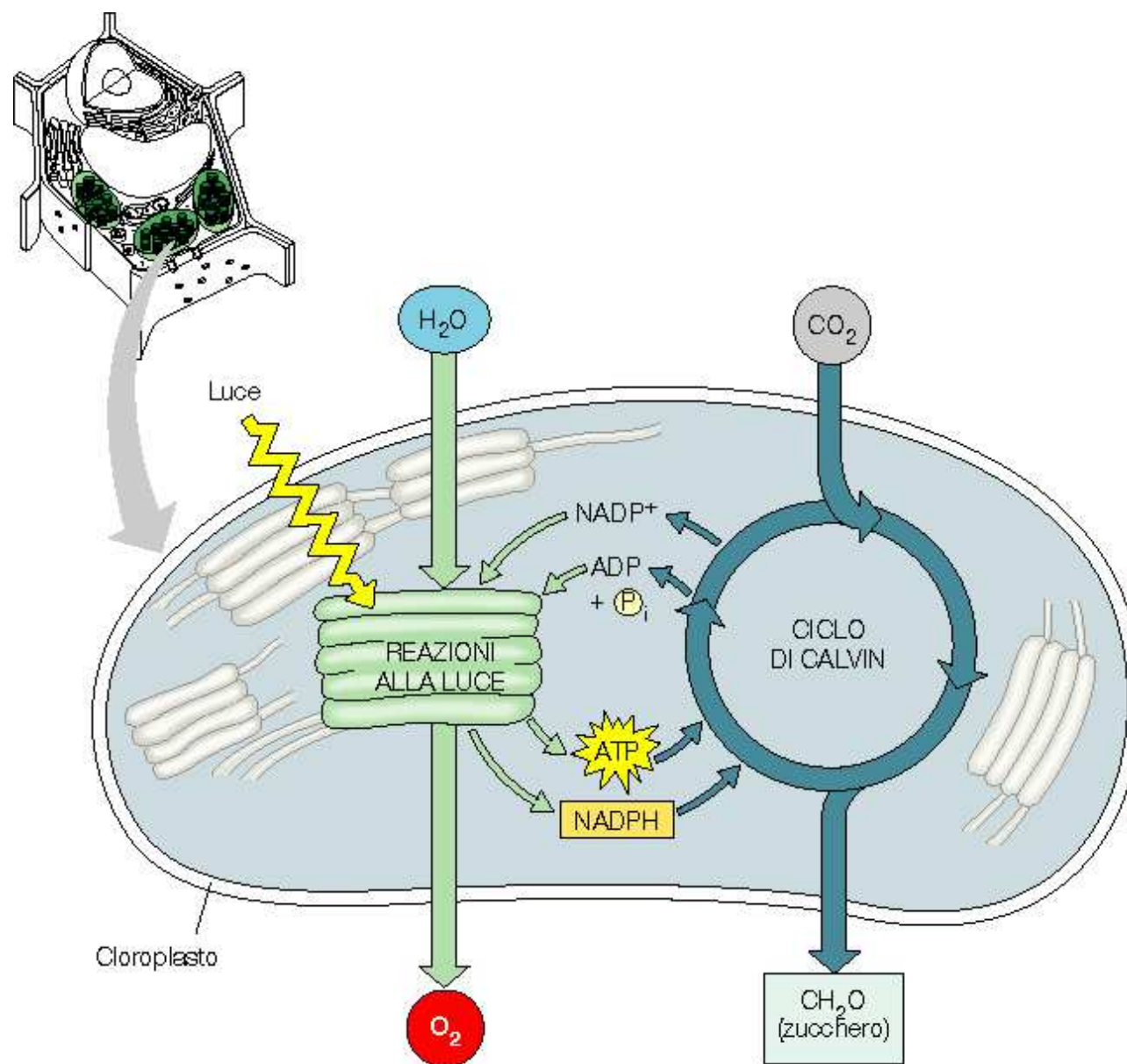
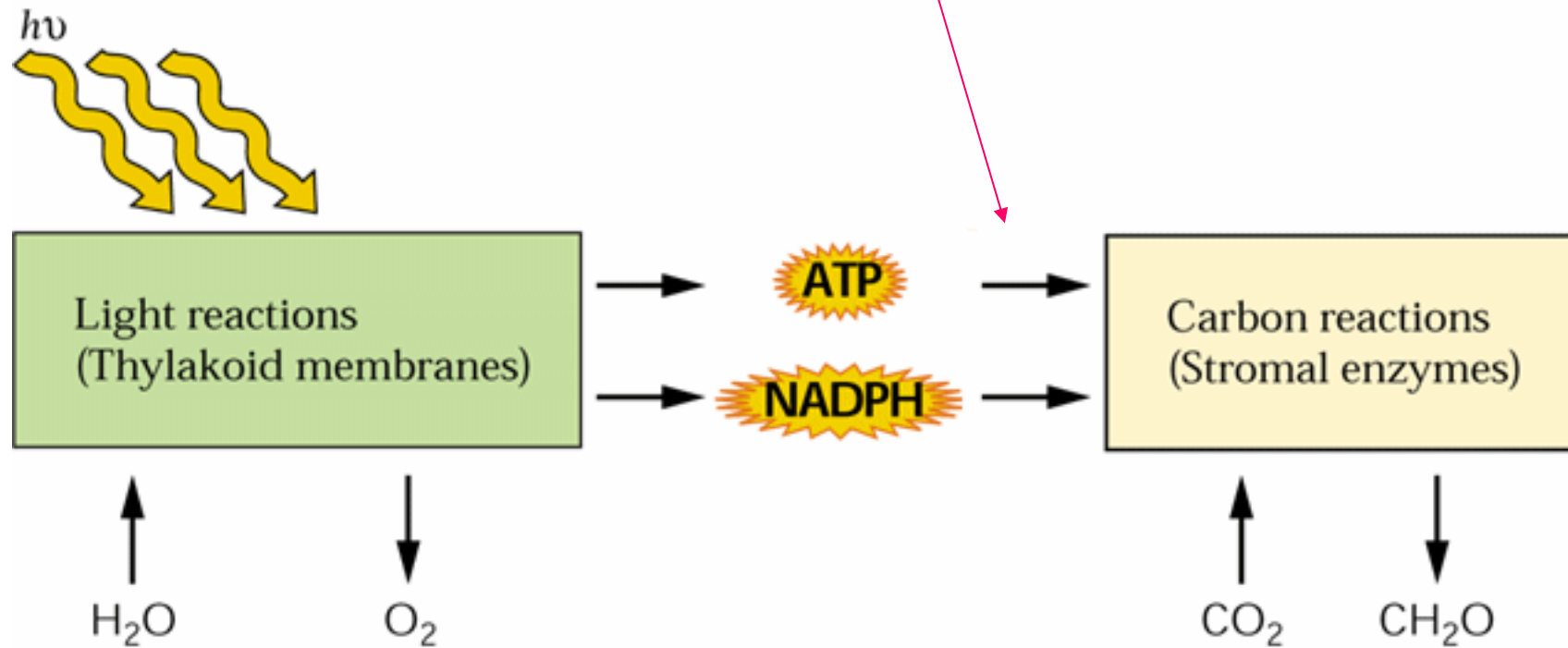


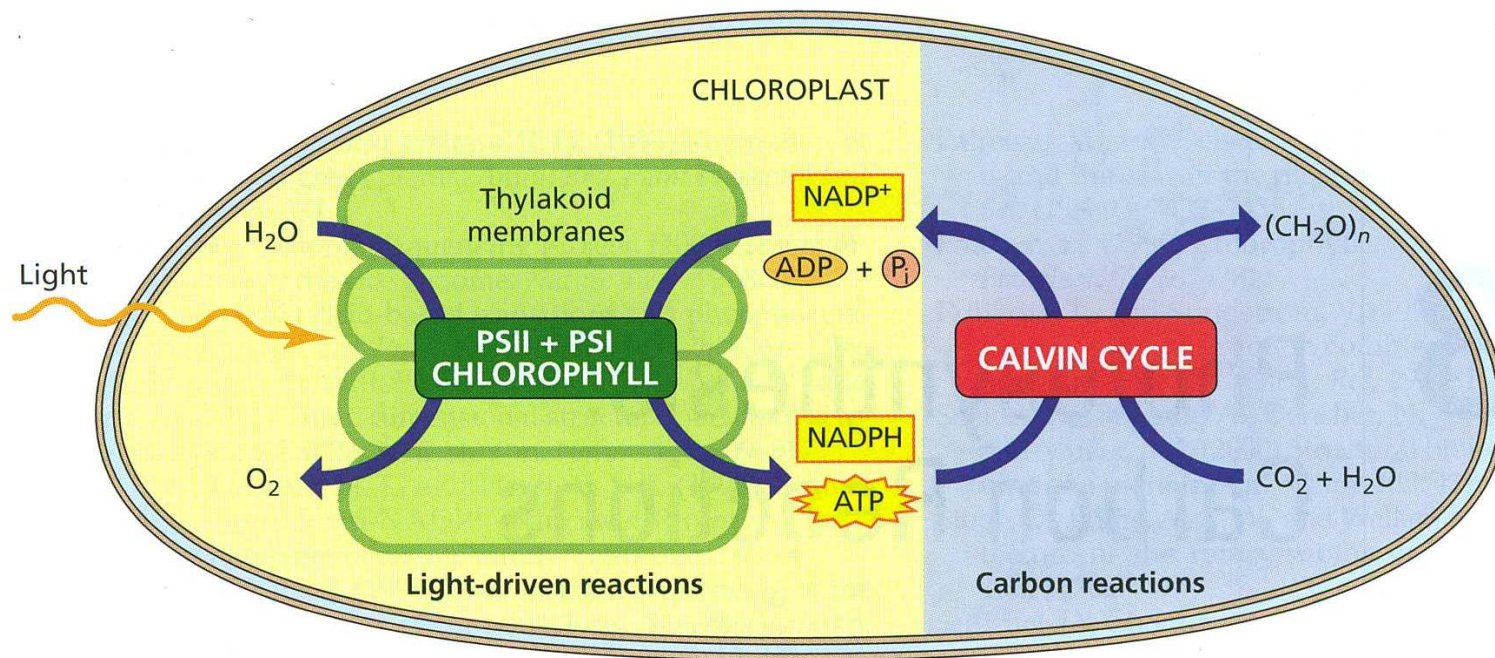


LE REAZIONI DI FISSAZIONE DEL CARBONIO



Reazioni al buio



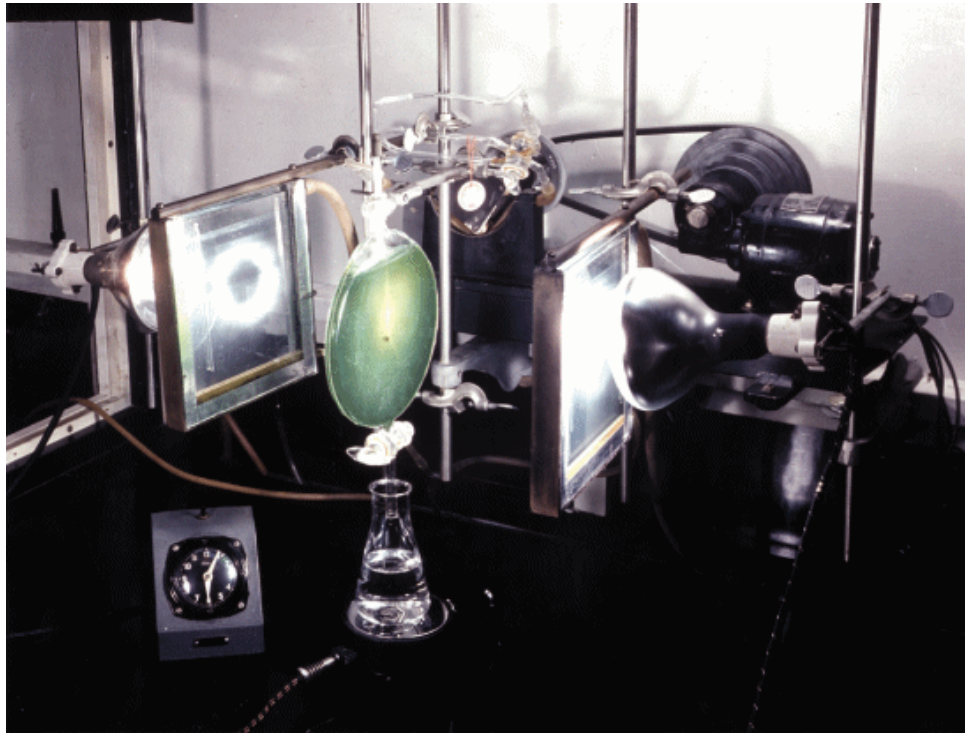


**ogni anno 200 miliardi di tonnellate di
CO₂
vengono convertite in biomassa**

40% fitoplancton

CICLO DI CALVIN

ciclo riduttivo dei pentosi fosfati, RPP
riduzione fotosintetica del carbonio, PCR

