

2015年度“中国生命科学领域十大进展”：高等植物光系统I光合膜蛋白超分子复合物晶体结构解析



◀ 牵头科学家匡廷云,中国科学院院士,国际欧亚科学院院士,中国科学院植物研究所研究员。曾荣获国家自然科学奖二等奖,中国科学院和省部级奖等10项;被评为中央国家机关十杰妇女,全国城镇妇女“巾帼建功”标兵,北京市科普形象大使,全国科普工作先进工作者。

✎ 中国科协生命科学学会联合体:光合作用是植物利用太阳能把二氧化碳和水合成有机化合物并释放出氧气的过程,是地球上最大规模的能量和物质转换过程,是地球几乎一切生命生存和发展的物质基础。光系统I光合膜蛋白超分子复合物是光合作用中极为重要的光能吸收和转换系统,其量子转化效率几乎为100%。中国科学院植物研究所匡廷云、沈建仁研究团队解析了高等植物光系统I-捕光天线(PSI-LHCI)精细结构,包括16个蛋白亚基和205个辅因子;揭示光系统I的4个捕光色素蛋白复合体的结构及相互关系,提出了捕光天线向核心能量传递可能的4条途径。该研究成果对于阐明光合作用机理、提高作物光能利用效率和开辟太阳能利用的新途径都具有重要意义。该研究成果在2015年5月《Science》期刊以长文的形式并作为封面文章发表。

光合作用及光合膜蛋白PSI-LHCI超分子复合物高分辨率晶体结构解析

秦晓春,匡廷云,沈建仁

中国科学院植物研究所,北京 100093

光合作用是绿色植物(包括藻类)利用太阳光能把二氧化碳和水合成有机化合物并释放出氧气的过程(图1),是地球上最大规模的能量和物质转换工程,是几乎一切生命生存和发展的物质基础,被诺贝尔奖基金委员会评为“地球上最重要的化学反应”。

光合作用产生的氧气是地球大气层中氧气的主要来源。原始的地球大气层里并不存在氧气,放氧光合生物最初诞生在约27亿年前,是蓝藻的祖先,从此慢慢的产生氧气,目前的大气环境是由光合作用产生后经过亿万年漫长过程逐渐形成的。地球大气层中氧气的积累,不仅使生物从能量利用效率很

低的无氧呼吸进化到能量利用效率很高的有氧呼吸,为耗能大、结构复杂的生物的出现和进化创造了条件,而且使大气中的一部分氧气在太阳光紫外线的照射下转化为臭氧,形成臭氧层,在大气上层形成一个天然屏障。这个天然屏障可以有效地吸收太阳辐射中对生物有强烈损伤和破坏作用的短波紫外线,这对生物进化具有极为深刻的意义。在臭氧层尚未完全形成前,地球上的生命唯有在海水中才能避免紫外线辐射的伤害;而臭氧层形成

后对生物具有良好的保护作用,使它们不再局限于生活在水中,而是开始登上

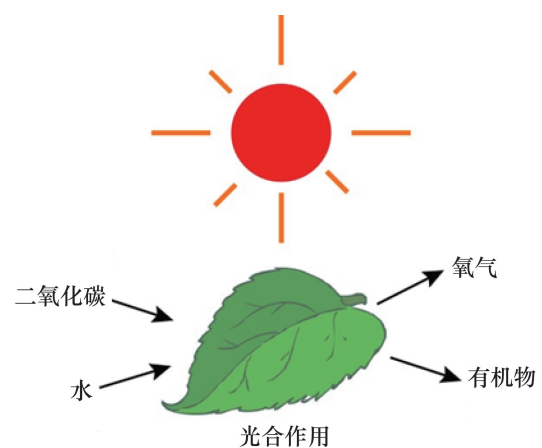


图1 光合作用示意

引用格式:秦晓春,匡廷云,沈建仁.光合作用及光合膜蛋白PSI-LHCI超分子复合物高分辨率晶体结构解析[J].科技导报,2016,34(13):20-27;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.13.003

陆地生活、繁殖和进一步演化,结果使地球上逐渐形成了种类繁多的植物界和动物界。

光合作用提供了地球上生物圈循环的驱动力,是地球上几乎所有生命活动的能量和物质来源。光合生物是食物链的初级生产者,光合产物在植物体内进一步转化为脂类、蛋白质等,这些产物通过食物链为人类、动物及各种异养生物提供了生命活动所不可缺少的能源。因此经光合作用合成的有机化合物不仅是植物合成其结构物质和维持其生命活动的能量物质来源,同时也是地球上其他生命有机体的结构和能量物质的根本来源^[1]。光合作用不仅是地球上几乎所有生命活动的能量和物质来源,而且地球上大部分能量物质也是经过古代的光合作用产物而来,例如目前重要的化石能源——石油、煤炭和天然气就是古代动、植物所产生的有机物经过漫长而复杂的地质变化过程而形成的。

因此,可以说没有光合作用便没有生物丰富多彩的演化和繁荣,也不可能有人类社会的生存和持续发展^[2]。

1 太阳光和光合色素

照射到地球上的太阳光波长大致在 300~2500 nm(图 2)。就其能量来

说,红外光占一半强,紫外光占很少一部分,其余则是人眼能感应的可见光。可见光的波长在 400~700 nm。不同波长的光呈现出不同的颜色,从长波到短波,可见光的颜色按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫排列,与雨后彩虹中各种颜色的排列相同。光不仅具有波动性,是一种电磁波;同时又具有粒子性,可视为一束光子流。因此将光的基本组成单位称为光子。光子的能量与波长成反比,即短波长光子的能量比长波长光子的能量大。

