaż efekt naturalnej i technicznej sekwestracji jest podobny – obniżony jest poziom dwutlenku węgla w atmosferze – to funkcje i mechanizmy są całkowicie odmienne.

6.3 Porównanie metod sekwestracji CO₂ w obszarze mechanizmów absorpcji, transportu, składowania oraz kosztów całego procesu

Według danych literaturowych koszty technicznej sekwestracji CO₂ szacowane są na około 200–300\$/tCO₂ [81], przy czym największe nakłady ponoszone są w etapie zateżnienia CO₂ (do składowania przeznaczony musi być prawie czysty dwutlenek węgla). Zupełnie inaczej przebiega proces włączania CO₂ w strukturę biomasy podczas fotosyntezy. Istnieje opór w procesie dyfuzji CO₂ (z zewnętrznej atmosfery, przez warstwę nieruchomego powietrza tuż przy powierzchni liścia, poprzez aparaty szparkowe, puste przestrzenie międzykomórkowe w miękiszu gąbczastym i w końcu dyfuzji przez ścianę i błonę komórkową oraz rozpuszczenie w cytoplazmie), ale w całości jest to proces samorzutny. Wynika ona z faktu istnienia gradientu stężenia CO₂ w atmosferze na zewnątrz liścia i wewnątrz chloroplastów. Największy wydatek energii w cyklu Calvina-Bensona związany jest natomiast z redukcją węgla do poziomu cukrów oraz regeneracją akceptora CO₂. Redukcja umożliwia magazynowanie energii chemicznej i jej późniejsze uwolnienie w procesach oddychania. Natomiast CO₂ składowany w różnych formach geologicznych, bądź w morzach, nie daje takich możliwości.

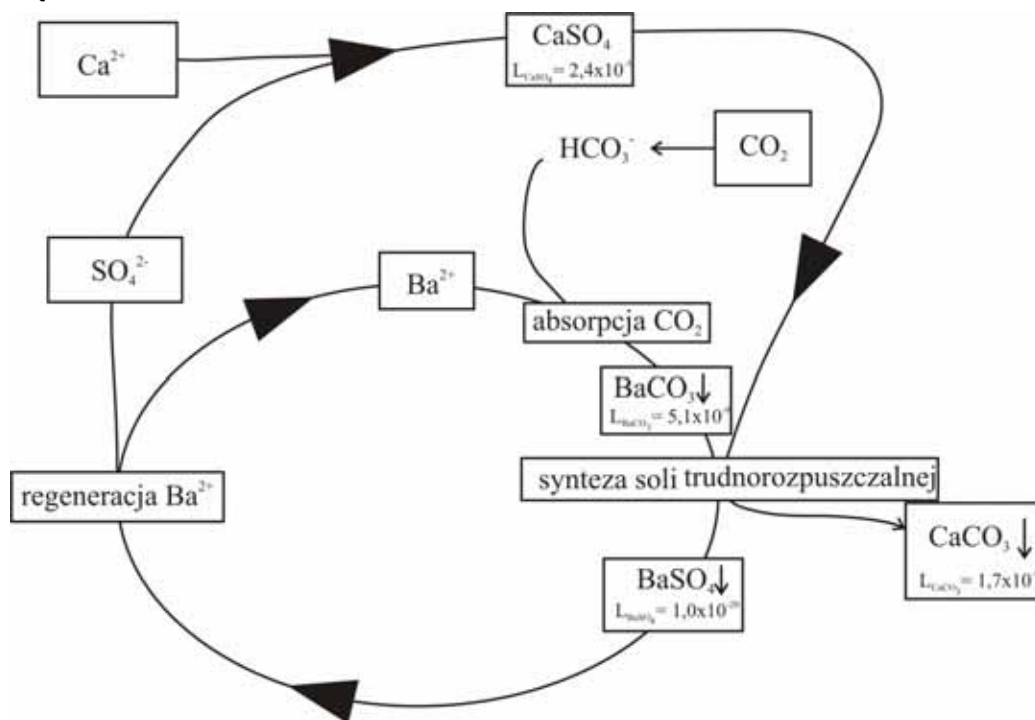
Ostatnią kwestią jest sprawa bezpieczeństwa. Procesy biochemiczne zachodzące w roślinach przyjęto rozważać w kategorii procesów izobaryczno-izotermicznych. Nie ma więc potrzeby zwiększania temperatury, ani sprężania czynnika, aby uzyskać zamierzony efekt. Co więcej produkty fotosyntetycznej redukcji węgla mają na tyle trwałą strukturę, że potrafią przetrwać w formie zakumulowanej energii chemicznej miliony lat, bez szkodliwości dla środowiska naturalnego. Nie ma takiej pewności w przypadku składowania dwutlenku węgla w ocenach, z powodu właściwości chemicznych tej cząsteczki. Podobnie wtłaczanie pod znacznym ciśnieniem sprężonego CO₂ w struktury geologiczne nie daje pewności braku zmian tych struktur, bądź uwolnienia ogromnych ilości CO₂ do atmosfery w wyniku np. trzęsień Ziemi.

Nadzieje dają procesy mineralnej karbonatyzacji, wykorzystujące naturalne procesy chemicznego wiązania dwutlenku węgla z minerałami. Są to przemiany bezpieczne, jednak ich podstawową wadą jest bardzo powolna kinetyka. Wymienione zalety naturalnych procesów fotosyntetycznych skłaniałyby do wykorzystanie tej właśnie metody do sekwestracji CO₂. Jednak i one

posiadają swoje ograniczenia. Podstawowym kryterium uniemożliwiającym zastosowanie wprost metody fotosyntetycznego włączania CO₂ w strukturę cukrów jest specyficzność procesu, wyrażająca się tym, że do ich przebiegu potrzebny jest zestaw wyspecjalizowanych kompleksów białkowych – enzymów. Ich naśladowanie (bio-mimika) związana jest ze znacznymi trudnościami syntezy oraz utrzymania w stanie stabilnym takich układów.

W procesie wiązania CO₂ do poziomu fosfotrioz wymagane jest dostarczenie odpowiedniej ilości energii. W cyklu Calvina-Bensona (cykl C3) energia ta dostarczona jest z dwiema cząsteczkami NADPH (2×220 kJ/mol NADPH) i dwiema cząsteczkami ATP (2×45,2 kJ/mol ATP) w fazie redukcji a także jedną cząsteczką ATP (1×45,2 kJ/mol ATP) w fazie regeneracji. W sumie do całkowitej redukcji jednego mola cząsteczek CO₂ i regeneracji jednego mola akceptora CO₂ potrzebna jest energia 575,6 kJ/(mol zaabsorbowanego CO₂). Ponieważ masa molowa tej cząsteczki wynosi 44,009×10⁻³ kg/mol CO₂ [117], to obliczona wartość energii wynosi 13,1 MJ/kg CO₂. Wartość tej energii w postaci energii elektrycznej (w cenie 0,415 PLN/1kWh = 0,415 PLN/3,6MJ) wyznacza koszt 1,50 PLN na 1 kg CO₂, czyli 1500 PLN/tCO₂. W porównaniu z rzeczywistymi kosztami ~300\$ = ~840 PLN jest to kwota większa.

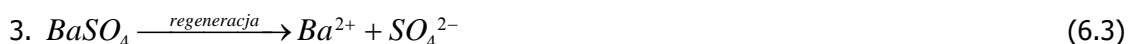
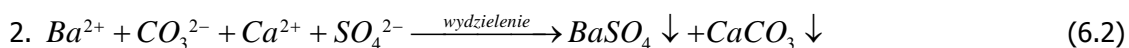
Należy również wziąć pod uwagę fakt, że zredukowana postać węgla staje się potencjalnym paliwem. Ciepło spalania glukozy wynosi około 15,5 MJ/kg glukozy, czyli 15,5 MJ/5,55 moli glukozy = 2,79 MJ/mol glukozy = 465 kJ/mol CO₂. Okazuje się, że większość energii zakumulowanej w cząsteczkach glukozy można odzyskać. Nawet jeżeli sprawność procesu konwersji energii chemicznej zawartej w glukozie w energię elektryczną jest rzędu 30%, to odzyskując 139,5kJ/mol CO₂, koszt asymilacji zmniejsza się z 575,6 kJ/(mol zaabsorbowanego CO₂) do 436,1 kJ/(mol zaabsorbowanego CO₂). Biochemiczne koszty sekwestracji zmniejszają się do wartości 1140 PLN/tCO₂. Jeżeli uwzględnić jeszcze, że energia 575,6 kJ/(mol CO₂) nie jest inwestowana, ale otrzymana ze Słońca, cały proces odbywa się bez kosztów.



Rys.6.5. Schemat chemicznej sekwestracji CO₂ według mechanizmu fotosyntetycznej redukcji węgla w cyklu Calvina-Bensona.

Powyższe obliczenia miały dać możliwość porównania kosztów sekwestracji technicznej z hipotetycznymi kosztami sekwestracji naturalnej, gdyby energia do asymilacji i redukcji CO₂ była kosztem. Koszty naturalnej sekwestracji wydają się być wyższe. Należy jednak uwzględnić fakt, że synteza paliwa w postaci biomasy odbywa się z udziałem darmowej energii ze Słońca.

Na podstawie analizy mechanizmów redukcji węgla w cyklu Calvin-Bensona autor proponuje analogiczną metodę chemicznej sekwestracji CO₂ [47]. W obydwu przypadkach występuje cykl przemian, złożony z trzech etapów. Etapem pierwszym jest absorpcja CO₂ z otoczenia i związanie go z akceptorem. W drugim etapie następuje produkcja trwałej formy wiążącej węgiel (odpowiednio: węglowodanów oraz stałego węglanu wapnia). Natomiast trzecim etapem jest proces regeneracji akceptora CO₂ (odpowiednio: RuBP oraz Ba²⁺). W metodzie wykorzystuje się własności fizyczne i chemiczne dwutlenku węgla. Bardzo dobra rozpuszczalność CO₂ w wodzie (880 dm³/1m³ wody w temperaturze 20°C) oraz bardzo małe wartości iloczynu rozpuszczalności węglanu baru w temperaturze 25°C ($L_{BaCO_3} = 5,1 \times 10^{-9}$), umożliwiając wydzielenie CO₂ w postaci osadu. Otrzymany roztwór z osadem przemywany roztworem soli CaSO₄, spowoduje wytrącenie dwóch trudno rozpuszczalnych soli: BaSO₄ ($L_{BaSO_4} = 1,0 \times 10^{-20}$) oraz CaCO₃. ($L_{CaCO_3} = 4,7 \times 10^{-9}$). CaCO₃ jest trwałą i bezpieczną dla środowiska formą oddzielenia CO₂ od atmosfery (produkt chemicznej sekwestracji), natomiast BaSO₄ poddany rozkładowi umożliwi regenerację akceptora CO₂ – jonu Ba²⁺. Uzyskane jony SO₄²⁻ biorą udział w reakcji z jonami Ca²⁺ i cały cykl może się powtórzyć. Dla proponowanej metody kolejność procesów będzie następująca:



natomiast schemat przemian został przedstawiony na rys.6.5:

Rozdział 7.

Techniczny model fotosyntezy

Model techniczny fotosyntezy jest koncepcją wyrosłą na gruncie modeli biochemicznych i termodynamicznych, z uwzględnieniem terminologii stosowanej w formalizmie termodynamiki technicznej, występującej z dużą częstotliwością w literaturze, dotyczącej tego obszaru. Sugeruje ona istnienie analogii w opisie składników systemu fotosyntetycznego oraz systemów technicznych. Kwestia modelu fotosyntezy mimo że poruszana wielokrotnie w literaturze, okazuje się być zagadnieniem niełatwym. Dzieje się tak ze względu na złożoność układu fotosyntetycznego, wysoki stopień skomplikowanych zależności fizycznych i chemicznych, sprzężeń między nimi, skomplikowanej kinetyki reakcji chemicznych, fotochemicznych i in. Szczegółowy model nie został przedstawiony do chwili obecnej. Wiele procesów, w tym głównie tych sprzężonych, nie zostało do końca wyjaśnionych, a jedynie przedstawiono bardzo prawdopodobne hipotezy.

Jednym z pierwszych modeli jest model przedstawiony przez Duysensa [33], w którym system fotosyntetyczny został potraktowany jako układ, absorbujący energię promieniowania słonecznego. Układ taki został opisany w nomenklaturze urządzenia cieplnego, które energię pozyskaną w procesie absorpcji kwantów światła (górne źródło ciepła) przekształca częściowo w energię chemiczną węglowodanów, a częściowo oddaje do otoczenia na sposób ciepła (dolne źródło ciepła). Stosując wyrażenie Carnota [68] na sprawność silnika cieplnego, Duysens obliczył ją dla rozpatrywanego układu fotosyntetycznego. Założył temperaturę górnego źródła ciepła 6000K (odpowiedniej dla fotonów o długości fali 680 nm), natomiast dla dolnego źródła, przyjął temperaturę otoczenia tj. około 27 °C (~300 K). Z powodu bardzo wysokiej temperatury górnego źródła ciepła i znacznej różnicy temperatur, sprawność systemu jest również bardzo wysoka, rzędu 70%.

Następne modele rozszerzały zagadnienie, wskazując na rozdział przemian związanych z procesami fotofizycznymi od przemian fotochemicznych. Calvin i Ross [105] przedstawili koncepcję podziału układu na część odpowiedzialną za absorpcję energii promieniowania słonecznego i jej transport w obszarze anten energetycznych oraz część, która posiada zdolność konwersji energii, w energię elektrochemiczną rozdzielonych ładunków w centrum reakcji. Pojawiły się również modele kinetyczne w oparciu o ten sam sposób podziału układu fotosyntetycznego Laverne i Joliot [85], w której to pracy przedstawiona została termodynamiczna i kinetyczna analiza przemian fazy jasnej fotosyntezy. Połączenie idei modelu kinetycznego z termodynamicznym i biochemicznym ma miejsce w modelu fotosyntezy Boltona i Halla [18].

Wprowadzony zarys niektórych modeli przedstawia zmiany i kierunki ich rozwoju. Oprócz wymienionych, istnieje wiele modeli biochemicznych, które opisują syntezę ATP i NADPH [111] oraz cykl przemian włączania CO₂ w strukturę węglowodanów [100, 102]. Jednak żaden z nich nie dotyczy całości procesu fotosyntezy, obejmującego fazę jasną i ciemną lub w formie zaproponowanej przez autora, każdy z trzech poziomów akumulacji energii. Zdaniem autora techniczny model fotosyntezy uzupełnia tę lukę, podając sposób opisu całej przemiany fotosyntetycznej. Przez analizę wyodrębnionych podukładów, umożliwia analizę różnych kombinacji szlaków przepływu i konwersji energii. Narzędziem tym można jednakowo skutecznie opisywać liniowy, cykliczny oraz pseudocykliczny transport elektronów, jak też transport protonów. Autor ma nadzieję, że istnieje

również możliwość znalezienia relacji pomiędzy sprzężonymi ze sobą podukładami, nawet oddalonymi od siebie, czy też analizy całych zespołów gran i lamelli.

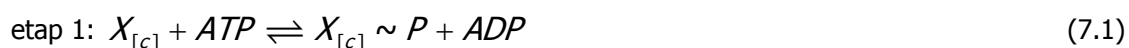
Dzieje się tak ponieważ model techniczny określa kolejne, następujące po sobie, etapy konwersji energii, biorąc pod uwagę w analizie różne jej formy, jak również opisuje szczegółowo podukłady, przeprowadzające ww. przemiany, określając je terminem chemicznych urządzeń energetycznych. Zarówno chemiczne jak i techniczne urządzenia energetyczne można łączyć w systemy i opisywać je w formalizmie termodynamicznym. Systemy takie mogą obejmować w zasadzie dowolną ilość podukładów, połączonych ze sobą w różnych konfiguracjach, uwikłanych między sobą w sprzężenia o różnym charakterze. Trudności w tworzeniu takiego modelu polegają głównie na interpretacji danych biochemicznych, dostępnych w literaturze z tego zakresu, oraz w zastosowaniu do opisu modelu zespołu pojęć z zakresu termodynamiki technicznej i chemicznej, szczególnie w kwestii definicji pracy i sprawności.

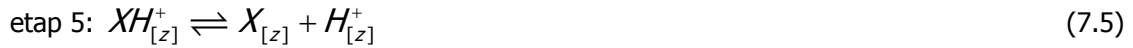
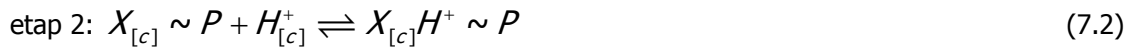
7.1 Propozycje analogii urządzeń energetycznych dla poszczególnych podukładów systemu fotosyntetycznego

Układ błon fotosyntetycznych (grana, lamelle) spełnia dwie zasadnicze funkcje. Unieruchamia część enzymów (w formie kompleksów) w zorganizowanej strukturze oraz oddziela dwa obszary: fazy wodnej lumen i stromy, o różnych własnościach. Kompleksy zanurzone w membranie stanowią wyraźnie wyodrębnione układy. Od strony błony jest to granica między fazą lipidową błony oraz powierzchnią zewnętrzną białka. Natomiast od strony stromy lub lumen jest to granica między zewnętrzną powierzchnią białka a fazą wodną. W ujęciu technicznym można stwierdzić, że osłona diabatyczna dla wyszczególnionych podukładów jest wyraźnie określona. W tym sensie zostaną opisane główne składniki systemu fotosyntetycznego, w kolejności: kompleks OEC, system antenowy LHC PS II, centrum reakcji RC PS II, kompleks cyt b_6f , system antenowy LHC PS I, centrum reakcji RC PS I, ATP-aza przemieszczająca protony, reduktaza FNR. Dla każdego z nich zostanie podjęta próba znalezienia analogii energetycznego urządzenia technicznego, posiadającego podobne funkcje do spełnienia.

