8. Elektrontranszport-lánc és energiatermelés

**8.1. A mitokondrium elektrontranszport-lánca**

Korábban esett már szó arról, hogy a különböző oxidációs lépésekben eltávozó **elektronok** jó része aerob körülmények között a mitokondriális elektrontranszport-láncra (más néven mitokondriális **elektrontranszfer-lánc**ra) kerül, melyen áthalad, és végül oxigénre kerül. Mi itt az állatokban (emberben) található mitokondriumok elektrontranszportját ismertetjük; a növényekben a transzportlánc hasonló elven működik, de jóval több ki- és bemeneti csatornával. Az elektrontranszport-lánc a mitokondrium **belső membránjában** található. **Négy nagy komplexszel** szokták azonosítani, amelyeket hagyományosan római számokkal jelölnek. A komplexek között az elektronokat kisebb, a membránban könnyebben vándorló molekulák szállítják, például az **ubikinon** vagy a **citokróm-c**. A lánchoz tartozónak tekinthető még a már említett mitokondriális **glicerin-foszfát-dehidrogenáz,** és a későbbiekben említendő **zsíracil-KoA-dehidrogenáz** is, amelyek a FADH2-t tartalmazó prosztetikus csoportjukról majd az ubikinonnak (koenzimQ, KoQ) adják át az elektronjaikat (8-1. ábra).

8-1 ábra

**8.1.1. A transzportlánc tagjai**

A lánc az **I. komplexszel** kezdődik, melynek neve **NADH/koenzimQ oxidoreduktáz. A komplex** a mitokondrium mátrixában lévő, a citrátkör és a glikolízis során termelődött **NADH-któl** kap elektronokat. A komplex 25 alegységből áll, többüknek van FMN vagy vas-kén (FeS) részekből álló prosztetikus csoportja, melyek redukálódni, illetve oxidálódni képesek. Az elektronok végighaladnak ezeken az elektronszállító fehérjéken, miközben a fehérjék térszerkezete megváltozik; a komplex a **kapcsolt reakcióban protonokat fog pumpálni** a mitokondrium mátrixából a **membránközti térbe**. Az elektronokat végül az ubikinon (UQ, KoQ) molekula veszi fel, mely szemikinonná (1 e-) vagy **ubikinollá** (2 e-) redukálódik. Az ubikinol a membránban „átúszik” a III. komplexhez, és leadja elektronjait.

A **III. komplex** az **ubikinol/citokróm-c oxidoreduktáz**, 11 alegységből áll; három közülük hem, illetve FeS csoportokat tartalmazó polipeptid-láncokból épül fel. Ahogy az elektronok végighaladnak rajta, hasonlóképpen működik, mint az I. komplex. Az elektronokat végül a membránban szabadon mozgó **citokróm-c** fehérje veszi át, és viszi a **IV. komplexhez**. Ez a komplex a **citokróm-c-oxidáz (COX)**, melynek segítségével az elektronok végül oxigénre kerülnek, és vizet eredményeznek. A IV. komplexben hemet tartalmazó citokrómok, valamint rézionok találhatóak; az oxigénmolekulát nem szabad elengedniük addig, míg az oxigén mind a négy elektronját meg nem kapta (és két vízmolekula nem keletkezett belőle). Ha az oxigén részlegesen redukálva kijutna, a **reaktív oxigén-gyökök** más makromolekulákhoz permanensen hozzákötődve **súlyosan károsíthatnák** azok szerkezetét, ezáltal a működését. A IV. komplexnek szintén van protonpumpa-aktivitása.

A **II. komplex (szukcinát-dehidrogenáz)** a citrátkör egyik lépését katalizálja, a szukcinátról visz át elektronokat a KoQ-ra. Négy alegységből áll, vannak köztük FAD, FeS és hem prosztetikus csoportot tartalmazóak. **Protonpumpa aktivitása nincs**.