光能之所以能被光合器官吸收,是因为光合器官中含有可吸收不同光子的色素,称为光合色素,即光合作用所能利用的光的波长范围是由光合色素分子的性质决定的。在高等植物中,光合色素分子主要含有两大类:叶绿素和类胡萝卜素。

高等植物用于光合作用光能吸收和传递的主要色素是叶绿素。叶绿素是一类绿色的色素,目前在自然光合系统中共发现了 5 种叶绿素,分别是叶绿素 a、叶绿素 b、叶绿素 c、叶绿素 d、叶绿素 f^[3]。叶绿素由一个卟啉环(porphyrin ring)“头部”和一个长的叶绿醇(phytyl)“尾部”组成,不同叶绿素在分子结构上的差别主要在于与卟啉环结合的基团的差异。其中叶绿素 a、

叶绿素 b、叶绿素 c 的发现和确认在 19 世纪,叶绿素 d 发现于 1943 年,其在光合生物中的存在被确认于 1996 年^[4],而叶绿素 f 直到 2010 年才被发现和确认^[5]。叶绿素 a 是最广泛存在的叶绿素,它几乎存在于一切放氧光合生物中。绝大多数叶绿素 a 作为捕光色素,而少数叶绿素 a 分子具备光敏化特性,能进行光化学反应而导致电荷分离,称为“反应中心叶绿素”,反应中心叶绿素基本上都以叶绿素双分子体形式存在。叶绿素 b 的广泛程度次之,它在高等植物和一些绿藻中作为捕光天线的辅助色素(accessory pigment),吸收光能传递给反应中心叶绿素,但叶绿素 b 本身不能构成反应中心。叶绿素 c 存在于一些硅藻、鞭毛甲藻和褐藻中,未曾在高等植物中被发现,它也作为捕光天线的色素而发挥作用。叶绿素 d 在 1943 年发现时被认为是人为造成的,直到 1996 年从一种蓝藻 *Acaryochloris marina* 中发现了大量的叶绿素 d 才被最终确认^[4]。大部分叶绿素 d 是作为捕光天线色素而发挥作用的,但极小一部分叶绿素 d 可以作为反应中心而发挥作用,是除叶绿素 a 外目前发现的唯一可以充当“反应中心”的叶绿素^[6]。叶绿素 f 是在近远红光(720 nm)培养一种蓝藻 *H. hongdechloris* 时获得的,但在白光下适应 2 周后叶绿素 f 的含量就降低到检测不出的程度^[5],自 2010 年发现至今人们对它的认识还比较有限。不同叶绿素分子的吸收光谱不同(图 3(A)),但总体看各类叶绿素分子在 500~600 nm(绿光范围)的吸收较少,因此白光经叶绿素分子吸收后的反射光中主要是绿色光,这也正是植物叶片呈现绿色的原因。

类胡萝卜素是黄色或橙黄色的色素,是多聚异戊二烯长链分子,具有大量的共轭双键,分子两端都有不饱和的取代的环己烯。类胡萝卜素包括胡萝卜素(carotenenes)及其氧化衍生物(xanthophylls),是辅助色素,在光合作用中具有捕光和光保护的双重作用。参与光合作用的胡萝卜素主要是 β -胡

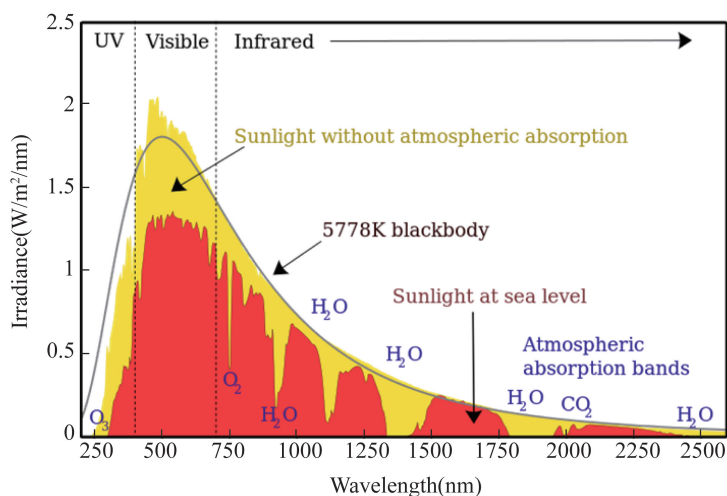


图2 照射到大气层外侧(黄色)和到达地球表面(红色)的太阳辐射光谱
(图片来源: <https://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight>)

萝卜素,并且大部分分布在2个光系统(光系统I和光系统II)的核心复合体中;而参与光合作用的胡萝卜素的氧化衍生物种类较多:高等植物中主要有叶黄素(lutein)、新黄质(neoxanthin)、紫黄质(violaxanthin)、玉米黄质(zeaxanthin);褐藻和硅藻中的岩藻黄质(fucoxanthin);鞭毛藻中的多甲藻素(peridinin);隐藻和裸藻中的硅甲藻黄素(diadinoxanthin)和硅藻黄素(diatoxanthin);管藻目绿藻中的管藻素(siphonaxanthin)和管藻黄素(siphonin)等。图3(B)示出了 β -胡萝卜素和岩藻黄质的吸收光谱。

在蓝藻和红藻细胞内,除叶绿素和类胡萝卜素以外还存在一种水溶性色素蛋白——藻胆蛋白(phycoobiliprotein),由蛋白和开链吡咯结构的色素通过硫醚键共价交联而成。根据其结构和光谱特征,藻胆蛋白可以分成3类:藻红蛋白(phycoerythrin),藻蓝蛋白(phycocyanin)和别藻蓝蛋白(allophycocyanin)^[3]。图3(B)示出了这