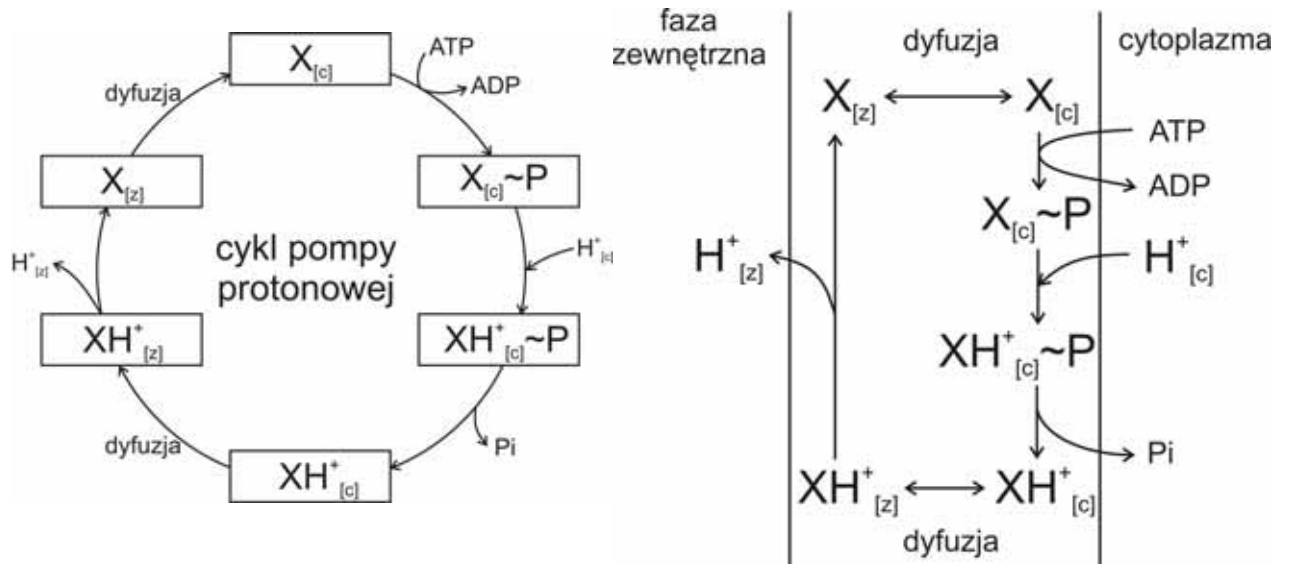
Do opisu technicznego modelu fotosyntezy, podobnie jak w obszarze termodynamiki technicznej zostały zaproponowane symbole różnych elementów systemów technicznych i energetycznych, wraz z ich nazewnictwem. Takie podejście, zdaniem autora, ułatwi konstruowanie łańcucha konwersji energii z poszczególnych elementów, w kolejności określonej w literaturze biochemicznej. Niektóre z nich pozostają ze sobą w ścisłych zależnościach regulacyjnych – sprzężeniach. Takie zależności między elementami układu jakie występują np. podczas liniowego transportu elektronów, łatwiej jest umieścić w modelu przez dołączanie kolejnych elementów o znanej charakterystyce termodynamicznej. Otrzymana struktura, złożona z poszczególnych podukładów, przedstawia schemat całego systemu fotosyntetycznego w dwóch wersjach – schematu grafów oraz schematu symboli.

Literatura podaje przykład analizy termodynamicznej pompy protonowej [106]. Jej model przedstawiono na rys.7.1. Zasada działania polega pompy na aktywnym transporcie protonów (wbrew gradientowi stężenia) z obszaru o niskim stężeniu do obszaru o stężeniu wyższym. Energia napędowa jest uzyskana z hydrolizy ATP. Proces składa się z 6 etapów:





W pierwszym etapie enzym w stanie wolnym $X_{[c]}$, znajdując wewnątrz membrany tuż przy jej powierzchni od strony cytoplazmy, bierze udział w reakcji fosforylacji (7.1). W tym samym położeniu w membranie enzym przeprowadza jeszcze dwie reakcje: absorbuje proton z cytoplazmy (7.2), a następnie zostaje odłączona grupa fosforanowa (7.3). Powstaje kompleks $XH_{[c]}^+$, który dyfunduje wewnątrz membrany (7.4) na jej drugą stronę. Tam następuje odłączenie protonu od kompleksu (7.5) oraz przekazanie go do fazy zewnętrznej, a wolny enzym w procesie dyfuzji powraca w obszar powierzchni membrany, graniczący z cytoplazmą. Jest to ostatni 6 etap (7.6) i zamyka cykl.



Rys.7.1 Schemat cyklu pompy protonowej oraz jej modelu.

Zakładając, że układ funkcjonuje w stanie ustalonym, można przyjąć że jego energia wewnętrzna nie ulega zmianie po każdym obrocie cyklu (podobne założenia przedstawia się dla maszyn przepływowych w technice). Możemy stwierdzić, że układ ma charakter otwarty, ponieważ wymienia z otoczeniem energię zarówno na sposób pracy (pracy chemicznej hydrolizy ATP), jak również poprzez wymianę masy (transport H^+ z cytoplazmy do fazy zewnętrznej). Nie znamy natomiast rodzaju przemian, ani ich charakteru, więc nie można przedstawić wykresu przemian w układzie $\mu - n$, wykorzystując pole ograniczone krzywymi przemian (charakterystycznych) do obliczenia pracy wykonanej przez układ według całki (4.43). Korzystając natomiast z warunku stacjonarności oraz na podstawie informacji o rodzaju energii doprowadzonej do układu a także formy energii użytecznej wyprowadzonej z układu, można przedstawić wyrażenia na:

$$[-] \text{ energię doprowadzoną do układu: } \Delta G_{ATP} \cdot j_{hyd} \quad (7.7)$$

$$[+] \text{ energię wyprowadzoną z układu: } (\mu(H_{[z]}^+) - \mu(H_{[c]}^+)) \cdot j_c + \Delta\psi \cdot I_p \quad (7.8)$$

gdzie $\Delta G_{ATP} \cdot j_{hyd}$ oznacza pracę uzyskaną z hydrolizy ATP, $(\mu(H_{[z]}^+) - \mu(H_{[c]}^+)) \cdot j_c$ pracę jaką musi wykonać układ, aby przetransportować protony wbrew gradientowi ich stężenia, który występuje po obu stronach błony, natomiast $\Delta\psi \cdot I_p$ określa pracę, jaką należy wykonać, aby przenieść jon o ładunku dodatnim (proton) wbrew występującemu w błonie różnicy potencjałów elektrycznych. Na tej podstawie można opisać sprawność rzeczywistą procesu, która określa stosunek całkowitej pracy chemicznej i elektrycznej wykonanej przez układ do wartości energii uzyskanej z hydrolizy cząsteczki ATP:

$$\eta_I = \frac{(\mu(H_{[z]}^+) - \mu(H_{[c]}^+)) \cdot j_c + \Delta\psi \cdot I_p}{\Delta G_{ATP} \cdot j_{hyd}} \quad (7.9)$$

Mimo przedstawionych (w rozdziale 5) mechanizmów procesów konwersji i transportu energii dla charakterystycznych układów systemu fotosyntetycznego, nie znaleziono dla nich, podobnie jak dla układu pompy chemicznej opisanej powyżej, możliwości definicji przemian charakterystycznych w układzie $\mu - n$. Dla wybranych układów można przyjąć założenie, że mają one charakter otwarty oraz że funkcjonują w stanie stacjonarnym. Wyznaczenie wartości energii doprowadzonej do układu lub z niego wyprowadzonej (w formie pracy użytecznej) jak również sprawności, wymaga zastosowania procedury wyznaczania tych wielkości, analogicznej do tej przedstawionej dla pompy protonowej.

Elementy które, zdaniem autora, powinny znaleźć się w opisie energetycznych urządzeń biochemicznych, takie jak: OEC, LHC PS II, RC PS II, cyt b_6f , LHC PS I, RC PS I, FNR, ATP-aza, cykl C-B (C-3) można opisać według poniższego schematu:

1. granice systemu/podukładu;
2. forma energii doprowadzonej do układu;
3. procesy konwersji energii wewnątrz układu;
4. forma energii wyprowadzonej z układu (użyteczna oraz, jeżeli to możliwe, ulegająca dyssypacji);
5. analogia technicznego urządzenia energetycznego;
6. schemat, symbol, proponowana nazwa.

Ze względu na charakterystyczne funkcje, które mają do spełnienia, dziewięć wymienionych układów można podzielić na trzy grupy: koncentratory energii wzbudzenia (LHC PSII, LHC PSI), pompy chemiczne (OEC, RC PSII, RC PSI, cyt b_6f , cykl C3) oraz silniki chemiczne (FNR, ATP-aza). Koncentratory energii wzbudzenia kosztem zaabsorbowanej energii promieniowania słonecznego, transportują energię wzbudzenia do RC, zapewniając stały i optymalny strumień energii w tym miejscu. Pompy chemiczne, korzystając z energii dostarczonej do układu, umożliwiają zwiększenie potencjału czynnika przenoszącego energię (elektronów lub protonów). Z kolei silniki chemiczne Wykorzystują energię zmagazynowaną w wysokim potencjale tych przenośników do wykonania pracy chemicznej, bądź akumulacji energii w postaci potencjału redukcyjnego NADPH albo energii potencjału fosforylacyjnego ATP.

Do pierwszej grupy energetycznych maszyn chemicznych należą koncentratory energii wzbudzenia LHC PSII i LHC PSI. Aktywną funkcję w procesach konwersji energii pełnią cząsteczki

barwników. Efektywny proces transportu energii odbywa się dzięki odpowiedniej organizacji tych cząsteczek w strukturach białkowych, które stanowią dla nich rodzaj strukturalnego szkieletu. Szkielet białkowy zapewnia stabilną oraz niezmienną pozycję tych cząsteczek, ich odpowiednią orientację w przestrzeni oraz odległość względem sąsiadujących z nią innych cząsteczek barwnika. Białka te jednocześnie określają granice kompleksu zbierającego światło. Systemy antenowe zlokalizowane są w błonie tylakoidów wokół kompleksów centrum reakcji. Wewnątrz błony ich granicę stanowi powierzchnia między białkami części rdzennej systemu antenowego a białkami kompleksu RC oraz między białkami części peryferyjnych anteny a fazą lipidową błony fotosyntetycznej. Również granice między białkami systemu antenowego a fazami wodnymi stromy i lumen są wyraźnie określone.

Kompleksy zbierające światło przeprowadzają proces konwersji energii promieniowania słonecznego w energię wzbudzenia przetransportowaną z obszarów peryferyjnych systemu do obszaru rdzenia anteny, a stąd na cząsteczki chlorofilu pałkowego w RC. Oba rodzaje systemów LHC pobierają, z założenia, taką samą ilość energii promieniowania słonecznego. Następnie przekazują ją poprzez kolejne cząsteczki barwnika, w kierunku malejącego gradientu energii, aż do RC. W przypadku PSII akceptorem energii w RC jest P₆₈₀, natomiast w PSI – P₇₀₀. Przyjęto, że średnia wartość energii dostarczona do systemów zbierających światło wynosi 200 kJ/mol fotonów. Ilość energii odprowadzona z systemu antenowego wynosi odpowiednio:

$$\Delta G_{\lambda=680\text{nm}} = 176,5 \text{ kJ/mol fotonów} \quad (7.10)$$

$$\Delta G_{\lambda=700\text{nm}} = 171,4 \text{ kJ/mol fotonów} \quad (7.11)$$

Systemy antenowe przeprowadzają procesy, które powtarzają się cyklicznie. Jeżeli stan układu, po przeprowadzeniu kolejnych przemian, powraca do stanu początkowego, to w terminologii termodynamiki technicznej, określa się, że układ realizuje obieg. Systemy LHC pracują w następującym cyklu: absorpcja promieniowania słonecznego, transport energii wzbudzenia w obszarze anteny oraz przekazanie energii do RC. W pracy [82] przedstawiono model systemów antenowych dla organizmów bakteryjnych. W analogii do technicznej maszyny kompresyjnej trzy wymienione etapy konwersji energii, powtarzające się cyklicznie, mogłyby stanowić analog procesów w kolejności: zassania czynnika, jego sprężania oraz wytłoczenia z maszyny. Analogia procesów sprężania maszyny technicznej oraz systemu antenowego polega na tym, że energia zaabsorbowana w dowolnym miejscu anteny energetycznej jest transportowana na specjalną parę chlorofilu pałkowego w RC, zwiększając swoją gęstość strumienia. Energia zaabsorbowana przez około 300 cząsteczek barwników z częstotliwością około 1 fotonu na sekundę, zostaje przekazana ze znaczną wydajnością rzędu 95% (wydajność kwantowa) na 2 cząsteczki chlorofilu pałkowego z częstotliwością około 100 s⁻¹. Taka sama ilość energii przepływa przez powierzchnię mniejszą o 2-3 rzędy. W systemach bakteryjnych zostały wyróżnione, na podstawie składu peryferyjnych oraz rdzennych części anteny, dwa poziomy koncentracji. W przypadku roślinnych systemów antenowych, mimo wyraźnego rozgraniczenia części rdzeniowej i peryferyjnej w ramach anten energetycznych, nie znaleziono szczegółowych informacji, pozwalających na podobną analogię do wielostopniowej maszyny kompresyjnej.

Bilans energii dla rozpatrywanych układów przedstawiają równania:

$$\Delta G_{hvII} = \Delta G_{EETII} + Q_{strat(F,Q)II} \quad (7.12)$$

$$\Delta G_{hvI} = \Delta G_{EETI} + Q_{strat(F,Q)I} \quad (7.13)$$

Energia promieniowania słonecznego dostarczona do układu ulega częściowo konwersji w energię wzbudzenia, przekazaną do RC (odpowiednio EETII lub EETI) oraz częściowo ulega dyssypacji na sposób ciepła lub w procesach fluorescencji albo nieefektywnych procesach wygaszania stanów wzbudzonych cząsteczek barwnika. Wyrażenie na sprawność według definicji:

$$\eta_I = \frac{E_w}{E_d} = \frac{E_{uż}}{E_d} \quad (7.14)$$

W zastosowaniu do koncentratorów energii sprawności wynikające z bilansu energii przyjmują wartości:

$$\eta_{I(LHC\ PSII)} = \frac{\Delta G_{EET.II}}{\Delta G_{hvII}} = 0,882 \quad (7.15)$$

$$\eta_{I(LHC\ PSI)} = \frac{\Delta G_{EET.I}}{\Delta G_{hvI}} = 0,857 \quad (7.16)$$

Założono, że dla procesów idealnych wydajność kwantowa przyjmuje wartość 100%, co oznacza, że każdy kwant energii, który został pochłonięty przez system antenowy w dowolnym miejscu dociera do RC:

$$\eta_{I(LHC\ PSII)id.} = \frac{\Delta G'_{EET.II}}{\Delta G_{hvII}} = 0,929 \quad (7.17)$$

$$\eta_{I(LHC\ PSI)id.} = \frac{\Delta G'_{EET.I}}{\Delta G_{hvI}} = 0,902 \quad (7.18)$$

Na tej podstawie wyznaczono sprawności uwzględniające nieodwracalność systemu:

$$\eta_{II(LHC\ PSII)} = \frac{\eta_{I(LHC\ PSII)}}{\eta_{I(LHC\ PSII)id.}} = 0,950 \quad (7.19)$$

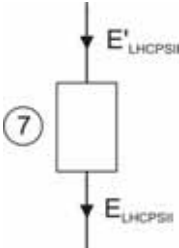
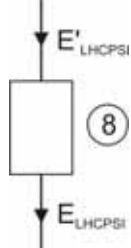
$$\eta_{II(LHC\ PSI)} = \frac{\eta_{I(LHC\ PSI)}}{\eta_{I(LHC\ PSI)id.}} = 0,950 \quad (7.20)$$

W tabeli 7.1 zostały zebrane dane niezbędne do tworzenia technicznego modelu fotosyntezy. Ostatnia pozycja w tabeli reprezentuje symbol tych dwóch energetycznych maszyn chemicznych, jakie zostaną użyte przy konstruowaniu wspomnianego modelu.