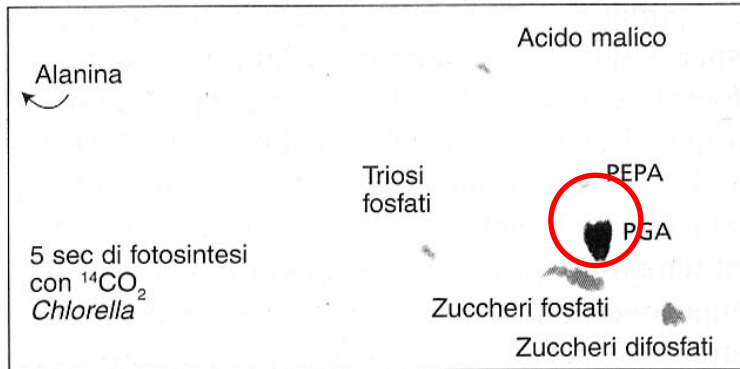


Nobel 1961

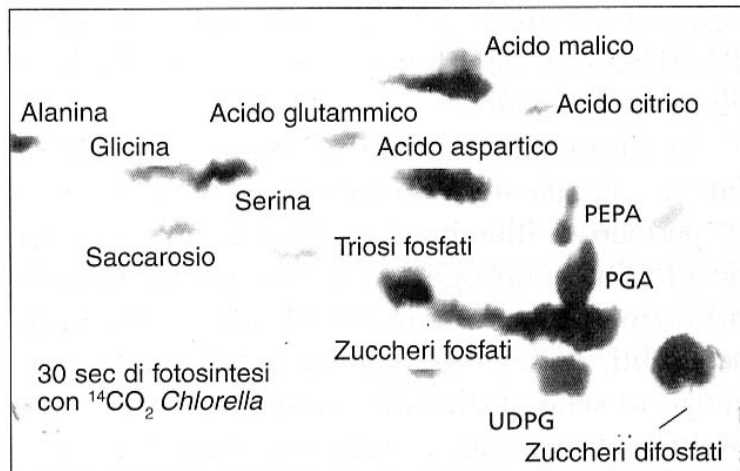
$^{14}\text{CO}_2$
Chlorella



analisi intermedi
marcati

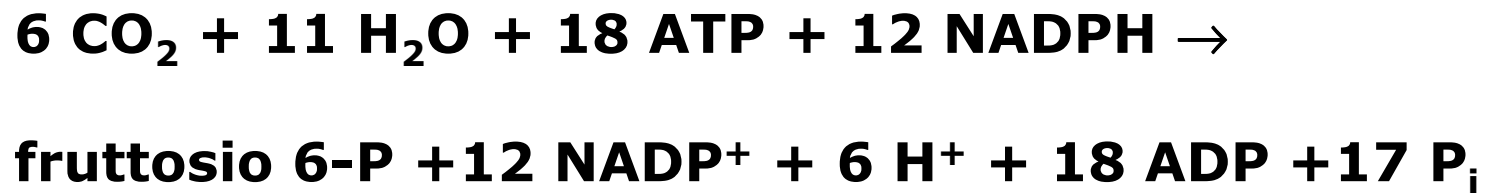


← dopo 5 s



← dopo 30 s

stechiometria generale



**il ciclo di Calvin consuma 3 ATP e 2 NADPH per
ogni molecola di CO₂ fissata**

ΔG idrolisi ATP = 7 kcal

ΔG oss NADPH = 52 kcal

X ridurre 6 CO₂ = 12 NADPH e 18 ATP

$(12 \times 52) + (18 \times 7) = 750 \text{ kcal}$

**Energia dall'ossidazione di 1 mole di
Fruttosio (glucosio) = 673 kcal**

Resa energetica da ATP e NADPH =

$673 / 750 = 90 \%$

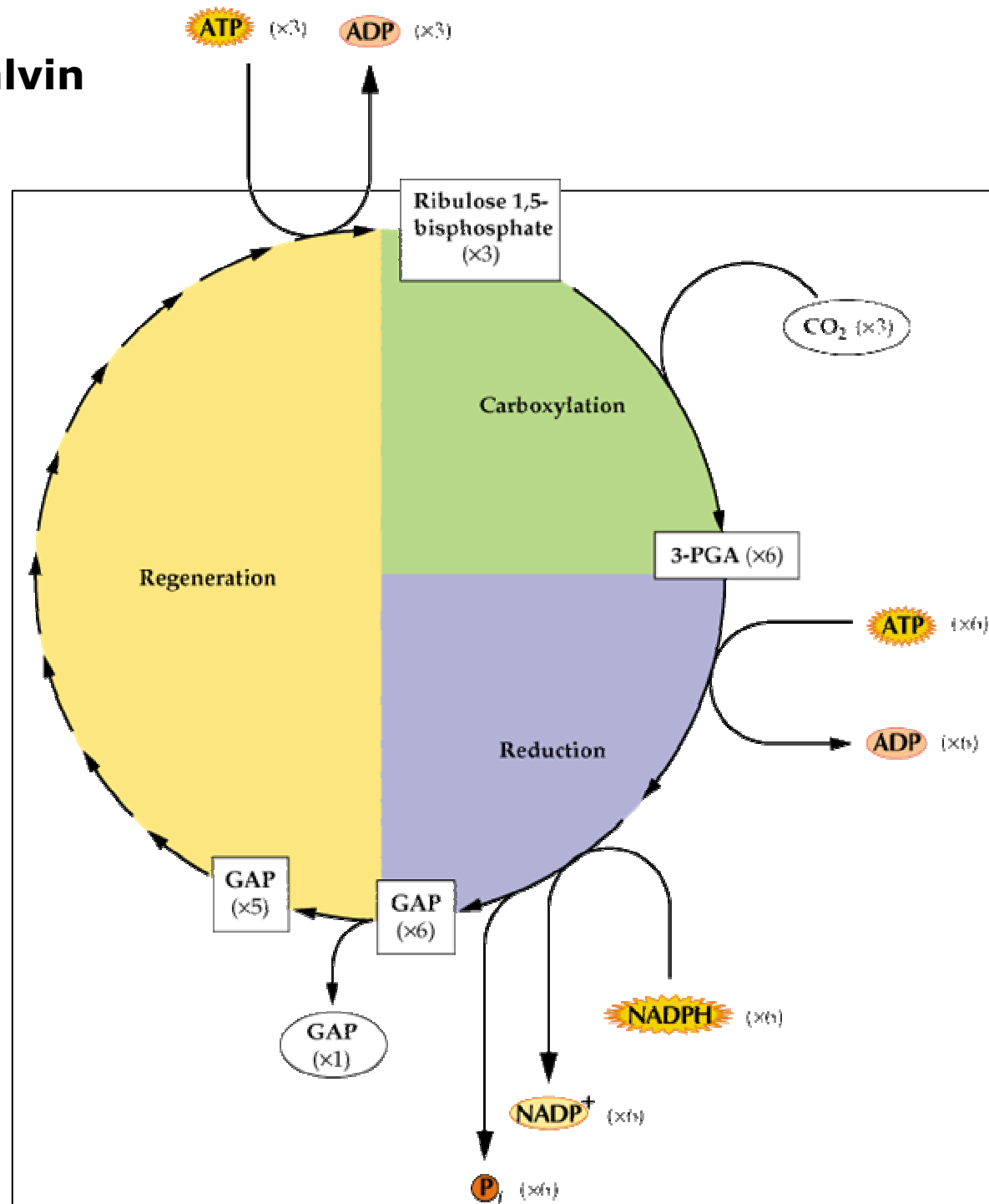
necessari 10 fotoni per mol di CO₂

se $\lambda = 680 \text{ nm} \rightarrow 1760 \text{ kJ}$

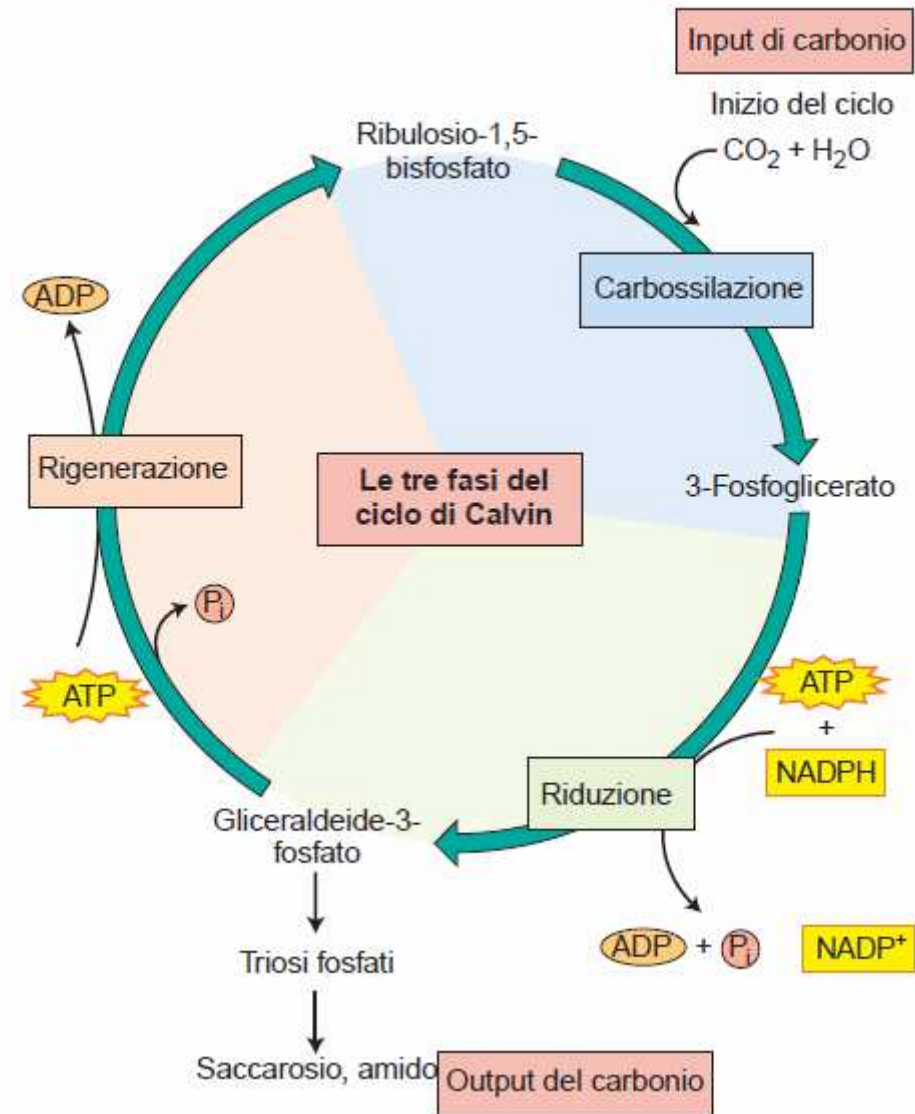
$\Delta G^0 = +467 \text{ kJ} \rightarrow \text{efficienza conversione} = 27\%$

In condizioni di campo: efficienza delle piante coltivate = 0,4-2%

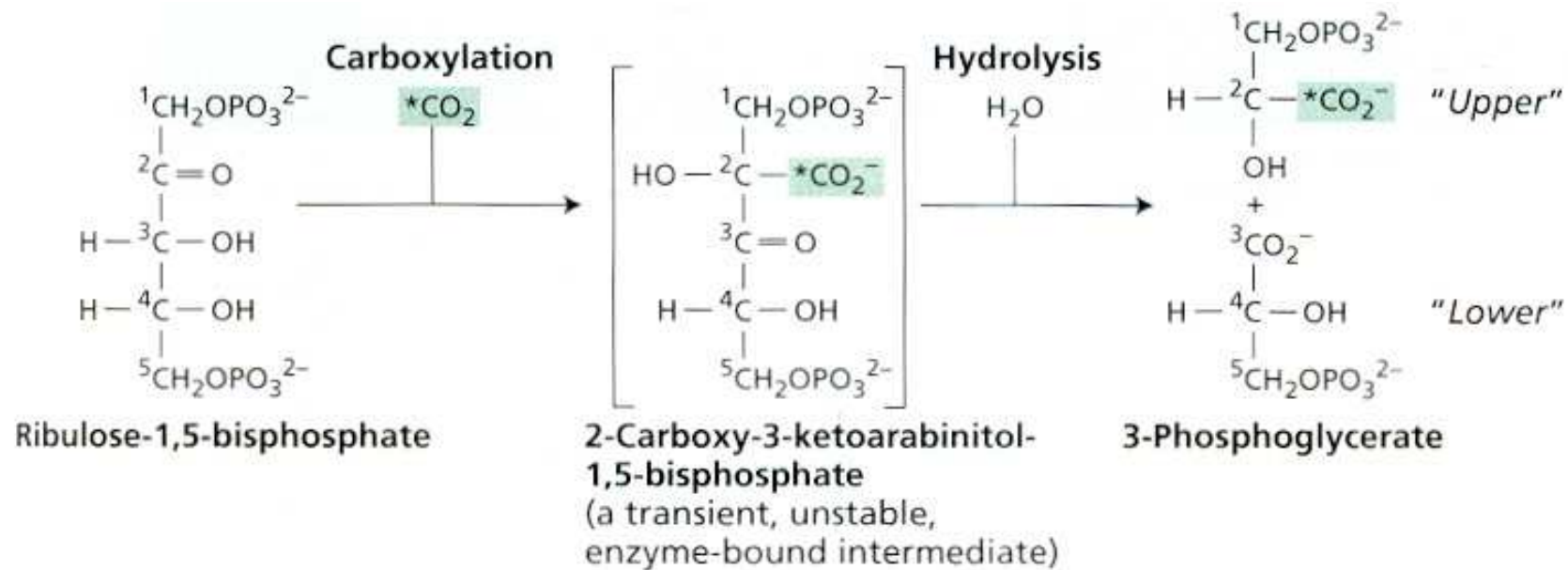
Il Ciclo di Calvin



Gli enzimi del ciclo di Calvin sono proteine solubili che si trovano nello stroma dei cloroplasti

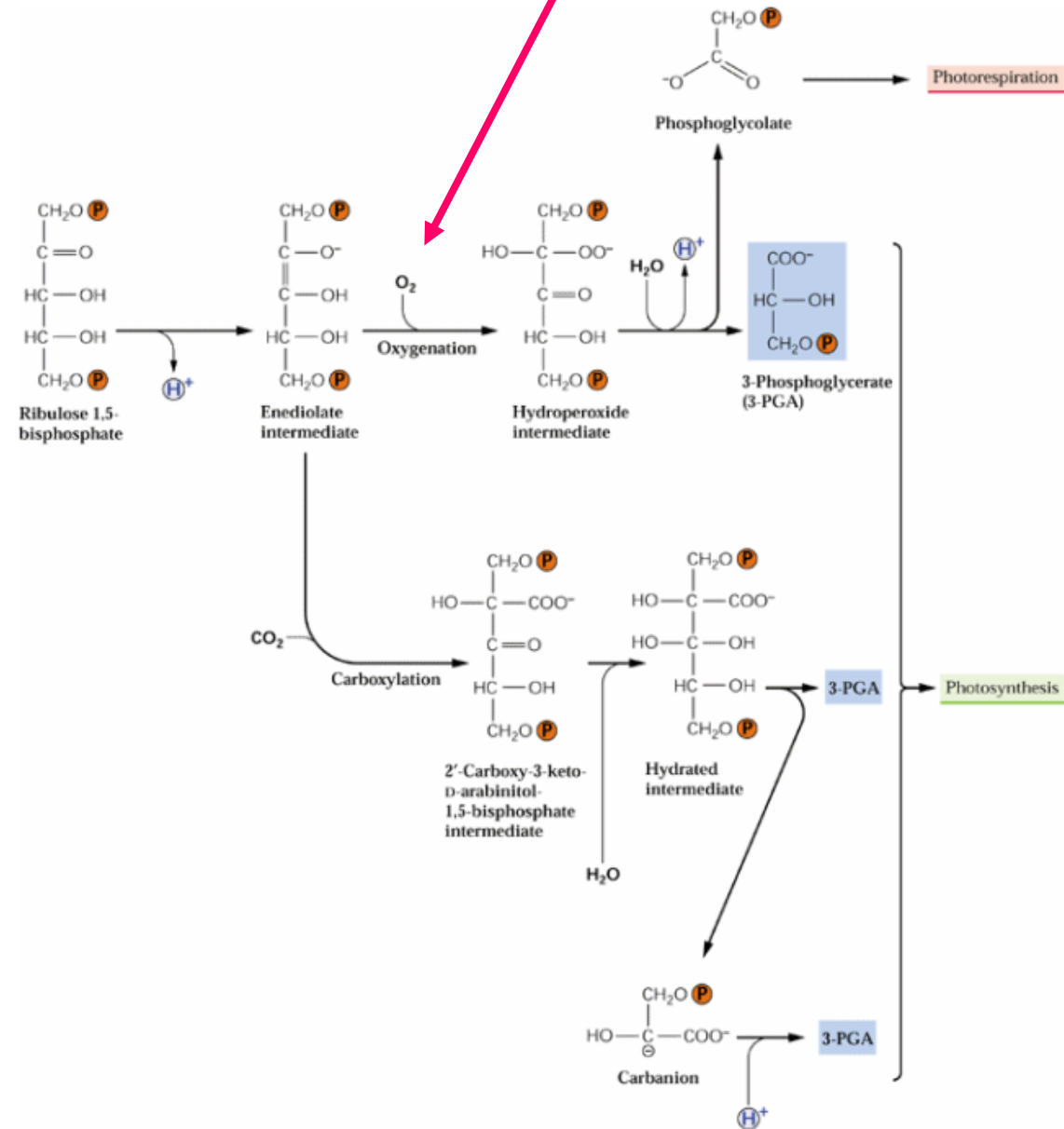


La reazione di carbossilazione

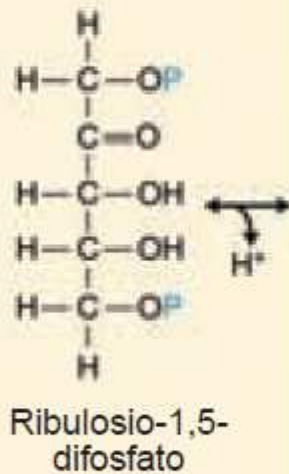


$$\Delta G = -51 \text{ kJ mol}^{-1}$$

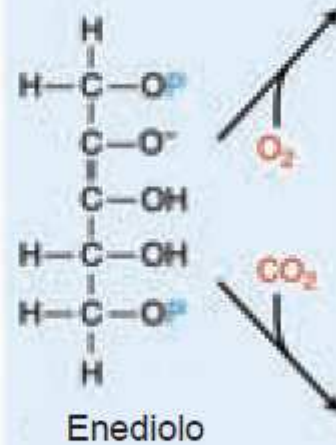
La Rubisco può catalizzare anche la ossigenazione del Ribulosio 1,5 bisfosfato



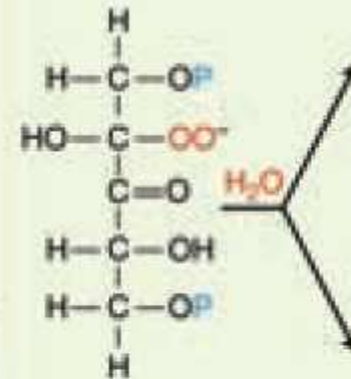
Isomerizzazione del cheto-enolo



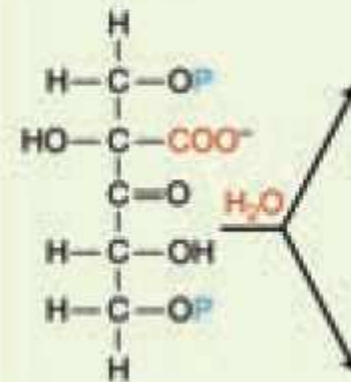
Condensazione



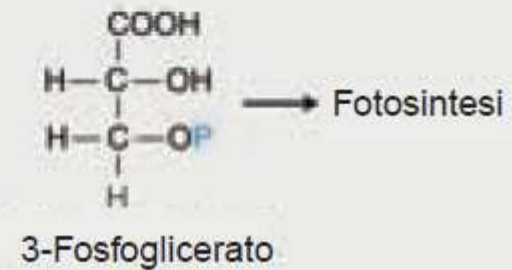
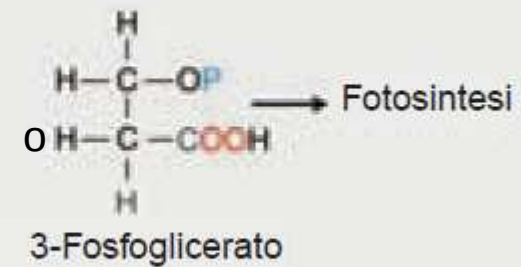
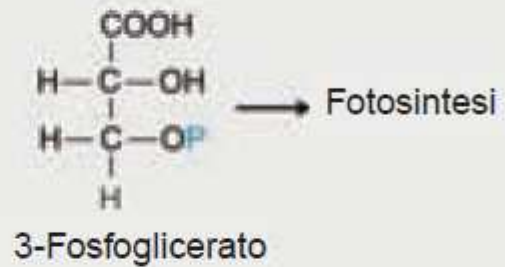
Idratazione/ protonazione



