

Перенос электронов и протонов в хлоропластах *in silico*. 2. Влияние диффузионных ограничений на фотосинтетические процессы в пространственно неоднородных тилакоидах

А. В. Вершубский^а, А. Н. Тихонов^б

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра биофизики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^аvershoubskiy@mail.ru, ^бan_tikhonov@mail.ru

Статья поступила 07.09.2016, подписана в печать 15.11.2016.

В настоящей работе теоретически изучено влияние диффузионных ограничений, определяющих латеральную подвижность протонов и мобильных электронных переносчиков (пластохинон, пластоцианин) на кинетику фотоиндуцированных изменений pH_i для метаболических состояний 3 (условия интенсивного синтеза АТФ) и 4 (состояние фотосинтетического контроля). Численные эксперименты были проведены с помощью разработанной нами ранее математической модели процессов электронного и протонного транспорта в хлоропластах, учитывающей неоднородное распределение электрон-транспортных и АТФ-синтазных комплексов в тилакоидных мембранах гран и межгранных тилакоидов. Изучены кинетика изменений внутритилакоидного pH_i и латеральные профили распределения мобильных электронных переносчиков в тилакоидах гран и межгранных тилакоидах. Показано, что в условиях синтеза АТФ устанавливаются неоднородные профили pH_i , при этом закисление люмена в центре гран происходит существенно медленнее, чем в стромальных тилакоидах. Варьирование коэффициентов диффузии ионов водорода внутри тилакоидов и подвижных переносчиков электрона (пластохинон, пластоцианин) может оказывать существенное влияние на латеральные профили pH_i и редокс-состояние мобильных электронных переносчиков.

Ключевые слова: фотосинтез, электронный и протонный транспорт, математическое моделирование.

УДК: 577.355.3. PACS: 87.16.Ac, 87.16.-b.

Введение

Тилакоидные мембраны хлоропластов содержат белковые комплексы, обеспечивающие поглощение и преобразование энергии света. В результате совокупности фотохимических и биохимических процессов, инициированных светом, поглощенным встроенными в тилакоидную мембрану пигмент-белковыми комплексами фотосистем 1 и 2 (ФС1 и ФС2), в хлоропластах образуются молекулы НАДФН и АТФ — конечные продукты «световой» стадии фотосинтеза [1–4]. Ключевой стадией трансформации энергии в хлоропластах является генерация трансмембранной разности электрохимических потенциалов ионов водорода ($\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$), образующейся за счет трансмембранного переноса протонов, сопряженного с процессами электронного транспорта. Энергия, запасаемая в форме $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$, обеспечивает работу АТФ-синтазных комплексов. В хлоропластах, в отличие от прокариотических клеток и митохондрий, основной вклад в электрохимический протонный градиент в стационарном состоянии вносит транстилакоидная разность pH , $\Delta pH = pH_o - pH_i$, где pH_o и pH_i — значения pH в строме и внутри тилакоидов [4, 5]. Кроме энергетической роли («протондвижущая сила», приводящая в действие АТФ-синтазу), $\Delta\tilde{\mu}_{H^+}$ выполняет регуляторные функции. Светозависимое уменьшение pH внутритилакоидного пространства (pH_i) вызывает замедление скорости фотосинтетического пе-

реноса электронов и инициирует нефотохимическое тушение флуоресценции хлорофилла-*a* [6–8].

Как неоднократно предполагалось ранее [2, 9–11], морфологическая гетерогенность ламеллярной системы хлоропластов может быть причиной того, что pH внутри различных компартментов (например, внутри гранальных и межгранных тилакоидов) может различаться. Латеральная диффузия мобильных переносчиков (пластохинон и пластоцианин), как правило, осложнена присутствием многочисленных белковых комплексов в тилакоидной мембране и внутри тилакоидов. Протяженная ламеллярная система тилакоидных мембран хлоропласта позволяет предположить, что диффузионные ограничения, вызывающие замедление латеральной миграции протонов и диффузии мобильных электронных переносчиков, могут оказывать заметное влияние на скорость электронного транспорта, генерацию ΔpH и скорость синтеза АТФ. Неоднородность тилакоидов, наряду с их малыми размерами, существенно затрудняет измерения локальных значений pH в различных участках хлоропласта. Математическое моделирование фотосинтетических процессов с учетом особенностей пространственного строения хлоропласта может служить одним из инструментов для изучения влияния диффузионных ограничений на распределение pH вдоль тилакоидной мембраны и для анализа влияния пространственной организации тилакоидов на скорости

электронного и протонного транспорта и синтеза АТФ в хлоропластах.