Tab.7.1 Analiza wydajności koncentratora energii promieniowania

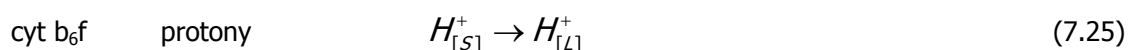
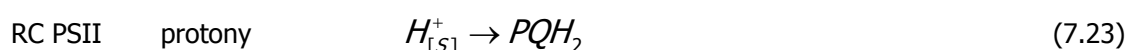
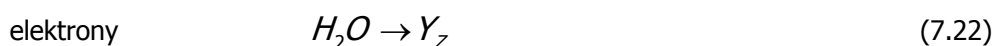
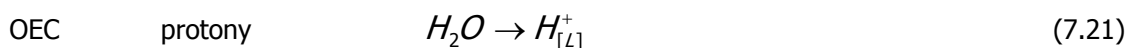
Koncentrator energii promieniowania słonecznego LHC PSII	Koncentrator energii promieniowania słonecznego LHC PSI
$4hv_{II} \longrightarrow 4EET_{II}$	$4hv_I \longrightarrow 4EET_I$

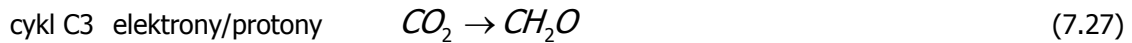
Tab.7.1c.d. Analiza wydajności koncentratora energii promieniowania

[+] energia doprowadzona do układu z $4h\nu_{II}$ (z otoczenia)	[+] energia doprowadzona do układu z $4h\nu_I$ (z otoczenia)
[-] energia wyprowadzona z układu z $4EET_{II}$ (do RC PSII)	[-] energia wyprowadzona z układu z $4EET_I$ (do RC PSI)
[-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}	[-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}
$\eta_7 = \frac{E_{LHCPSII}}{E'_{LHCPSII}}$	$\eta_8 = \frac{E_{LHCPSI}}{E'_{LHCPSI}}$
$\eta_{7(I)} = \frac{\Delta G_{EETII}}{\Delta G_{h\nu(II)}}$	$\eta_{8(I)} = \frac{\Delta G_{EETI}}{\Delta G_{h\nu(I)}}$
$\eta_{7(I)id.} = \frac{\Delta G_{EETII}}{\Delta G_{h\nu'(II)}}$	$\eta_{8(I)id.} = \frac{\Delta G_{EETI}}{\Delta G_{h\nu'(I)}}$
	

Następną grupę stanowią pompy chemiczne. Wyróżniono 5 rodzajów kompleksów : OEC, RC PSII, cyt b_6f , RC PSI oraz cykl C3. Dla pierwszych czterech kompleksów zanurzonych w błonie fotosyntetycznej ich granice są wyraźnie określone: OEC graniczy z białkami RC PSII oraz fazą wodną lumen; RC PSII jest ograniczony od systemu antenowego LHC PSII, kompleksu OEC oraz wodnych faz wodnych stromy i lumen; cyt b_6f posiada granice z fazą lipidowa błony fotosyntetycznej oraz także fazą wodną stromy i lumen; RC PSI graniczy z systemem antenowym LHC PSI jak również fazą wodną stromy i lumen. Cykl C3 jest nietypowy w opisie granic systemów. Układ ten składa się z szeregu enzymów rozpuszczonych w fazie wodnej stromy, inaczej niż typowe kompleksy białkowe zlokalizowane wewnątrz błony tylakoidów. Nietypowo więc granice tego układu opisane zostały jako granica obszaru fazy stromy, tj. między błoną tylakoidów a wewnętrzną błoną otaczającą chloroplastów.

Każdy z układów wykorzystuje energię dostarczoną z zewnątrz do przeprowadzenia procesów jej konwersji. W ich trakcie następuje wzrost energii potencjalnej czynnika, przenoszącego energię:





Dla każdego z układów inaczej rozpatruje się formę energii dostarczonej oraz z niego wyprowadzonej. (wartości jej zmian oblicza się w przypadku reakcji redoks jak dla warunków standardowych, głównie z powodu określenia wartości potencjałów redoks dla poszczególnych składników podukładów w warunkach rzeczywistych).

- Dla OEC energią doprowadzona jest z RC PSII w postaci tzw. ekwiwalentów utleniających. Jest to ilość energii równa różnicy

$$4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{P_{680}^+ / P_{680} - H_2O / 2H^+, 2e^-, 1/2 O_2} = 4 \cdot 96480 \cdot (1,170 - 0,820) = 135,1 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów}) \quad (7.28)$$

Kompleks generuje siłę protonomotoryczną oraz przekazuje elektrony do RC PSII. Stąd energia wyprowadzona z układu jest równa sumie dwóch rodzajów energii:

$$4 \cdot \frac{1}{2} \cdot F \cdot \Delta p + 4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{P_{680}^+ / P_{680} - Y_Z [utl.] / Y_Z [zred.]} = 4 \cdot 0,5 \cdot 96480 \cdot 0,200 + 4 \cdot 96480 \cdot (1,170 - 0,970) = 115,8 \text{ kJ}/(4 \text{ mole protonów/elektronów}) \quad (7.29)$$

- Kompleks RC PSII pobiera energię wzbudzenia z LHC PSII (ΔG_{EETII}), przeprowadzając proces przeniesienia elektronu ze źródła o niskim potencjale (Y_Z) do źródła o wysokim potencjale (PQ). Ponadto przyjmuje elektrony z kompleksu OEC. Suma energii doprowadzonej wynosi więc:

$$\Delta G_{4EETII} + 4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{P_{680}^+ / P_{680} - Y_Z [utl.] / Y_Z [zred.]} = 4 \cdot 176500 + 4 \cdot 96480 \cdot (1,170 - 0,970) = 783,2 \text{ kJ}/(4 \text{ mole fotonów/elektronów}) \quad (7.30)$$

Energia użyteczną, która można uzyskać z tego układu składa się z dwóch składników: energii potrzebnej do zredukowania 2 cząsteczek plastochinonu do postaci PQH_2 oraz energii zakumulowanej w Δp :

$$4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{PQ / PQH_2 - Y_Z [utl.] / Y_Z [zred.]} + 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot F \cdot \Delta p = 4 \cdot 96480 \cdot (0,970 - 0,100) + 4 \cdot 0,5 \cdot 96480 \cdot 0,200 = 335,8 + 38,6 = 374,3 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów/protonów}) \quad (7.31)$$

- Kompleks cytochromu b_6f pełni funkcję typowej pompy protonowej, która umożliwia przeniesienie protonów z PQH_2 do fazy lumen, sprzężonego z przeniesieniem $2e^-$ z PQH_2 na PCY lub też dodatkowo przenosi $2H^+ / 2e^-$ w tzw. cyklu Q. Uzyskana energia zmagazynowana w potencjale elektrochemicznym protonów wynosi:

$$2 \cdot \left[\left(2 \cdot \frac{1}{2} \right) + 2 \right] \cdot \Delta p \cdot F = 2 \cdot (1+2) \cdot 0,200 \cdot 96480 = 115,8 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów}) \quad (7.32)$$

natomiast energia dostarczona jest równa różnicy potencjałów oksydoredukcyjnych:

$$4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{PCY [utl.] / PCY [zred.] - PQH_2 / PQ} = 4 \cdot 96480 \cdot (0,370 - 0,100) = 104,2 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów}) \quad (7.33)$$

- Następnym kompleksem w fotosyntetycznym łańcuchu przenośników elektronów jest RC PSI, Układ pobiera energię wzbudzenia z LHC PSI ($\Delta G_{EET I}$), przeprowadzając proces przeniesienia elektronu ze źródła o niskim potencjale (PCY) do źródła o wysokim potencjale (FD). Zdaniem autora osobno dostarcza energię do utlenienia zredukowanej formy PCY, jak również w innym miejscu redukuje utlenioną formę FD. Z układu zostaje wyprowadzona energia użyteczna w ilości:

$$4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{PCY [utl.] / PCY [zred.] - FD [utl.] / FD [zred.]} = 4 \cdot 96480 \cdot (0,370 - (-0,430)) = 308,7 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów}) \quad (7.34)$$

- W ostatnim z układów zachodzą procesy akumulacji energii w wiązaniach chemicznych węglowodanów. Węgiel z poziomu energetycznego CO₂ osiąga poziom energetyczny CH₂O. Zostaje zredukowany za pomocą energii siły asymilacyjnej: 2 cząsteczek NADPH i 3 cząsteczek ATP (energia dostarczona do układu) przypadającą na 1 cząsteczkę CO₂:

$$2 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{H_2O/2H^+, 2e^-, 1/2O_2-NADP^+/NADPH} + 3\Delta G_{ATP} = 2 \cdot 96480 \cdot (0,820 - (-0,320)) + 3 \cdot 45,2 =$$

$$= 440,0 + 135,6 = 575,6 \text{ kJ}/(\text{mol CO}_2) \quad (7.35)$$

Energia zakumulowana w jednej cząsteczce zredukowanego węgla [CH₂O] stanowi energię użyteczną wyprowadzoną z całego systemu fotosyntetycznego. Wynosi ona:

$$4 \cdot F \cdot \Delta E^{10}_{H_2O/2H^+, 2e^-, 1/2O_2-CO_2/CH_2O} + [(2 \cdot 1/2)] \cdot \Delta p \cdot F =$$

$$= 4 \cdot 96480 \cdot (0,820 - (-0,430)) + 2 \cdot 0,5 \cdot 0,200 \cdot 96480 = 482,4 + 19,3 = 501,7 \text{ kJ}/(\text{mol CO}_2) \quad (7.36)$$

Biorąc pod uwagę równania bilansu energii dla układów:

OEC:

$$\Delta G^{10}_{2H_2O/4H^+_{(L)}, 4e^-, O_2-4P_{680}^+/4P_{680}} = [4 \cdot 1/2] \cdot F \cdot \Delta p + \Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-4Y_z[utl.]/4Y_z[zred.]} + Q_{strat} \quad (7.37)$$

RC PSII:

$$\Delta G_{4EETIII} + \Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-Y_z[utl.]/Y_z[zred.]} = \Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-2H_2O/4H^+_{(L)}, 4e^-, O_2} +$$

$$+ \Delta G^{10}_{4P_{680}^*/4P_{680}-PQ/PQH_2} + [4 \cdot 1/2] \cdot F \cdot \Delta p + Q_{strat} \quad (7.38)$$

cyt b₆f:

$$\Delta G^{10}_{4PCY[utl.]/4PCY[zred.]-2PQ/2PQ} = [4 \cdot 1/2 + 2 \cdot 2] \cdot F \cdot \Delta p + Q_{strat} \quad (7.39)$$

RC PSI:

$$\Delta G_{4EETI} = \Delta G^{10}_{4PCY[utl.]/4PCY[zred.]-4FD[utl.]/4FD[zred.]} + Q_{strat} \quad (7.40)$$

cykl C3

$$\Delta G^{10}_{2NADP^+/2NADPH} + \Delta G_{3ATP} = \Delta G^{10}_{CO_2/CH_2O} + Q_{strat} \quad (7.41)$$

można wyznaczyć wyrażenia na ich sprawność w warunkach rzeczywistych oraz idealnych (I Zasada Termodynamiki), a w konsekwencji sprawność związaną z występowaniem nieodwracalności (II Zasada Termodynamiki). Dla trzech kompleksów OEC, FNR, cykl C3 nie znaleziono w literaturze danych rozróżniających procesy idealne i rzeczywiste. Dlatego przyjęto, że ich sprawność η_{II} przyjmuje wartość równą 100%. Zakłada się, że nie popełniono znaczącego błędu, przy określaniu wartości η_{II} , szczególnie przy obliczaniu sprawności dla całego systemu fotosyntetycznego.

Dla kompleksów centrum reakcji (RC PSII, RC PSI) wskazano na nieodwracalność procesów transportu elektronów ze specjalnych cząsteczek pierwotnego donora elektronu w RC na ostateczny akceptor elektronu (odpowiednio PQH₂ i FD) oraz w procesach jego regeneracji (odpowiednio z Y_z i PCY). Gdyby nie było start energii kompleks RC PSII mógłby wykorzystać energię $\Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-4P_{680}^*/4P_{680}} = 644,5 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów})$ zamiast $\Delta G^{10}_{4Y_z[utl.]/4Y_z[zred.]-2PQH_2/2PQ} = 335,8 \text{ kJ}/(4 \text{ mole elektronów})$. Analogicznie dla RC PSI energię $\Delta G^{10}_{4P_{700}^+/4P_{700}-4P_{700}^*/4P_{700}} = 625,2$

kJ/(4 mole elektronów) zamiast $\Delta G^{10}_{4PCY[utl.]/4PCY[zred.]-4FD[utl.]/4FD[zred.]} = 308,7$ kJ/(4 mole elektronów). Sprawności wyznaczone dla procesów rzeczywistych i idealnych wynoszą odpowiednio:

$$\eta_{I(RC\ PSII)} = \frac{\Delta G^{10}_{4Y_z[utl.]/4Y_z[zred.]-2PQH_2/2PQ} + 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta p \cdot F}{\Delta G_{4EETII} + \Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-4Y_z[utl.]/4Y_z[zred.]}} = 0,478 \quad (7.42)$$

$$\eta_{I(RC\ PSI)} = \frac{\Delta G^{10}_{4PCY[utl.]/4PCY[zred.]-FD[utl.]/4FD[zred.]}}{\Delta G_{4EETI}} = 0,450 \quad (7.43)$$

oraz

$$\eta_{I(RC\ PSII)id.} = \frac{\Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-4P_{680}^*/4P_{680}} + 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \Delta p \cdot F}{\Delta G_{4EETII} + \Delta G^{10}_{4P_{680}^+/4P_{680}-4Y_z[utl.]/4Y_z[zred.]}} = 0,889 \quad (7.44)$$

$$\eta_{I(RC\ PSI)id.} = \frac{\Delta G^{10}_{P_{700}^*/P_{700}-P_{700}^+/P_{700}}}{\Delta G_{EETI}} = 0,951 \quad (7.45)$$

Na podstawie powyższych wartości obliczyć można wartości sprawności uwzględniając występowanie nieodwracalności:

$$\eta_{II(RC\ PSII)} = \frac{\eta_{I(RC\ PSII)}}{\eta_{I(RC\ PSII)id.}} = 0,538 \quad (7.46)$$

$$\eta_{II(RC\ PSI)} = \frac{\eta_{I(RC\ PSI)}}{\eta_{I(RC\ PSI)id.}} = 0,473 \quad (7.47)$$

Wartości sprawności dla pozostałych układów zostały podane w tabeli 7.2. Znajdują się tam również propozycje nazw dla poszczególnych kompleksów oraz ich symbole, stosowane później w technicznym modelu fotosyntezy.

Ostatnią grupę stanowią dwa silniki chemiczne (FNR, ATP-aza). Funkcjonują one w ten sposób, że zmieniają energię zakumulowaną w różnicy potencjału czynnika przenoszącego energię (elektronów, protonów) w energię potencjału redukcyjnego NADPH (proces konwersji energii przeprowadzany przez enzym FNR) lub w energię potencjału fosforylacyjnego ATP (proces konwersji energii przeprowadzany przez kompleks ATP-azy). Energię doprowadzoną do układów stanowią więc

różnice potencjałów: $\Delta E^{10}_{NADP^+|NADPH-FD[utl.]/FD[zred.]}$ w przypadku FNR oraz $\Delta p = \frac{\Delta \tilde{\mu}_{H^+}}{F}$ w

przypadku ATP-azy. Natomiast energię użyteczną wyprowadzoną z układów można przedstawić w postaci odpowiednio: NADPH oraz ATP. Ponadto w reakcji syntezy NADPH zostaje pobrany proton z fazy stromy, generując w ten sposób dodatkowo gradient potencjału elektrochemicznego protonów po obu stronach błony tylakoidów.

Równania bilansu energii dla kompleksów można wyrazić za pomocą równań:

$$\Delta G^{10}_{4FD[utl.]/4FD[zred.]-2NADP^+|2NADPH} = [2 \cdot \frac{1}{2}] \cdot F \cdot \Delta p + \Delta G^{10}_{2H_2O|4H^+, 4e^-, O_2-2NADP^+|2NADPH} + Q_{strat} \quad (7.48)$$

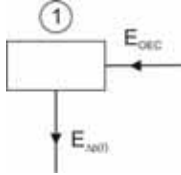
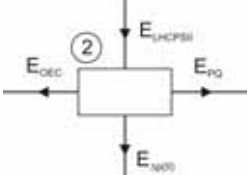
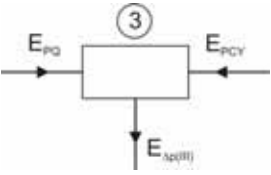
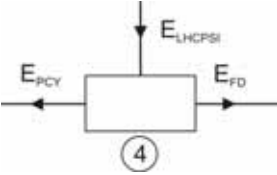
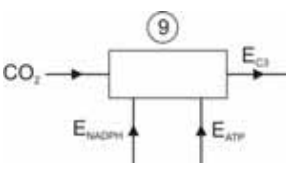
dla FNR oraz

$$12 \cdot F \cdot \Delta p = \Delta G_{3ATP} + Q_{strat} \quad (7.49)$$

dla ATP-azy.