3种藻胆蛋白的吸收光谱。

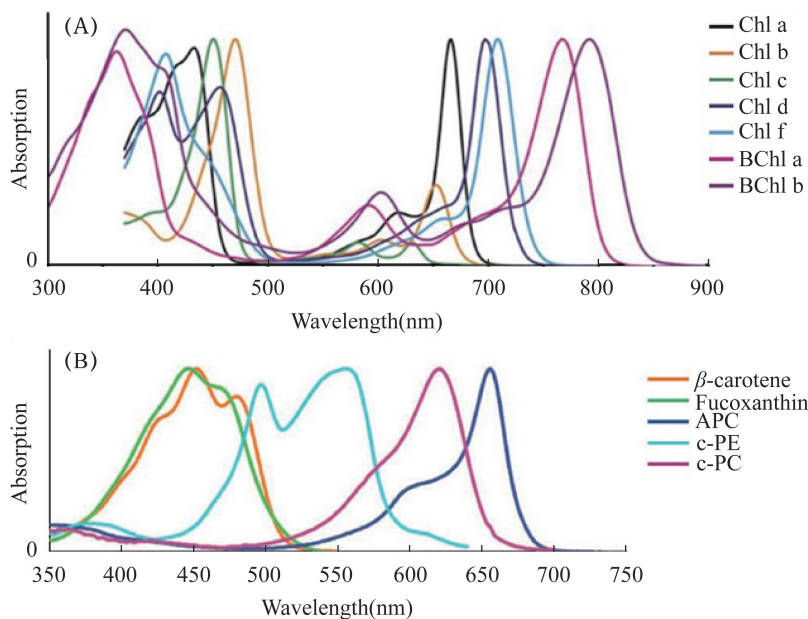
2 光合作用过程和光合作用分子机器——光合膜蛋白复合物

光合作用这一复杂过程可以划分为4个步骤:光能的吸收与传递,原初光化学反应,电子传递及偶联的磷酸化作用,碳素同化作用。这些过程实现了光能捕获并转换为电能,进一步形成活跃的的化学能(ATP),最后转变为稳定的化学能(光合产物)^[2]。光合作用是自然界光能高效转换的典范,具有极高的光能吸收和转换效率。因此,光合作用研究的核心问题之一就是揭示光能高效吸收、传递和转化的分子机理。

如果仅有光合色素是无法实现光合作用的,光合作用光反应的真正执行者是镶嵌在光合膜上的4个重要超分子复合物(位于叶片叶肉细胞叶绿体中的类囊体膜上),分别是光系统II(Photosystem II, PSII)、光系统I(Photosystem I, PSI)、细胞色素b6f(Cyt b6f)、ATP合酶(ATP synthase)(图4)。

其中PSI和PSII各含有一个“反应中心”,能够发生光化学反应,它们结合的光合色素捕获光子,并把吸收的能量传递到“反应中心色素”分子而发生原初光化学反应过程,即“反应中心色素”分子受到能量激发后产生一个激发态(高能)电子,该电子从反应中心色素传出,被原初电子受体接收,由此即发生原初电荷分离,而“反应中心色素”分子因发射出电子所造成的电子亏缺,将由次级电子供体提供的电子加以补充,使其恢复到原来的状态。光合作用电子传递的起点是 H_2O ,终点是 $NADP^+$,整个光合电子传递链包括PSII、PSI及电子传递体,它们相互衔接组成1条电子传递链,通常称为“光合链”,由于它的形状很像英文字母“Z”,故又称为“Z链”(图5)。PSII利用太阳光在常温常压下实现水的裂解,产生氧气、质子和电子;而此电子则经过Cyt b6f和质体蓝素(plastocyanin, PC)被传递到PSI。PSI利用光能驱动从其反应中心P700经由一系列电子传递体到达末端电子受体FA/FB的跨膜电子传递,由此传递的电子最终将 $NADP^+$ 还原成NADPH,并用于碳素同化。

无论PSII还是PSI都是由特定的蛋白质、光合色素和膜脂组成的超分子复合物,光合色素吸收的光能之所以能被传递是因为它们以特定的位置和取向被固定在蛋白骨架上形成色素-蛋白超分子复合物,而这些超分子复合物又被镶嵌在光合膜脂质双分子层内,这使得光合色素之间的距离和取向正好满足可以形成激子效应或Förster偶极共振机理的要求,从而达到能量的高效传递。这就要求这些蛋白质超分子复合物具有精确和高度稳定的三维结构,光合色素巧妙而精确地结合在蛋白骨架的特定位置上,从而形成能量高效传递的网络。通过蛋白质晶体学手段解析这些色素-蛋白超分子复合物的晶体结构,进而在原子水平上揭示其精细结构特征,由此阐明其能量高效吸收、传递和转化的机理,正是光合作用研究的核心问题之一。



(A)图中Chl a—叶绿素a;Chl b—叶绿素b;Chl c—叶绿素c;Chl d—叶绿素d;Chl f—叶绿素f;BChl a—细菌叶绿素a;BChl b—细菌叶绿素b。(B)图中 β -carotene— β -胡萝卜素;fucoxanthin—岩藻黄素;APC—别藻蓝蛋白;c-PE—藻红蛋白;c-PC—藻蓝蛋白