В настоящей работе представлены результаты численных экспериментов, выполненных в рамках разработанной нами ранее математической модели [12–16], которые посвящены анализу влияния диффузионных ограничений на миграцию протонов, подвижность пластохинона и пластоцианина. Следствием этого может быть пространственно-неоднородное распределение рН и мобильных электронных переносчиков. Показано, что варьирование диффузионных параметров системы может заметно влиять на закисление внутритилакоидного пространства и защелачивание узкой межтилакоидной щели и тем самым на общую скорость нециклического электронного транспорта в хлоропластах.

Результаты и их обсуждение

Кинетика фотоиндуцированных изменений внутритилакоидного рН_i

Для количественного анализа мы использовали математическую модель электрон- и протон-транспортных процессов в гетерогенных фотосинтетических системах окисленного типа, предложенную нами ранее [15, 17]. Модель описывает ключевые стадии линейного (нециклического) переноса электронов и сопряженные с ними процессы трансмембранного переноса протонов с учетом латеральной гетерогенности тилакоидов и неоднородного распределения макромолекулярных белковых комплексов в мембранах, а также синтез АТФ из АДФ и неорганического фосфата (P_i) АТФ-синтазой типа F_0F_1 . Не вдаваясь в подробности, изложенные в предыдущей работе [17], отметим лишь, что для описания протон-транспортных процессов мы использовали переменные $H_i(\mathbf{r}, t)$ и $H_o(\mathbf{r}, t)$, соответствующие локальным концентрациям ионов водорода внутри тилакоида и в межтилакоидном пространстве гран. В рассматриваемой системе ионы водорода могут диффундировать в водной фазе внутритилакоидного объема и в узкой щели межтилакоидного пространства грани. При этом также учитывалось взаимодействие ионов водорода с протон-акцепторными буферными группами, фиксированными на внутренней и внешней поверхностях тилакоидной мембраны. Буферные группы тилакоидных мембран, связывающие протоны, переносимые внутрь тилакоидов, могут формировать специфический протон-проводящий путь, по которому протоны от H^+ -генерирующих центров переносятся к АТФ-синтазным комплексам.

Все эти переменные определены как локальные концентрации соответствующих компонент в окрестности точки $\mathbf{r}$ в момент времени t . Система кинетических уравнений, описывающих динамику изменений концентрации электронных переносчиков и ионов водорода, а также методология выбора эффективных констант скоростей элементарных стадий

электронного и протонного транспорта подробно рассмотрены в работах [13, 15].

На рис. 1 показаны кинетики фотоиндуцированных изменений рН_i для метаболических состояний 3 (условия интенсивного синтеза АТФ) и 4 (состояние фотосинтетического контроля, нет синтеза АТФ), рассчитанные в характерных точках $r = 0$ и $r = b$, соответствующих гранальным и межгранным тилакоидам. Значение рН в строме принималось постоянным ($pH_s = 8$). Кривые 1–3 были получены для различных значений параметра модели D_{H^+} — эффективного коэффициента диффузии протонов. При этом геометрические параметры модели — ширина межтилакоидной щели l_o и ширина l_i , характеризующая размеры внутритилакоидного пространства, в процессе расчетов не изменялись, они принимались постоянными в соотношении $l_o/l_i = 0.1$. Начальные значения рН внутри тилакоидов и в щели до начала освещения хлоропластов были равны pH_s , т. е. $pH_i(0, r) = pH_o(0, r) = 8$.