Pompa chemiczna przemieszczająca elektrony i protony OEC	Pompa chemiczna przemieszczająca elektrony i protony RC PSII	Pompa chemiczna przemieszczająca protony cyt b₆f	Pompa chemiczna przemieszczająca elektrony RC PSI	Pompa chemiczna redukcji węgla cykl C3
$2H_2O \longrightarrow 4H_{(L)}^+ + 4e^- + O_2$	$2PQ + 4H_{(S)}^+ + 4e^- \longrightarrow 2PQH_2$	$2PQH_2 + 4H_{(S)}^+ + 4PCY \longrightarrow 2PQ + 8H_{(L)}^+ + 4PCY^-$	$4PCY^- + 4FD + 4EET_2 \longrightarrow 4PCY + 4FD^-$	$CO_2 + 2H_{(S)}^+ + 2NADPH + 3ATP \longrightarrow [CH_2O] + 2NADP^+ + 3ADP + 3Pi$
<p>[+] energia doprowadzona do układu z $2H_2O$ (z fazy lumen)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4Y_2^+$ (z RC PSII)</p>	<p>[+] energia doprowadzona do układu z $4EET_{II}$ (z LHC PSII)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $2PQ$ (z puli chinonowej)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4e^-(Y_2)$ (z OEC)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4H_{(S)}^+$ (z fazy stromy)</p>	<p>[+] energia doprowadzona do układu z $2PQH_2$ (z puli chinonowej)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4H_{(S)}^+$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4PCY$ (z fazy lumen)</p>	<p>[+] energia doprowadzona do układu z $4PCY^-$ (z fazy lumen)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4FD$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $4EET_I$ (z LHC PSI)</p>	<p>[+] energia doprowadzona do układu z CO_2 (z otoczenia)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $2NADPH$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $3ATP$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $2H_{(S)}^+$ (z fazy stromy)</p>

Tab.7.2 Analiza wydajności pomp chemicznych

<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $4H^+_{(L)}$ (do fazy lumen) [-] energia wyprowadzona z układu z O_2 (do otoczenia) [-] energia wyprowadzona z układu z $4e^-(4Y_Z)$ (do RC PSII) [-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>	<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $2PQH_2$ (do puli chinonowej) [-] energia wyprowadzona z układu z $4Y_Z^+$ (do OEC) [-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>	<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $2PQ$ (do puli chinonowej) [-] energia wyprowadzona z układu z $4PCY^-$ (do fazy lumen) [-] energia wyprowadzona z układu z $8H^+_{(L)}$ (do fazy lumen) [-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>	<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $4PCY$ (do fazy lumen) [-] energia wyprowadzona z układu z $4FD^-$ (do fazy stromy) [-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>	<p>[-] energia wyprowadzona z układu z CH_2O (do fazy stromy) [-] energia wyprowadzona z układu z $2NADP^+$ (do fazy stromy) [-] energia wyprowadzona z układu z $3ADP + 3Pi$ (do fazy stromy) [-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>
$\eta_1 = \frac{E_{\Delta p(I)}}{E_{OEC}}$	$\eta_2 = \frac{E_{PQ} + E_{\Delta p(II)}}{E_{LHCPSII} + E_{OEC}}$	$\eta_3 = \frac{E_{\Delta p(III)}}{E_{PQ} + E_{PCY}}$	$\eta_4 = \frac{E_{PCY} + E_{FD}}{E_{LHCPSI}}$	$\eta_5 = \frac{E_{C3} + E_{\Delta p(IV)}}{E_{ATP} + E_{NADPH}}$
$\eta_{h(I)} = \frac{\Delta G_{\Delta p(I)} + \Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-4Y_Z[ut.]/4Y_Z[zred.]}}{\Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-2H_2O/4H^+_{(L)}, 4e^-, O_2}}$	$\eta_{h_2(I)} = \frac{\Delta G^{10}_{2PQ/2PQH_2-4Y_Z[ut.]/4Y_Z[zred.]} + \Delta G_{\Delta p(II)}}{\Delta G_{4EET(II)} + \Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-4Y_Z[ut.]/4Y_Z[zred.]}}$	$\eta_{h_3(I)} = \frac{\Delta G_{\Delta p(II)}}{\Delta G^{10}_{4PCY[ut.]/4PCY[zred.]-2PQ/2PQH_2}}$	$\eta_{h_4(I)} = \frac{\Delta G^{10}_{4PCY[ut.]/4PCY[zred.]-4FD[ut.]/4FD[zred.]}}{\Delta G_{4EET(I)}}$	$\eta_{h_5(I)} = \frac{\Delta G^{10}_{CO_2/[CH_2O]} + \Delta G_{\Delta p(IV)}}{\Delta G_{3ATP} + \Delta G^{10}_{2NADP^+/2NADPH}}$
$\eta_{h(I)st.} = \frac{\Delta G_{\Delta p(I)} + \Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-4Y_Z[ut.]/4Y_Z[zred.]}}{\Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-2H_2O/4H^+_{(L)}, 4e^-, O_2}}$	$\eta_{h_2(I)st.} = \frac{\Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-4P^*_{680}/P_{680}} + \Delta G_{\Delta p(II)}}{\Delta G_{4EET(II)} + \Delta G^{10}_{4P_{680}/4P_{680}-4Y_Z[ut.]/4Y_Z[zred.]}}$	$\eta_{h_3(I)st.} = \frac{\Delta G_{\Delta p(II)}}{\Delta G^{10}_{4PCY[ut.]/4PCY[zred.]-2PQ/2PQH_2}}$	$\eta_{h_4(I)st.} = \frac{\Delta G^{10}_{4P_{700}/4P_{700}-4P^*_{700}/4P_{700}}}{\Delta G_{4EET(I)}}$	$\eta_{h_5(I)st.} = \frac{\Delta G^{10}_{CO_2/[CH_2O]} + \Delta G_{\Delta p(IV)}}{\Delta G_{3ATP} + \Delta G^{10}_{2NADP^+/2NADPH}}$
				

Tab.7.2c.d. Analiza wydajności pomp chemicznych

Do przeprowadzenia syntezy 3 cząsteczek ATP, niezbędnych do asymilacji i redukcji jednej cząsteczki CO₂, przez ATP-azę musi przepłynąć minimum 12 protonów z fazy lumen do fazy stromy (H⁺/ATP=4). Chociaż mechanizm działania tego enzymu wskazuje na zmianę trzech charakterystycznych stanów konformacyjnych podjednostek katalitycznych α. W literaturze podawano również wartość H⁺/ATP= 3. Wartość ΔpH wytworzonej w poprzek błony tylakoidów wynosi 0,200 V (główny udział w Δp stanowi ΔpH), stąd ilość energii w niej zakumulowanej wynosi 80kJ/mol_{ATP}. Z kolei energia zmagazynowana w ATP wynosi ~30kJ/mol_{ATP} w warunkach standardowych (ciśnienie 1 atm, temperatura 25°C oraz aktywność wszystkich reagentów równa 1 mol/dm³) lub nawet do 53 kJ/mol_{ATP} dla rzeczywistych warunków panujących w komórce. W pracy przyjęto wartość 45,2 kJ/(mol ATP) [9]. Sprawność chemicznej maszyny energetycznej ATP-azy można obliczyć z wyrażenia:

$$\eta_{I(ATP-aza)id.} = \frac{\Delta G_{3ATP}}{12 \cdot F \cdot \Delta p} = 0,586 \quad (7.50)$$

W warunkach nieidealnych do syntezy 3 cząsteczek ATP jest wymagany przepływ 14 protonów przez kompleks ATP-azy, więc sprawność maszyny nieidealnej będzie równa:

$$\eta_{I(ATP-aza)} = \frac{\Delta G_{3ATP}}{14 \cdot F \cdot \Delta p} = 0,502 \quad (7.51)$$

W tych warunkach sprawność układu uwzględniająca starty związane z nieodwracalnością wynosi:

$$\eta_{II(ATP-aza)} = \frac{\eta_{I(ATP-aza)}}{\eta_{I(ATP-aza)id.}} = 0,857 \quad (7.52)$$

W przypadku FNR:

$$\eta_{I(FNR)} = \frac{[2 \cdot \frac{1}{2}] \cdot F \cdot \Delta p + \Delta G^{10}_{2NADP^+, 2H^+ / 2NADPDH - 2H_2O / 4H^+, 4e^-, O_2}}{\Delta G^{10}_{4FD[utl.] / 4FD[zred.] - 2H_2O / 4H^+, 4e^-, O_2}} = 0,952 \quad (7.53)$$

Ponieważ nie potrafiono ocenić procesu idealnego przyjęto, że $\eta_{I(FNR)} = \eta_{I(FNR)id.}$ oraz $\eta_{II(FNR)} = 100\%$. Dane zostały zebrane wraz z propozycją nazw dla obydwóch silników chemicznych oraz ich symbolami, stosowanymi w konstrukcji modelu technicznego w tab.7.3.

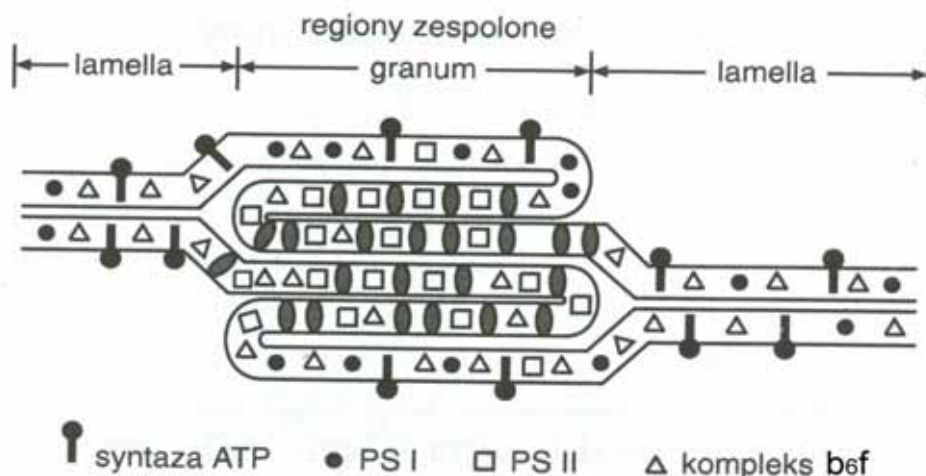
7.2 Model powiązań podukładów

Techniczny model fotosyntezy, złożony z kolejnych chemicznych urządzeń energetycznych, pozwala na konstrukcję całościowego urządzenia, łącząc pojedyncze podukłady w funkcjonalne zespoły, które w łańcuchu przemian fotosyntetycznych składają się na liniowy, cykliczny lub psuedocykliczny transport elektronów lub protonów. W ten sposób można ocenić wydajność całego systemu w odniesieniu do dwóch podstawowych praw termodynamiki. Takie podejście można znaleźć w literaturze []. Można również wyznaczyć wydajność poszczególnych elementów i jest to, w opinii autora, nowe podejście do całości zagadnienia. Następnie z wartości wydajności poszczególnych elementów systemu oraz sposobów połączeń między nimi (połączenia szeregowe, równoległe lub szeregowo – równoległe), można wyznaczyć całkowitą sprawność całego systemu. Otrzymane wyniki mogą potwierdzić słuszność przyjętych założeń w trakcie konstrukcji technicznego modelu fotosyntezy. Korelacja między obliczoną wartością wydajności dla całego systemu a danymi literaturowymi może wskazywać na podobne zależności w innych konfiguracjach systemu.

Tab.7.3 Analiza wydajności silników chemicznych

Silnik chemiczny przemieszczający elektrony i protony FNR	Silnik chemiczny przemieszczający protony ATP-aza
$2NADP^+ + 4e^- + 2H^+_{(s)} \longrightarrow 2NADPH$	$3ADP + 3Pi + 12H^+_{(L)} \longrightarrow 3ATP + 12H^+_{(S)}$
<p>[+] energia doprowadzona do układu z $4FD^-$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $2NADP^+$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $2H^+_{(s)}$ (z fazy stromy)</p>	<p>[+] energia doprowadzona do układu z $3ADP + 3Pi$ (z fazy stromy)</p> <p>[+] energia doprowadzona do układu z $12H^+_{(L)}$ (z fazy lumen)</p>
<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $4FD$ (do fazy stromy)</p> <p>[-] energia wyprowadzona z układu z $2NADPH$ (do fazy stromy)</p> <p>[-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>	<p>[-] energia wyprowadzona z układu z $3ATP$ (do fazy stromy)</p> <p>[-] energia wyprowadzona z układu z $12H^+_{(s)}$ (do fazy stromy)</p> <p>[-] energia strat wyprowadzona z układu do otoczenia Q_{strat}</p>
$\eta_5 = \frac{E_{NADPH} + E_{\Delta p(IV)}}{E_{FD}}$	$\eta_6 = \frac{E_{ATP}}{\sum_{i=1}^V E_{\Delta p(i)}}$
$\eta_{5(I)} = \frac{\Delta G^{10}_{2H_2O/4H^+, 4e^-, O_2 - 2NADP^+ / 2NADPH} + \Delta G_{\Delta p(IV)}}{\Delta G^{10}_{4FD[utl.]/4FD[zred.]-2H_2O/4H^+, 4e^-, O_2}}$	$\eta_{6(I)} = \frac{\Delta G_{3ATP}}{\Delta G_{\Delta p(14H^+)}}$
$\eta_{5(I)id.} = \frac{\Delta G^{10}_{2H_2O/4H^+, 4e^-, O_2 - 2NADP^+ / 2NADPH} + \Delta G_{\Delta p(IV)}}{\Delta G^{10}_{4FD[utl.]/4FD[zred.]-2H_2O/4H^+, 4e^-, O_2}}$	$\eta_{6(I)id.} = \frac{\Delta G_{3ATP}}{\Delta G_{\Delta p(12H^+)}}$

W modelu zostały przyjęte następujące założenia. Systemy fotosyntetyczne zlokalizowane w błonach tylakoidów występują w wielu kopiach, jednak liczba podstawowych kompleksów, wyodrębnionych ze względu na pełnione funkcje sprowadza się, według autora, do dziewięciu kompleksów. Zostały one opisane w poprzednim podrozdziale. W naturalnych systemach charakter błon tylakoidów w formie gran czy też w formie lamelli decyduje o ich składzie (rys. 7.2).

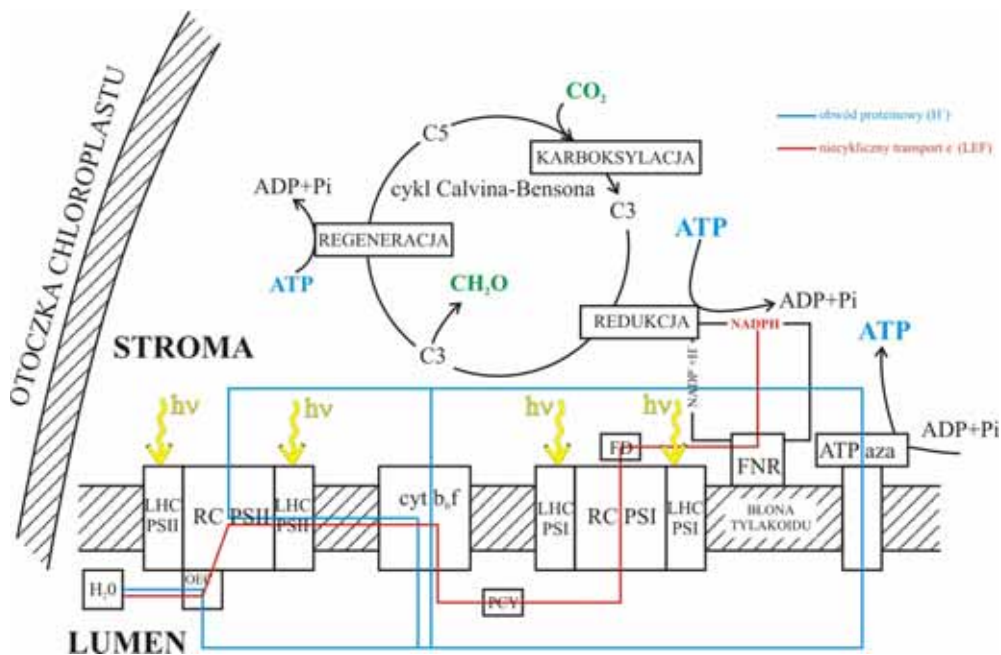


Rys.7.2 Schemat fragmentu błon tylakoidów

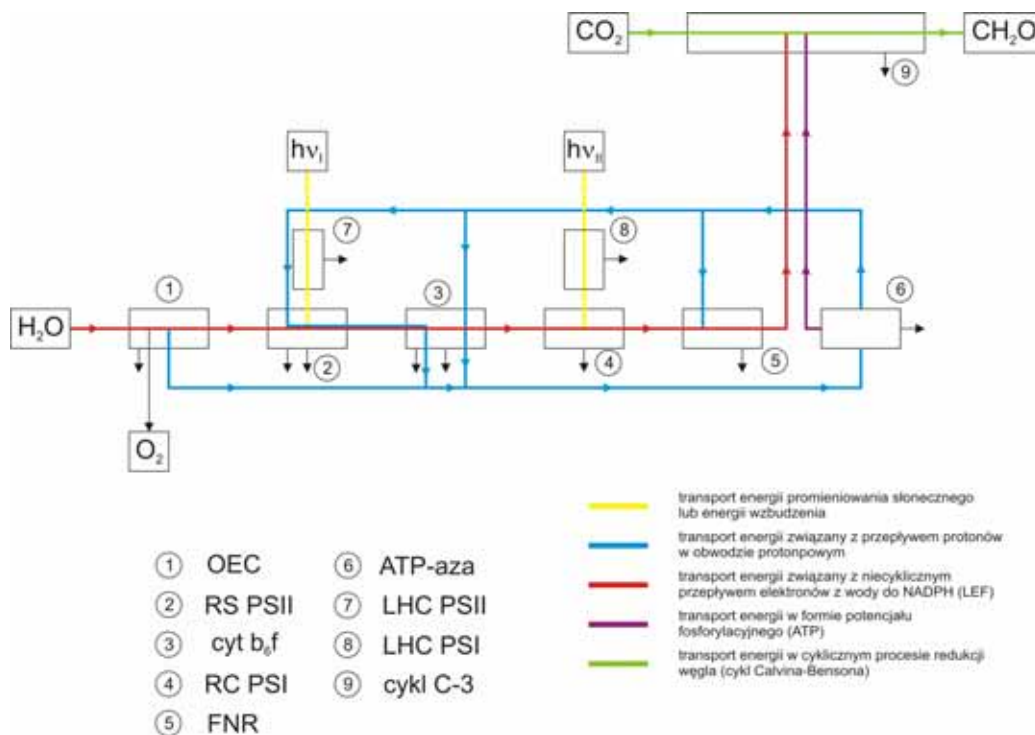
Kompleksy LHC PSII oraz RC PSII zlokalizowane są głównie w obszarach ściśnionych gran, natomiast kompleksy LHC PSI oraz RC PSI występują z większą częstością w obszarze lamelli oraz na zewnętrznych częściach gran. RC PSII wymagają dostępu do wody i do puli PQ/PQH₂, który rozpuszcza się w błonie, natomiast RC PSI redukują FD, rozpuszczony w stromie oraz przyjmują elektron z zredukowanej cząsteczki PCY, dyfundującej w obszarze wewnętrznym tylakoidów. Potrzeba kontaktu z FD, wymusza usytuowanie w tych obszarach nieściśnionych. Podobnie kompleksy ATP-azy przemieszczających protony muszą być umiejscowione w tych obszarach, ponieważ wymagają swobodnego kontaktu z jonami wodorowymi w fazie lumen i fazie stromy a także miejsca na część F₁, zanurzoną w fazie zewnętrznej. Kompleks cytochromu b₆f jest równomiernie rozłożony w obszarach ściśnionych i nieściśnionych. Na rysunku przedstawiono jedynie fragment błon tylakoidów. Do stworzonego modelu zostały wybrane te podukłady, które charakteryzują się strukturalną oraz funkcjonalną odrębnością. Zostało wybranych 9 kompleksów, których obecność zapewnia przebieg fotosyntetycznych procesów konwersji energii. Jest to ich minimalna liczba, niezbędna do przeprowadzenia fotosyntetycznych procesów konwersji energii.