2-Idroperossi-3
chetoarabinitol
1,5-difosfato

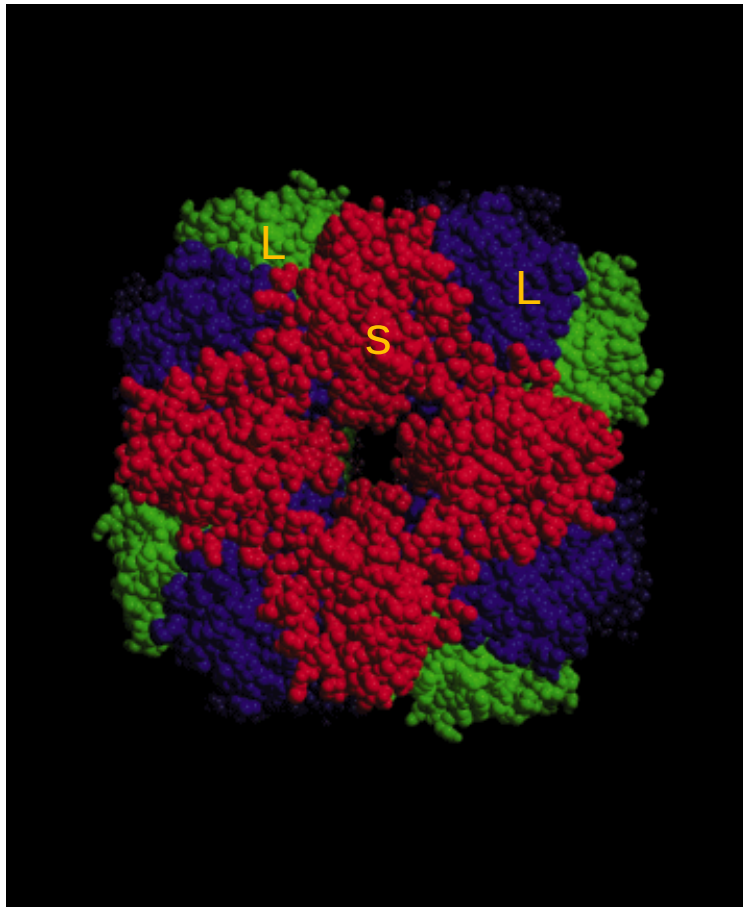


2-Carbossi-3
chetoarabinitol
1,5-difosfato



Rubisco

ribulosio 1,5 bisfosfato carbossilasi/ossigenasi



enzima multimerico

L_8S_8

560 kDa

8 subunità grandi (55 kDa)

8 subunità piccole (14 kDa)

(2 dimeri di 4 subunità)

Batteri purpurei non sulfurei = L_2

**8 Active
sites where
CO₂ is fixed**

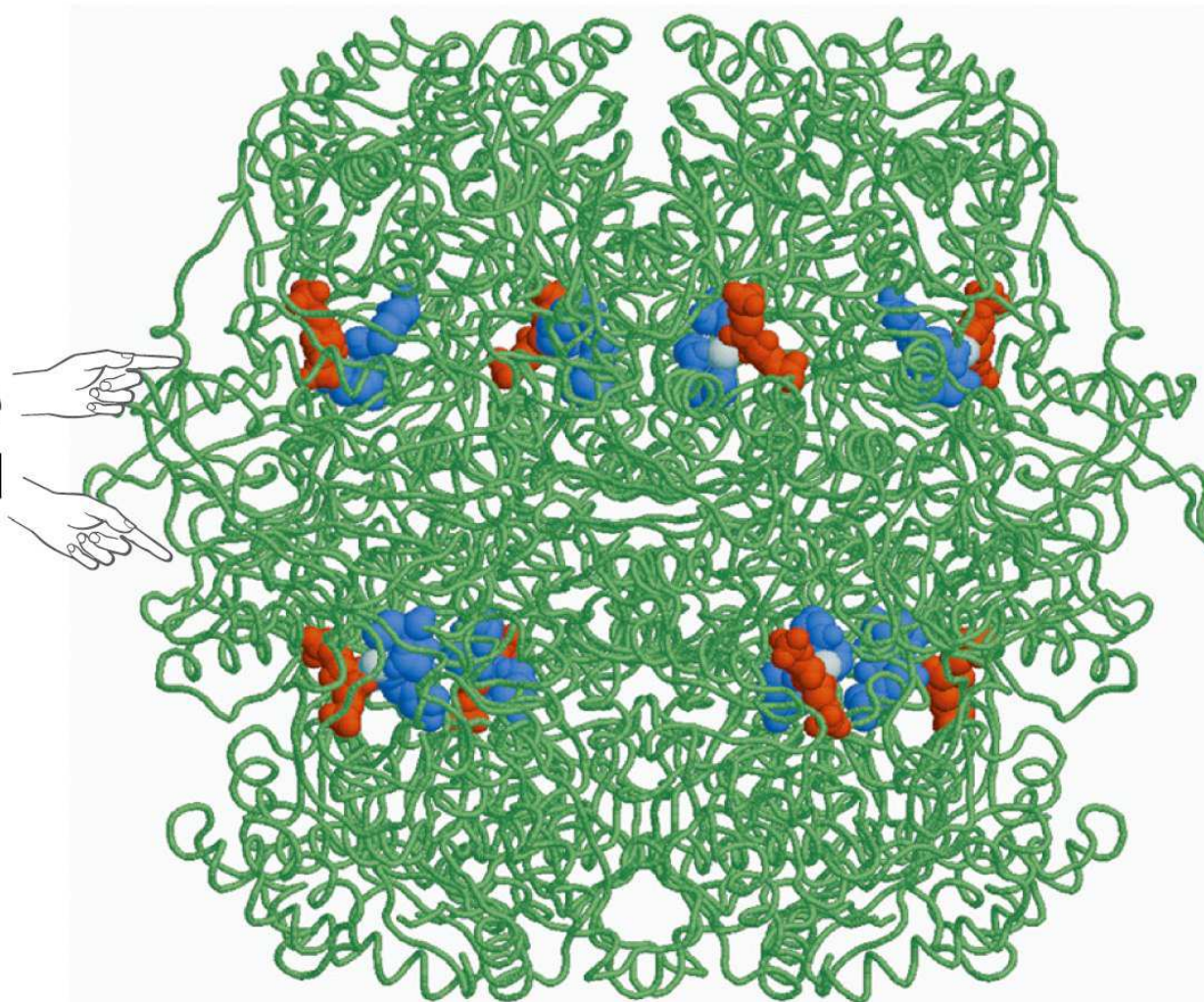


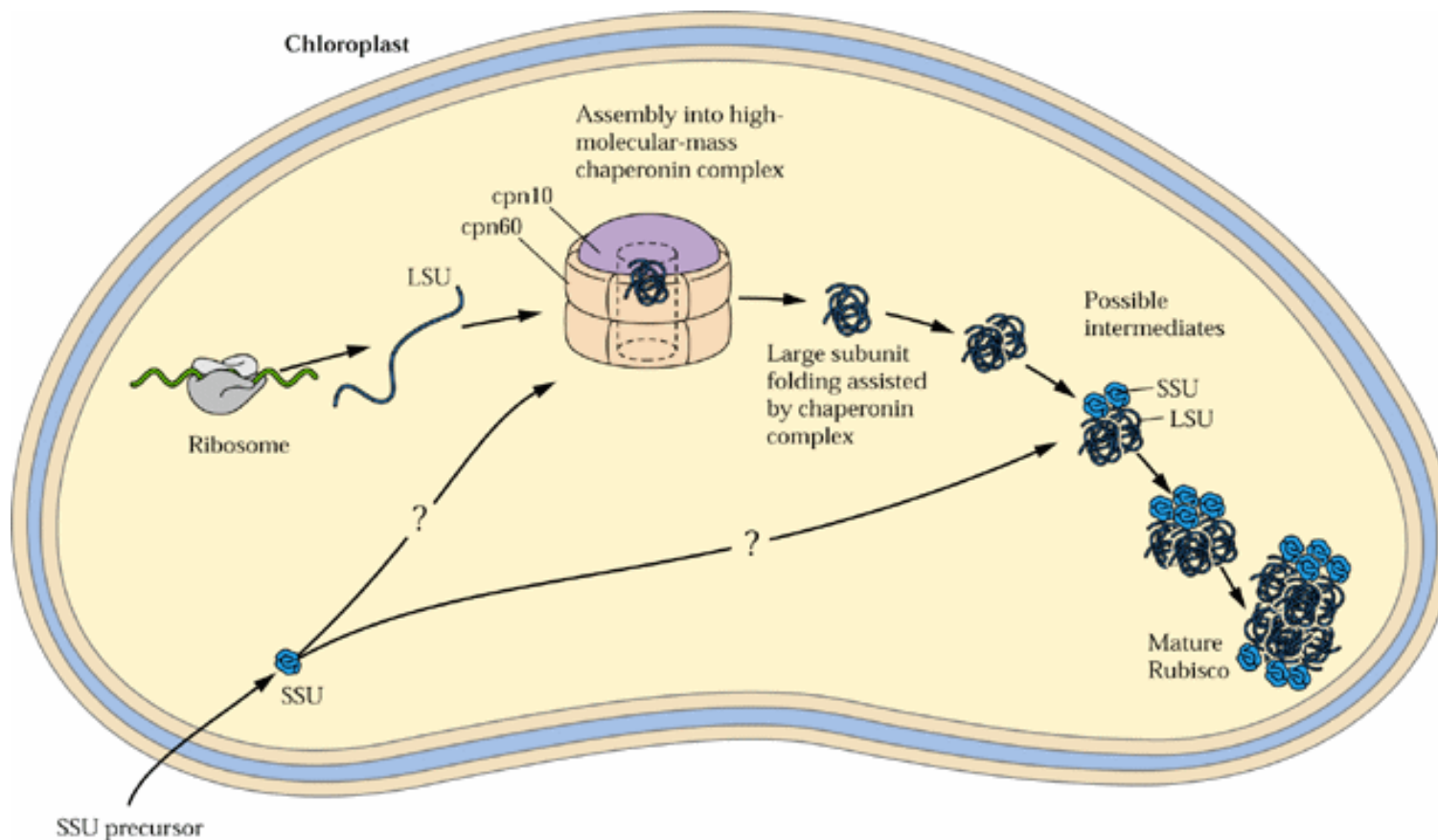
Figure 10-21 Biological Science, 2/e

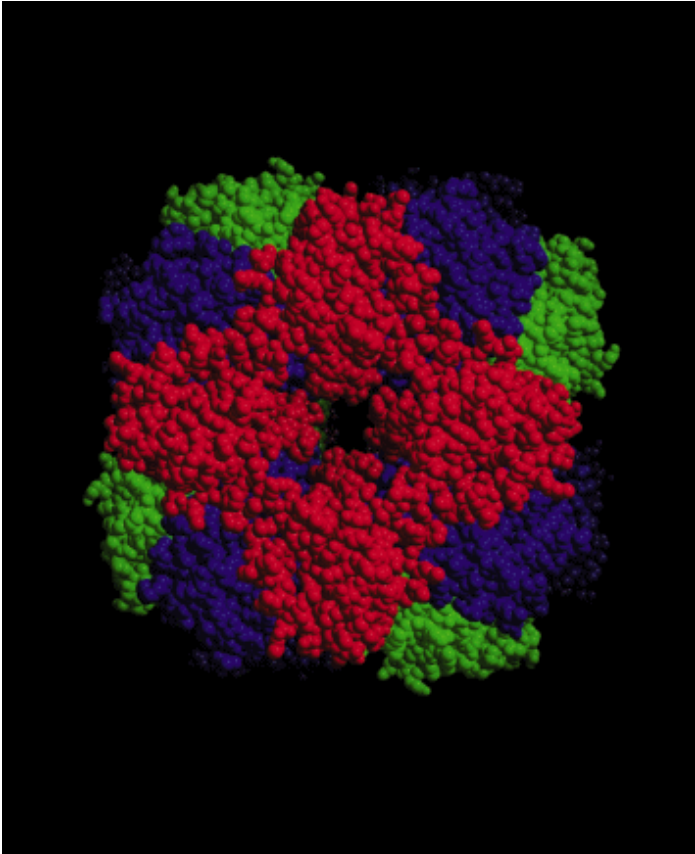
luce



genoma nucleo → rbcS (precursore subunità piccola)

genoma cloroplasto → rbcL (subunità grande)

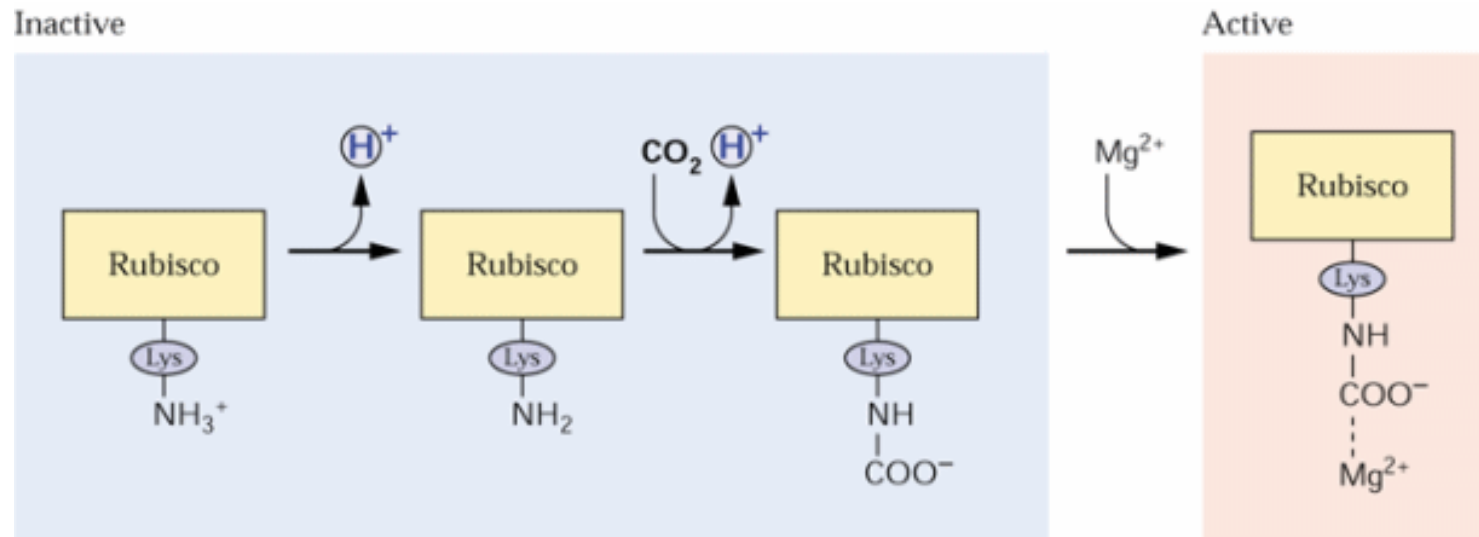




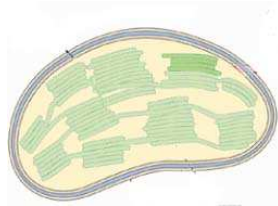
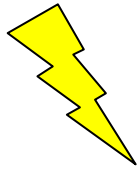
**40% della frazione proteica
totale delle foglie**