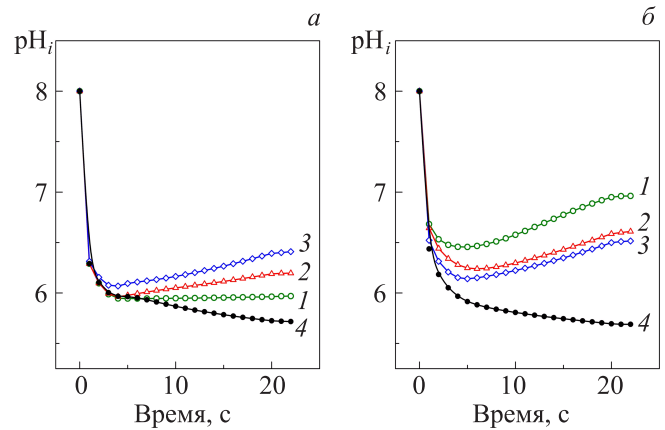


Рис. 1. Кинетика фотоиндуцированных изменений внутритилакоидного рН_i при различных значениях параметра модели D_{H^+} — эффективного коэффициента диффузии протонов, рассчитанных в характерных точках $r = 0$ (а) и $r = b$ (б), соответствующих гранальным и межгранным тилакоидам. Кривые 1, 2, 3 — $D_{H^+} = 1$; 2 — $D_{H^+} = 10$; 3 — $D_{H^+} = 100$. Кривые 1–3 рассчитаны для метаболического состояния 3 (условия интенсивного синтеза АТФ), кривая 4 — для состояния фотосинтетического контроля (нет синтеза АТФ)

Как неоднократно обсуждалось ранее [11, 15], наша модель показывает, что в условиях интенсивного синтеза АТФ (метаболическое состояние 3), когда происходит перенос протонов из тилакоидов наружу через активно функционирующие АТФ-синтазные комплексы, в стационарном состоянии внутри тилакоидов устанавливается неоднородный профиль рН_i. Степень неоднородности в значительной мере определяется затрудненной миграцией протонов в латеральном направлении от центра грани к ее периферии. Вследствие того что во внутреннем объеме тилакоидов (люмен) и на обеих поверхностях тилакоидной мембраны имеется большое количество буферных групп, способных связывать ионы

водорода, латеральная диффузия протонов в этих компартментах происходит гораздо медленнее, чем в водных растворах. На рис. 1 показана кинетика фотоиндуцированных изменений люмена (pH_i), рассчитанная в точках $r=0$ и $r=b$. Как видно из рисунка, кинетики закисления люмена в центре гран ($r=0$) и на периферии ($r=b$) существенно различаются. В центре грани pH_i быстро понижается на две единицы и в дальнейшем меняется сравнительно слабо (рис. 1, а). На периферии (в области межгранных тилакоидов) кинетика изменений pH_i имеет немонотонный характер: после быстрого снижения величины pH_i на полторы единицы происходит сравнительно медленное увеличение pH_i , обусловленное работой АТФ-синтазных комплексов (рис. 1, б). При постепенном снятии диффузионных ограничений на миграцию протонов в латеральном направлении (кривые 2 и 3 рассчитаны при увеличении эффективного коэффициента диффузии протонов в 10 и 100 раз соответственно) кинетические кривые для точек $r=0$ и $r=b$ становятся подобными друг другу. Как видно из рис. 1, кривые 3 на панелях а и б практически эквивалентны — это означает, что при увеличении коэффициента диффузии протонов в 100 раз латеральный профиль pH_i выравнивается и становится однородным в латеральном направлении. Для метаболического состояния 4 (состояние фотосинтетического контроля) характерен однородный профиль pH_i (кривые 4 на рис. 1, а, б). В этом случае выход протонов наружу через АТФ-синтазные комплексы закрыт и потому даже при сравнительно медленной латеральной диффузии протонов происходит выравнивание латерального профиля pH_i .

На рис. 2 изображены кинетики фотоиндуцированных изменений трансмембранной (ΔpH_T) и латеральной (ΔpH_L) разностей pH , рассчитанные для метаболических состояний 3 и 4. Величина ΔpH_T (рис. 2, а) определялась как $\Delta pH_T = pH_s - pH_i$, а величина ΔpH_L (рис. 2, б) —