Poniżej został przedstawiony schemat uwzględniający lokalizację wybranych podukładów w systemie fotosyntetycznym (rys.7.3). Na rysunku wskazano główne drogi przepływu energii. Kolorem żółtym oznaczono przepływ energii promieniowania słonecznego do kompleksów LHC PSII oraz LHC PSI, kolorem czerwonym niecykliczną drogę przepływu elektronów z cząsteczki wody na NADP⁺, kolorem niebieskim szlak transportu protonów w tzw. obwodzie protonowym. Osiem spośród wymienionych kompleksów zlokalizowanych jest w błonie tylakoidów. Dziewiąty kompleks ma nietypowy charakter, ponieważ enzymy katalizujące reakcje cyklu Calvina-Bensona są rozpuszczone w

fazie wodnej stromy. Jednak powtarzalność cyklu sugeruje odrębność w ujęciu funkcjonalnym, jak również strukturalnym.



Rys.7.3 Lokalizacja kompleksów w systemie fotosyntetycznym.

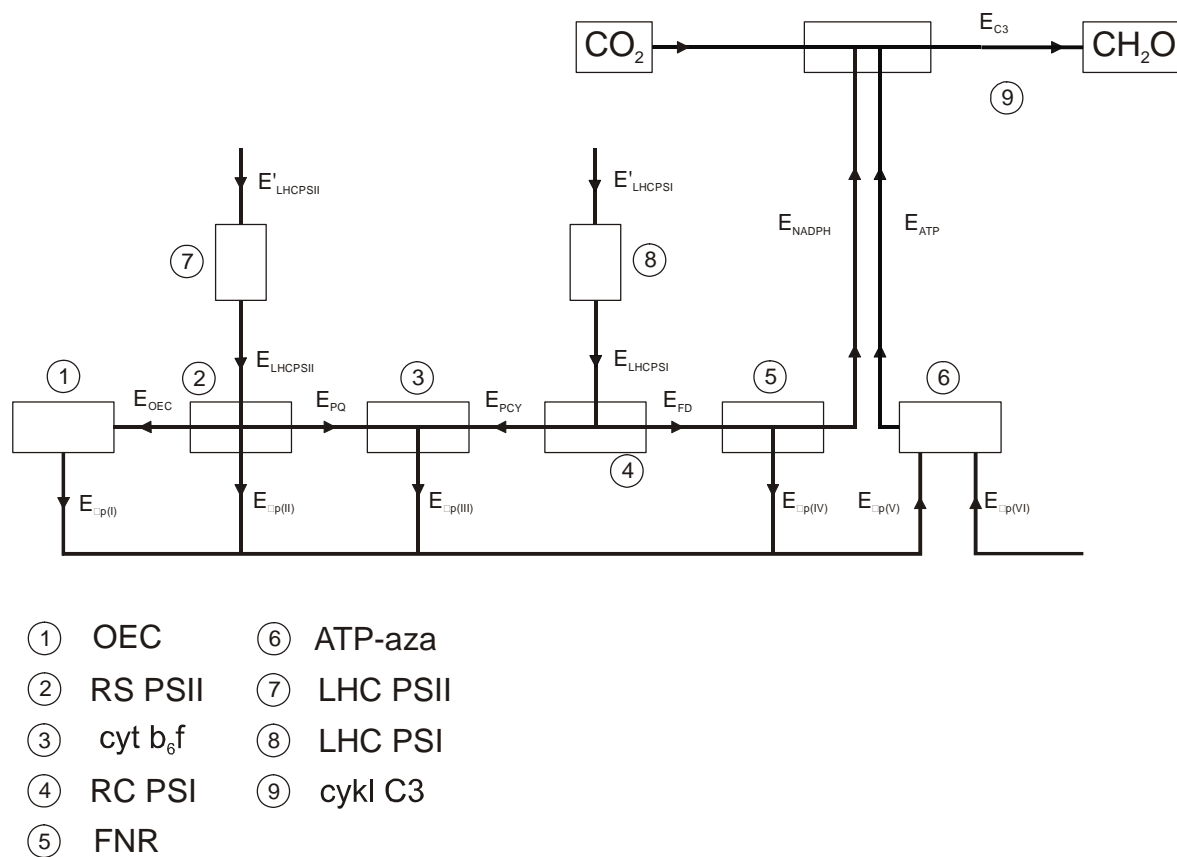


Rys.7.4 Schemat blokowy fotosyntetycznego modelu fotosyntezy.

Dziewięć kompleksów ma nietypowy charakter, ponieważ enzymy katalizujące reakcje cyklu Calvin-Bensona są rozpuszczone w fazie wodnej stromy. Jednak powtarzalność cyklu sugeruje odrębność w ujęciu funkcjonalnym, jak również strukturalnym. Kolejny schemat przedstawia identyczną sytuację, z tą jednak różnicą, że kontury kompleksów na rys.7.3 zostały zastąpione

prostokątami. Ich znaczenie i położenie jest identyczne. Taki sposób przedstawienia powiązań między poszczególnymi podukładami wstępnie wskazuje na możliwość wykorzystania metody analizy połączeń mechanizmów (rys. 7.4)

Na rysunku przypisano poszczególnym podukładom numery oznaczone w okręgach oraz kierunki przepływu energii, przedstawione za pomocą kolorowych linii ze strzałkami. W legendzie znajduje się opis skróconych nazw przypisanych do kompleksów oraz procesy konwersji jednej formy energii w inną, przypisane do odpowiednich kolorów. Oprócz wcześniej wspomnianych kolorów: żółtego, czerwonego i niebieskiego, pojawił się kolor fioletowy, który oznacza transport energii zakumulowanej w wiązaniach ATP, natomiast zielony został przypisany do energii zakumulowanej w ostatecznym produkcie fotosyntezy – węglowodanach. Do szczegółowej analizy wydajności całego procesu fotosyntezy został przedstawiony trzeci schemat rys. 7.5

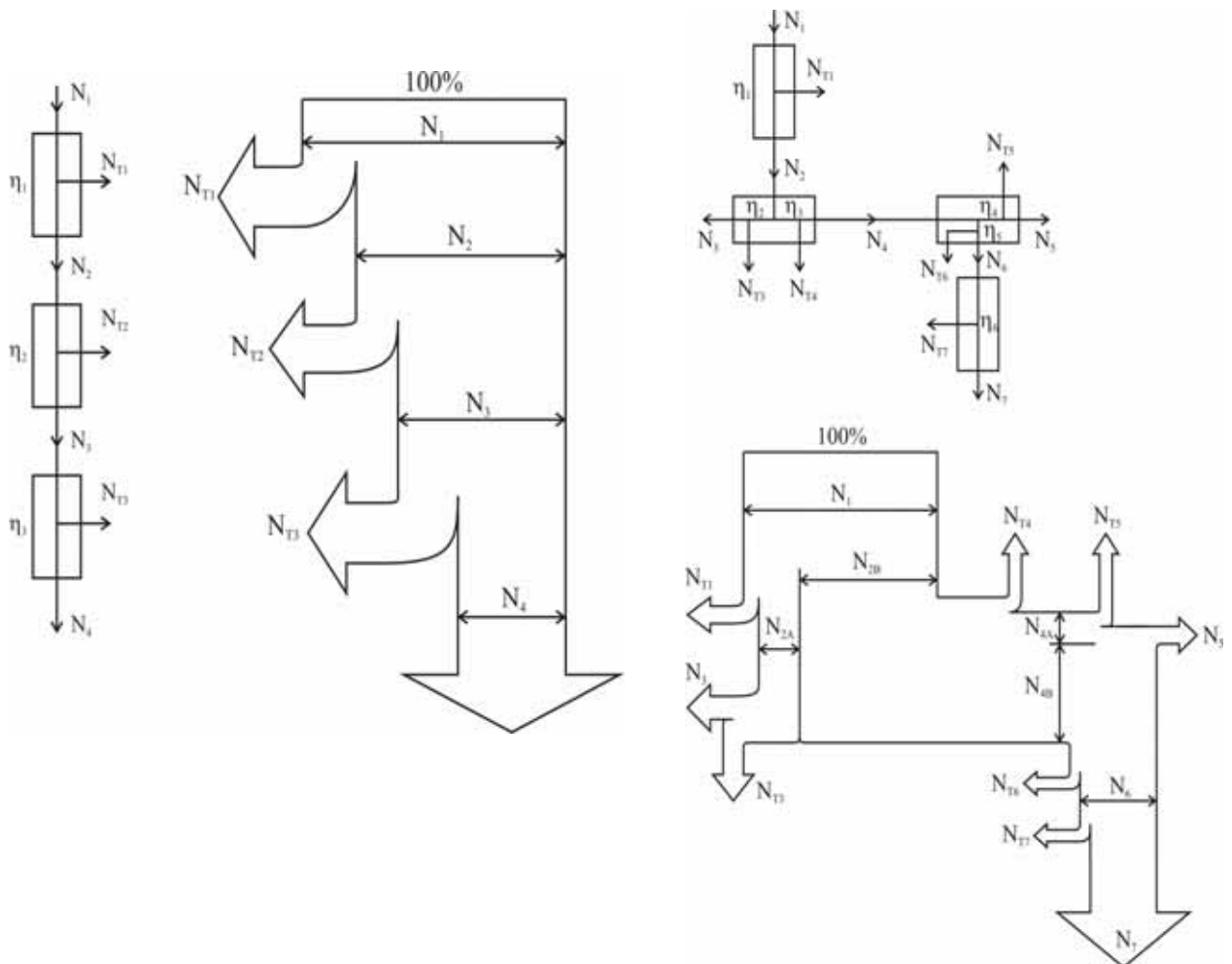


Rys.7.5 Schemat blokowy technicznego modelu fotosyntezy wraz ze wskazanymi kierunkami przepływu energii.

Rozmieszczenie kompleksów jest takie samo jak na poprzednich rysunkach. Pojawia się również dodatkowy element, związany z dopływem energii do kompleksu oznaczonego numerem 6 (ATP-azy). Jest to dodatkowa energia siły protonomotorycznej ($E_{\Delta p(VI)}$) uzyskanej ze, sprzężonego z przepływem elektronów, przepływu protonów w poprzek błony tylakoidów. Zdarza się, że niecykliczny przepływ elektronów nie wytwarza dostatecznej siły protonomotorycznej. Potrzebny jest

dotodkowy przepływ protonów uzyskany np. w sprzężeniu z cyklicznym przepływem elektronów wokół PSI (CEF1) lub pseudocyklicznym przepływem elektronów (pseudo-CEF).

W ocenie autora taki sposób przedstawienia ilościowego oraz jakościowego charakteru poszczególnych podukładów w systemie fotosyntetycznym umożliwia zastosowanie analizy połączeń mechanizmów w układach szeregowo równoległych. Analiza systemowa wydajności zespołu kilku maszyn występujących odpowiednio w połączeniu szeregowym i szeregowo-równoległym przedstawiono na rys.7.6 i rys.7.7.



Rys.7.6. Schemat mechanizmów połączeń: szeregowego i szeregowo - równoległego wraz z wykresami Sankeya.

Na podstawie analizy można uzyskać zależność mocy wejściowej w funkcji mocy otrzymanych oraz sprawności poszczególnych ogniw łańcucha konwersji energii [Poradnik mechanika]. W przypadku połączeń szeregowych zależność ta jest prosta:

$$N_4 = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot N_1 \quad (7.54)$$

W przypadku połączeń szeregowo – równoległych sytuacja się komplikuje, ponieważ w systemie znajdują się mechanizmy, w których następuje podział strumienia energii, w ten sposób, że jej wartość użyteczna ujawnia się w dwóch odrębnych częściach maszyny

$$N_1 = \frac{N_3}{\eta_1 \cdot \eta_2} + \frac{N_5}{\eta_1 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4} + \frac{N_7}{\eta_1 \cdot \eta_3 \cdot \eta_5 \cdot \eta_6} \quad (7.55)$$

Połączenie równoległe mechanizmów występuje w miejscu rozgałęzienia tzn. wtedy, gdy do podukładu dopływa energia z jednego źródła, natomiast wypływa minimum w dwóch kierunkach. Przykładami są: kompleks nr 2 (RC PSII), kompleks nr 4 (RC PSI). Pozostałe kompleksy połączone są szeregowo. Zależność między sprawnościami dla poszczególnych podukładów, ich charakterem szeregowym, bądź równoległym oraz wyrażeniami na ilość energii doprowadzonej o układu i z niego wyprowadzonej został przedstawiona w kolejności:

$$\eta_1 = \frac{E_{\Delta p(I)}}{E_{OEC}} \quad (7.56)$$

$$E_{LHCPSII} = \frac{1}{\eta_{2a}} \cdot E_{OEC} + \frac{1}{\eta_{2b}} \cdot E_{PQ} + E_{\Delta p(II)} \quad (7.57)$$

$$\eta_3 = \frac{E_{\Delta p(III)}}{E_{PQ} + E_{PCY}} \quad (7.58)$$

$$E_{LHCPSI} = \frac{1}{\eta_{4a}} \cdot E_{FD} + \frac{1}{\eta_{4b}} \cdot E_{PCY} \quad (7.59)$$

$$\eta_5 = \frac{E_{NADPH} + E_{\Delta p(IV)}}{E_{FD}} \quad (7.60)$$

$$\eta_6 = \frac{E_{ATP}}{\sum E_{\Delta p(i)}} \quad (7.61)$$

$$\eta_7 = \frac{E'_{LHCPSII}}{E_{LHCPSII}} \quad (7.62)$$

$$\eta_7 = \frac{E'_{LHCPSII}}{E_{LHCPSII}} \quad (7.63)$$

$$\eta_8 = \frac{E'_{LHCPSI}}{E_{LHCPSI}} \quad (7.64)$$

$$\eta_9 = \frac{E_{C3}}{E_{ATP} + E_{NADPH}} \quad (7.65)$$

Dla każdego z kompleksów została określona sprawność w oparciu zarówno o I jak i II Zasadę Termodynamiki (podrozdział 7.1). Poniżej przedstawione zostało zestawienie wszystkich wartości obliczonych wydajności, dla procesów rzeczywistych oraz idealnych w formie wyrażen, a następnie wartości liczbowych

Rozwiązaniem otrzymanego układu dziewięciu równań z dziewięcioma niewiadomymi jest wyrażenie, które wiąże ze sobą wartość E_{C3} w funkcji wartości sprawności dla kolejnych podukładów, ilości energii dostarczonej w procesach absorpcji w LHC oraz energii zgromadzonej w potencjale elektrochemicznym stężenia proton

ów po obu stronach błony tylakoidu (Δp). Układ równań rozwiązano metodą podstawiania.

$$E_{C3} = \eta_9 \cdot [\eta_6 \cdot \sum E_{\Delta p(i)} + \eta_5 \cdot \eta_{4a} \cdot [\eta_8 \cdot E'_{LHC-PSI} - \frac{1}{\eta_{4b}} \cdot [\frac{1}{\eta_3} \cdot E_{\Delta p(III)} - \eta_{2b} \cdot [\eta_7 \cdot E'_{LHC-PSII} - \frac{1}{\eta_{2a}} \cdot \frac{1}{\eta_1} \cdot E_{\Delta p(I)} - E_{\Delta p(II)}]]]] - E_{\Delta p(IV)} \quad (7.66)$$

Korzystając z wartości zamieszczonych w tabeli 7.4 otrzymano wartość sprawności $\eta_{(I)C3}$ (równanie 7.67), która jest jednocześnie sprawnością całkowitą rzeczywistych procesów fotosyntetycznych konwersji energii promieniowania słonecznego w energię chemiczną związków węgla. Dla procesów idealnych wielkość ta ($\eta_{(II)C3}$) zwiększa się ponad dwukrotnie (równanie 7.68):

$$\eta_{(I)C3} = \frac{E_{C3(I)}}{E_{hv(II)} + E_{hv(I)}} = \frac{453,4 \text{ kJ/mol}}{800 \text{ kJ/mol} + 800 \text{ kJ/mol}} = 28,3\% \quad (7.67)$$

$$\eta_{(II)C3} = \frac{E_{C3(II)}}{E_{hv(II)} + E_{hv(I)}} = \frac{1032,1 \text{ kJ/mol}}{800 \text{ kJ/mol} + 800 \text{ kJ/mol}} = 64,5\% \quad (7.68)$$

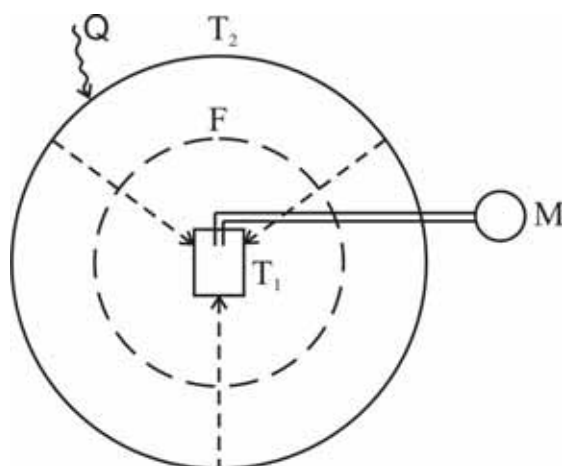
W następnym podrozdziale zostanie przedstawiona analiza porównawcza otrzymanych wartości η_{C3} z wartościami sprawności otrzymanymi z analizy innych modeli systemów fotosyntetycznych, opisywanych w literaturze.