Mint említettük, az I., a III. és a IV. komplex képes a rajtuk áthaladó elektron energiavesztését protonok kipumpálására használni. Egy elektronpár áthaladása a komplexen az I. és a III. esetében négy-négy, a IV. komplex esetében két proton kipumpálását okozza. A kipumpált protonok **elektrokémiai gradienst** hoznak létre a mitokondrium mátrixa és az intermembrán tér között. Ez a gradiens lesz a **hajtóereje** annak a **transzportnak**, amelynek során a protonok visszajutása a mátrixba egy enzim segítségével összekapcsolódik az **ADP foszforilálásával** (8-2. ábra).

8-2.ábra

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f1/Mitochondrial\_electron\_transport\_chain%E2%80%94Etc4\_id.svg

2012.11.29.

**8.1.2. Elektrokémiai gradiens és energiatermelés**

Az **FoF1 ATP-szintáz** komplex (néha V. komplexnek is hívják) működése során **három H+-ion** mátrixba való visszajutása **egy ATP** szintézisét generálja. Az ATP, az ADP és a foszfát transzportja a mitokondrium belső membránján keresztül nem diffúzióval történik; **ADP/ATP** és **OH-/foszfátion-antiporterek** teszik lehetővé a kicserélődést. Mivel a foszforilációhoz szükség van foszfátra, és a hidroxid-ion kiáramlás gyakorlatilag proton-beáramlással egyenértékű, valójában nem három, hanem **négy proton-bejutás kell egy ATP szintéziséhez** (8-3. ábra). Ez persze csak akkor lenne teljesen igaz, ha a protongrádiens ezen kívül más mitokondriális transzportfolyamatokat (**másodlagos aktív transzportok**) nem hajtana. Ezek protonigénye azonban az ATP szintéziséhez képest elenyésző.

8-3. ábra

Az ábrából látható, hogy ATP-termelés szempontjából nem mindegy, melyik komplexre érkeznek először az elektronok. Ha az **I. komplexre** (NADH-ról), akkor 4+4+2=**10 H+ kipumpálása** történik meg **2 elektron** oxigénre jutásakor, ez optimális estben **2,5 ATP termelődését** teszi lehetővé. (Ezt hívják **P/O hányadosnak**: hány foszforilcsoport kerül ADP-re, mialatt egy atom oxigén vízzé redukálódik.) Ha a **II. komplexen** (szukcinát-dehidrogenáz), a **glicerin-P-dehidrogenázon** vagy a **zsíracil-KoA-dehidrogenázon** keresztül érkeznek az elektronok, akkor az első protonpumpa-aktivitású komplex a III-as; ilyenkor (4+2)/4= **1,5 lesz a P/O hányados**, 1,5 db ATP keletkezik 2 db elektronnak a transzportláncon történő végighaladásakor (8-4. ábra).

8-4. ábra

**8.1.3. Az aerob glükóz-lebontás energiamérlege**

Ahhoz, hogy ki tudjuk számolni, mennyi energiát tudunk **egy glükóz** lebontása során ATP szintézisével konzerválni, össze kell adnunk a szubsztrátszintű és az oxidatív foszforiláció során képződött nukleotid-trifoszfátok mennyiségét. **A glikolízis során** keletkezett nettó **2 ATP (4–2)**, a **citrátkör során 2 db GTP** (2x1), ez eddig 4 db. A glikolízis során keletkező redukáló ekvivalensekből (NADH) attól függően, hogy a malát-aszpartát inga segítségével vagy a glicerin-foszfát-dehidrogenázok segítségével jutott a mitokondriumba, **5 (2x2,5), illetve 3 (2x1,5) ATP** nyerhető. A piruvát-dehidrogenáz komplex működése során 2 db NADH-t nyertünk **2 piruvátból**, ez további **5 (2x2,5) ATP**-t jelent. A citrát-körben **2 db AcKoA** eloxidálódására **6 db NADH és 2 db redukált ubikinol** keletkezik (szukcinát-dehidrogenázon keresztül), ez 15 (2x7,5) plusz 3 (2x1,5) ATP-t jelent. Ha ezeket összadjuk, akkor 4+(5 vagy 3) +5+15+3= **32 vagy 30 ATP**-t nyerhetünk a NADH mitokondriumba jutásának módjától függően (8-5. ábra).