图3 各种叶绿素分子(A)、类胡萝卜素类色素和含藻胆素的藻胆蛋白(B)的吸收光谱

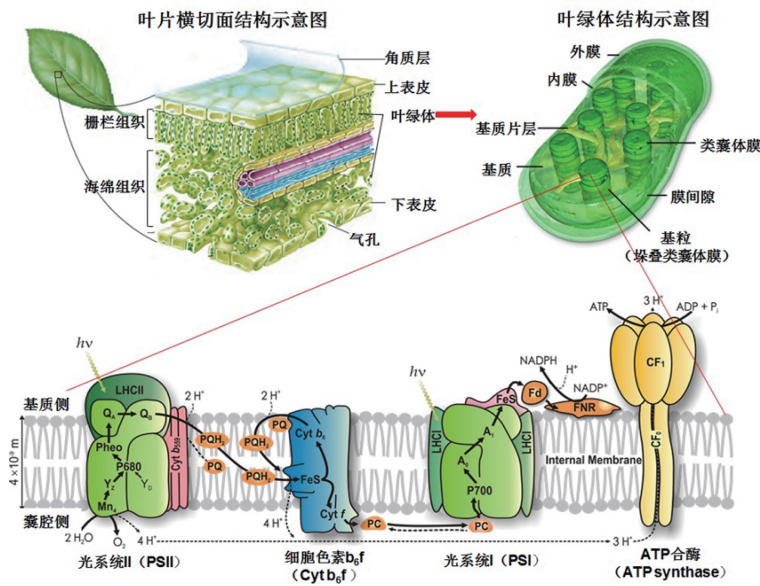


图4 光合膜上4个重要的蛋白质超分子复合物示意

(叶片横切面结构示意图来源: <http://www.goldiesroom.org/Note%20Packets/05%20Nutrition/04%20Nutrition--Lesson%204.htm>; 叶绿体结构示意图来源: <http://micro.magnet.fsu.edu/cells/chloroplasts/chloroplasts.html>; 类囊体膜示意图来源: 参考文献[7])

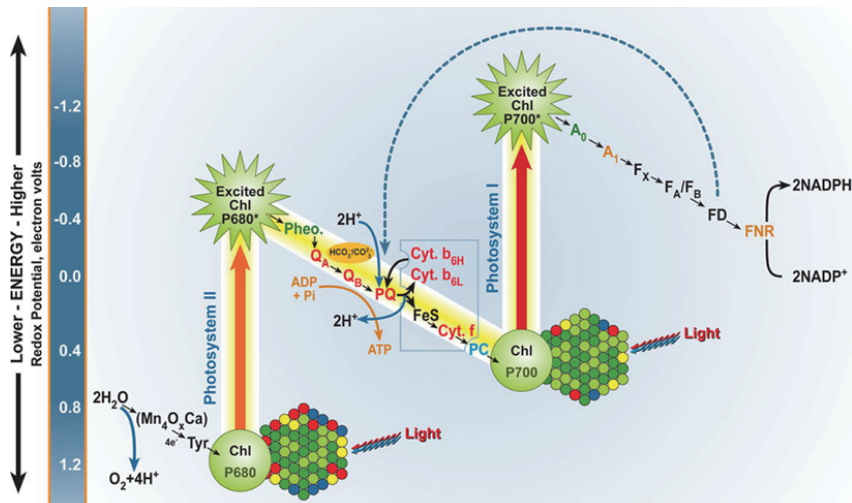


图5 光合电子传递链(Z链)示意

3 国际上第一个原子水平分辨率的高等植物PSI-LHCI超分子复合物晶体结构

高等植物PSI是由核心复合物和结合于其外周的捕光天线I(light-harvesting complex I, LHCI)组成,被称为PSI-LHCI超分子复合物。PSI-LHCI是一个高效吸能、传能和转能的系统^[9],具有3个特点:1)它是一个极

高效率的太阳能转化系统,几乎每一个吸收的光子都能产生一个电子,其量子转化效率几乎为100%,这是目前人工模拟所无法实现的(图6);2)它具有极其快速的激发能传递和原初光化学反应过程,平均来看,PSI-LHCI中任何一个叶绿素分子吸收一个光子到达反应中心发生电荷分离的时间大约为50 ps;3)该复合物中的叶绿素含量高,大

大提高了捕光能力,而且捕光天线LHCI结合特殊的叶绿素分子——红叶绿素(red Chls),即吸收波长发生红移的叶绿素分子,使植物PSI-LHCI的捕光能力延伸到远红外光谱区,并实现激发能从低能向高能传递。但由于PSI-LHCI的高分辨率结构没有被解析,它高效吸能、传能和转能的分子机理也不清楚。揭示PSI-LHCI的高分辨率结构,在此基础上揭示其高效吸能、传能和转能的机理,能够进一步推动人们对光合作用高效吸能、传能和转能机理的认识,为提高作物光能利用效率及为人工模拟光合作用开辟太阳能高效利用提供新的理论依据、新的思路及新的途径。

中国关于光合作用PSI膜蛋白超分子复合物的研究,是在20世纪80年代初,中国科学院植物研究所匡廷云从美国密歇根大学美国能源部植物实验室访问研究回国后开始建立的。高等植物光合膜蛋白PSI-LHCI是一个具有200多个辅因子、16个蛋白亚基、分子量达600 kD的超分子膜蛋白复合物,要获得其精确结构首先要获得大量、高纯度、高均一性和高稳定性的生物样品,然后采用结构生物学的手段获得高质量的晶体并解析晶体结构信息。膜蛋白结构生物学的研究是国际公认的难题,尤其针对PSI-LHCI这种超分子复合物结晶更是难上加难。匡廷云团队经过长期的研究^[11],特别是近年来,秦晓春在长期研究的基础上^[12-14]建立了新的分离、纯化PSI-LHCI超分子复合物的方法,分离出高纯度、高均一性、高质量的豌豆PSI-LHCI超分子膜蛋白复合物,在结晶的基础上又与中国科学院植物研究所沈建仁结合,经过系统的筛选晶体条件,获得高质量的晶体,成功解析了其2.8 Å分辨率晶体结构,获得世界上第一个原子水平分辨率的高等植物PSI-LHCI晶体结构。该成果于2015年5月29日在《Science》以封面文章的形式发表^[15],并被评选为2015年度中国生命科学领域十大进展之一:高等植物光系统I光合膜蛋白超分子复合物晶体结构解析。