**nello stroma [rubisco] = 4 mM
500 volte > [CO₂]**

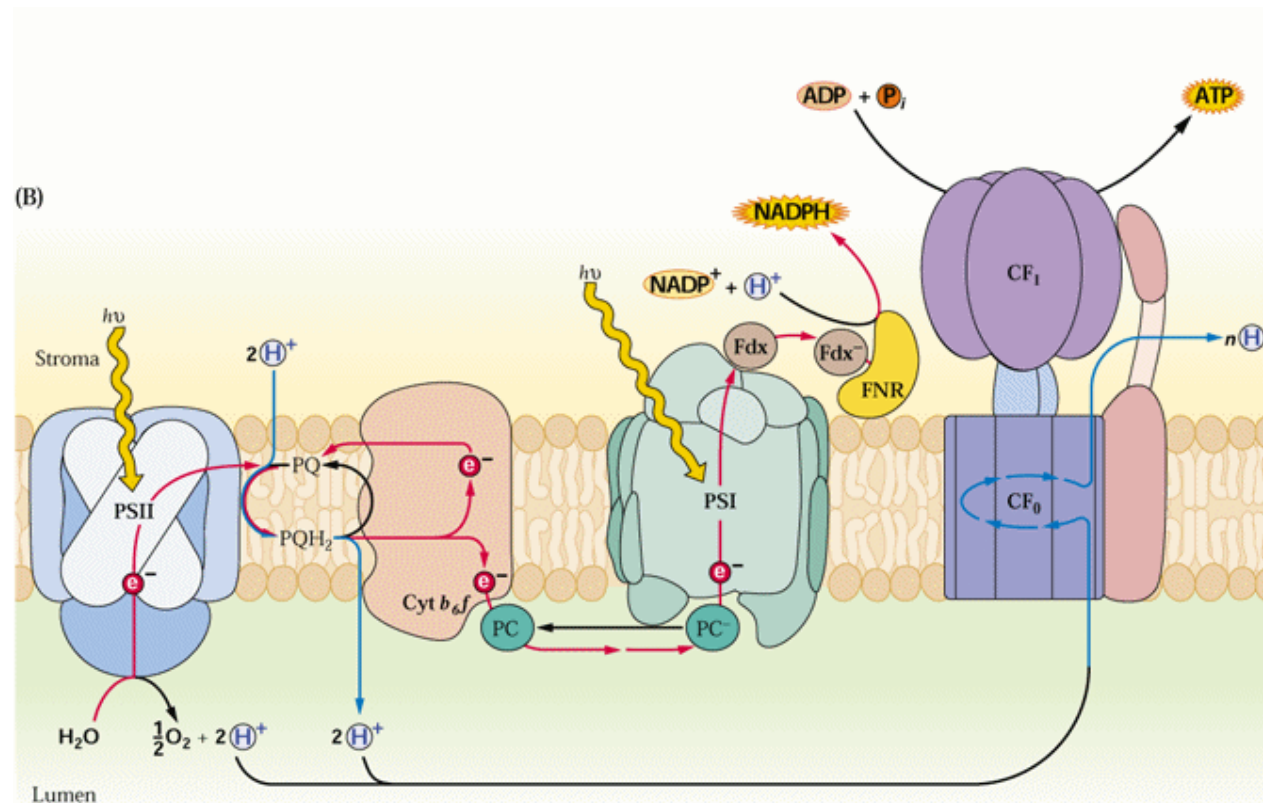
regolazione Rubisco



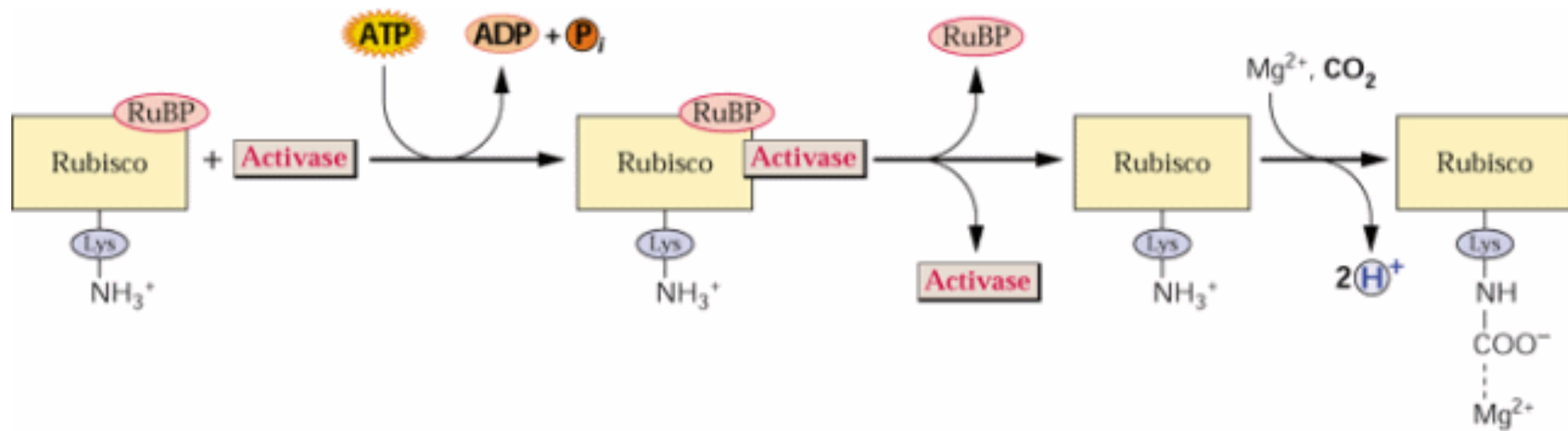
una molecola di CO₂ reagisce con la Lys 201 nel sito attivo
reazione favorita dall'aumento di pH nello stroma