8-5. ábra

**8.1.4. Oxidatív energiatermelés és kapcsoltság**

Az ATP képződése az elektrontranszport-láncon és a citrátkörön keresztül gyakorlatilag **össze van kapcsolva** a piruvát-dehidrogenáz komplex működésével. Ha például nincs elég ADP (mert sok az ATP), nem működik az ATP-szintézis, a protonok nem tudnak visszajutni a mitokondrium mátrixába, a megnövekedett elektrokémiai grádienst már **nem tudja** az elektrontranszport során bekövetkező energiacsökkenés **legyőzni**, megáll a transzportlánc, nem tudják leadni elektronjaikat az elektronszállítók (NADH), nem lesz elég NAD, ami miatt **leáll a citrátkör**, de még az aerob glikolízis is. Természetesen ez egy nagyon szélsőséges eset, az élő szervezetben inkább a citrátkör lassulásáról, mintsem a teljes leállásáról beszélhetünk. Az ADP (-hiány) ilyen módon történő reguláló szerepét **akceptor kontroll**nak is szokták nevezni.

**Oxigénhiány** miatt hasonló a helyzet áll elő, de nem az ADP hiánya miatt; terminális elektron-akceptor híján az elektrontranszport-lánc, a protonpumpák és az ATP-szintáz leáll, a sejtek nem kapják meg a működésükhöz szükséges ATP-mennyiséget; ezért fulladunk meg oxigénhiány esetén.

Ha kémiai úton piciny lyukakat fúrnánk a mitokondrium belső membránjába (ezek nem valódi lyukak, bizonyos vegyületek – például a 2,4-dinitrofenol – beépülnek a membránba, és protonokat képesek a membrán határolta térrészek között passzívan transzportálni), akkor a H+-ionok egy részének visszajutása nem lenne ATP-szintézishez kapcsolva (hiszen az FoF1 komplexen visszamenni sokkal nehezebb feladat lenne). A különböző, ilyen hatású **mérgeken** kívül vannak természetes **szétkapcsoló szerek** is. Ilyen például a kisgyermekekben vagy a téli álmot alvó állatok barna zsírszövetében megtalálható **termogenin**. A szétkapcsolószer hatására az átpumpált protonok egy részéből nem termelődik ATP; visszajutásuk a mátrixba exergonikus folyamat, hőtermeléssel jár. Ennek a folyamatnak a megfelelő testhőmérséklet fenntartásában van szerepe.

**8.2. A fotoszintézis folyamatai**

A fotoszintetikus élőlények napenergia megkötése, illetve ennek kémiai energiává történő átalakítása szolgáltatja majdnem minden élőlény számára az elsődleges biológiai energiát. A fotoszintézisre képes élőlények elnyelik a nap fényenergiáját, amelynek révén ATP-t és NADPH-t állítanak elő, hogy majd ezen anyagok felhasználásával szénhidrátot, illetve más szerves anyagokat állítsanak elő CO2-ból és vízből, miközben O2-t juttatnak a légkörbe.

**8.2.1. A fotoszintézisről általánosságban**

Az oxidatív foszforiláció legfőbb elektrondonorával, a NADH-val szemben a víz nagyon gyenge elektrondonor. Standard redox potenciálja +0,816 V, az NADH-é pedig -0,32 V. A **fotofoszforiláció** így **különbözik** az oxidatív foszforilációtól; ebben az esetben a fényenergia **szükséges** ahhoz, hogy jó elektrondonor és jó elektronakceptor jöjjön létre. A fotofoszforiláció során elektronok áramlanak olyan membrán-kötött szállítókon keresztül, mint a **citokrómok, a kinonok és a vas-kén fehérjék**, miközben a membránon **keresztül protonok pumpálódnak** át, elektrokémiai potenciált létrehozva. Az elektrontranszfer és a protonpumpálás folyamatait a mitokondriális III-as komplexhez hasonló szerkezetű és funkciójú membránkomplex végzi. Az ily módon kialakult **membránpotenciál** terhére az oxidatív foszforilációhoz hasonlatosan történik az **ATP szintézise**. A növényekben a fotoszintézis két folyamatot foglal magában: a **fényfüggő** folyamatokat, amelyek során **ATP és NADPH** keletkezik, illetve a szén-asszimilációs, vagy más néven **CO2 fixációs folyamatokat (Calvin-ciklus)**, melyeket sokszor tévesen „sötét reakciók”-ként aposztrofálnak.