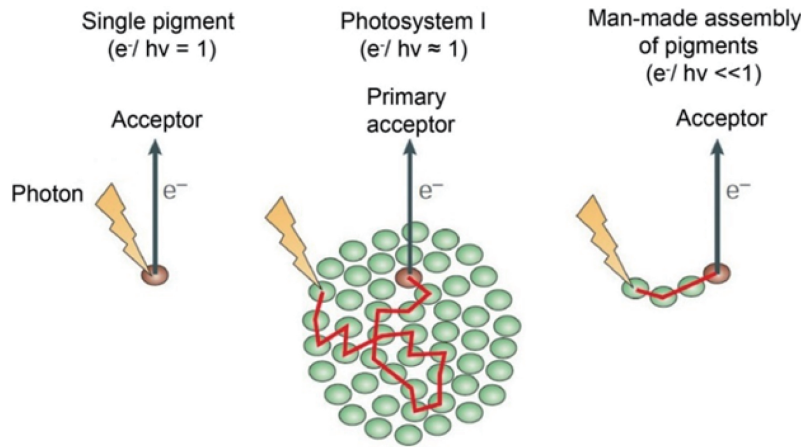


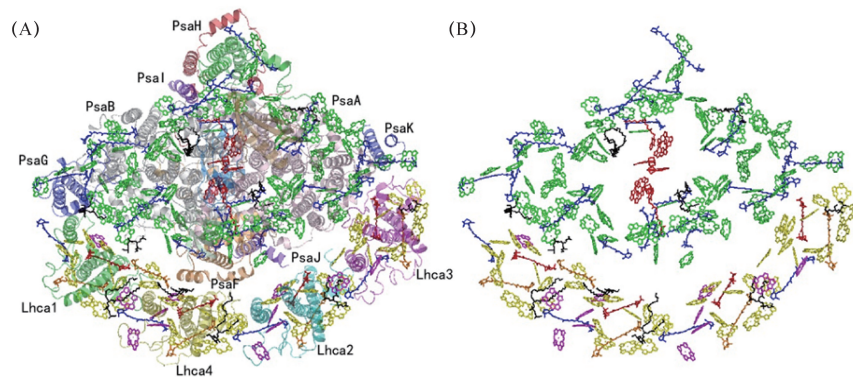
图6 PSI、单色素分子系统及人工色素系统中量子转化效率对比示意

这一研究成果首次全面解析了高等植物 PSI-LHCI 光合膜蛋白超分子复合物的精细结构。它包括 16 个蛋白亚基 (12 个核心蛋白亚基 PsaA、PsaB、PsaC、PsaD、PsaE、PsaF、PsaG、PsaH、PsaI、PsaJ、PsaK、PsaL 及 4 个捕光复合体亚基 Lhca1、Lhca2、Lhca3、Lhca4), 155 个叶绿素分子 (143 个叶绿素 a 和 12 个叶绿素 b), 35 个类胡萝卜素 (包括 26 个 β -胡萝卜素、5 个叶黄素、4 个紫黄质), 10 个脂分子 (6 个磷脂酰甘油 (phosphatidylglycerol, PG), 3 个单半乳糖基甘油二脂 (monogalactosyldiacylglycerol, MGDG), 1 个双半乳糖基甘油二脂 (digalactosyldiacylglycerol, DGDG)), 3 个铁硫簇, 2 个叶绿醌和一些水分子, 共 205 个辅因子。4 个 Lhca 捕光天线按照 Lhca1-Lhca4-Lhca2-Lhca3 的顺序 (图 7), 沿 PsaG 亚基向 PsaK 亚基的方向结合在核心复合物的外侧, 形成一条弧状 LHCI 带。PSI-LHCI 的总分子量约 600 kD。

这一研究成果首次揭示了高等植物 PSI-LHCI 的 4 个不同捕光复合体在天然状态下的结构以及它们之间的相互关系, 各个捕光复合体与核心复合物的相互作用; 揭示了高等植物 PSI 捕光复合体全新的色素网络系统和各个色素分子在其结合位点上的化学性质, 特别是首次解析了特殊红叶绿素的结构; 最后, 根据这一高分辨率结构提出了在 PSI-LHCI 中从捕光复合体向 PSI 核心

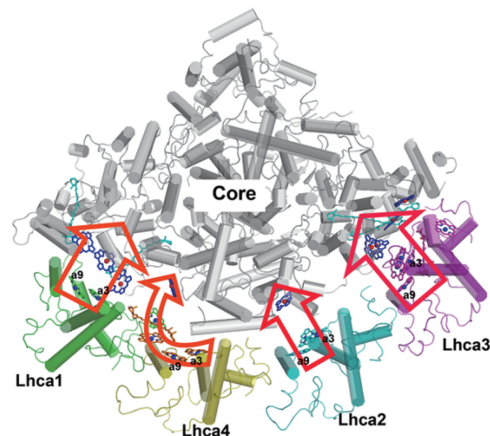
复合体能量传递可能的 4 条途径 (图 8)。2016 年该研究团队应邀在《科学通报》、《Current Opinion in Structural Biology》上发表综述性文章, 详细阐释高等植物 PSI-LHCI 超分子复合物的晶体结构信息^[16,17]。