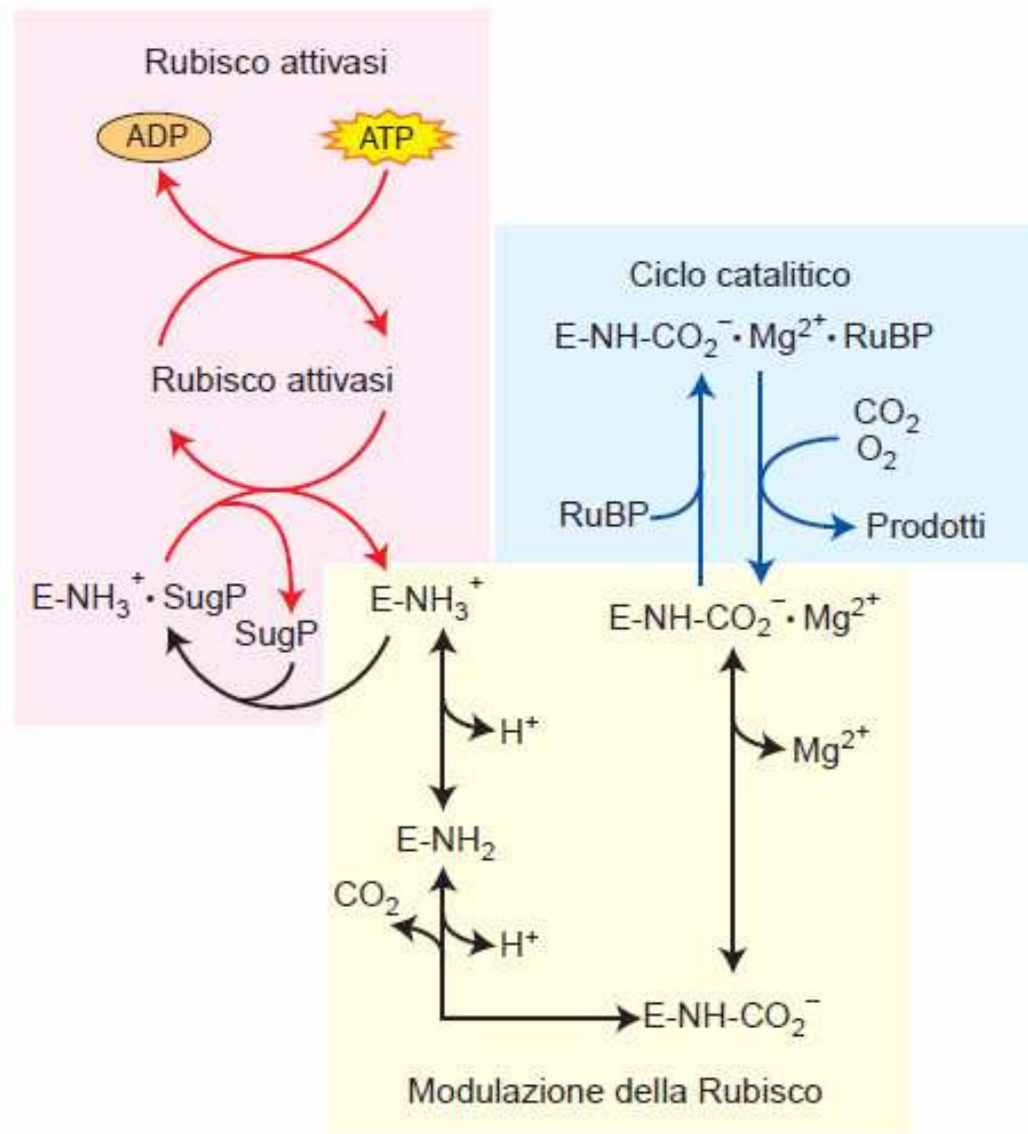


pH 7 $\rightarrow$ 8
[Mg²⁺] 1-3 mM $\rightarrow$ 3-6 mM



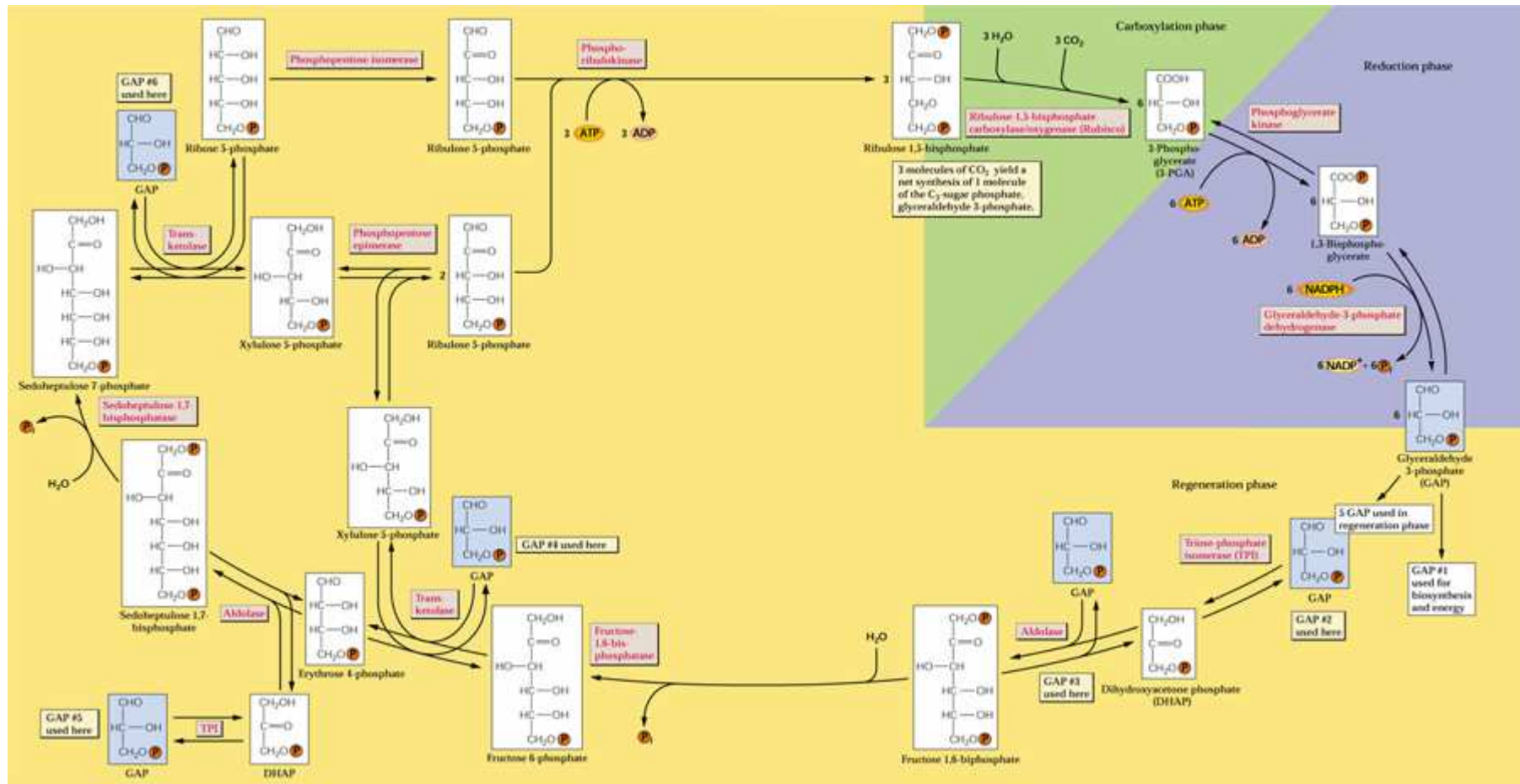
Meccanismo di attivazione della Rubisco



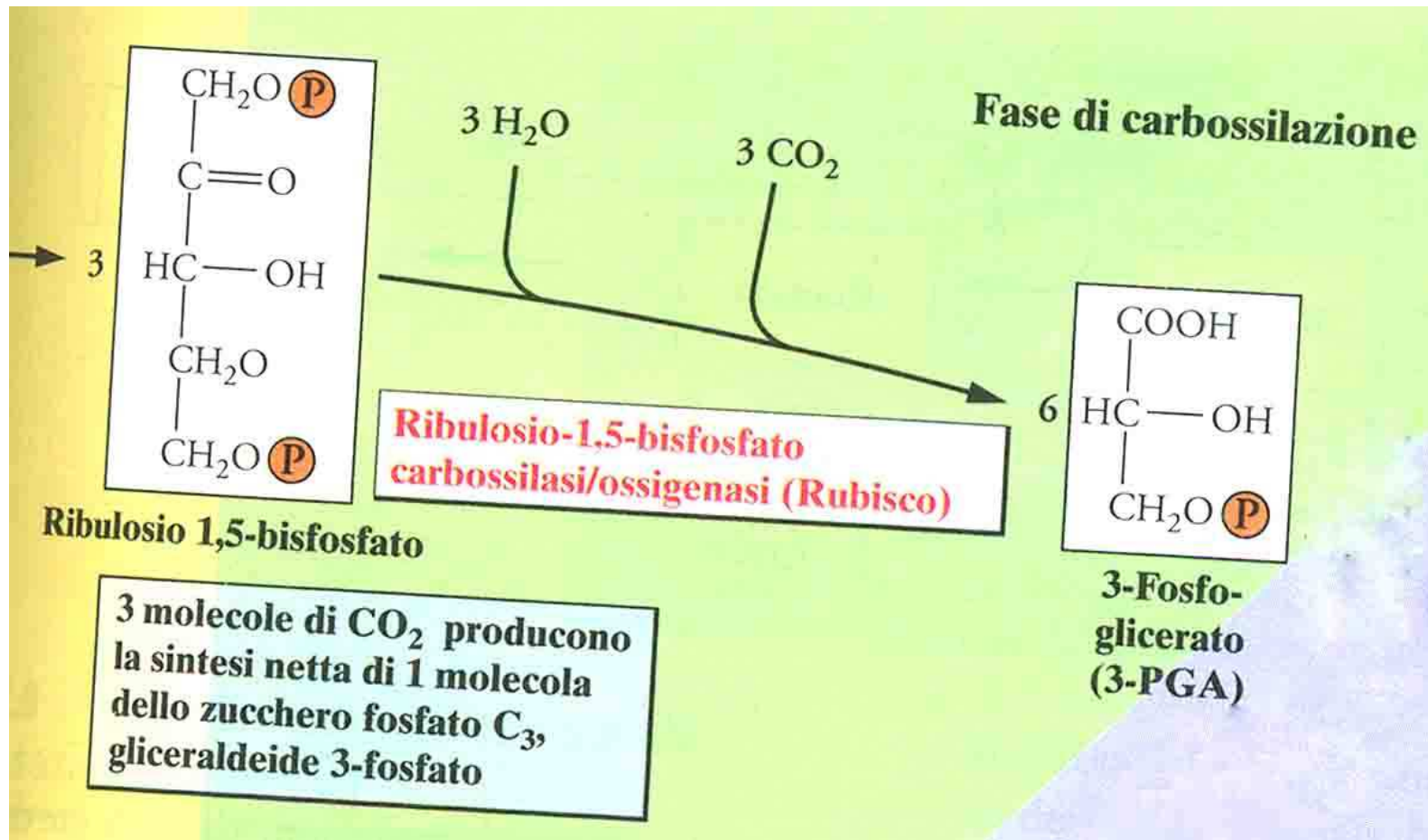


le reazioni del ciclo di Calvin

Consideriamo la fissazione di 3 molecole di CO_2

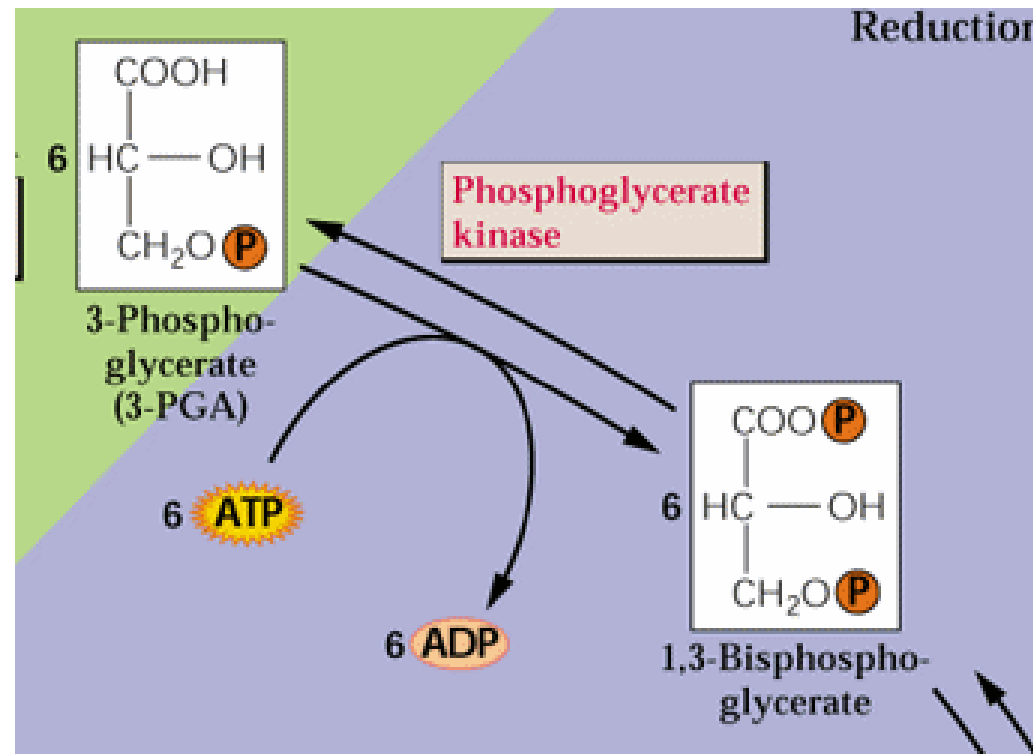


CARBOSSILAZIONE DI 3 MOLECOLE DI CO₂



vengono prodotte 6 mol di 3-PGA

RIDUZIONE



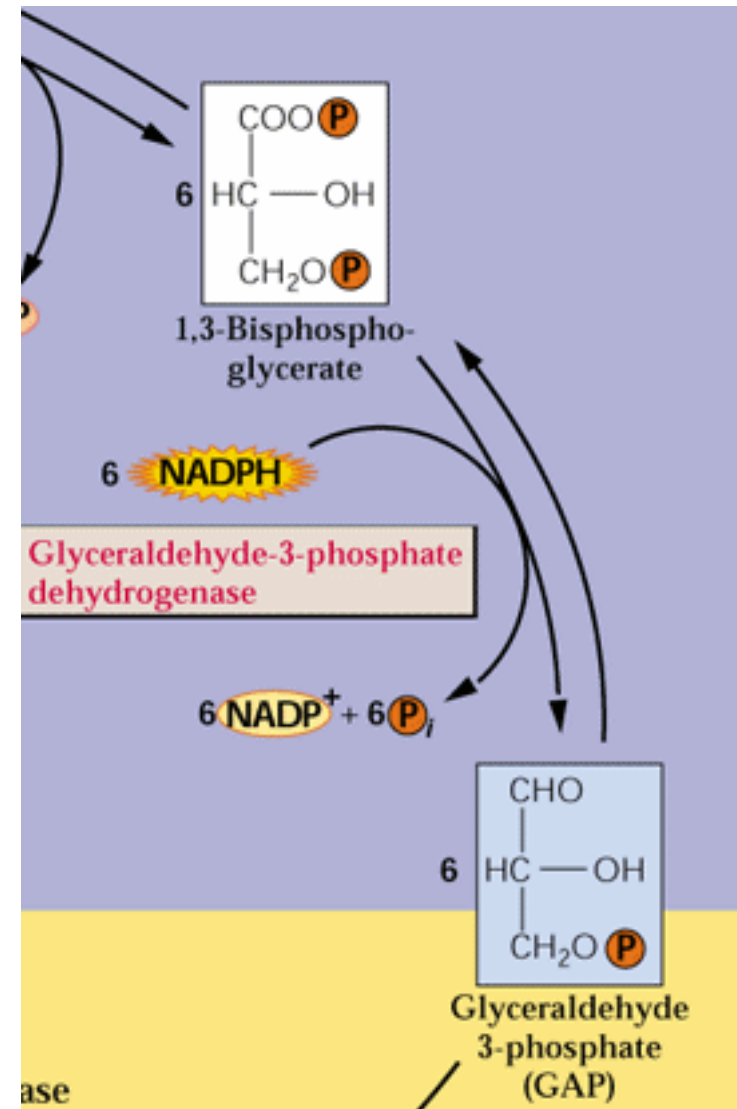
La fosfoglicerato chinasi fosforila il 3-PGA consumando ATP

6 mol di ATP / 3 mol CO₂; = 2 mol ATP/ CO₂

RIDUZIONE

La Gliceraldeide 3-P deidrogenasi riduce
l'1,3 bisfosfoglicerato consumando NADPH

6 NADPH/ 3 CO₂; 2 NADPH/ CO₂



6 mol di GA3-P:

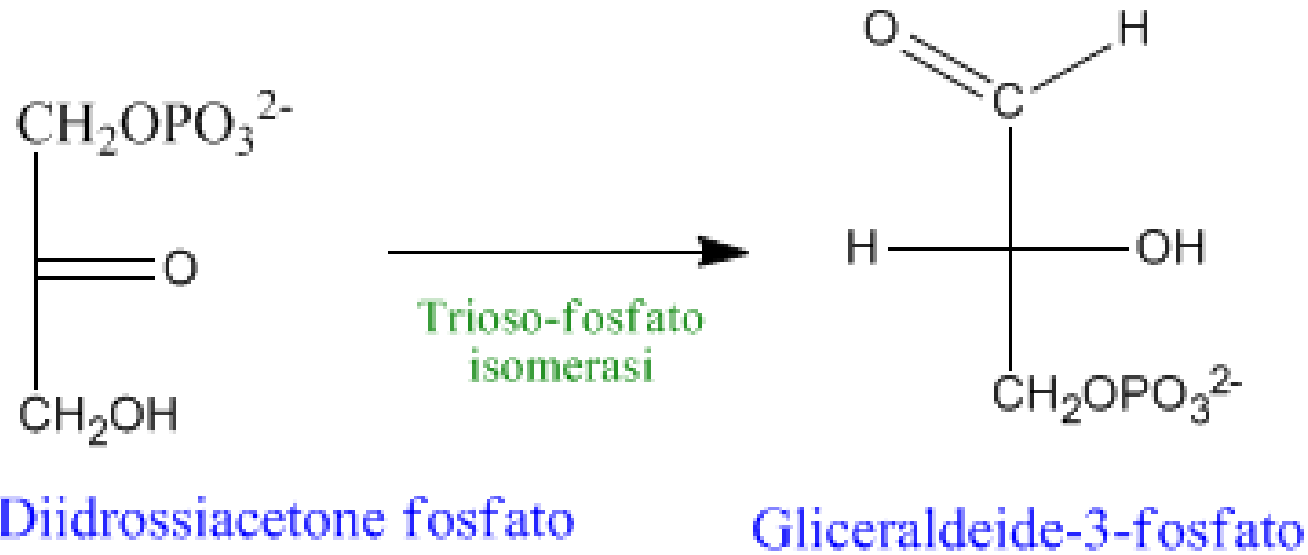
1 mol costituisce il guadagno di carbonio

(dalla organizzazione di 3 mol di CO_2)

le altre 5 mol vengono utilizzate per

la rigenerazione dell'accettore

RIGENERAZIONE

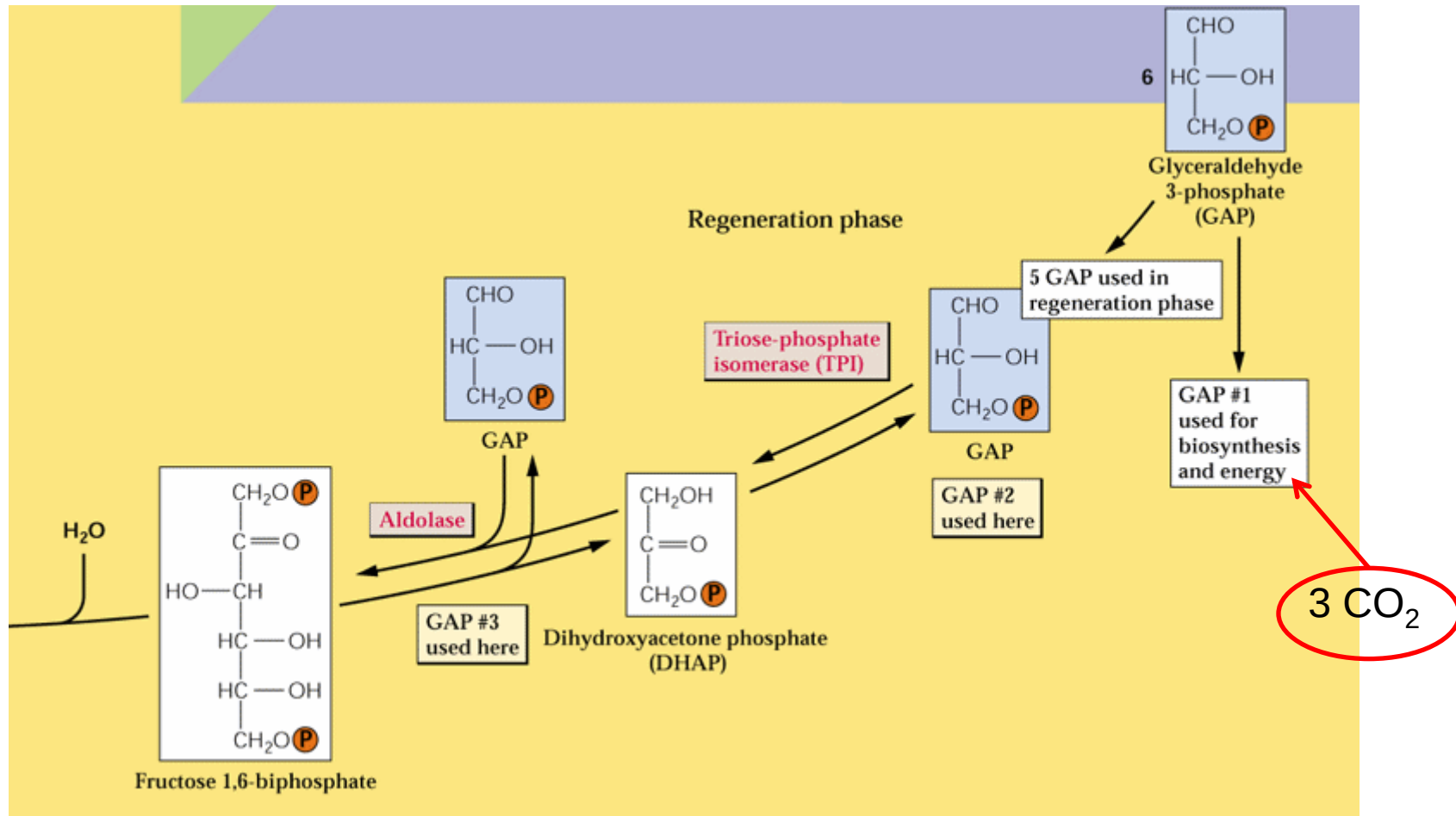


LACELLULA.NET

2 mol di GA3-P vengono isomerizzate a diidrossiacetone 3-P (DA-3-P)

triososofato isomerasi

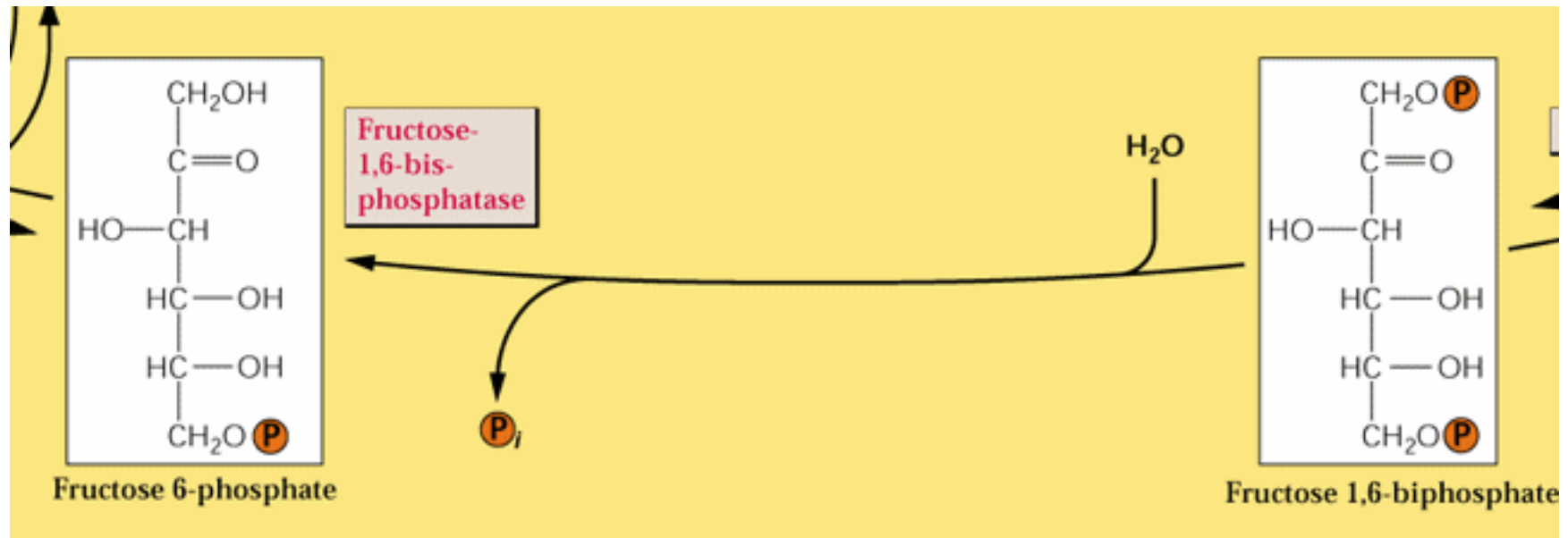
RIGENERAZIONE



1 mol di DA 3-P si combina con una **terza** mol di GA-3P :

condensazione aldolica catalizzata dall'aldolasi

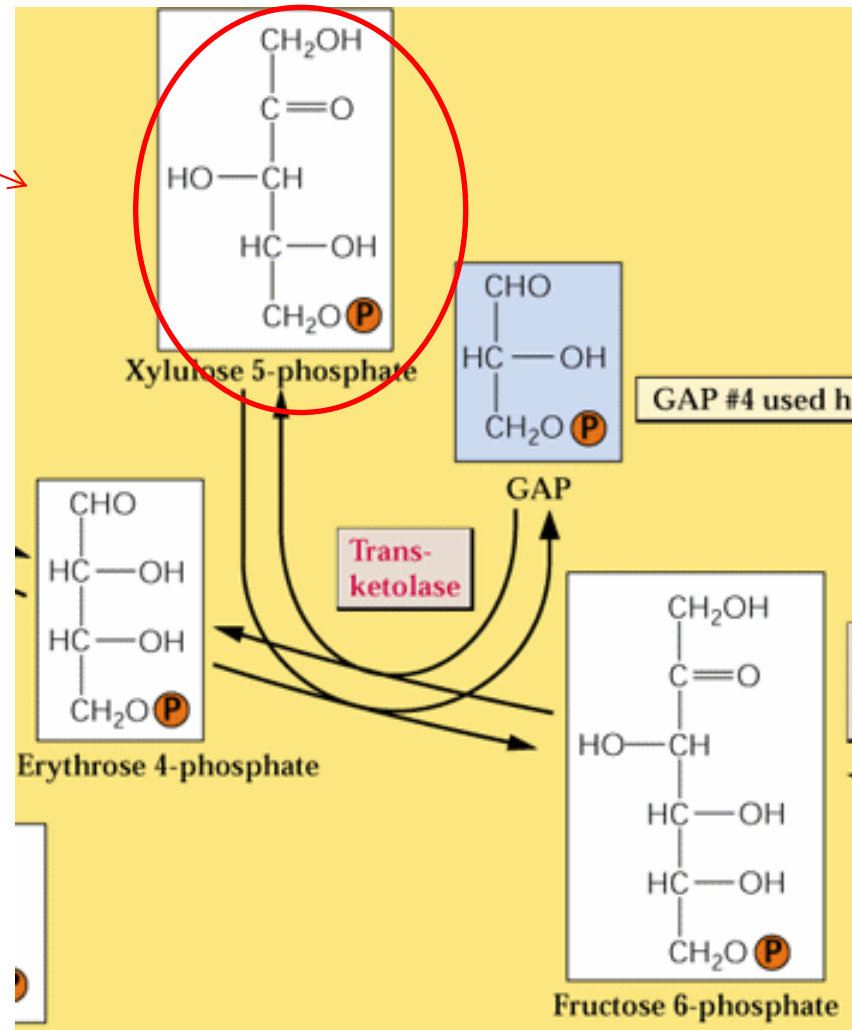
RIGENERAZIONE



Il fruttosio 1, bisfosfato viene defosforilato: **fruttosio 1,6 bisfosfatasi**

RIGENERAZIONE

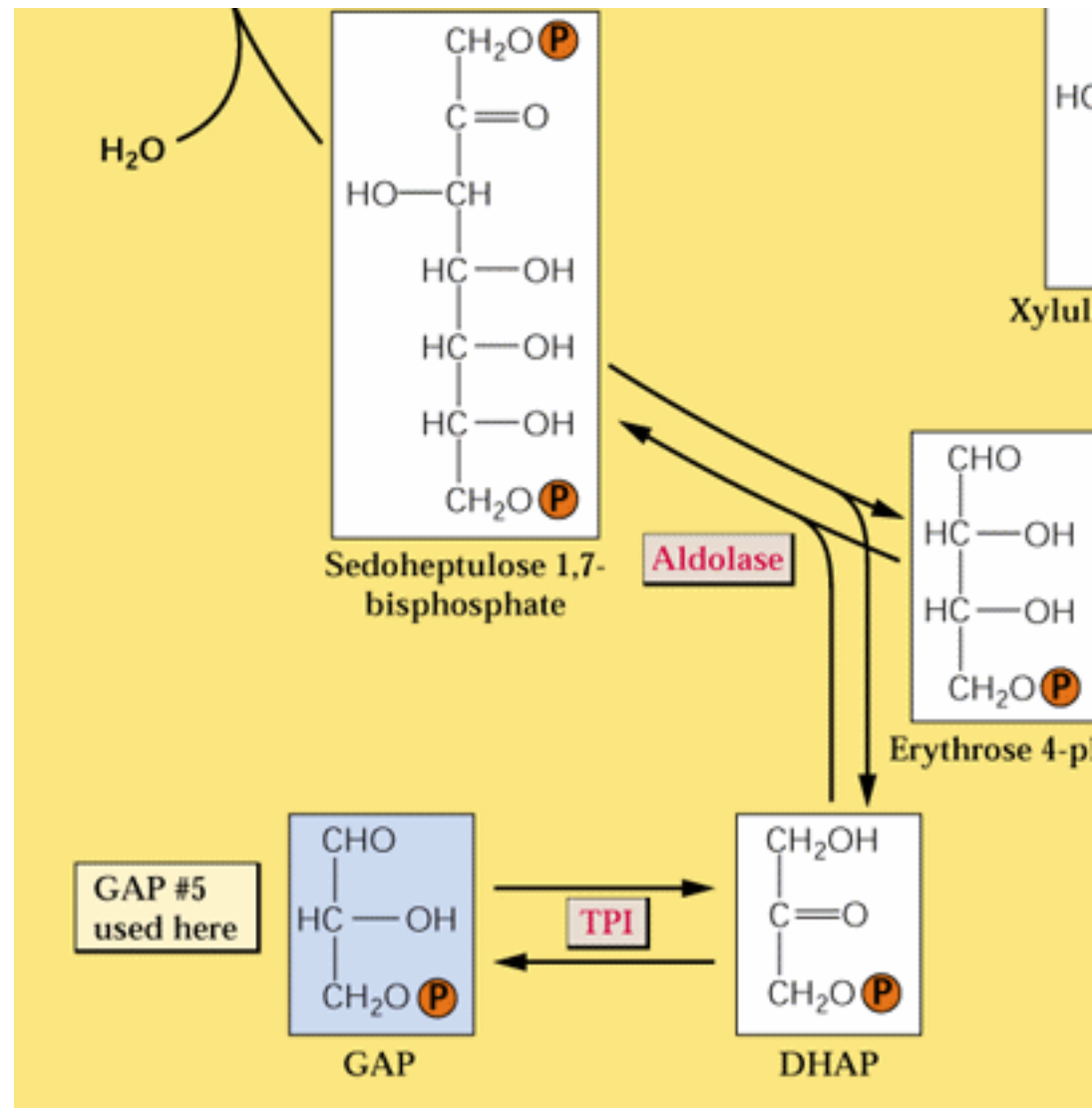
pentoso



i C1 e 2 del fruttosio 6-P vengono trasferiti ad una **quarta** mol di GA3-P:

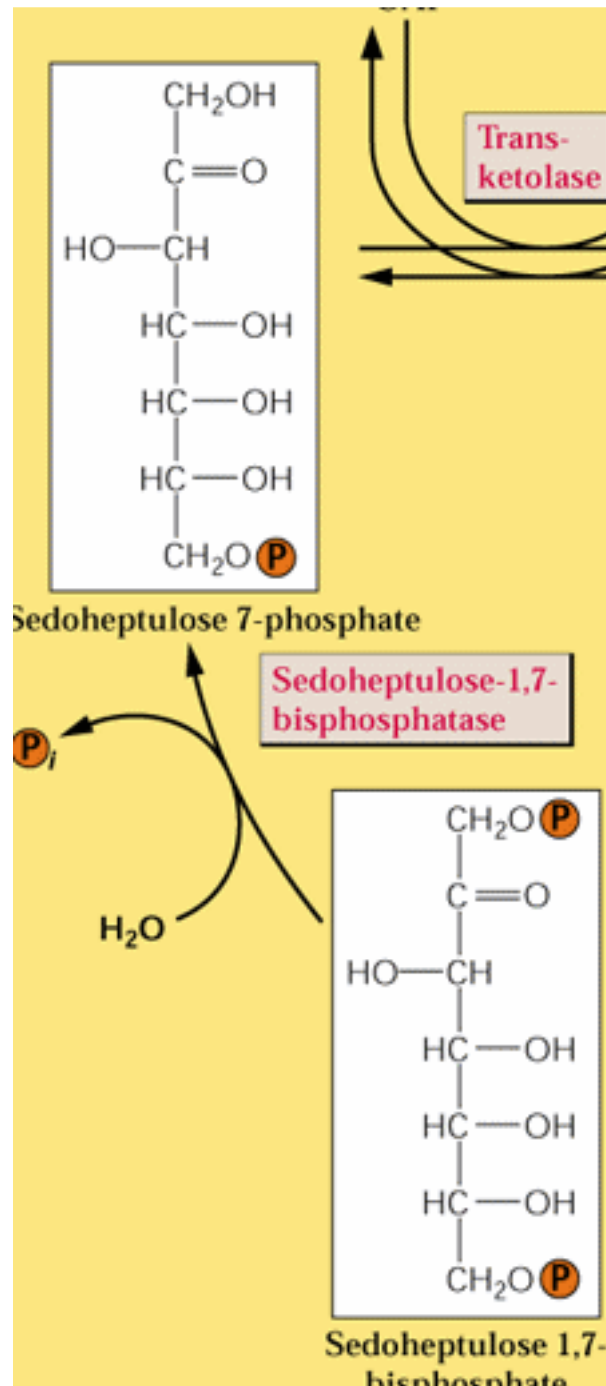
transchetolasi

RIGENERAZIONE

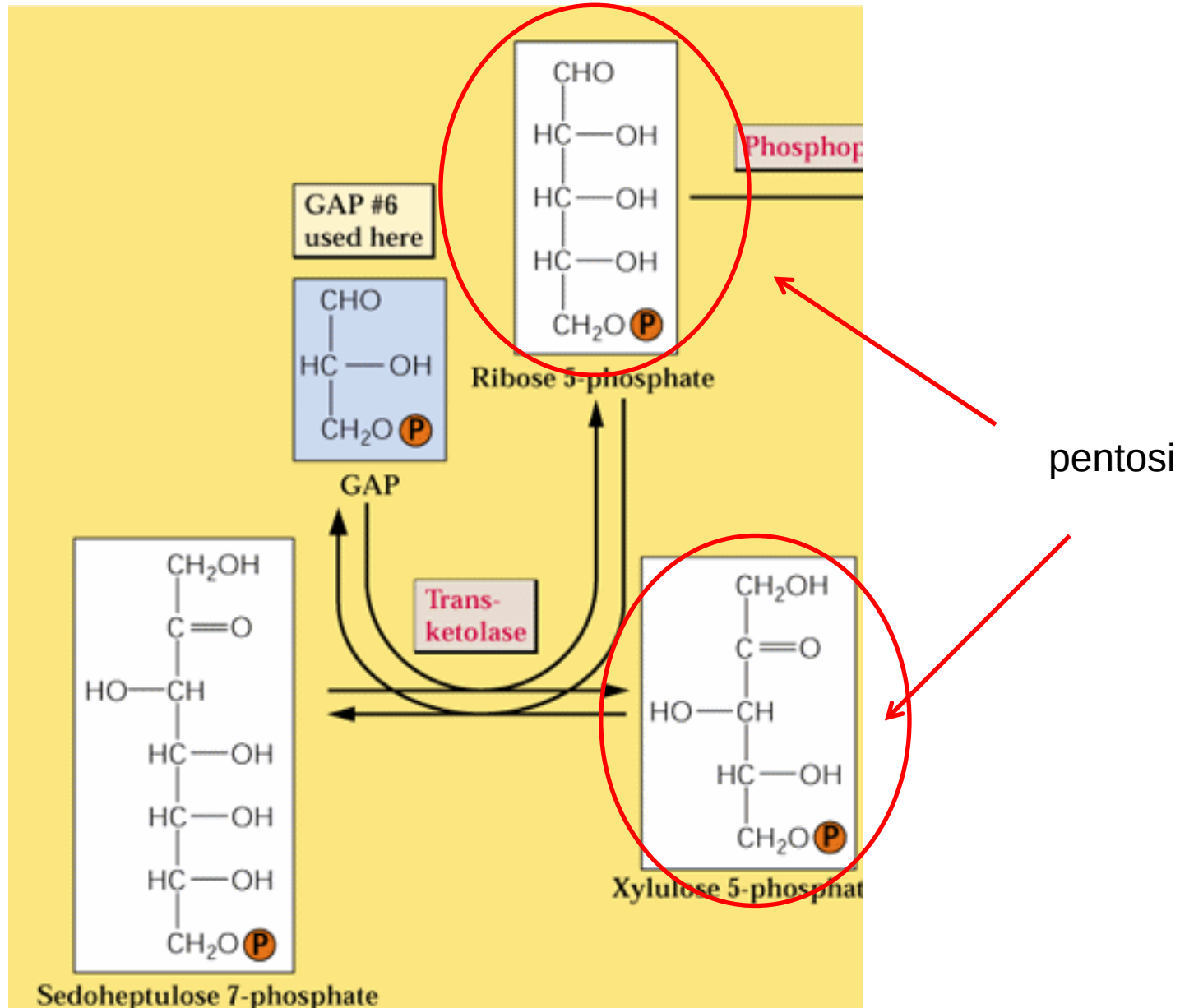


L'eritosio 4-P si combina con la **seconda** mol di DA-3-P:

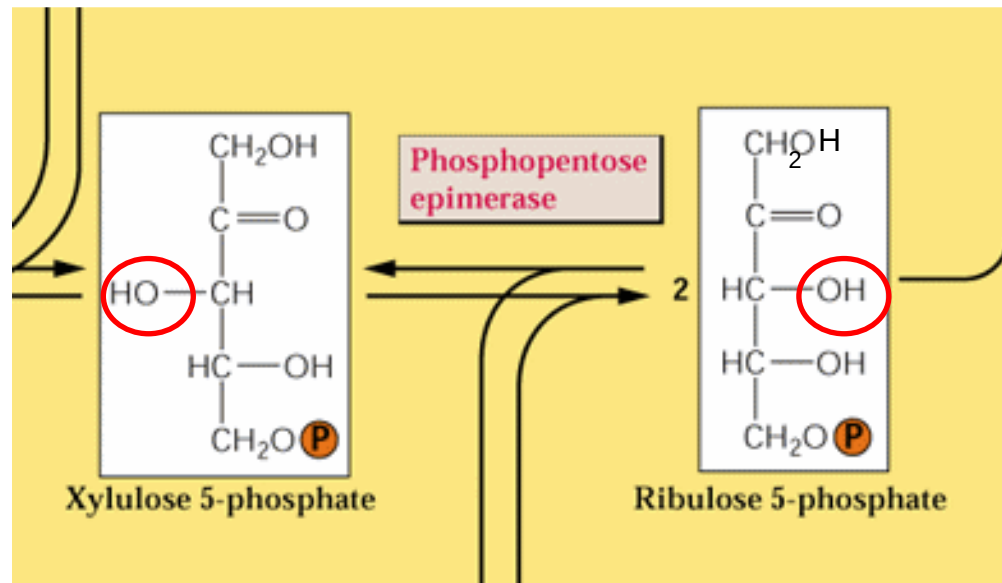
ALDOLASI



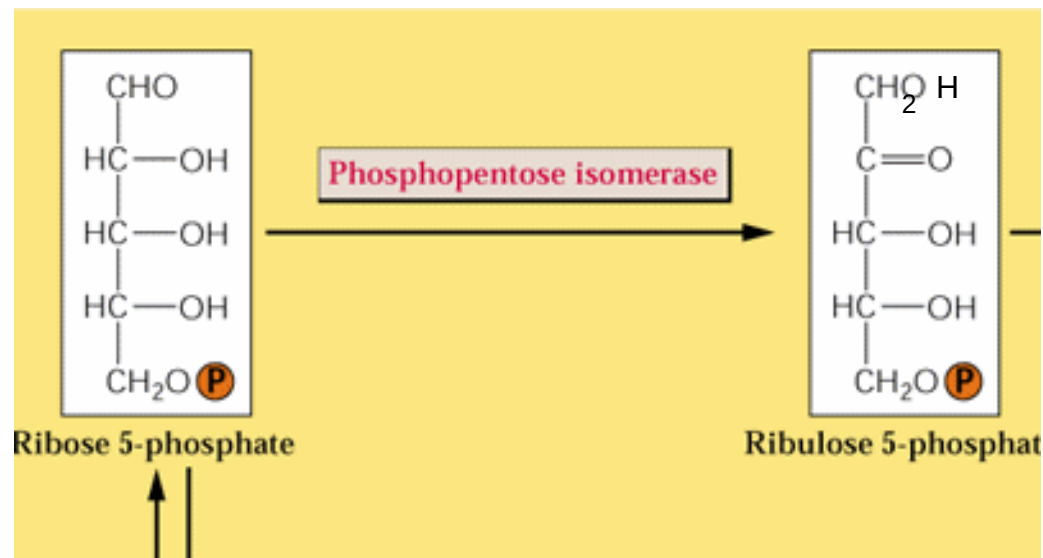
Il sedoeptuloso 1,7 bisfosfato
viene defosforilato: **sedoeptuloso**
bisfosfatasi



Il sedoeptuloso reagisce con **la quinta** molecola di GA3-P formando 2 pentosi:
Transchetolasi

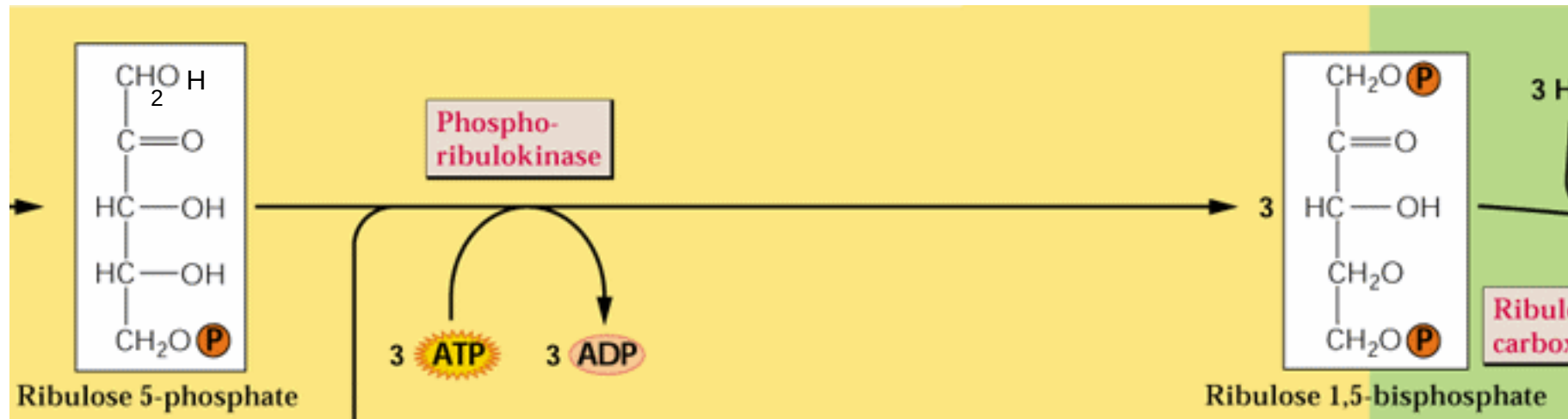


epimerasi



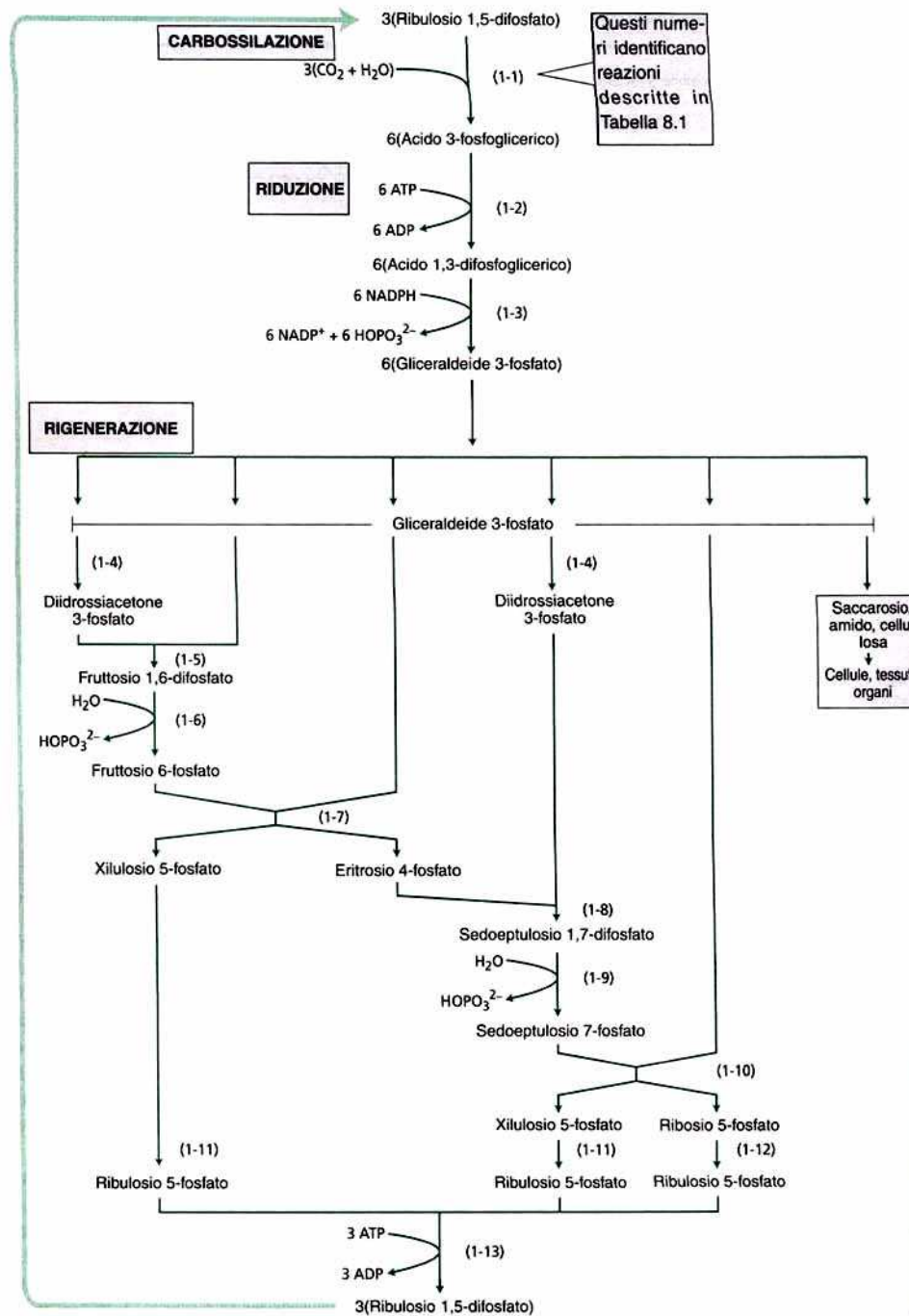
isomerasi

I pentoso -P vengono convertiti in Ribulosio 5-P: **fosfopentoso epimerasi**,
fosfopentoso isomerasi