**8.2.2. A fotoszintézis helyszíne a kloroplaszt**

A kloroplaszt a plasztidok (színtestek) családjába tartozó sejtorganellum. A legjobban talán a korábbi tanulmányainkban megismert mitokondriumhoz hasonlít. A kloroplaszt is rendelkezik egy kis molsúlyú anyagok számára átjárható külső membránnal, illetve egy kizárólag transzporterrel rendelkező anyagok számára átjárható belső membránnal. A két membrán között található a membránközti tér. A belső membrán a kloroplasztban nem képez betüremkedéseket (krisztákat), viszont a belső membránon belüli térben, a sztrómában található egy harmadik membránrendszer, melyet tilakoid membránrendszernek hívnak. A tilakoid membránrendszer korong alakú zsákokból áll. Ezek a zsákok egymással összeköttetésben vannak, az általuk körülhatárolt tér a **tilakoid lumen (**8-6. ábra). A tilakoid membrán a belső membránhoz hasonlatosan átjárhatatlan protonok számára. A tilakoid **membránban** található a **fotoszintetikus elektron-transzfer rendszer**. A kloroplaszt a mitokondriumhoz hasonlóan saját genetikai állománnyal és így replikációs, transzkripciós, transzlációs apparátussal rendelkezik.

8-6. ábra

**8.2.3. A két fotorendszer**

A legfontosabb tilakoid membránban található fényelnyelő pigmentek a klorofillek. Ezek a hemoglobin protoporfirinjéhez hasonlatos **zöld pigmentek** policiklusos planáris (sík alakú) szerkezettel rendelkeznek, azonban ebben az esetben a központi fémion nem Fe2+, hanem **Mg2+**. Mindegyik klorofill rendelkezik egy hosszú fitol oldallánccal, illetve egy ötödik gyűrűvel, amely nem található meg a hemben. A klorofilleken kívül a tilakoid membrán más, másodlagos fényelnyelő pigmenteket is tartalmaz, ilyenek például a karotinoidok.

A fényelnyelésben résztvevő pigmentek funkcionális egységekbe, **fotorendszerekbe** rendeződnek. A fotorendszerben található pigmentek mindegyike képes a fényelnyelésre, de csak az a néhány klorofillmolekula asszociálódik a fotokémiai **reakciócentrummal**, amelyek képesek a fény energiáját kémiai energiává alakítani. A többi, kizárólag a fényelnyelésben résztvevő pigmentet antennamolekuláknak nevezzük.

A tilakoid membránok két eltérő fotorendszert tartalmaznak **(PS II és PS I)** eltérő reakciócentrummal (a fényelnyelési maximum alapján elnevezve P680 és P700), illetve antennamolekula-összetétellel.

A **fotorendszer II** (PS II) P680-as reakciócentruma megvilágítás hatására P680\* **gerjesztett állapotba** kerül, ami igen jó elektrondonorként viselkedik: pikoszekundumok alatt átadja gerjesztett elektronpárját a **feofitinnek** (pheophytin) amely átalakul negatív töltésűvé (Pheo-). A Pheo- igen gyorsan továbbadja az elektronokat a fehérjéhez kapcsolt **plasztokinonnak** (PQA), amely továbbadja a sokkal lazábban kötött PQB-nek. A PQBH2-től a **citokróm b6f komplex** veszi át az elektronokat. A P680-ban keletkezett elektronlyukat a **víz bontásával** pótolja a növény. A citokróm b6f komplex (amely nagyban hasonlít a mitokondriális komplex III-ra) egy növényi citokróm-c analógnak, a **plasztocianinnak** továbbítja az elektronokat, miközben az elektrontranszfer energianyereségét arra használja fel, hogy a sztrómából **protonokat pumpáljon a tilakoid lumenbe**.