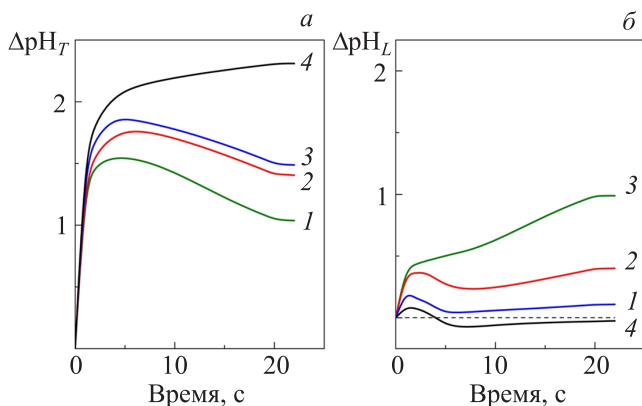


Рис. 2. Кинетики фотоиндуцированных изменений трансмембранной (ΔpH_T) и латеральной (ΔpH_L) разностей внутритилакоидного pH_i , рассчитанные при различных значениях параметра модели D_{H^+} . Номера кривых соответствуют номерам на рис. 1

как $\Delta pH_L = pH_i(r=b) - pH_i(r=0)$. Результаты расчетов, приведенные на рис. 2, наглядно иллюстрируют вышеприведенные рассуждения об особенностях кинетики фотоиндуцированного закисления люмена. При увеличении эффективного коэффициента латеральной диффузии протонов (рис. 2, а, кривые 2, 3) величина ΔpH_T заметно возрастает, поскольку интенсивная утечка протонов наружу через АТФ-синтазные комплексы успевает компенсироваться быстрым притоком протонов из гранальной области тилакоида. При этом латеральная разность pH естественно уменьшается.

Кинетика фотоиндуцированных изменений редокс-состояния мобильных электронных переносчиков

Перенос электрона между удаленными комплексами ФС2, b_6f и ФС1 осуществляется за счет диффузии молекул пластохинона (PQ) и пластоцианина (Pc). Гидрофобные молекулы пластохинола (PQH_2) диффундируют в мембране, обеспечивая перенос электронов от ФС2 к b_6f -комплексам. Гидрофильные молекулы пластоцианина (Pc) диффундируют в люмене, осуществляя перенос электронов от b_6f -комплексов к ФС1. Как мы отмечали в нашей предыдущей работе [17], модель предсказывает установление неоднородных фотоиндуцированных стационарных профилей концентрации мобильных электронных переносчиков, пластохинона и пластоцианина. Это хорошо иллюстрирует рис. 3, где штриховыми прямыми обозначены исходные уровни концентрации мобильных электронных переносчиков [PQ] и [Pc], а сплошными кривыми — их стационарные уровни.

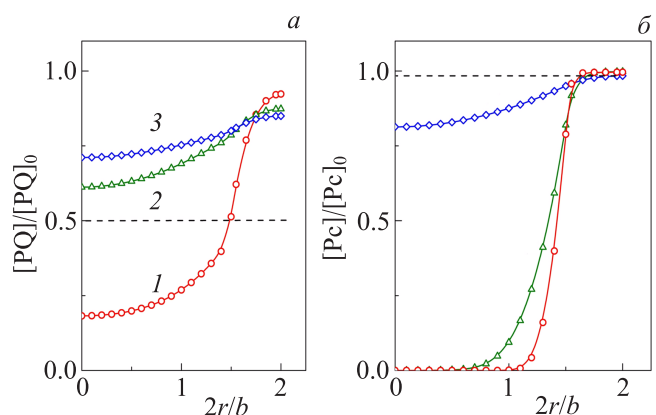


Рис. 3. Латеральные профили концентрации окисленной формы пластохинона (PQ) (а) и пластоцианина (Pc) (б) в стационарном состоянии 3. Штриховыми прямыми показано начальное распределение профилей электронных переносчиков (при $t=0$), сплошными кривыми — конечное состояние. Кривые 1–3 соответствуют разным значениям безразмерных параметров, характеризующих соответствующие коэффициенты диффузии мобильных переносчиков D_{PQ} (а): 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10 и D_{Pc} (б): 1 — 1, 2 — 10, 3 — 100. Безразмерная переменная $2r/b$ характеризует удаленность от центра грани (см. подробнее [17])