Tab.7.4 Tabela wartości energii doprowadzonej do układu, energii użytecznej wyprowadzonej z układu (przypadające na 1 mol CO₂) oraz sprawności dla układów rzeczywistych i idealnych.

	E_d [kJ/mol]	$E_{uż}$ [kJ/mol]	$\eta_{(I)}$ [%]	E_d [kJ/mol]	$E_{uż}$ [kJ/mol]	$\eta_{(I),id}$ [%]	$\eta_{(II)}$ [%]
OEC	135,1	115,8	85,7	135,1	115,8	85,7	100,0
RC PSII	783,2	374,3	47,8	783,2	683,1	87,2	54,8
cyt b6f	135,1	115,8	85,7	135,1	115,8	85,7	100,0
RC PSI	685,6	308,7	45,0	685,6	652,2	95,1	47,3
FNR	482,4	459,2	95,2	482,4	459,2	95,2	100,0
ATP-aza	270,1	135,6	50,2	212,2	135,6	58,6	85,7
LHC PSII	800,0	706,0	88,2	760,0	706,0	92,9	95,0
LHC PSI	800,0	685,6	85,7	760,2	685,7	90,2	95,0
cykl C3	575,6	501,7	87,2	575,6	501,7	87,2	100,0

7.3 Wydajność procesu fotosyntezy – weryfikacja wyników obliczeń dla modeli w odniesieniu do danych zawartych w literaturze

Model Duysensa [33] opiera się na działaniu urządzenia przedstawionego na rys.7.7. System ten składa się z zewnętrznej sfery, której powierzchnia ma temperaturę T_2 . Wewnątrz znajduje się filtr, również w kształcie sfery. Jego zadaniem jest przepuszczanie promieniowania o określonej długości fali. Ostatnim elementem jest, zlokalizowany wewnątrz zbiornik, zawierający substancję zdolną do absorpcji energii promieniowania. Może on być połączony z silnikiem elektrycznym. Energia promieniowania docierająca do zewnętrznej powierzchni sfery całego układu przenika przez nią. Proces ten odbywa się tylko w kierunku do pojemnika, ponieważ zewnętrzna sfera jest izolowana cieplnie i nie pozwala na straty ciepła w kierunku zewnętrznym. Wewnątrz systemu energia jest przekazywana wyłącznie na drodze promieniowania. Do pojemnika dociera tylko część energii, pozostała zostaje odbita od powierzchni filtra. Proces absorpcji promieniowania wewnątrz pojemnika zachodzi w stałej temperaturze T_1 . Zakłada się również w tym modelu, że system funkcjonuje w stanie stacjonarnym.



Rys.7.7. Schemat urządzenia przeprowadzającego konwersję energii promieniowania w energię swobodną [33]. Oznaczenia F – filtr; M – silnik; Q – strumień ciepła (promieniowanie); T_1 , T_2 – temperatura odpowiednio: dolnego i górnego źródła energii [33].

Część zaabsorbowanej energii może być zamieniona na pracę. Silnik elektryczny połączony z układem za pomocą elektrod pracuje w systemie ciągłym, wykorzystując wytworzoną energię użyteczną. Pozostała część nie wykorzystanej energii wydzielana jest z układu na sposób ciepła w temperaturze T_1 . W przypadku gdy system działa w warunkach pełnej odwracalności procesów (bez procesów dyssypacyjnych) układ może wykonać pracę maksymalną. W warunkach rzeczywistych uzyskana praca będzie miała wartość mniejszą. Jeżeli układ nie jest połączony z żadnym urządzeniem odbierającym energię użyteczną, produkty reakcji fotochemicznej będą się akumulować wewnątrz systemu. Ilość energii zakumulowanej jest wtedy równa zmianie energii swobodnej Gibbsa.

Duysens rozważał omówiony system w kategoriach silnika cieplnego. Górne źródło ciepła stanowi promieniowanie docierające do pojemnika o obliczonej wartości temperatury $T_2 = 1100\text{K}$. Dolnym źródłem jest część systemu wewnątrz pojemnika, w którym panuje temperatura $T_1 = 300\text{K}$.

Sprawność Carnota dla opisanego systemu, przeprowadzającego proces konwersji energii promieniowania w energię swobodną Gibbsa wynosi:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{1100} \cong 0,727$$

Warto zaznaczyć, że uzyskany wynik jest niezależny od mechanizmów konwersji energii, więc może być zastosowany do dowolnego etapu tego procesu. Dla procesów nieodwracalnych wartość sprawności będzie mniejsza, jednak Duysens nie podaje obliczeń dla tego przypadku.

Model fotosyntezy przedstawiony przez Rossa i Calvina [105] oraz Knoxa [92] został rozszerzony do dwóch podukładów (model dwu-poziomowy). Pierwszy z nich, zawierający cząsteczki chlorofilu, absorbuje energię promieniowania słonecznego. Układ ten ma kontakt z otoczeniem o temperaturze T , do którego może wydzielić energię na sposób ciepła. Ponadto połączony jest z systemem pułapkującym energię wzbudzenia (drugim podukładem). Ten ostatni również posiada kontakt z otoczeniem, do którego przekazuje energię na sposób ciepła, ale także akumuluje uzyskaną energię w postaci energii swobodnej i jest zdolny do wykonaniu pracy użytecznej. Rozważają oni dwie przyczyny strat. Zakładając odwracalność wszystkich procesów tylko część energii, zgodnie z ograniczeniami wynikającymi z II Zasady Termodynamiki (które zastosował w swoim modelu Duysens), może zostać przekształcona w formę energii użytecznej. Straty występują również w wyniku zachodzenia procesów nieodwracalnych wewnątrz systemu. W pracy [92] wyznaczono maksymalną sprawność procesu fotosyntezy przeprowadzonego przez rośliny wyższe: algi oraz trzy gatunki szpinaku, w zakresie od 0,694 do 0,732. Uzyskane wyniki są podobne do tych z modelu Duysensa. Dla procesów rzeczywistych Calvin i Ross szacują sprawność procesów konwersji energii promieniowania słonecznego w energię swobodną na poziomie 33%. Energia dostarczona do układu fotosyntetycznego określona jest przez energię fotonów o długości fali 700nm, tj. $\sim 1,8\text{eV}$, podczas gdy pomiary szybkości procesów uwalniania tlenu wskazują na $\sim 0,6\text{ eV}$ energii zmagazynowanej w formie energii swobodnej w stabilnych produktach fotosyntezy – węglowodanach.

Trzeci model (który uwzględnia poprzednie) znajduje się w pracy [85]. Autorzy rozpatrują w swojej pracy również model dwu-poziomowy. Podają wyrażenie na wartość powinowactwa chemicznego dla reakcji:

$$P \xrightleftharpoons[k_d]{} P^* \quad (7.69)$$

Wynosi ona:

$$A = h\nu_0 + k_B T \ln \frac{I}{k_d} \quad (7.70)$$

W równaniu tym: h – stała Plancka; ν_0 – częstotliwość promieniowania o długości fali 680 nm; k_B stała Boltzmanna, I – intensywność promieniowania, k_d – odwrotność czasu życia cząsteczki w stanie wzbudzonym. W warunkach ustalenia się równowagi termicznej w procesie transferu energii promieniowania między cząsteczką chlorofilu (P) i ciałem doskonale czarnym o temperaturze T_{bb} występuje równość:

$$\ln \frac{I}{k_d} = - \frac{h\nu_0}{k_B T_{bb}} \quad (7.71)$$

a w konsekwencji:

$$A = hv_0 \left(1 - \frac{T}{T_{bb}}\right). \quad (7.72)$$

Wyrażenie w nawiasie jest sprawnością Carnota dla hipotetycznego silnika cieplnego funkcjonującego między górnym źródłem ciepła, o temperaturze ciała doskonale czarnego (T_{bb}) i temperaturą otoczenia (T). System taki składałby się z pojemnika zawierającego substancję P, absorbującą promieniowanie, umieszczonego wewnątrz ciała doskonale czarnego. Ściany pojemnika są doskonale izolowane cieplnie, więc jego temperatura ma stałą wartość T . Obliczono, że w warunkach intensywnego oświetlenia ($I = 1 \text{ s}^{-1}$), czas życia cząsteczki chlorofilu w stanie wzbudzonym wynosi $k_d = 5,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Jeżeli energia fotonu światła o długości fali 680 nm wynosi $hv_0 = 1800 \text{ meV}$, to powinowactwo chemiczne można obliczyć jako:

$$A = 1800 - 458 = 1342 \text{ meV} \quad (7.73)$$

natomiast sprawność Carnota dla rozpatrywanego układu:

$$\eta_c = \frac{A}{hv_0} = \frac{1342}{1800} \cong 0,746 \quad (7.74)$$

W warunkach rzeczywistych maksymalna szybkość procesu fotosyntezy zachodzi przy mniejszym naświetleniu (około $I = 0,1 \text{ s}^{-1}$). Również czas życia cząsteczki w warunkach panujących *in vivo*, (uwzględniających otoczenie cząsteczki chlorofilu w postaci reszt aminokwasowych białek LHC) jest mniejsza, tj. $\tau_d = 1 \text{ ns}^1$. Zakładając taką samą wartość $hv_0 = 1800 \text{ meV}$, wartości powinowactwa chemicznego oraz sprawności wynoszą odpowiednio: 1268 meV i 0,704.

Każdy z trzech przedstawionych modeli opiera się o model silnika cieplnego. Sprawność procesów przebiegających w tych urządzeniach określa się więc za pomocą sprawności Carnota. Jej wartość wynosi około 70% dla wszystkich modeli.

W modelach biochemicznych [952, 111] sprawność procesu fotosyntezy oblicza się ze wzoru:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta G_{hv}}, \quad (7.75)$$

w którym ΔG oznacza ilość energii zakumulowanej w cząsteczce węglowodanu, natomiast ΔG_{hv} ilość energii pochłoniętej w procesie absorpcji promieniowania słonecznego. Każdy atom węgla jest redukowany w jednym cyklu Calvina-Bensona, dlatego do zredukowania sześciu atomów węgla do poziomu sześciowęglowego cukru prostego – heksozy, wymaganych jest sześć obrotów cyklu: 12 cząsteczek ATP zostaje zużytych w procesie fosforylacji 12 cząsteczek 3-fosfoglicerynianu, w celu uzyskania 12 cząsteczek 1,3-bisfosfoglicerynianu; 6 cząsteczek ATP jest wykorzystanych w etapie regeneracji rybulozo-1,5-bisfosforanu; 12 cząsteczek NADPH zostaje zużytych w reakcjach redukcji 12 cząsteczek 1,3-bisfosfoglicerynianu do aldehydu 3-fosfoglicerynowego. Obliczając wydajność, przyjmuje się następujące założenia:

[1] ΔG° dla procesu redukcji dwutlenku węgla do poziomu heksozy wynosi +482,4 kJ/mol

[2] redukcja NADP^+ jest procesem wymagającym 2 elektronów, więc synteza NADPH wymaga absorpcji 4 fotonów przez fotosystem PS I oraz 4 fotonów przez fotosystem PSII;

¹ $\tau = 1/k_d$

wymaganych jest więc co najmniej 8 fotonów zostało zaabsorbowanych przez system fotosyntetyczny (w rzeczywistości szacuje się tę liczbę w zakresie od 8 do 10);

[3] mol fotonów o długości fali równej 680 nm zawiera energię równą 176,5 kJ, mol fotonów o długości fali równej 700 nm zawiera energię równą 171,4 kJ, stąd minimalna ilość energii wprowadzona do systemu wynosi 1391,6 kJ (w technicznym modelu fotosyntezy założono średnią wartość zawartą w jednym molu absorbowanych fotonów równą 200 kJ)

[4] przepływ 4 elektronów przez fotosyntetyczny system przonośników elektronowych generuje powstanie różnicy potencjału elektrochemicznego protonów (siły protonomotorycznej) o wartości przekraczającej minimalną ilość energii niezbędną do wytworzenia trzech cząsteczek ATP

W tych warunkach (określanych jako idealne) wartość sprawności wynosi:

$$\eta = \frac{482,4}{1391,6} \cong 35\% \quad (7.76)$$

W warunkach rzeczywistych wydajność fotosyntezy jest znacznie niższa od teoretycznej (idealnej). Straty powstają na każdym etapie konwersji energii. Są one niezbędne do utrzymania ciągłego i optymalnego strumienia przepływu energii w stanie ustalonym w całym systemie fotosyntetycznym – potrzeba taka wynika z faktu, że układy biologiczne funkcjonują w stanach stacjonarnych ale jednocześnie dalekich od stanu równowagi. Jego utrzymanie wymaga odpowiednich nakładów energii – chodzi o to żeby zminimalizować tę ilość i jednocześnie uzyskać maksymalną moc chemiczną układu – tzn. aby uzyskać optymalny strumień energii. Źródło [111] nie podaje jednak rzeczywistych wartości sprawności. Przyczyny nieodwracalności zostaną bliżej pokazane w dwóch następujących modelach.

W modelu Boltona i Halla [18] analiza sprawności przyjmuje bardziej szczegółową formę. Autorzy obliczają maksymalną sprawność układu w warunkach idealnych, a następnie modyfikują jej wartość uwzględniając procesy dyssypacji energii. Wydajność definiują równaniem:

$$\eta_{PS}^{\max} = \frac{J_{O_2} \cdot \Delta G}{E_0^S}, \quad (7.77)$$

w którym: η_{PS}^{\max} - oznacza maksymalną sprawność dla procesu fotosyntetycznej konwersji energii; J_{O_2} - strumień uwolnionych cząsteczek tlenu; E_0^S gęstość strumienia promieniowania docierająca do układu fotosyntetycznego; ΔG - wartość energii swobodnej Gibbsa zakumulowanej w cząsteczce d-glukozy. Ponieważ:

$$J_{O_2} = \frac{j_g}{8N_A} = 2,54 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}), \quad (\text{w modelu obliczono wartość strumienia fotonów}$$

$$j_g = 1,223 \times 10^{21} \text{ fotonów}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}); N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ fotonów}), \quad (7.78)$$

$$\Delta G = 496 \text{ kJ/mol}, \quad (7.79)$$

$$E_0^S = 967 \text{ W/m}^2, \quad (7.90)$$

to sprawność maksymalna wynosi $\eta_{PS}^{\max} = 0,130$. Jeżeli uwzględni się straty związane z niecałkowitą absorpcją (straty rzędu 16%), mniejszą wydajnością kwantową (15% strat), to rzeczywista wydajność fotosyntezy spada do 9,3%. Procesy tzw. fotooddychania dodatkowo obniżają wartość tego wskaźnika

o dalsze 50%. Ostatecznie można przyjąć, że sprawność nieidealnego procesu fotosyntetycznej konwersji energii, obliczona dla rozpatrywanego modelu, wynosi $\eta = 4.6\%$.

W innym bardziej ogólnym modelu Halla [52], przy założeniu, że na powierzchnię liścia pada 100% promieniowania słonecznego (w temperaturze 25°C), określa się wydajność fotosyntezy według następującego schematu.

- 47% energii ulega rozproszeniu w wyniku występowania w promieniowaniu słonecznym promieniowania spoza zakresu PAR;
- z tej energii ~30% ulega dyssypacji z powodu absorpcji promieniowania przez te składniki komórek roślinnych, które nie uczestniczą w procesach fotosyntezy;
- w trakcie transportu energii wzbudzenia z anten energetycznych do RC następuje zmniejszenie zawartości energii w RC, gdzie pochłaniana jest energia wzbudzenia o długości fali odpowiednio 680 nm (RC PSII) i 700 nm (RC PSI), jest to strata rzędu 24% w stosunku do energii uzyskanej z poprzedniego punktu;
- prawie 68% energii dostarczonej do RC podlega stracie w wyniku konwersji w energię chemiczną cząsteczki glukozy;
- występują również straty związane z procesami fotooddychania (44%).

Wydajność fotosyntezy netto dla całego procesu wynosi więc:

$$\eta = (1 - 0,47) \cdot (1 - 0,30) \cdot (1 - 0,24) \cdot (1 - 0,68) \cdot (1 - 0,44) = 0,0505 \sim 5\%$$

Bez

uwzględniania strat związanych z fotooddychaniem wartość ta rośnie do poziomu ~9%. Oba ostatnie modele przedstawiają podobne wyniki.

Uzyskany wyniki z analizy technicznego modelu fotosyntezy ($\eta_{(I)C3} = 28,3\%$) wydaje się być zbliżone do wartości sprawności modelu biochemicznego. Faktycznie w pierwszym i drugim przypadku przyjęto prawie 100% wydajność kwantową w procesie absorpcji promieniowania, energię minimalnej liczby 8 kwantów potrzebnej do redukcji jednej cząsteczki CO₂, jak również nie uwzględniono takich procesów jak fotooddychanie. Druga wartość sprawności $\eta_{(II)C3} = 64,5\%$ jest zbliżona do wartości 70%. Jednakże w pracy dla 4 podukładów przyjęto sprawność $\eta_{(II)} = 100\%$, która w rzeczywistych warunkach jest na pewno niższa, więc uzyskana wartość $\eta_{(II)C3}$ powinna przyjąć jeszcze mniejszą wartość. Być może istnieje zależność tej ostatniej ze sprawnością Carnota, ale autor nie potrafi na tym etapie analizy tego wykazać. Poszukiwanie korelacji między technicznym modelem fotosyntezy, a modelami wymienionymi wcześniej, jak również innymi, będzie wymagało dodatkowych badań. Uzyskane wyniki nie są bowiem jednoznaczne.