A **fotorendszer I** (PS I) megvilágítását követő események nagyban hasonlatosak a PS II esetében történtekhez. A PS I esetében a keletkezett elektronlyukat a PS II-ből érkező plasztocianin-szállította elektron fogja betölteni. A gerjesztett elektron első lépésben a **fillokinonra**, majd innen egy **vas-kén fehérjére** fog kerülni. A vas-kén fehérjéről útja egy másik vas-kén fehérjén, a **ferredoxinon**keresztül a **ferredoxin/NADP oxidoreduktázhoz** vezet, amely végül az elektronokat a **NADP-re** transzferálja **NADPH-t** eredményezve (8-7. ábra).

8-7. ábra

**8.2.4. ATP-szintézis, ciklikus fotofoszforiláció**

Az ATP-szintézis hajtóereje (a mitokodriumhoz hasonlóan) a proton-impermeábilis membrán két oldala között létrejött **elektrokémiai gradiens**. A PS II-ben található citokróm b6f **protonpumpa** működésének következtében a tilakoid térben a protonkoncentráció körülbelül **három nagyságrenddel** nagyobb lesz, mint a kloroplaszt sztrómájában lévő protonkoncentráció. Ezt használja ki a mitokondriuméhoz hasonló, Fo és F1 alegységeket tartalmazó **ATP-szintáz**, mely protonokat enged ki a sztrómába, miközben ADP-ből és inorganikus Pi-ból ATP-t szintetizál.

Majd látni fogjuk, hogy a CO2 megkötés folyamatában az **ATP/NADPH** aránynak **3:2-nek** kell lennie. A növény ezt az arányt már a fényreakció során beállítja. Teszi ezt úgy, hogy a fotorendszer I-ben gerjesztett elektronok a **ferredoxinról** nem mindig a NADPH-ra kerülnek, hanem útjuk néha ismét a PS II-ben található **citokróm b6f komplexen** keresztül vezet. Ez újabb protonpumpa-aktivitást eredményezhet, ami ismét ATP-szintézist generál. Ilyenkor sem vízbontás, sem NADPH-képződés nem történik, kizárólag ATP-szintézis.

8-8. ábra

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Thylakoid\_membrane.png

**8.2.5. Calvin-ciklus**

A CO2 asszimiláció egy körfolyamat révén valósul meg, amely során a kulcs-intermedierek folyamatosan regenerálódnak. Az útvonalat Melvin Calvin, Andrew Benson és James A. Bassham laboratóriumaiban írták le az 1950-es években. Így Calvin-ciklusnak vagy fotoszintetikus szénredukciós ciklusnak is nevezik. A CO2 asszimiláció három szakaszra bontható:

1. Az első szakasz során történik a szén biomolekulákba történő megkötése. A **CO2** az öt-szénatomos **ribulóz-1,5-biszfoszfáttal** kondenzál. A karboxilációs reakciót a ribulóz-1,5-biszfoszfát karboxiláz/oxigenáz, röviden a **RUBISCO** katalizálja. Összességben 3 CO2 molekula (**3 szénatom**) 3 db öt-szénatomos akceptorral (**15 szénatom**) reagál, majd egy rövid életidejű hat-szénatomos terméken keresztül 6 db három-szénatomos **3 –foszfogliceráttá** alakul (18 szénatom).
2. A második során a 3-foszfoglicerát NADPH és ATP felhasználásával glicerinaldehid-3-foszfáttá alakul. Így tulajdonképpen egy három-szénatomos glicerinaldehid-3-foszfát molekula a szénasszimilációs reakció nettó terméke.
3. A maradék 5 db három-szénatomos trióz-foszfát molekula (**15 szénatom**) a pentóz-foszfát ciklus reakcióihoz hasonló transzaldoláz, illetve transzketoláz enzimek által katalizált reakciók során 3 db öt-szénatomos **ribulóz-1,5-biszfoszfát** molekulává (15 szénatom) alakul át 3 db ATP egyidejű felhasználásával (8-9. ábra).