Диффундируя в липидной фазе тилакоидной мембраны, молекулы (PQH_2) переносят электроны от ФС2 к b_6f -комплексам. Следует, однако, заметить, что белковые комплексы занимают не менее 70% площади в тилакоидных мембранах [9]. Столкновения молекул пластохинона с непреодолимыми препятствиями, создаваемыми макромолекулярными белковыми комплексами, ограничивают латеральные перемещения в мембране [18, 19]. Эффективный коэффициент диффузии пластохинона в тилакоидной мембране, осложненной указанными факторами, как минимум два или три порядка меньше, чем в липидных мембранах свободных от белков [20]. Вопрос о том, что является лимитирующей стадией электронного транспорта на пластохиноновом участке цепи — диффузия PQH_2 от ФС2 к b_6f -комплексу или окисление PQH_2 этим комплексом, — долгое время оставался дискуссионным [21]. На рис. 3, а показаны латеральные профили относительной концентрации окисленной формы пластохинона ($[\text{PQ}]$), рассчитанные для различных значений коэффициента диффузии пластохинона в тилакоидной мембране в условиях интенсивного синтеза АТФ (состояние 3). Видно, что при пониженной скорости диффузии пластохинона (кривая 1) устанавливается неоднородный латеральный профиль $[\text{PQ}]$, соответствующий случаю, когда в мембранах тилакоидов гран концентрация восстановленного пластохинона выше, чем в области стромальных тилакоидов. При увеличении коэффициента диффузии D_{Pc} доля окисленной формы в гранах заметно возрастает (кривые 2, 3). Последнее хорошо согласуется с известными экспериментальными данными о том, что в достаточно широком диапазоне экспериментальных условий (рН и ионная сила среды инкубации хлоропластов, температура) молекулы пластохинола имеют высокую подвижность в тилакоидной мембране, плотно заполненной белковыми комплексами (см. обзоры [22, 23]). При этом перемещение молекул PQH_2 от ФС2 к цитохромному b_6f -комплексу не является лимитирующей стадией в работе цепи переноса электронов между ФС2 и ФС1.

Подвижность пластоцианина в люмене гранальных тилакоидов может быть ограничена из-за стерических препятствий для его диффузии. Поперечное расстояние между внутренними поверхностями соседствующих тилакоидных мембран относительно мало (10–20 нм). По данным работы Кирхгофа и соавт. [18], диффузия Рс внутри сжатых тилакоидов грани может быть затруднена из-за белковых комплексов ФС2, которые сильно выступают в сторону люмена. Плотные расположенные комплексы ФС2 с объемными водорасщепляющими доменами, которые выступают в просвет люмена, оставляют мало места для миграции молекул пластоцианина, размеры которого составляют порядка $4 \times 3 \times 3$ нм. Для того чтобы обеспечить эффективную перколяцию Рс внутри люмена тилакоидов гран, зазор между

противоположными краями выступающих из мембран водорасщепляющих комплексов должен быть не менее 3 нм. Поэтому диффузия пластоцианина внутри люмена может быть сильно затруднена выступающими в сторону люмена фрагментами белковых комплексов ФС2. Скорость диффузии Рс будет зависеть от ширины люмена и расстояния диффузии. При набухании тилакоидов быстро диффундирующие в свободном объеме люмена молекулы пластоцианина будут обеспечивать быструю связь между b_6f -комплексам и удаленными комплексами ФС1. Экспериментальные указания на то, что затрудненная диффузия Рс действительно может замедлять перенос электронов между ФС2 и ФС1, было получено в работе Кирхгофа и соавт. [18], которые наблюдали двухфазное окисление цитохрома f в хлоропластах листьев растения *Arabidopsis thaliana*, адаптированных к темноте. Наличие медленной фазы фотоокисления цитохрома f предполагает, что перенос электрона от b_6f -комплекса, расположенного в гранальных тилакоидах, к ФС1 сдерживается из-за затрудненной диффузии пластоцианина в люмене. При фотоиндуцированном набухании тилакоидов ширина люмена может увеличиваться вдвое, при этом наблюдали сильное ускорение фотоиндуцированного окисления цитохрома f [18]. Этот результат может быть объяснен набуханием тилакоидов, которое обеспечивает дополнительный объем для распространения молекул Рс в люмене тилакоидов гран, облегчая латеральную диффузию Рс от b_6f -комплексов к ФС1.