7.4 Efekty koncentracji energii w procesie fotosyntezy

Zagadnienie koncentracji energii zostało poruszone w pracy już wielokrotnie. Była to jednak ocena jakościowa. Autor wskazał na trzy etapy koncentracji energii. Każdy z nich charakteryzuje się relatywnie długim (w porównaniu do poprzednich etapów) czasem życia składnika akumulującego energię. W przypadku pierwotnego donora elektronów w RC jest to czas rzędu 10⁻⁹ s, w porównaniu z czasem rzędu 10⁻¹⁵ – 10⁻¹² s dla czasu życia cząsteczki chlorofilu w stanie wzbudzonym, w obszarze

anteny energetycznej. Drugi etap kończy się akumulacją energii w potencjałach: redukcyjnym NADPH i fosforylacyjnym ATP. Nośniki te są bardzo stabilne kinetycznie. W warunkach fotosyntezy czas ich życia jest rzędu 10 s. Ostatni, najtrwalszy etap akumulacji energii, stanowi synteza glukozy-6-fosforanu. Zachodzi ona w czasie rzędu 100 s. Ponieważ znane są wartości dla każdego z wymienionych składników, można ocenić ilościowo proces koncentracji energii w kontekście tych trzech etapów (tab.7.5)

Tab.7.5 Tabela wartości zmiany energii swobodnej Gibbsa (ΔG), objętości molowej (ν) oraz objętościowej gęstości energii (q_V) dla trzech poziomów koncentracji energii.

	$\Delta G, kJ / mol$	$\nu, cm^3 / mol$	$q_V, J / cm^3$
Chl[a]	200	768,878	~260
NADPH	220	422,998	~520
G6P	2900	155,219	~18710

Gęstość elektronowa dla podanych cząsteczek została obliczona metodą kwantową Hartree-Focka w bazie 6-31G za pomocą programu Gaussian 2003 [41]. Są to wartości przybliżone, które nie oddają rzeczywistych warunków panujących w chloroplastach, jednakże zdaniem autora można je wykorzystać do celów porównawczych. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że objętościowa gęstość energii między pierwszym i drugim poziomem rośnie dwukrotnie, natomiast między drugim i trzecim – prawie 36 razy.

Rozdział 8.

Podsumowanie i wnioski

Podsumowanie

W ujęciu całościowym system fotosyntetyczny przeprowadza konwersję energii promieniowania słonecznego w energię wiązań chemicznych węglowodanów. Podobne procesy konwersji energii przeprowadzają systemy techniczne. Analogie między tymi dwoma rodzajami systemów nie zostały do tej pory wyraźnie określone. Już w latach 60-tych profesor Strebeyko w książce pt. „Fotosynteza” [109] opisuje roślinę w następujący sposób: „... Zieloną roślinę możemy uważać za silnik, który przemienia energię świetlną w energię chemiczną związków organicznych wytwarzanych przez roślinę z dwutlenku węgla i wody – silnik napędzany energią świetlną. ...”. Analogia w nazewnictwie nie wydaje się być przypadkowa. Z kolei w latach dziewięćdziesiątych XX wieku Boyer i Walker otrzymali Nagrodę Nobla za wyjaśnienie mechanizmu syntezy ATP przez ATP-azę. Enzym ten posiada ruchome części składowe porównywane do elementów turbiny (wirnik, kierownica). W czasie syntezy ATP tj. wykonania pracy tworzenia wiązania estrowego w tej cząsteczce, wykorzystuje się, oprócz specyficznych warunków reakcji enzymatycznej, siłę napędową wynikającą z różnicy potencjału elektrochemicznego protonów po dwóch stronach błony, w której enzym jest umieszczony. ATP-aza jest również określana terminem najmniejszej maszyny rotacyjnej, jaka istnieje w świecie żywym. Literatura podaje wiele innych przykładów tzw. pomp jonowych, które wykorzystując dostarczoną im energię chemiczną, mają zdolność do aktywnego transportu jonów w poprzek membrany, wbrew gradientowi ich stężenia. Również w procesie fotosyntezy takie procesy mają miejsce. Kompleks cytochromu b_6f wykorzystując energię dostarczoną do układu w postaci potencjału redoks, przenosi jony H^+ z fazy stromy do fazy lumen. Podobnych układów biochemicznych, dla których występują określenia z obszaru technicznego jest znacznie więcej. Przykładami niektórych z nich są: „... Energy transduction in the F_1 motor of ATP synthase...” [124], „...Energy transduction in transmembrane ion pumps oraz ...”[38], „...Proton-powered turbine of a plant motor...”[107], „... The mechanochemistry of molecular motors ...”[72], „...Safety valves for photosynthesis ...”[96], „...Rotary chemiosmotic machines ...”[73], „...Bioelectric power generation ...”[114]. Określenia charakterystyczne dla urządzeń technicznych, takie jak: silnik, pompa, maszyna molekularna, czy też zawór bezpieczeństwa, sugerują analogię w zasadach działania, a także w procesach konwersji energii, które przeprowadzają. Próba znalezienia analogii między tymi obszarami jest przedstawiona w pracy w postaci technicznego modelu fotosyntezy.

W oparciu o analizę danych zawartych w literaturze (rozdział 5) autor wskazał dziewięć układów, które można jednoznacznie wyodrębnić. Do ich cech charakterystycznych należą: granice układu, forma energii doprowadzonej i wyprowadzonej z niego, ze szczególnym uwzględnieniem energii w postaci użytecznej. Założono, że wszystkie układy mają charakter otwarty oraz że funkcjonują w stanie stacjonarnym. W związku ze wskazaniem na analogie z maszynami technicznymi w zakresie mechanizmów przeprowadzania procesów konwersji energii, zostały one określone terminem energetycznych maszyn biochemicznych. Autor podzielił je ze względu na pełnione funkcje, na trzy zasadnicze grupy: koncentratory energii wzbudzenia (LHC PSII, LHC PSI), pompy chemiczne (OEC, RC PSII, cyt b_6f , RC PSI, cykl C3) oraz silniki chemiczne (FNR, ATP-aza).

Do termodynamicznego opisu powyższych urządzeń, w tym wyznaczenia ilości pracy chemicznej wykonanej przez układ lub do niego doprowadzonej, zastosowano funkcję termodynamiczną G tj. energię swobodną Gibbsa. Jest to charakterystyczna funkcja odpowiednia do opisu procesów zachodzących w warunkach izobaryczno-izotermicznych. Jej zmiana wynikająca ze zmiany stanu układu, może być obliczona dla różnych rodzajów procesów konwersji energii: absorpcji promieniowania słonecznego, zmiany potencjału redoks, zmiany potencjału elektrochemicznego protonów jak również zmiany potencjału fosforylacyjnego. Stanowi ona wspólne narzędzie analizy termodynamicznej, które zostało użyte do porównania efektów energetycznych dla poszczególnych etapów procesu fotosyntetycznej konwersji energii. Określenie sposobu pracy tych urządzeń wiąże się również z pojęciem sprawności. Sprawność dla każdego z nich została obliczona na podstawie równań bilansu, jak i z uwzględnieniem występujących w nich procesów nieodwracalnych. Autor wskazał na rozróżnienie tych dwóch wielkości, chociażby ze względu na występujące w literaturze niejednoznaczności w tym względzie.

Poszukiwanie analogii między systemami technicznymi i biochemicznymi zostało rozpoczęte w obszarze maszyn chemicznych. Literatura podaje opis zarówno silników chemicznych, pomp chemicznych, jak również zespołu układów sprzężonych, będących ich kombinacją. Wskazano na występowanie trzech rodzajów maszyn chemicznych: całkowicie odwracalnych, wewnątrznie odwracalnych oraz wewnątrznie i zewnątrznie nieodwracalnych. Dla tych układów literatura podaje sposób na obliczenie pracy dostarczonej do układu, jak również energii użytecznej wyprowadzonej z niego, poprzez wykorzystanie zależności $\mu(\dot{n})$. Znalaziono analogie w opisie sprężarki izotermicznej oraz maszyny rozprężnej, ale tylko dla najprostszych przypadków.

Istotną cechą w opisie termodynamicznym funkcjonowania kompleksów systemu fotosyntetycznego jest cykliczna zmiana stanów jakie przyjmują. W terminologii termodynamiki technicznej można je więc nazwać maszynami cyklicznymi. Autor poszukiwał zależności definiujących kształt przemian w chemicznym układzie $\mu - \dot{n}$ w celu wyznaczenia pracy. Przeprowadzono szczegółową analizę mechanizmów transportu i konwersji energii dla każdego z dziewięciu podukładów. Znalaziono takie zależności, ale tylko dla pojedynczych przemian zachodzących w RC, których obrazem w układzie $\mu - \dot{n}$ jest odcinek linii pionowej. Dla bardziej skomplikowanych, rzeczywistych układów biochemicznych nie określono ich kształtu.

Z tego powodu autor zastosował inną metodę – analizę połączeń układów w systemie szeregowym oraz szeregowo-równoległym. Na jej podstawie oraz wykorzystując obliczone wartości sprawności dla każdego z podukładów, obliczono sprawność dla całego procesu w warunkach rzeczywistych i idealnych. Otrzymano następujące wartości: $\eta_{(I)} = 28,3\%$ oraz $\eta_{(II)} = 64,5\%$. W porównaniu z układami technicznymi, szczególnie druga z nich jest wysoka. Uzyskana wartość została porównana z wartościami sprawności pochodzących z innych modeli występujących w literaturze (Duysensa, Rossa i Calvina, Boltona i Halla, Halla). Wyniki te są podobne do uzyskanych z modeli biochemicznych, jednak zdaniem autora nie są jednoznaczne i będą wymagały dalszych badań.

Autor wskazał ponadto na dwie podstawowe funkcje systemu fotosyntetycznego. Głównym skutkiem przebiegu procesów fotosyntetycznej konwersji energii jest jej akumulacja w węglowodanach. Analiza wartości gęstości objętościowej energii (q_v), wskazuje na trójstopniowy system koncentracji energii (etap I – pułapkowanie energii wzbudzenia na cząsteczce pierwotnego donora elektronów w RC, etap II – akumulacja energii w postaci potencjału redukcyjnego NADPH i

potencjału fosforylacyjnego ATP, etap III – akumulacja energii w cząsteczkach glukozy). Na każdym z tych etapów energia jest akumulowana w formach, które posiadają relatywnie długi czas jej magazynowania, w stosunku do etapów wcześniejszych.

Drugim procesem, mającym zasadnicze znaczenie, jest cykl redukcji węgla. Absorbując CO₂ i redukując go do poziomu węglowodanów na trwałe oddziela go od atmosfery. Przeprowadza więc z definicji proces naturalnej sekwestracji. Hipotetyczne koszty dostarczenia energii do cyklu Calvina – Bensona są wyższe niż podawane dla technicznych metod sekwestracji (1150 PLN *versus* 840 PLN), jednak uwzględniając darmową energię ze Słońca, fotosyntetyczna sekwestracja jest bez konkurencji. Opierając się na mechanizmach występujących w cyklu Calvina – Bensona, autor zaproponował nowy, trój etapowy mechanizm chemicznej sekwestracji (absorpcja CO₂, trwałe związanie CO₂, regeneracja akceptora CO₂). W roli akceptora dwutlenku węgla wykorzystanoby jony Ba²⁺, natomiast trwałym produktem końcowym miałyby być, bezpieczny dla środowiska, CaCO₃.

Badania nad fotosyntetycznym procesem konwersji energii w ujęciu technicznym powinny zostać rozszerzone o cykliczny i pseudocykliczny transport elektronów, jak również o analizę procesów regulacyjnych fotosyntezy, sprzęgających ze sobą działania poszczególnych podukładów. Do analizy zależności między strumieniami energii i strumieniami substancji można wykorzystać także teorię Termodynamicznej Analizy Sieciowej (86, 98, 126). Innym obszarem badań mógłby być obszar procesów biochemicznych oraz metody wyznaczania zależności A(J) ([12, 103]), które mogą mieć związek z poszukiwanymi w pracy zależnościami $\mu(\dot{n})$. Zasadne jest także badanie jakościowych i ilościowych zależności w procesach związanych z dysypacją energii, w zakresie termodynamiki procesów nieodwracalnych([1, 67]).

Wnioski

1. Proces fotosyntezy nie jest opisany z technicznego punktu widzenia, mimo licznych analogii w terminologii.
2. Autor podjął się stworzenia opisu dziewięciu charakterystycznych podukładów systemu fotosyntetycznego w kontekście technicznych urządzeń energetycznych, z podziałem na trzy grupy: koncentratorów energii, pomp chemicznych i silników chemicznych.
3. Autor zaproponował techniczny model fotosyntezy w oparciu o analogie do systemu technicznego, składającego się z podzespołów.
4. W oparciu o model i efektywności poszczególnych ogniw fotosyntetycznego łańcucha konwersji energii, autor podjął próbę skonstruowania ogólnego wskaźnika energetycznej oceny całego procesu. Wartość 28,3% jest podobna do sprawności modeli biochemicznych
5. Nowy współczynnik oceny wzrostu gęstości energii (q_v) sugeruje podział procesu fotosyntezy na trzy etapy (I, II oraz III etap koncentracji energii). Każdy z nich charakteryzuje się wzrastającym poziomem gęstości energii.
6. Autor wskazał na możliwość wykorzystania mechanizmów występujących w cyklu Calvina – Bensona (absorpcji CO₂, redukcji CO₂ oraz regeneracji akceptora CO₂) do konstrukcji mechanizmów chemicznej sekwestracji CO₂, wykorzystujących w roli akceptora CO₂ – jony Ba²⁺.

Literatura

1. Adriesse, C.D., Hollestelle, M.J., Minimum entropy production in photosynthesis, *Biophysical Chemistry*, 90, 249-253 (2001).
2. Allen J.F., Cyclic, pseudocyclic and noncyclic photophosphorylation: New links in the chains, *TRENDS in Plant Science*, 8(1), 15-19 (2003).
3. Allen J.F., State transitions – a question of balance, *Science*, 229, 1530-1532 (2003).
4. Allen, J.F. How does protein phosphorylation regulate photosynthesis?, *TRENDS in Biochemical Science*, 17, 12-17 (1992).
5. Anderson J.M., Cytochrome b_6f complex: dynamic molecular organization, function and acclimation, *Photosynthesis Research*, 34, 341-357 (1992).
6. Arnon D.J., Belle M., Whatley B., Photosynthesis by isolated chloroplasts, *Nature*, 174, 394-396 (1954).
7. Barber J., Archer M. D., P680, The primary electron donor of photosystem II, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 142, 97-106 (2001).
8. Barltrop J.A., Coyle J.A, *Fotokemia*, tłum. z j. ang. J. Kotlicka, PWN, Warszawa 1987.
9. Bassham J., A., Calvin M., *Udział węgla w fotosyntezie*, tłum. z j. ang. Kasprzyk Z., PWRiL, Warszawa 1962.
10. Batic C.J., Kamin H., Electron transfer by Ferredoxin:NADP⁺ Reductase, *Journal of Biological Chemistry*, 259(19), 11976-11985 (1984).
11. Batic C.J., Kamin H., Ferredoxin-NADP⁺ oxidoreductase. Equilibria in binary and ternary complexes with NADP⁺ and ferredoxin, *Journal of Biological chemistry*, 259, 8832-8839 (1984).
12. Beard, D.A., Liang, S., Qian, H., Energy balance for analysis of complex metabolic networks, *Biophysical Journal*, 83, 79-86 (2002).
13. Bendall D.S., Manasse R.S., Cyclic photophosphorylation and electron transport, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1229, 23-38 (1995).
14. Berry E.A., Guergova-Kuras M., Huang L-S, and Crofts A.R., Structure and function of cytochrome bc complex, *Annual Review of Biochemistry*, 69, , 1005-1075 (2000).
15. Blasius B., Beck F., Luttge U., Photosynthetic oscillations in Crassulacean Acid Metabolism (CAM), *Journal of theoretical Biology*, 184, 345-351 (1997).
16. Boekema E.J., Wynn R.M., Malkin R., The structure of spinach photosystem I studied by electron microscopy, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1017, 49-56 (1990).
17. Bogershausen O., Junge W., Rapid proton transfer under flashing light at both functional sides of dark-adapted photosystem II particles, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1230, 177-185 (1995).
18. Bolton, J.R., Hall, D., O., The maximum efficiency of photosynthesis, *Photochemistry and Photobiology*, 53(4), 545-548 (1991).
19. Boyer P., The binding change mechanism for ATP synthase – some probabilities and possibilities, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1140, 215-250 (1993).