A keletkezett glicerinaldehid-3-P **dihidroxiaceton-3-P**-tá (DHAP) izomerizálódik, és egy trióz-foszfát/inorganikus foszfát antiporteren keresztül kijut a kloroplaszt sztrómájából. Itt a DHAP egy része visszaalakul glicerinaldehid-3-P-tá, majd a kettő együtt a glukoneogenezis tárgyalása során már megismert módon fruktóz-1,6-biszfoszfáttá alakul. A fruktóz-1,6-biszfoszfát végső soron a növény működéséhez és felépítéséhez szükséges mono-, di-, és poliszacharidok kiindulópontja. A keletkezett glicerinaldehid-3-P 1,3-biszfoszfogliceráton keresztül 3-foszfogliceráttá alakul, miközben NADH és ATP termelődik (lásd: glikolízis/glukoneogenezis). A 3-foszfoglicerát az előbb említett antiporteren keresztül visszajut a kloroplasztba, ahol ATP segítségével foszforilálódik, majd NADPH segítségével glicerinaldehid-3-P keletkezik. Ezzel a körfolyamattal tudnak a növények energiát (ATP) és redukáló ekvivalenseket (NADPH→NADH) transzportálni a kloroplasztból a citoplazmába.

8-9. ábra

**8.2.6. Fotorespiráció, C4 útvonal**

A RUBISCO nem rendelkezik abszolút specificitással a CO2 irányába, kisebb affinitással, de köti az O2-t is. Magasabb hőmérsékleten a két gáz vízben oldhatósági aránya az oxigén javára eltolódik. Így a RUBISCO **oxigenáz aktivitása** is előtérbe kerül. Az oxigénnel történő reakció nem jár szén megkötésével, energetikailag kimondottan káros a reakció. Egyrészt az ilyenkor képződő **2-foszfoglikolát** két szénatomjának **mentő-útvonala** jelentős mennyiségű **energiát emészt fel**, másrészt egy korábban megkötött szénatom is szabaddá válik CO2 formájában (8-10. ábra). A szén-dioxid felszabadulás miatt ezt az útvonalat **fotorespirációnak** nevezik.

8-10. ábra

A meleg, száraz éghajlaton élő növények annak érdekében, hogy elkerüljék a fotorespirációt és előnytelen következményeit, **módosított úton** kötik meg a légköri CO2-t. Ezen növények mezofil sejtjei a **foszfoenolpiruvát-karboxiláz** enzim segítségével (ez az enzim specifikus a HCO3- irányába, nem tévesztendő össze az állatokban is meglévő foszfoenolpiruvát-karboxikinázzal) a légzéssel felvett oldott CO2-t HCO3- formájában kötik meg, majd **foszfoenol–piruváttal** (PEP) kondenzáltatják **oxálacetát** képződése közben. Az oxálacetát NADPH felhasználásával (malát-dehidrogenáz enzim segítségével) **maláttá** redukálódik, majd a növényi szövetek **belsejében** található nyalábhüvely-sejtek felé **transzportálódik** plazmodezmoszokon (sejteket összekötő citoplazma-hidak) keresztül. A képződő négy-szénatomos köztes termék miatt nevezték el a CO2-megkötés ezen útvonalát **C4-es** útvonalnak. A nyalábhüvely-sejtekben a malát a malát-enzim segítségével **piruvátra és CO2-ra** bomlik, miközben az elektronjai visszakerülnek az NADP-re. A felszabaduló CO2 a már ismertetett módon, a Calvin-ciklus során kerül megkötésre (a C3-as útvonalon). A piruvát a plazmodezmoszokon keresztül visszajut a mezofil sejtekbe, majd egy inorganikus foszfát felvételével **PEP** keletkezik. Ez utóbbi reakcióhoz két magas energiájú foszfo-anhidrid kötés energiájára van szükség; **ATP**-ből pirofoszfát, majd két inorganikus foszfát keletkezik. A reakciót a piruvát-foszfát dikináz enzim katalizálja (8-11. ábra). A keletkezett PEP azután újabb bikarbonát felvételével újra beléphet a ciklusba. Ilyen módon köti meg a szén-dioxidot például a cukornád és a Magyarországon is előforduló kukorica.

8-11. ábra