这一突破性研究成果为揭示高等植物 PSI 高效吸能、传能和转能的机理奠定了坚实的结构基础, 对于阐明光合作用机理具有重大的理论意义; 为开辟太阳能利用、开发清洁能源, 解决人类社会可持续发展所面临的能源、粮食和环境等问题都具有重大战略意义。



观察方向为垂直于膜平面从基质侧观察。核心亚基的颜色表示: PsaA—粉色; PsaB—灰色; PsaC—浅蓝色; PsaD—浅棕色; PsaE—浅绿色; PsaF—橙色; PsaG、PsaK—蓝色; PsaH—红色; PsaI、PsaJ—紫色; PsaL—绿色。Lhca 捕光天线的颜色表示: Lhca1—绿色; Lhca2—青色; Lhca3—紫红色; Lhca4—黄色。辅因子的颜色表示: PSI 核心复合物的 Chl a—绿色; Lhca 捕光天线的 Chl a—黄色; Lhca 捕光天线的 Chl b—紫红色; β -胡萝卜素—蓝色; 叶黄素—橙色; 紫黄质—红色; 脂分子—黑色; 电子传递链上的辅因子 (Chl a, 叶绿醌, Fe4S4 簇)—红色。为方便观察, 叶绿素分子的叶绿醇尾基在表示时被略去

图 7 高等植物豌豆 PSI-LHCI 超分子复合物 2.8 Å 分辨率的结构 (A) 和色素及其他辅因子 (脂分子、铁硫簇和叶绿醌) 在 PSI-LHCI 超分子复合物中的分布 (B)



在每个 Lhca 捕光复合体中标识为 a3 与 a9 的叶绿素是 1 对红叶绿素

图 8 依据晶体结构推测的从 LHCI 向核心复合体能量传递的途径

《Science》期刊评委对此给予了很高的评价,他们认为这是一项里程碑性的工作。对于众多研究领域(植物生理、生态、生物化学、生物物理和理论化学)的科学家来说将具有显著的重要性。同时,他们认为这项工作对实现PSI-LHCI能量传递的理论计算和为人类理解光合捕光机理提供了可能,认为这是一次真正的突破,体现了非常高的专业水平。

同时,《Science》期刊针对这一研究工作特邀国际本领域专家 Roberta Croce 教授撰写了题为“A close view of photosystem 1”的专题评论^[18],对这一成果给予了高度评价。海内外媒体,新华网、《中国科学报》、《美国华盛顿邮报》、《美国化学学会化学与化工新闻》周刊等对这一研究成果在第一时间做了深入报道。

4 PSI-LHCI 中捕光复合体的详细结构与各亚基之间的相互作用

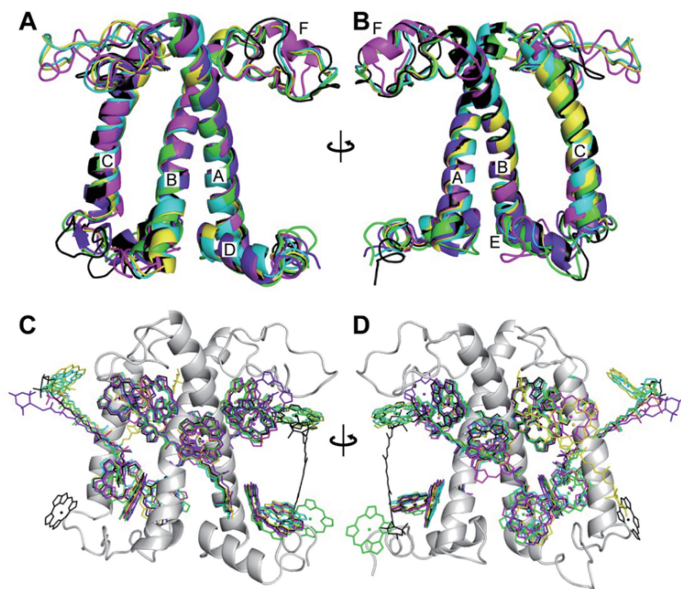
在高等植物体内,捕光复合体(light harvesting complex, LHC)又被称为捕光天线蛋白复合体(antenna),是一类起着捕获、传递光能作用的色素蛋白系统。高等植物体内的2个光系统,即PSII和PSI,都含有各自的捕光复合体,即LHCII和LHCI。LHCI结合在PSI核心复合体的外周,其吸收的能量传向PSI核心复合体,用于PSI的反应中心叶绿素分子(P700)发生光化学反应而产生电荷分离;LHCII及一些微量天线蛋白结合在PSII核心复合体的外周,它们吸收的能量则传向PSII核心复合体,用于PSII的反应中心叶绿素分子(P680)发生光化学反应。

目前共有6个高等植物的捕光复合体的晶体结构被解析。2004年中国科学院生物物理研究所与植物研究所合作,解析了高等植物菠菜主要捕光色素蛋白复合体LHCII的2.72 Å的晶体结构^[19],2011年中国科学院生物物理研究所解析了CP29微量捕光复合体2.8 Å分辨率的晶体结构^[20]。而2015年匡

廷云沈建仁研究团队通过解析PSI-LHCI超分子复合物2.8 Å分辨率的晶体结构又贡献了4个LHC蛋白的晶体结构,即Lhca1、Lhca2、Lhca3和Lhca4^[15]。这6个捕光复合体的晶体结构全部在国际重要期刊发表和被国际学术界高度重视,其背后的原因正是揭示捕光复合体高分辨率的晶体结构,对于阐明光合捕光机理具有重大的理论和实践意义。