20. Brettel K., leibl W., Electron transfer in photosystem I, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1507, 100-114 (2001).
21. Bruns C.M., Karplus P.A., Refined crystal structure of spinach ferredoxin at 1.7Å resolution: oxidized, reduced and 2'-phospho-5'-AMP bound states, *Journal of Molecular Biology*, 247, 125-145 (1995).
22. Byrdin M., Jordan P., Krauss N., Fromme P., Stehlik D., Schlodder E., Light harvesting in photosystem I: Modeling based on the 2,5Å structure of photosystem I from *Synechococcus elongatus*, *Biophysical Journal*, 83(1), 433-457 (2002).
23. Chen L., Sun F., Wu C., Gong J., Maximum power of a combined-cycle isothermal chemical engines, *Applied of Thermal Engineering* 17(7), 629-637 (1997).
24. Chen L., Sun F., Wu C., Yu J., Performance characteristics of isothermal chemical engines, *Energy Conversion and Management*, 38(18), 1841-1846 (1997).
25. Danek A., *Chemia fizyczna. Podręcznik dla studentów farmacji, wyd. IV, PZWL, Warszawa 1978.*
26. de Vos A., Endoreversible thermodynamics and chemical reactions, *Journal of Physical Chemistry*, 95, 4534-4540 (1991).
27. de Weerd F.L., van Stokkum I.H.M., van Amerongen H., Dekker J.P., van Grondelle R., Pathways for energy transfer in the core light-harvesting complexes CP43 and CP47 of photosystem II, *Biophysical Journal*, 82, 1586-1597 (2002).
28. de Wijn R., van Gorkom H.J., Kinetics of electron transfer from Q_A to Q_B in photosystem II, *Biochemistry*, 40, 11912-11922 (2001).
29. Debus R.J., The manganese and calcium ions of photodynthetic oxygen evolution, *Biochimica et Biophysica Acta* (1992), 1102, 269-352.
30. Dekker J.P., van Grondelle R., Primary charge separation in Photosystem II, *Photosynthesis Research*, 63, 195-208 (2000).
31. Diner B.A., Rappaprt F., Structure, dynamics and energetics of the primary photochemistry of photosystem II of oxygenic photosynthesis, *Annual Review of Plant Biology*, 53, 551-580 (2002).
32. Durrant J. R., Klug D. R., Kwa S. L. S., van Grondelle R., Porter G., Dekker J. P., A multimer model for 680, the primary electron donor of photosystem II, *Proceedings of National Academy of Science USA*, 92, 4798-4802 (1995).
33. Duysens L.N.M., The path of light energy in photosynthesis, in: *Photochemical Apparatus, Brookhaven Symposium of Biology*, 11, 10-25 (1958).
34. Efekt cieplarniany, <http://www.gim1gdy.gd.pl>.
35. Ehleringer J.R., Cerling T.E., Helliker B.R., C₄ photosynthesis, atmospheric CO₂ and climate, *Oecologia*, 112, 285-289 (1997).
36. Elston T., Wang H., Oster G., Energy transduction in ATP synthase, *Nature*, 391, 510-513 (1998).
37. Engelbrecht S., Junge W., ATP synthase: a tentative structural model, *FEBS Letters*, 414, 485-491 (1997).

38. Faccotti, M.T., Rouhami-Manshadi, S., Glaeser, R.M., Energy transduction in transmembrane ion pumps, *TRENDS in Biochemical Science*, 29(8), 445-451 (2004).
39. Farquhar G.D., von Caemmerer S., Berry J.A., Models of photosynthesis, *Plant Physiology*, 125(1), 42-45 (2001).
40. *Fizjologia roślin*, red. J. Zurzyckiego, wyd. II popr., PWRiL, Warszawa 1985.
41. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery, Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barine V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman O., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
42. Fromme P., Jordan P., Krauss N., Structure of photosystem I, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1507, 5-31 (2001).
43. Fromme P., Schubert W.D., Krauss N., Structure of photosystem I suggestions on the docking sites for plastocyanine, ferredoxin and the coordination of P₇₀₀, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1187, 99-105 (1994).
44. Fukuyama K., Structure and function of plant-type ferredoxin, *Photosynthesis Research*, 81(3), 289-301 (2004).
45. Furbank R.T., Taylor W.C., Regulation of photosynthesis in C3 and C4 plants: A molecular approach, *The Plant Cell*, 7, 797-807 (1995).
46. Gilchrist Jr.M.L., Ball J.A., Randall D.W., Britt R.D., Proximity of the manganese cluster of photosystem II to the redox-active tyrosine Y_Z, *Proceedings of National Academy of Science USA*, 92, 9545-9549 (1995).
47. Gnutek Z., Lamperski J., Kolasiński P., Function of plant biomass in carbonization of CO₂, *Proceedings of the Eleven International Symposium on Heat Transfer and Renewable Sources of Energy*, Międzyzdroje, 13-15.09.2006, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej 2006.
48. Gordon J.M., Orlov V.N., Performance characteristics of endoreversible chemical engines, *Journal of Applied Physics*, 74(19), 5303-5309 (1993).
49. Griffin K.L., Seemann J.R., Plants, CO₂ and photosynthesis in the 21st century, *Chemistry and Biology*, 3, 245-254 (1996).
50. Groth G., Walker J., Model of C-subunit oligomer in the membrane domain of F-ATPasas, *FEBS Letters*, 410, 117-123 (1997).
51. Hall, D.O., Photobiological energy conversion, *FEBS Letters*, 64(1), 6-16 (1976).
52. Hall, D.O., Rao, K.K., *Fotosynteza*, tłum. z j. ang. M. Garstka, WNT, Warszawa 1999.

53. Harrison H.A., Melis A., rganization and stability of polypeptides associated with the chlorophyll a-b light-harvesting complex of photosystem II, *Plant Cell Physiology*, 33, 627-637 (1992).
54. Haywood H.M., Eyre J.M., Scholes M., Carbon dioxide sequestration as stable carbonate minerals – environmental barriers, *Environmental Geology*, 41, 11-16 (2001).
55. Heathcote P., Fyfe P.K., Jones M.R., Reaction centers the structure and evolution of biological solar power, *TRENDS in Biochemical Science*, 27, 79-87 (2002).
56. Heber U., Irrungen, Wirrungen? The Mehler reaction in relation to cyclic electron transport in C3 plants, *Photosynthesis Research*, 73(1-3), 223-231 (2002).
57. Heber U., Walker D., Concerning a dual function of coupled cyclic electron transport in leaves, *Plant Physiology*, 100, 1621-1626 (1992).
58. Hill R., Bendall F., Function of the two cytochrome components in chloroplasts – a working hypothesis, *Nature*, 186, 136-137 (1960).
59. Hoganson C.W., Babcock G.T., A metalloradical mechanism for the generation of oxygen from water in photosynthesis, *Science*, 277, 1953-1956 (1995).
60. Houghton R.A., The Conemporary Carbon Cycle, *Treatise On Geochemistry*, 8, , 473-513 (2003).
61. Hu X., Schulten K., How nature harvest sunlight, *Physics Today* 50(8), 28-34 (1997).
62. IPCC Special Raport on Carbon dioxide Capture and Storage. Summary for Policymakers and Technical Summary, ed. Metz B., Davidson O., de Coninck H., Loos M., Meyer L., 2005.
63. Janson S., The light-harvesting chlorophyll a/b-binding proteins, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1184, 1-19 (1994).
64. Joliot P., Joliot A., Cyclic electron flow in C3 plants, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1757, 362-368 (2006).
65. Joliot P., Joliot A., Quantification of cyclic and linear flows in plants, *Proceedings of National Academy of Science USA*, 102(13), 4913-4918 (2005).
66. Jordan P., Fromme P., Wit H.T., Klukas O., Seanger W., Krauss N., Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution, *Nature*, 411, 909-916 (2002).
67. Juretic, D., Zupanovic, P., Photosynthetic models with maximum entropy production in irreversible charge transfer steps, *Computational Biology and Chemistry*, 27, 541-553 (2003).
68. Kalinowski E., *Termodynamika*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1994.
69. Kamiya N., Shen J.R., Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II from *Thermosynechococcus vulcanus* at 3.7 Å resolution, *Proceedings of National Academy of Science USA*, 100, 98-103 (2003).
70. Karplus P.A., Daniels M.J., Herriott J.R., Atomic structure of ferredoxin-NADP⁺ reductase: Prototype for a structurally novel flavoenzyme family, *Science*, 251, 60-66 (1991).
71. Karplus P.A., Faber H.R., Structural aspects of plant ferredoxin:NADP⁺ oxidoreductases, *Photosynthesis Research*, 81, 303-315 (2004).
72. Keller, D., Bustamante, C., The mechanochemistry of molecular motors, *Biophysical Journal*, 78(2), 541-556 (2000).

73. Khen, S., Rotary chemiosmotic machines, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1322, 86-105 (1997).
74. Knoetzel J., Svendsen I., Simpson D.J., Identification of the photosystem I antenna polypeptides in barley. Isolation of three pigment-bounding antenna complexes, *European Journal of Biochemistry*, 206, 209-215 (1992).
75. Kok B., Forbush B., McGloin M., Cooperation of charges in photosynthetic O₂ evolution. A linear four-step mechanism, *Journal of Photochemistry and photobiology*, 11, 457-475 (1970).
76. Kramer D.M., Sacksteder C.A., Cruz J.A., How acidic is lumen?, *Photosynthesis Research*, 60, 151-163 (1999).
77. Krauss N., Mechanisms for photosystems I and II, *Current Opinion in Chemical Biology*, 7, 540-550 (2003).
78. Krishtalik L.I., pH-dependent charge equilibrium between tyrosine-D and the S states in photosystem II. Estimation of relative midpoint redox potentials, *Biochimica et Biophysica Acta*, 849, 162-171 (1986).
79. Kuhlbrandt W., Wang D.N., Three dimensional structure of plant light-harvesting complex determined by electron crystallography, *Nature*, 350, 130-134 (1991).
80. Kurisu G., Kusunoki M., Katoh E., Yamazaki T., Teshima K., Onda Y., Kimata-Arigo Y., Hase T., Structure of the electron complex between ferredoxin and ferredoxin-NADP⁺ reductase, *Nature Structural Biology*, 8(2), 117-121 (2001).
81. Kwinta W., *Gospodarka wodorowa oparta na zgazowaniu węgla*, *Gigawat Energia*, 6, 2005.
82. Lamperski, J., Gnutek, Z., *Model koncentratora energii dla jednostki fotosyntetycznej (PSU)*, *Materiały XIX Zjazdu Termodynamików*, Gdańsk – Sopot, 5-8.09.2005.
83. Langdale J.A., Nelson T., Spatial regulation of photosynthesis development in C₄ plants, *Trends in Genetic*, 7(6), 191-196 (1991).
84. Lavergne J., Junge W., Proton release during the redox cycle of the water oxidase, *Photosynthesis Research*, 38, 279-296 (1993).
85. Lavergne, J., Joliot, P., *Thermodynamics of the excited states of photosynthesis*, *BTOL-Bioenergetics* (2000).
86. Lewis, E.R., Network thermodynamics revisited, *BioSystems*, 34, 47-63 (1995).
87. Ling G., Chen J., Bruch E., Irreversible chemical-engines and their optimal performance analysis, *Applied Energy*, 78, 123-136 (2004).
88. Ling G., Chen J., Hua B., General performance characteristics of a irreversible three sources chemical pump, *Energy Conversion and Management*, 44, 1719-1731 (2003).
89. Ling G., Chen J., Optimal analysis of the cyclic performance of a class of chemical pumps, *Applied Energy*, 70, 35-47 (2001).
90. Luttge U., Ecophysiology of Crassulacean Acid Metabolism (CAM), *Annals of Botany*, 93(6), 629-652, (2004).
91. Lutyński M., *Sekwestracja CO₂*, <http://rg6.polsl.pl/sekwestr>.
92. Knox R.S., Thermodynamics and the primary processes of photosynthesis, *Biophysical Journal*, 9, 1351-1362 (1969).

93. Mitchell P., Coupling of phosphorylation to electron and proton transfer by chemiosmotic type of mechanism, *Nature*, 191, 144-150 (1961).
94. Munehage Y., Mashimoto M., Miyage C., Tomizawa K-I., Endo T., Tasaka M., Shikanai T., Cyclic electron flow around photosystem I is essential for photosynthesis, *Nature*, 429, 579-582 (2002).
95. Nicholls D.G., Fergussan S.J., *Bioenergetyka 2*, tłum. z j. ang. Hryniewiecka L., PWN, Warszawa 1995.
96. Niyogi, K.K., Safety valves for photosynthesis, *Current Opinion in Plant Biology*, 3, 455-460 (2000).
97. Pearlstein R.M., Exciton migration and trapping in photosynthesis, *Photochemistry and Photobiology* 35, 835-844 (1982).
98. Perelson, A.S., Network thermodynamics, *Biophysical Journal*, 15, 667-685 (1975).
99. Peter G.F., Thornber J.P., Biochemical composition and organization of higher plant photosystem II light-harvesting pigment-proteins, *Journal of Biological Chemistry*, 266, 16745-16754 (1991).
100. Pettersson, G., Ryde-Pettersson U., A mathematical model of the Calvin photosynthesis cycle, *European Journal of Biochemistry* 175, 661-672 (1988).
101. Pigoń K., Ruziewicz Z. *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1993.
102. Poolman, M., G., Fell, D., A., Thomas, S., Modelling photosynthesis and its control, *Journal of Experimental Botany*, 51, GMP Special Issue, 319-328 (2000).
103. Qian, H., Beard, D.A., Liang, S., Stoichiometric network theory for nonequilibrium biochemical systems, *European Journal of Biochemistry*, 270, 415-421, (2003).
104. Raven J.A., Karley A.J., Carbon Sequestration: Photosynthesis and Subsequent Processes, *Current Biology*, 16(5), R165-R167, (2005).
105. Ross, R.T., Calvin, M., Thermodynamic of light emission and free-energy storage in photosynthesis, *Biophysical Journal* 7, 595-614 (1967).
106. Schell M., Kundu K., Ross J., Dependence of thermodynamic efficiency of proton pumps on frequency of oscillatory concentration of ATP, *PNAS USA*, 84, 424-428, (1987).
107. Seelert, H., Poetsch, A., Dencher, N.A., Engel, A., Stahlberg, H., Muller, D.J., Proton-powered turbine of a plant motor, *Nature*, 405, 418-419 (2000).
108. Shibata T., Sasa S., *Equilibrium chemical engines*, (2004).
109. Strebeyko, P., *Fotosynteza*, Biblioteka Problemów, t. LXXIII, PWN, Warszawa 1964.
110. Stroebel D., Choquet Y., Popot J-L and Picot D., An atypical haem in the cytochrome b_6f complex, *Nature*, 426, 413-418 (2003).
111. Stryer L., *Biochemistry*, 3rd ed., W.H. Freeman and Company, New York 1988.
112. Sun K., Mauzerall D., A simple light-driven transmembrane proton-pump, *Proceedings of National Academy of Science USA*, 93, 10758-10762 (1996).

113. Svensson B., Etchebest C., Tuffery P., van Kan P., Smith J., Styring S., A model for the photosystem II reaction center core including the structure of primary donor P₆₈₀, *Biochemistry*, 35, 14486-14502 (1996).
114. Tayhas, G., Palmore, G., Bioelectric power generation, *TRENDS in Biotechnology*, 22(3), 99-100 (2004).
115. Tommos C., Babcock G.T., Oxygen production in nature: A light-driven metalloradical enzyme process, *Accounts of Chemistry Research*, 31, 18-25 (1998).
116. Tommos C., Babcock G.T., Proton and hydrogen currents in photosynthetic water oxidation, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1458, 199-219 (2000).
117. Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1978.
118. Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z., Utylizacja ditlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację, *Polityka Energetyczna*, 7, 551-554 (2004).
119. Van Grondelle R., Ames J., Excitation energy transfer in photosynthetic systems, in: *Light Emission by Plant and Bacteria*, Academic Press 1986.
120. Van Grondelle R., Dekker J.P., Gillbro T., Sundstrom V., Energy transfer and trapping in photosynthesis, *Biochimica et Biophysica Acta* 1187, 1-65 (1994).
121. Van Grondelle R., Excitation energy transfer, trapping and annihilation in photosynthetic systems, *Biochimica et Biophysica Acta*, 811, 147-195 (1985).
122. Vass I., Styring S., Energetics of multielectron reactions. photosynthetic oxygen evolution, *Biochemistry*, 30, 830-839 (1991).
123. Vik S., Antonio B.J., A mechanism of proton translocation by F₁F₀ATP synthase suggested by double mutants of the a subunit, *Journal of Biological Chemistry*, 269, 30364-30369 (1994).
124. Wang H., Oster G., Energy transduction in the F₁ motor of ATP synthase, *Nature*, 396, 279-282 (1998).
125. Whitelegge J., Zhang H., Taylor R., Cramer W.A., Full subunit coverage liquid chromatography electrospray-ionization mass spectrometry (LCMS+) of an oligomeric membrane protein complex: the cytochrome b₆f complex from spinach and the cyanobacterium, *Mastigocladus Laminosus*, *Molecular Cell Proteomics*, 1, 816-827 (2002).
126. Wódzki, R., *Termodynamika sieciowa: interpretacja transportu membranowego*, w: *Membrany – Teoria i Praktyka*, wyd. Fundacja Rozwoju WChUMK, Toruń 2003.
127. Yoder L.M., Cole A.G., Sension R.J., Structure and function in the isolated reaction center complex of Photosystem II: Energy and charge transfer dynamics and mechanism, *Photosynthesis Research*, 72, 147-158 (2002).
128. Zgirski A., Gondko R., *Obliczenia biochemiczne*, wyd. IV, PWN, Warszawa 1988.
129. Zhang H., Whitelegge J.P., Cramer W.A., Ferredoxin-NADP⁺ reductase is a subunit of the plant cytochrome b₆f, *Journal of Biological Chemistry*, 276, 38159-38165 (2001).
130. Zito F., Finazzi G., Delosme R., Nitschke W, Picot D. and Wollman F.A, The Q_o site of cytochrome b₆f complexes controls the activation of the LHCII kinase, *EMBO Journal*, 18, 2961-2969 (1999).

131. Zouni A., Witt H.T., Kern J. Krauß N., Saenger W., Orth P., Crystal structure of photosystem II from *Synechococcus elongatus* at 3.8 Å resolution, *Nature*, 409, 739-743 (2001).