La fosforibulochinasi rigenera l'accettore (Ribulosio, 1,5 bisfosfato) consumando l'ultima molecola di ATP

Per la fissazione di 1 mol di CO₂ servono 2NAPDH e 3 ATP



Alcuni enzimi del ciclo di Calvin sono attivi solo alla luce

NADP gliceraldeide 3-fosfato deidrogenasi

fruttosio 1,6-bisfosfatasi

sedoheptuloso 1,7-bisfosfatasi

Ribulosio 5-P Chinasi

Rubisco attivasi



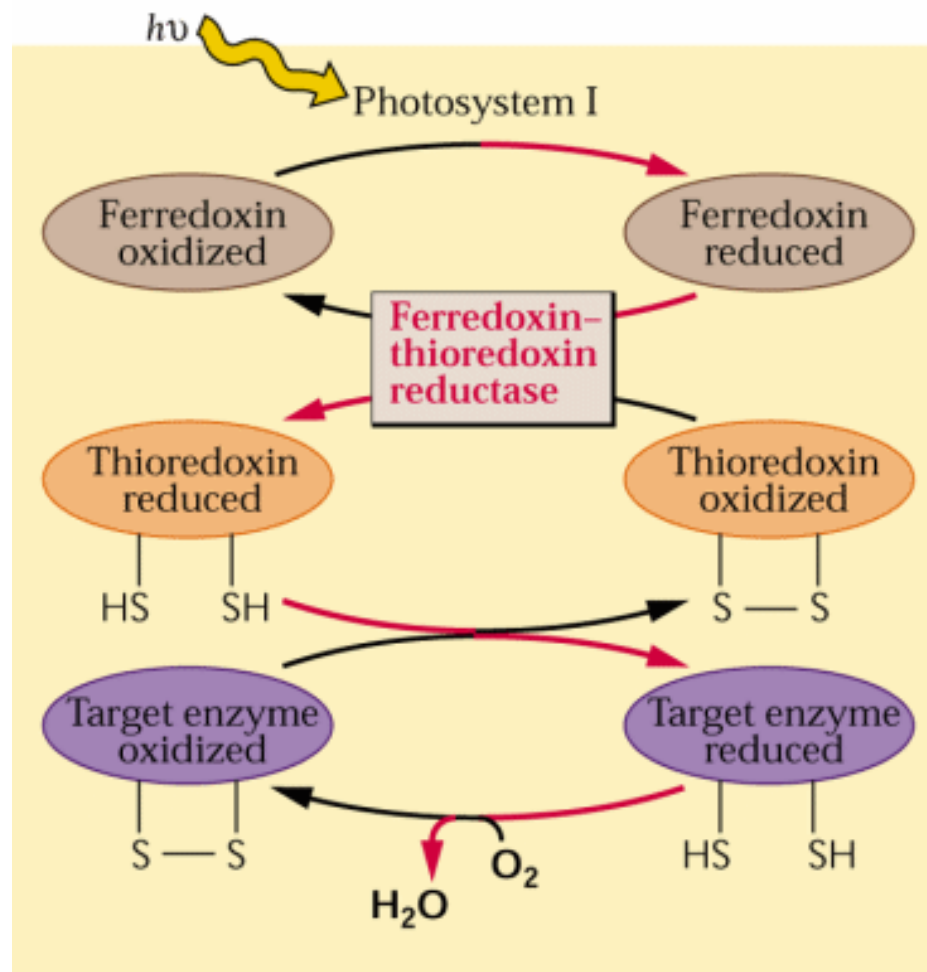
TABELLA 8.2
Enzimi del ciclo di Calvin modulati dal sistema ferredossina-tioredoossina

Enzima	Em ^a	Sito regolatore ^b	Residui	Specie	Bibliografia
Fruttosio-1,6-difosfato fosfatasi	-305 mV	-ECX ₁₉ CIVNVCQ-	153 e 173	Pisello	Chiadmi <i>et al.</i> 1999; Schurmann e Jacquot 2000
Sedepulosio-1,7-difosfato fosfatasi	-300 mV	-SCGGTACV-	52 e 57	Grano	Dunford <i>et al.</i> 1999
Ribulosio-5-fosfato chinasi	-295 mV	-GCX ₃₈ CL-	16 e 55	Spinacio	Porter <i>et al.</i> 1988; Brandes <i>et al.</i> 1996; Hirasawa <i>et al.</i> 1999
NADP-gliceraldeide-3-fosfato deidrogenasi	ND	-FCX ₁₀ CK- (subunità B)	364 e 375	Pisello	Brinkman <i>et al.</i> 1989

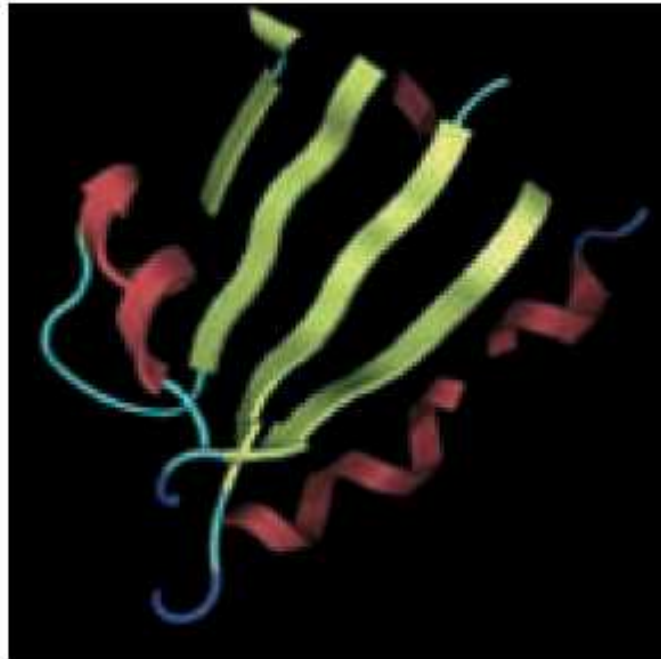
^a Potenziale del punto medio per la reazione $\epsilon\text{-(S)}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \epsilon\text{-(SH)}_2$, dove -(S)_2 rappresenta il ponte disolfuro nella proteina e che lega il residuo di cisteina indicato in grassetto nella colonna "Sito regolatore"

^b Sequenza amminoacidica che ospita il residui funzionali della cisteina nel processo redox. X_n rappresenta il numero di residui amminoacidici (n) che separano le cisteine redox attive.

SISTEMA FERREDOSSINA -TIOREDOSSINA



STRUTTURA DELLA TIOREDOXINA (12 Kda)



LA FOTORESPIRAZIONE

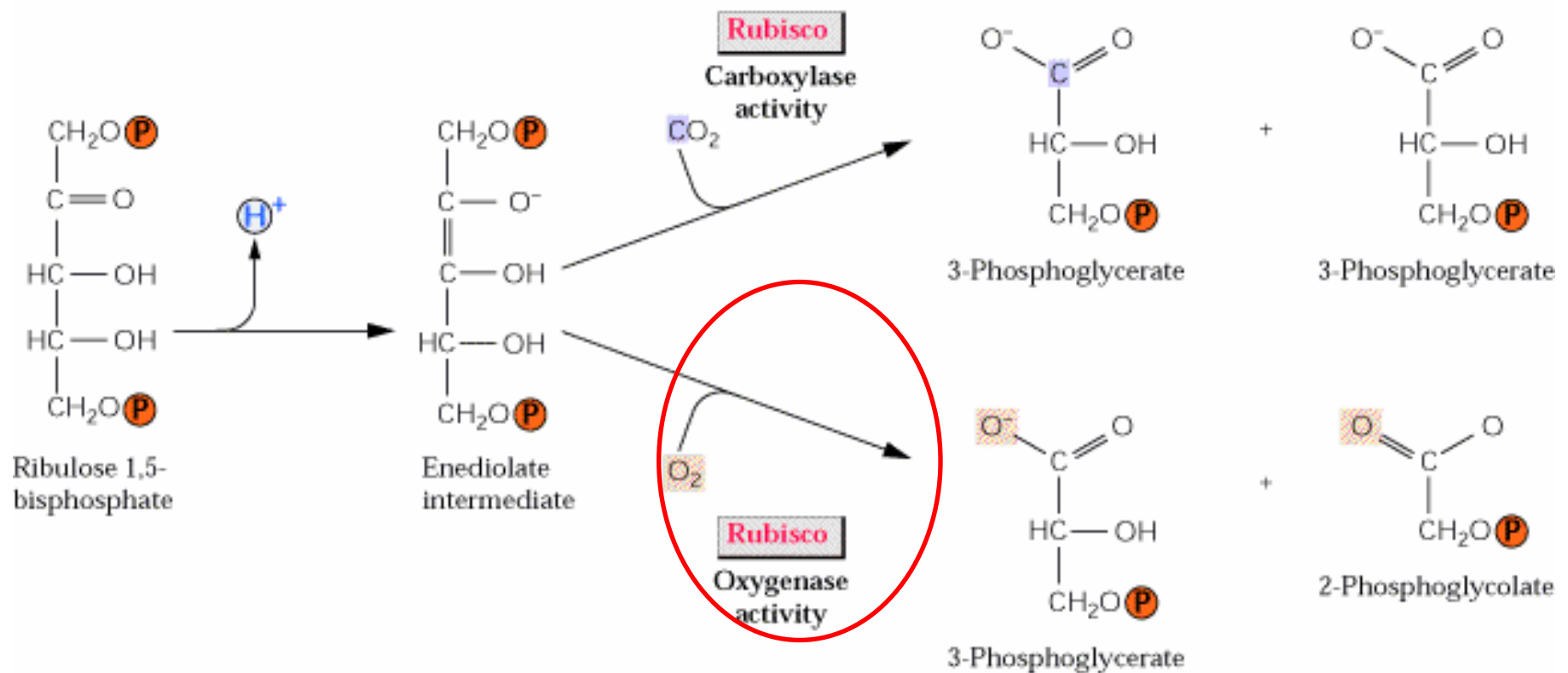
anni '20

l'O_2 inibisce la fotosintesi in Chlorella

$[\text{O}_2]$ 21% → 42%  -50% velocità fotosintesi

$[\text{O}_2]$ 21% → 2%  +100% velocità fotosintesi

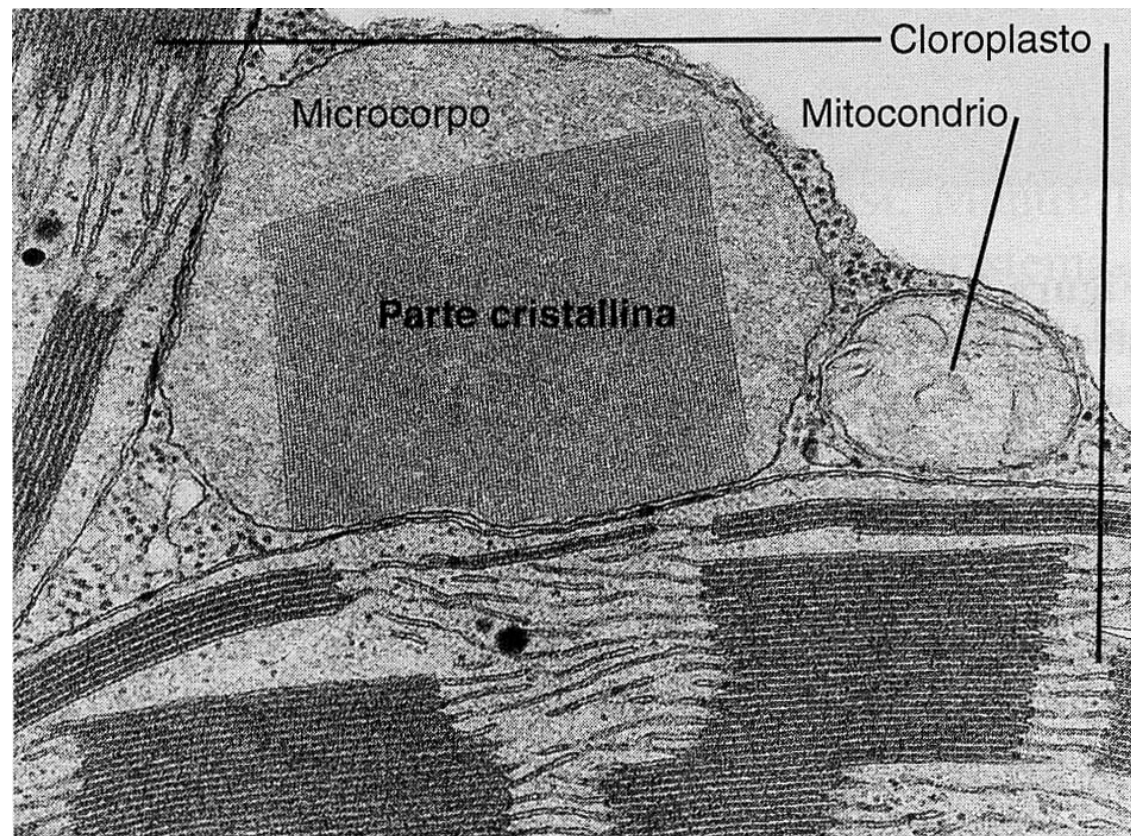
La Rubisco reagisce anche con l'ossigeno



il ciclo PCO (photorespiratory carbon oxidation)

**recupera parte del carbonio perduto nella
reazione di**

ossigenazione del ribulosio 1,5-bisfosfato



**Nel mitocondrio 2 molecole di Glicina formano
una molecola di Serina**

2 glicina



serina, CO₂, NH₃, NADH

Si forma un composto a 3 atomi di C

3-fosfoglicerato

Nel Complesso:

Da 2 molecole di fosfoglicolato

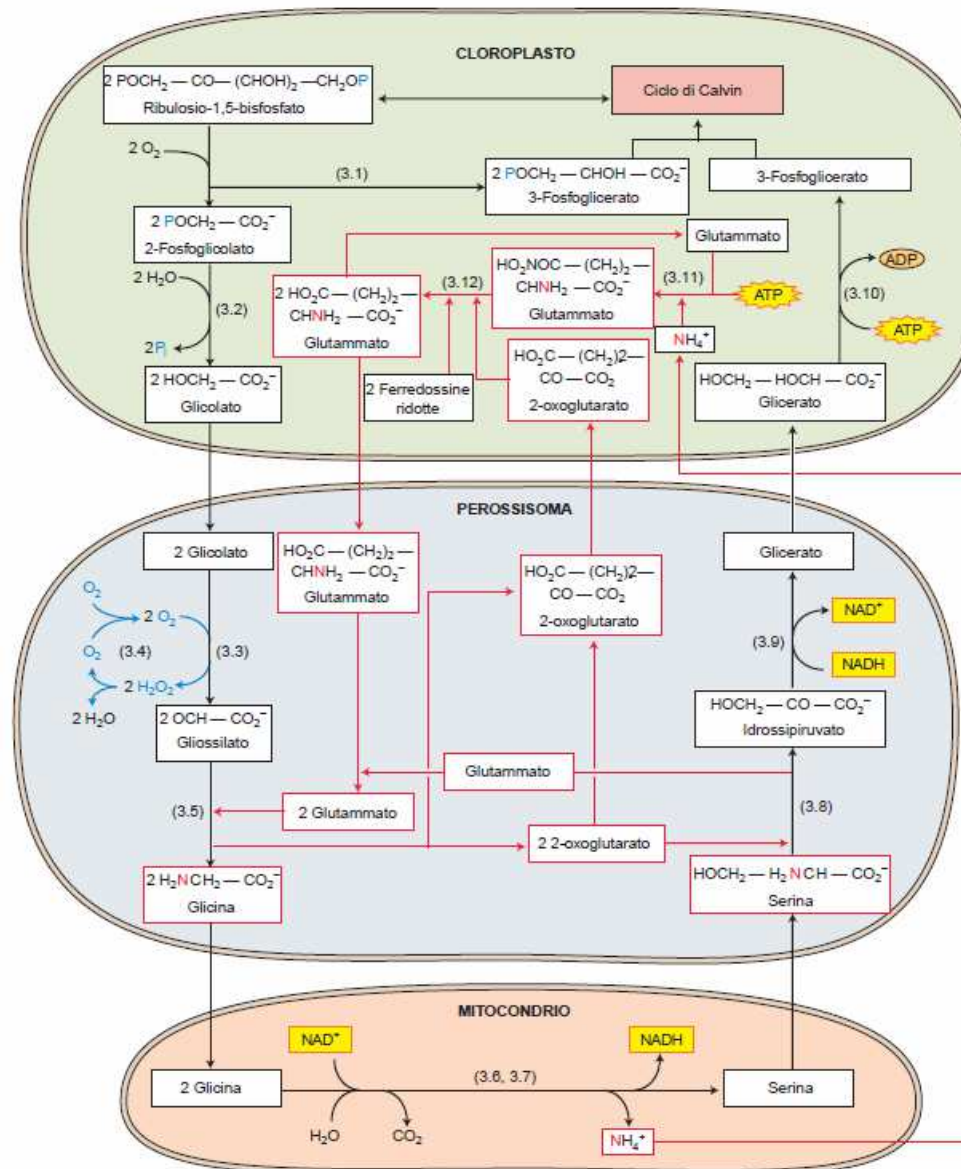
si forma una molecola di 3-fosfoglicerato mentre

una molecola di CO_2 viene persa

il ciclo PCO recupera il 75% del C

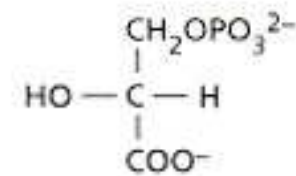
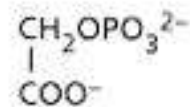
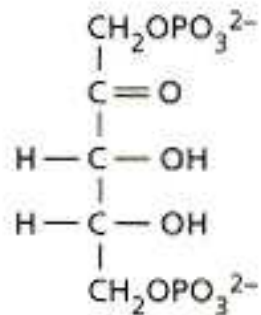
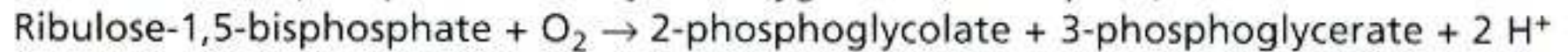
che andrebbe perso a causa dell'attività ossigenasica della Rubisco

LE REAZIONI DEL CICLO C2

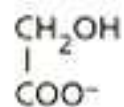
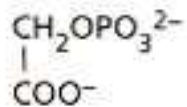
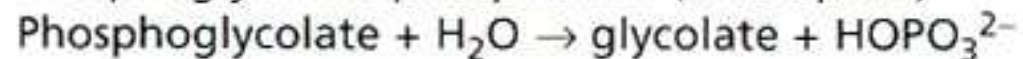


LE REAZIONI DEL CICLO PCO (C2)

1. *Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (chloroplast)*

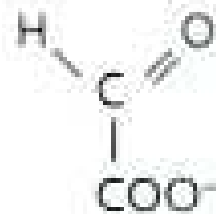


2. *Phosphoglycolate phosphatase (chloroplast)*



il glicolato esce dai cloroplasti tramite un trasportatore specifico
ed entra nei perossisomi

3. *Glycolate oxidase (peroxisome)*

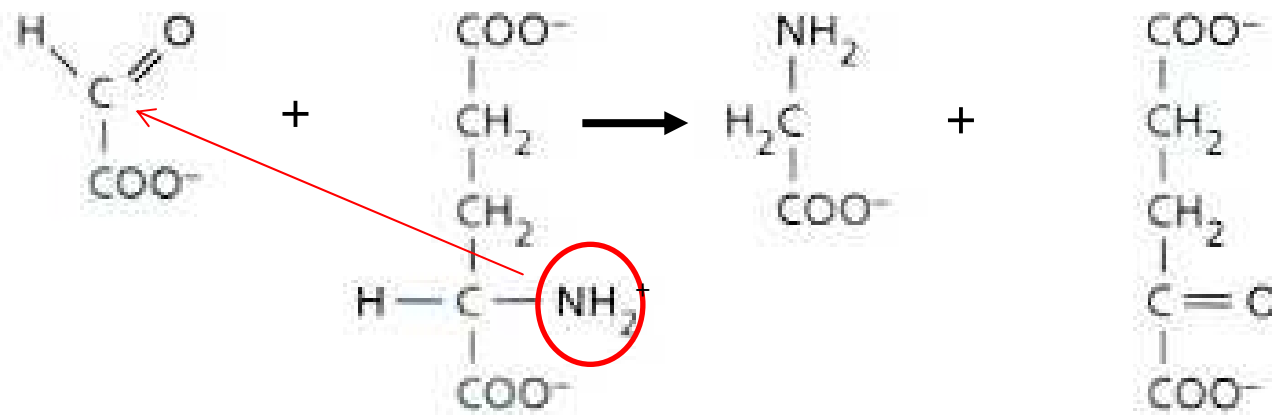


4. *Catalase (peroxisome)*



Nei perossisomi il glicolato viene ossidato a gliossilato, con produzione di perossido di idrogeno

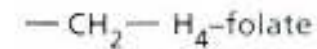
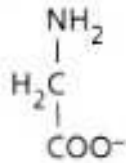
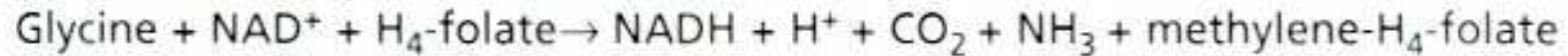
5. *Glyoxylate:glutamate aminotransferase (peroxisome)*
Glyoxylate + glutamate → glycine + α -ketoglutarate



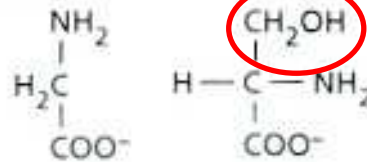
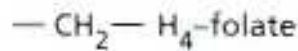
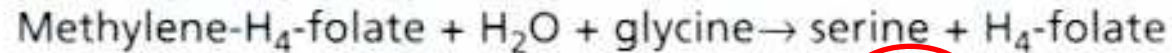
Nei perossisomi il gliossilato viene transaminato a glicina; il donatore di NH_4^+ è il glutammato

La glicina passa nei mitocondri

6. *Glycine decarboxylase (mitochondrion)*

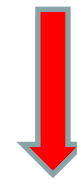


7. *Serine hydroxymethyltransferase (mitochondrion)*



Nei mitocondri da due molecole di glicina
(2 atomi di C) si forma una molecola di
serina (3 atomi di C)

2 glicina

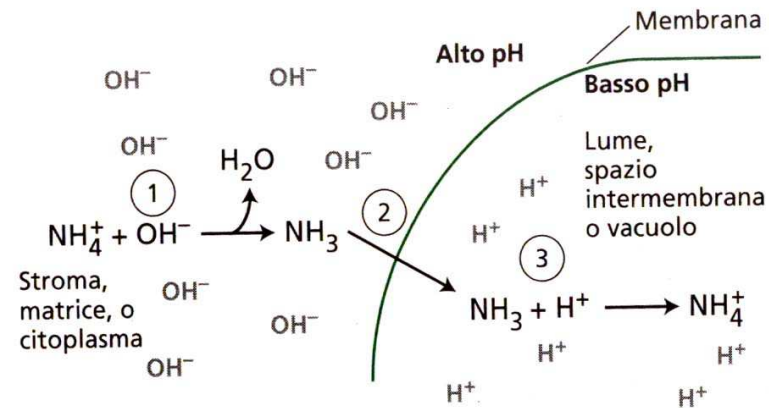


serina, CO_2 , NH_3 , NADH

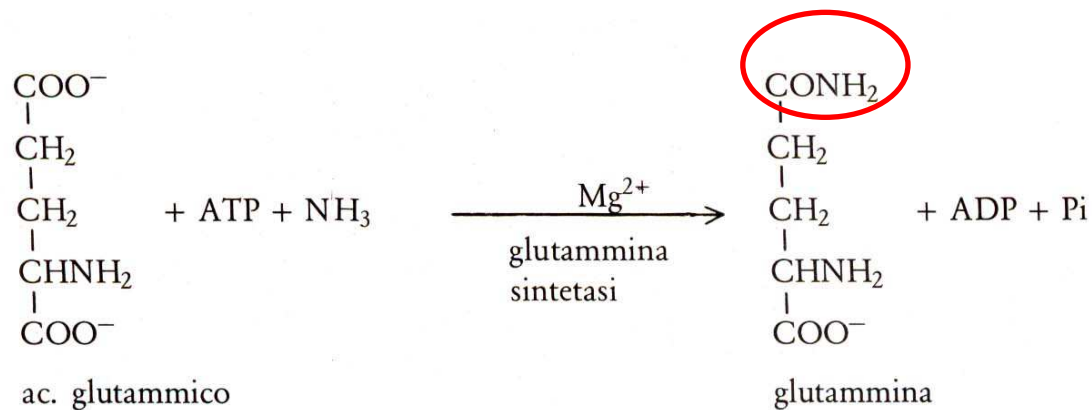
CO_2 FOTORESPIRATORIA



L' NH_3 (NH_4^+) è tossico



Diffonde nei Cloroplasti dove viene organizzato dalla glutammina sintetasi



8. *Serine aminotransferase (peroxisome)*

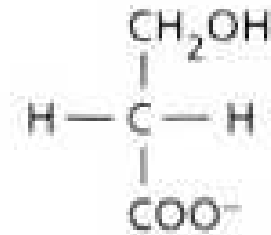
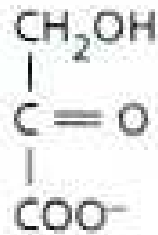
Serine + α -ketoglutarate $\rightarrow$ hydroxypyruvate + glutamate



Nel perossisoma la serina è deaminata a idrossipiruvato

l'accettore dell' NH_2 è l'acido α -chetoglutarico

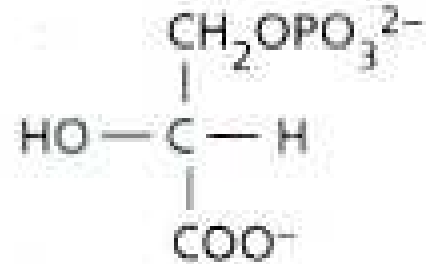
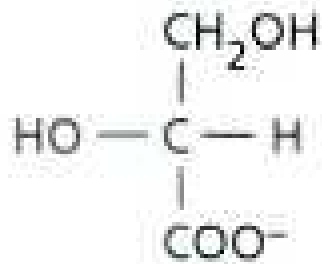
9. *Hydroxypyruvate reductase (peroxisome)*



l'idrossipiruvato è ridotto a glicerato

il glicerato passa nel cloroplasto

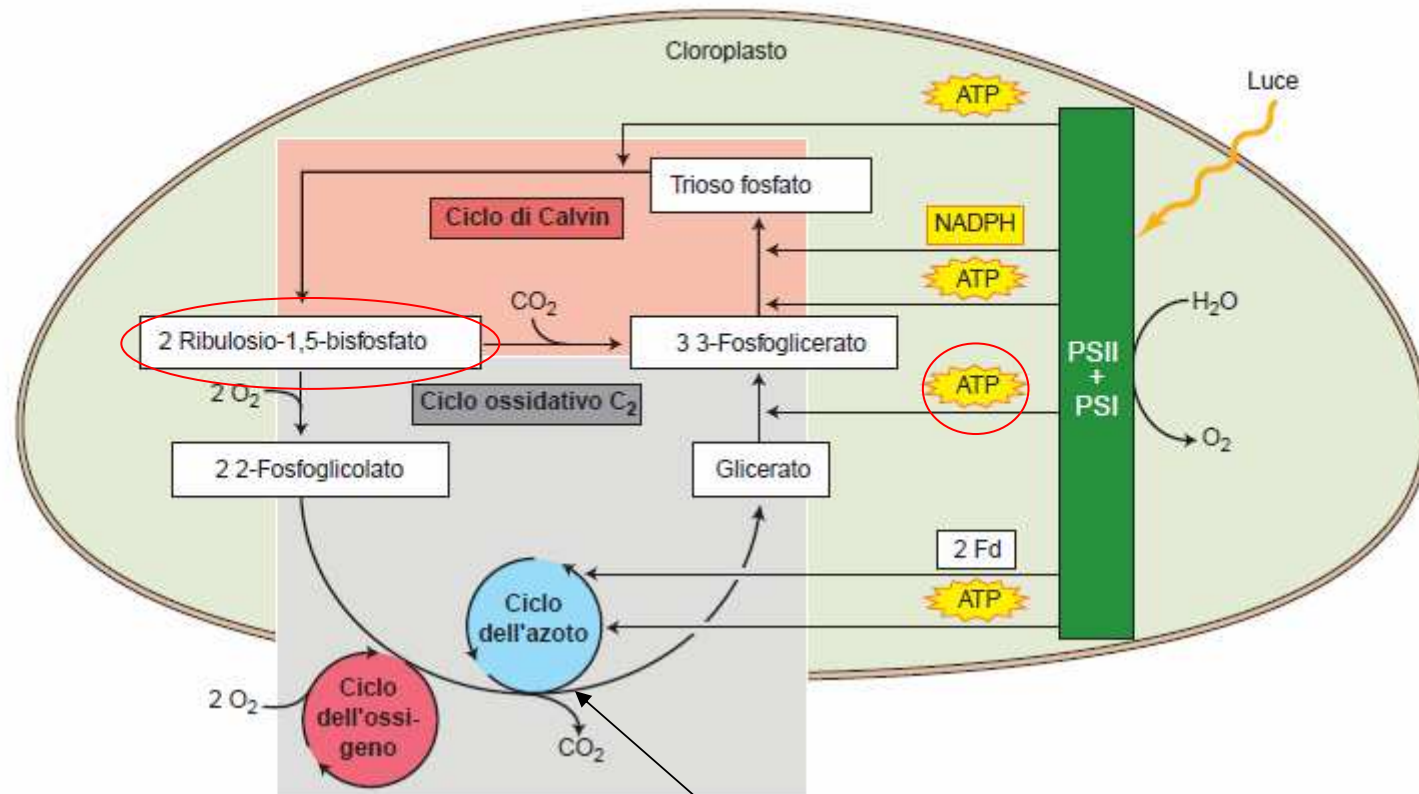
10. *Glycerate kinase (chloroplast)*



CALVIN

**Il glicerato è fosforilato dalla glicerato chinasi a 3-fosfoglicerato
che entra nel ciclo di Calvin**

IL CICLO C2 (PCO) DIPENDE DAL METABOLISMO DEL CLOROPLASTO



glutammato

NEL COMPLESSO:

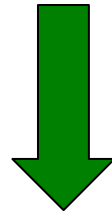
da 2 molecole di fosfoglicolato (4 C) si forma 1 molecola di 3-fosfoglicerato (3C)

cioè si recuperano i 3/4 del carbonio dissipato dalla attività ossigenasica della Rubisco

1/4 viene perso come CO₂

A 25° Carbossilazione/ossigenazione = 3:1

Cosa succede quando la temperatura aumenta?



A 35° Carbossilazione/ossigenazione = 1:1

LEGGE DI HENRY: a T costante, la solubilità di un gas in un liquido è proporzionale alla pressione che il gas esercita sulla soluzione

$$C = P \times \alpha$$

**α = coefficiente di assorbimento alla temperatura T
volume di gas (riportato a 0°), assorbito alla
pressione di 1 atmosfera
da un volume unitario di acqua**

Il coefficiente di assorbimento è diverso per ogni gas e diminuisce all'aumentare della temperatura; quindi un aumento di T determina una diminuzione della concentrazione di gas nella soluzione in misura diversa da gas a gas

Temperature (°C)	α (CO ₂)	[CO ₂] (μ M in solution)	α (O ₂)	[O ₂] (μ M in solution)	$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{O}_2]}$
5	1.424	21.93	0.0429	401.2	0.0515
15	1.019	15.69	0.0342	319.8	0.0462
25	0.759	11.68	0.0283	264.6	0.0416
35	0.592	9.11	0.0244	228.2	0.0376

**LA FOTORESPIRAZIONE AUMENTA
ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA
AMBIENTALE**

Alcune famiglie di piante ed altri organismi fotosintetizzanti hanno sviluppato dei meccanismi per sopprimere la fotorespirazione

- Alghe e cianobatteri utilizzano delle pompe per la CO_2
- Le piante hanno sviluppato degli adattamenti metabolici detti ciclo C4 e metabolismo CAM

Alghe e cianobatteri

pompe per la $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$