对比这6个捕光复合体的蛋白结构,我们发现它们的蛋白二级结构非常保守,均包括3个跨膜螺旋A、B、C和囊腔侧的1个双亲螺旋D(图9)。4个不同Lhca之间,以及与LHCII之间的主要

差别位于loop AC、loop BC和N-末端区域;Lhca1、LHCII、CP29的loop AC的长度短于Lhca2、Lhca3、Lhca4;在Loop BC区域只有Lhca1、LHCII、CP29具有螺旋E,其他3个Lhca捕光天线不存在螺旋E;在N-末端,只有Lhca3具有螺旋F。另外,从色素分子在捕光复合体上的分布看,6个捕光复合体的大部分叶绿素分子都分布在相似的位置,只有一少部分叶绿素分子的分布发生了较大的变化,但是正是这少数叶绿素分子的变化却导致了不同捕光复合体之间光谱及能量传递过程的巨大差异^[18]。在4个Lhca捕光天线中叶绿素分子的分布也有一些不同的地方,发生变化的



捕光天线的颜色表示:Lhca1,绿色;Lhca2,青色;Lhca3,紫红色;Lhca4,黄色;LHCII,黑色;CP29,紫色。在C、D图中,为了更清晰地对比色素分布的差异,仅以灰色示出Lhca1的蛋白结构

图9 6个捕光复合体的蛋白结构(A、B)及色素分布(C、D)的对比

表1 高等植物捕光天线Lhca1~4及LHCII、CP29的辅因子组成比较

捕光 天线	叶绿素			类胡萝卜素			膜脂	
	Chl a	Chl b	Bcr ¹	Lut ¹	Vio ¹	Neo ¹	PG	MGDG
Lhca1	12	2	1	1	1		1	
Lhca2	9	5	1	1	1		1	
Lhca3	13	1	1	1	1		1	
Lhca4	11	4	1	2	1			2
LHCII	8	6		2	1	1	1	
CP29	8	4+1 ²		1	1	1	1(G3P) ³	

注:¹Bcr:β-胡萝卜素;Lut:叶黄素;Vio:紫黄质;Neo:新黄质。²可能的Chl a/Chl b混合位点。³G3P: glyceraldehyde 3-phosphate。

叶绿素分子基本上位于相邻的 Lhca 之间以及 Lhca 与核心复合物之间的区域。6 个捕光复合体的辅因子组成如表 1 所示。

值得强调的是,每个 Lhca 中结合一对红叶绿素分子,红叶绿素吸收长波长的光(>700 nm),并向短波长 Chl 传递,即实现了能量从低能向高能(uphill)的传递,这与自然界中能量传递从高能向低能、从短波向长波传递的一般规律不同。这样的能量从低到高的传递过程很可能是由在常温下分子的热运动促成的,但是目前人们对这一过程发生的细节还不了解。红叶绿素在 PSI-LHCI 中起到什么样的作用,还有待进一步的探讨。

尽管这 6 个不同的捕光复合体的蛋白结构和色素分布有很大相似之处,但它们在体内的聚集形式差异显著。LHCII 可以以三聚体和单体的形式存在,晶体结构解析的是其三聚体结构形式;CP29 的晶体结构显示的是单体形式,在体内可能存在与 LHCII 或其他微量天线蛋白复合体的相互作用;而 4 个 Lhca 天线之间存在不同的相互作用,按照 Lhca1—4—2—3 的顺序串联成半环形的四聚体形式,Lhca1—4 之间,和 Lhca2—3 之间各有较强的相互作用,分别形成 2 个双体。不同捕光复合体的聚集形式差异可能与它们的结构特点有关。

高等植物 PSI-LHCI 超分子复合物高分辨率晶体结构揭示了 4 个不同捕光复合体在天然状态下的结构,以及它们之间的相互关系,大大丰富了人们对

于捕光复合体结构的认识,有助于光合捕光机理的进一步阐明。

5 光合作用与太阳能开发利用

人类社会当今利用和赖以维持的化石能源,是太古时代光合作用的产物经过长时间的积累形成的。而这些化石能源是有限的,在人类长期、连续甚至过度的开发中,正一步步走向枯竭的边缘。另外,大量使用化石能源已经带来了严重的环境与气候问题,大气中的 CO₂ 浓度持续升高,造成地面温度的持续上升。据欧洲《利用太阳能生产清洁燃料》白皮书显示^[21],生物圈每年能够再循环 40~70 亿 t CO₂,而目前世界每年产生的 CO₂ 大约为 250 亿 t,到 2030 年将至少达到 320 亿 t。这种情况下,温室效应日益严重,热膨胀和冰层融化将使得海平面在未来的几个世纪中持续上涨。大气中 CO₂ 浓度的升高将会给人类社会带来灾难性的严重后果。因此,发展可再生的新型清洁能源是增加能源供给、保护生态环境、促进可持续发展的重要措施,也是解决上述问题的最根本途径。

在众多的可再生能源中,太阳能是最重要最丰富的可再生能源,每天都有充足的能量传送到地球表面,但是目前存在的问题是如何大规模地利用它。经过 25~30 亿年的进化,自然界找到了高效利用太阳能的方法,从光合细菌到高等植物都可以通过光合作用而大规模、高效地利用太阳能。人类是否可以模拟光合作用开发制造高效而环保的吸收和利用太阳能的人造系统? 国外