Отмеченные выше особенности кинетики окисления Рс описываются в рамках нашей модели. На рис. 3, б показаны стационарные латеральные профили окисленного пластоцианина Рс, рассчитанные для разных значений коэффициента диффузии D_{Pc} . Видно, что профиль концентрации окисленного пластоцианина ($[\text{Pc}]$) является неоднородным и практически не зависит от метаболического состояния хлоропласта и мобильности протонов. При начальных условиях, соответствующих окисленному пулу Рс, освещение приводит к тому, что в гранальной области пул Рс полностью восстанавливается, а в люмене межгранных тилакоидов почти все молекулы Рс оказываются в окисленном состоянии (кривая 1). Лишь при очень значительном (~ 100 раз) увеличении коэффициента диффузии пластоцианина D_{Pc} профиль Рс сглаживается и становится более однородным (кривая 3).

На рис. 4 показана кинетика фотоиндуцированных изменений концентрации окисленных форм молекул РQ и Рс, рассчитанная для метаболических состояний 3 и 4 в характерных точках $r = 0$ и $r = b$, соответствующих гранальным и межгранным тилакоидам. Видно, что кинетика окисления PQH_2 заметно различается в центре грани и на краю тилакоида (рис. 4, а). В стромальной области тилакоида концентрация окисленного пластохинона

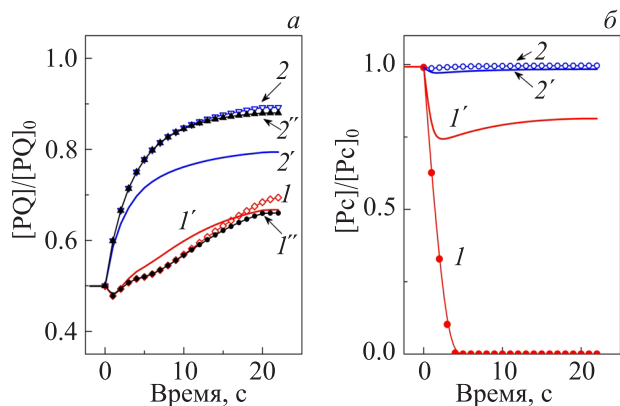


Рис. 4. Кинетика фотоиндуцированных изменений концентрации окисленных форм пластохинона (а) и пластоцианина (б), рассчитанная в характерных точках $r=0$ (кривые 1, 1', 1'') и $r=b$ (кривые 2, 2', 2''), соответствующих гранальным и стромальным тилакоидам для метаболических состояний 3 (кривые 1, 1', 2, 2') и 4 (кривые 1'', 2''). Кривые 1' и 2' относятся к случаю быстрой диффузии соответствующих мобильных переносчиков (условия для кривых 3 рис. 3). В случае пластоцианина (б) кривые 1, 1'' и 2, 2'' не различаются

нарастает быстрее и ее уровень выше, чем в гранальной области. Это обусловлено как неоднородной локализацией комплексов ФС2 в тилакоидной мембране, так и недостаточно быстрой диффузией молекул PQH_2 в латеральном направлении. При увеличении эффективного коэффициента диффузии пластохинона в 10 раз различия в кинетике окисления PQH_2 на краю (кривые 2, 2') являются менее четко выраженными, чем в центре (кривые 1, 1').

Редокс-превращения пластоцианина в центре грани и на периферии очень сильно различаются (рис. 4, б). Если в начальный момент времени практически все молекулы пула пластоцианина окислены, то в центре грани происходит сравнительно быстрое накопление восстановленных молекул Pc^- , а на периферии подавляющее число молекул Pc остается окисленным. В то же время, как показали наши расчеты, характер кинетических кривых концентрации пластоцианина сравнительно слабо зависит от варьирования коэффициента диффузии молекул Pc . Заметим также, что кинетические кривые для Pc практически совпадают для метаболических состояний 3 и 4 (данные не приведены).

Заключение

Среди процессов регуляции фотосинтетического транспорта электронов в хлоропластах особый интерес представляют регуляторные механизмы, связанные с фотоиндуцированными изменениями рН стромы и люмена [24–26]. Изменение внутритилакоидного рН является одним из главных факторов, контролирующих скорость и величину потока электронов между ФС2 и ФС1. Фотоиндуцированное уменьшение pH_i вызывает замедление переноса электронов на участке цепи электронного транс-

порта, связанном с b_6f -комплексом, и запускает механизм, способствующий увеличению рассеяния энергии в светособирающей антенне ФС2, препятствуя перевозбуждению реакционных центров ФС2 и чрезмерному закислению люмена. Эти защитные механизмы обеспечивают метаболическую стабильность фотосинтетического аппарата хлоропластов при изменениях условий окружающей среды, например при варьировании интенсивности освещенности и газового состава атмосферы.

Моделирование процессов электронного и протонного транспорта с учетом латеральной гетерогенности ламеллярной системы показало, что в хлоропластах могут устанавливаться неоднородные профили рН в тилакоидах гран и межгранных тилакоидах, форма которых зависит от метаболического состояния хлоропластов и скорости диффузии ионов водорода в примембранных слоях внутри и снаружи тилакоидов [11–15]. Проведенные в рамках нашей модели расчеты показали, что скорость электронного переноса на пластохиноновом участке цепи электронного транспорта может контролироваться не только величиной внутритилакоидного pH_i , влияющего на скорость окисления PQH_2 цитохромным b_6f -комплексом, но и значением pH_o в межтилакоидной щели, от которого зависит скорость восстановления PQ в ФС2 [11–15]. Зашелачивание межтилакоидной щели, обусловленное поглощением протонов при восстановлении молекул PQ за счет ФС2, локализованных в гранальных тилакоидах, может вызывать замедление скорости работы ФС2. Показано также [13], что эффективность синтеза АТФ в хлоропластах может зависеть от топологических особенности тилакоидов (например, наличие протяженных участков, вдоль которых происходит замедленная диффузия протонов). Результаты расчетов позволяют объяснить зависимость скорости синтеза АТФ от осмотичности среды инкубации хлоропластов влиянием диффузионных ограничений [27–29].

В заключение отметим, что моделирование диффузионно-контролируемых стадий электронного и протонного транспорта в распределенной гетерогенной системе хлоропластов, описанное в нашей предыдущей [17] и в настоящей работах, показывает, что геометрические характеристики тилакоидов и диффузионные ограничения могут существенно влиять на распределение рН вдоль тилакоидной мембраны и редокс-состояние мобильных электронных переносчиков (пластохинон, пластоцианин). Снятие диффузионных ограничений может происходить в результате структурных перестроек тилакоидов, которые в свою очередь могут влиять на эффективность фотосинтетических процессов и регуляцию энергетического баланса в хлоропластах. Латеральная миграция белковых комплексов, фотоиндуцированное набухание–сжатие тилакоидов и плотность упаковки тилакоидов в гранах могут сказываться на переносе электронов между ФС2 и ФС1

и индукционных явлениях фотосинтеза. В широком смысле все эти структурные изменения могут быть обозначены как фотоиндуцированные перестройки ламеллярной системы хлоропласта. В дальнейшем мы предполагаем смоделировать динамику этих процессов, рассматривая рН-зависимые изменения геометрии тилакоидов.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-04-03790).