许多科学家已经开始着手从事这一研究,如欧盟组织 8 个成员国启动了“人造叶片”计划;澳大利亚也很重视太阳能光生物利用方面的研究,成立了“澳大利亚人工光合作用网络(Australian Artificial Photosynthesis Network)”^[22];美国能源部成立了“人工光合作用联合中心(Joint Center for Artificial Photosynthesis, JCAP)”^[23],投入了大量资金研究人工光合作用系统。近年来,结构生物学的发展为阐明自然光合作用超分子复合物的结构及其分子机理提供了重要信息,如蓝藻 PSI 复合物^[24]、菠菜 LHCII 复合物^[19]、嗜热蓝藻 PSII 复合物^[25]、豌豆 PSI-LHCI 复合物^[15]等,这为将来在人工模拟光合作用领域的技术突破奠定了坚实的基础。

对光合膜蛋白复合物的空间结构进行高分辨率的解析,由此来揭示光合作用传能和转能机理及其调控的原理,将可能使光合系统成为第一个在原子水平上,以物理和化学概念进行解释的复杂的生物系统^[24]。最后,我们借用华盛顿大学圣路易斯的生物化学教授,教科书“光合分子机理(Molecular Mechanisms of Photosynthesis)”的作者,Robert Blankenship 的一句话:“人工光合作用是利用自然光合作用的原理,并运用到人工光合器件中。”“我喜欢用鸟和飞机来类比……飞机与鸟的飞行原理并不相同。但是如果没有能飞的鸟类、昆虫和生物,人们可能永远也想不到去制造能够上天飞行的东西”^[25]。

参考文献

- [1] 武维华. 植物生理学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 117.
- [2] 匡廷云. 光合作用原初光能转化过程的原理与调控[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2003: 1-4.
- [3] Croce R, van Amerongen H. Natural strategies for photosynthetic light harvesting[J]. Nature Chemical Biology, 2014(10): 492-501.
- [4] Miyashita H, Ikemoto H, Kurano N, et al. Chlorophyll d as a major pigment[J]. Nature, 1996, 383: 402.
- [5] Chen M, Schliep M, Willows R D, et al. A red-shifted chlorophyll[J]. Science, 2010, 329(5997): 1318-1319.
- [6] Loughlin P, Lin Y K, Chen M. Chlorophyll d and Acaryochloris marina: Current status[J]. Photosynthesis Research, 2013, 116(2): 277-293.
- [7] Govindjee, Kern J F, Messinger J, et al. Photosystem II[M]//Encyclopedia of Life Sciences (ELS). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.
- [8] Larry Orr and Govindjee. Photosynthesisonline[J]. Photosynth Research, 2010, 105: 167-200.
- [9] Croce R, van Amerongen H. Light-harvesting in photosystem II[J]. Photosynthesis Research, 2013, 116: 153-166.
- [10] Nelson N, Ben-Shem A. The complex architecture of oxygenic photosynthesis[J]. Nature Reviews Molecular Cell Biology, 2004, 5: 971-982.

- [11] Kuang T Y, Argyroudiakoyunoglou J H, Nakatani H Y, et al. Origin of the long-wavelength fluorescence emission band (77-K) from photosystem-I[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1984, 235: 618-627.
- [12] Qin X C, Wang K B, Chen X B, et al. Rapid purification of photosystem I chlorophyll-binding proteins by differential centrifugation and vertical rotor[J]. Photosynthesis Research, 2006, 90: 195-204.
- [13] Qin X C, Wang W D, Wang K B, et al. Isolation and characteristics of the PSI-LHCI-LHCII supercomplex under high light[J]. Photochemistry and Photobiology, 2011, 87: 143-150.
- [14] Qin X C, Wang W D, Chang L J, et al. Isolation and characterization of a PSI-LHCI super-complex and its sub-complexes from a siphonaceous marine green alga, Bryopsis Corticulans[J]. Photosynthesis Research, 2015, 123: 61-76.
- [15] Qin X, Suga M, Kuang T, et al. Structural basis for energy transfer pathways in the plant PSI-LHCI supercomplex[J]. Science, 2015, 348(6238): 989-995.
- [16] 秦晓春, Suga Michihiro, 匡廷云, 等. 高等植物光系统 I-捕光天线 I(PSI-LHCI)超分子复合物的晶体结构和能量传递途径[J/OL]. doi: 10.1360/N972016-00217.
- [17] Suga M, Qin X, Kuang T, et al. Structure and energy transfer pathways of the plant photosystem I-LHCI supercomplex[J]. Current Opinion in Structural Biology, 2016, 39: 46-53.
- [18] Croce R. A close view of photosystem I[J]. Science, 2015, 348(6238): 970-971.
- [19] Liu Z F, Yan H C, Wang K B, et al. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72Å resolution[J]. Nature, 2004, 428: 287-292.
- [20] Pan X W, Li M, Wan T, et al. Structural insights into energy regulation of light-harvesting complex CP29 from spinach[J]. Nature Structural & Molecular Biology, 2011, 18(3): 309-U394.
- [21] Harnessing solar energy for the production of clean fuels[J]. http://www.esf.org/fileadmin/Public_documents/Publications/CleanSolarFuel_01.pdf
- [22] Jordan P, Fromme P, Witt H T, et al. Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5Å resolution[J]. Nature, 2001, 411(6840): 909-917.
- [23] Umena Y, Kawakami K, Shen J R, et al. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9Å[J]. Nature, 2011, 473(7345): 55-60.
- [24] Barber J, Andersson B. Revealing the blueprint of photosynthesis[J]. Nature, 1994, 370(6484): 31-34.
- [25] Achenbach J. Scientists are closing in on the ultimate secrets of plant photosynthesis[EB/OL]. 2015-05-28. <http://www.washingtonpost.com/news/speaking-of-science/wp/2015/05/28/scientists-are-closing-in-on-the-ultimate-secrets-of-plant-photosynthesis-with-implications-for-solar-energy-and-agriculture/>.

(责任编辑 王媛媛)