Список литературы

1. Эдвардс Дж., Уокер Д. Фотосинтез C_3 и C_4 растений: механизмы и регуляция. М.: Мир, 1986.
2. Blumenfeld L.A., Tikhonov A.N. Biophysical Thermodynamics of Intracellular Processes. Molecular Machines of the Living Cell. New York: Springer, 1994.
3. Blankenship R.E. Molecular Mechanisms of Photosynthesis. Malden, MA: Blackwell Science, 2002.
4. Скулачев В.П., Богачев А.В., Каспаринский Ф.О. Мембранная биоэнергетика: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2010.
5. Johnson M.P., Ruban A.V. // Photosynth. Res. 2014. **119**. P. 233.
6. Li Z., Wakao S., Fischer B.B., Niyogi K.K. // Annu. Rev. Plant Biol. 2009. **60**. P. 239.
7. Horton P. // Philos. Trans. R. Soc. 2012. **B 367**. P. 3455.
8. Ruban A. The Photosynthetic Membrane: Molecular Mechanisms and Biophysics of Light Harvesting. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2012.
9. Albertsson P.-A. // Trends Plant Sci. 2001. **6**. P. 349.
10. Haraux F., De Kouchkovsky Y. // Biochim. Biophys. Acta 1982. **679**. P. 235.
11. Tikhonov A.N., Vershubskii A.V. // BioSystems. 2014. **121**. P. 1.
12. Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н. // Биологические мембраны. 2003. **20**. С. 184.
13. Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н. // Биофизика. 2004. **49**. С. 57.
14. Вершубский А.В., Приклонский В.И., Тихонов А.Н. // Химическая физика. 2007. **26**. С. 54.
15. Vershubskii A.V., Kuzykin I.V., Priklonsky V.I., Tikhonov A.N. // Biosystems. 2011. **103**. P. 164.
16. Вершубский А.В., Тихонов А.Н. // Биофизика. 2013. **58**. С. 75.
17. Вершубский А.В., Тихонов А.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2016. № 3. С. 82. (Vershubskii A.V., Tikhonov A.N. // Moscow University Phys. Bull. 2017. **72**, N 3. P. 301.)
18. Kirchhoff H., Hall C., Wood M. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2011. **108**. P. 20248.
19. Kirchhoff H., Haferkamp S., Allen J.F. et al. // Plant Physiol. 2008. **146**. P. 1571.
20. Blackwell M., Gibas C., Gygas S. et al. // Biochim. Biophys. Acta 1994. **1183**. P. 533.
21. Lavergne J., Joliot P. // Trends Biochem. Sci. 1991. **16**. P. 129.
22. Tikhonov A.N. // Photosynth. Res. 2013. **116**. P. 511.
23. Tikhonov A.N. // Plant Physiol. Biochem. 2014. **81**. P. 163.
24. Tikhonov A.N., Khomutov G.B., Ruuge E.K., Blumenfeld L.A. // Biochim. Biophys. Acta. 1981. **637**. P. 321.
25. Kramer D.M., Sacksteder C.A., Cruz J.A. // Photosynth. Res. 1999. **60**. P. 151.
26. Тихонов А.Н. // Биохимия. 2012. **77**. С. 1155.
27. De Kouchkovsky Y., Haraux F., Sigalat C. // FEBS Lett. 1982. **139**. P. 245.
28. Haraux F., Sigalat C., Moreau A., de Kouchkovsky Y. // FEBS Lett. 1983. **155**. P. 248.
29. Масарова М., Тихонов А.Н. // Биофизика. 1989. **34**. С. 142.

Electron and proton transport in chloroplasts *in silico*. 2. The effect of diffusion limitations on the process of photosynthesis in spatially inhomogeneous thylakoids

A. V. Vershubskii^a, A. N. Tikhonov^b

Department of Biophysics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^avershubskiy@mail.ru, ^ban_tikhonov@mail.ru.

The lateral mobility of protons and mobile electron carriers (plastoquinone and plastocyanin) is subjected to diffusion limitations; the effect of these limitations on the kinetics of photoinduced pH_i changes has been investigated in the present work for metabolic states 3 (conditions of intensive ATP synthesis) and 4 (the state of photosynthetic control). Computer simulations were based on a mathematical model of electron and proton transport in chloroplasts developed earlier by the authors. Non-uniform distribution of electron carriers and ATP synthase complexes in the membranes of grana and intergranal thylakoids was taken into account in the model. The kinetics of intrathylakoid pH_i changes and the lateral profiles of distribution of the mobile electron transporters in granal and intergranal thylakoids were studied. The formation of non-uniform pH_i profiles (with lumen acidification in the central parts of the grana being substantially slower than in the stromal thylakoids) was shown to occur under the conditions of ATP synthesis. Variation of the diffusion coefficients of intrathylakoid hydrogen ions and mobile electron carriers (plastoquinone and plastocyanin) can have substantial effects on the lateral pH_i profiles and the redox state of the mobile electron carriers.

Keywords: photosynthesis, electron and proton transport, mathematical modeling.

PACS: 87.16.Ac, 87.16.-b.

Received 7 September 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 4. Pp. 390–395.

Сведения об авторах

1. Вершубский Алексей Валентинович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-73, e-mail: vershubskiy@mail.ru.
2. Тихонов Александр Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-73, e-mail: an_tikhonov@mail.ru.