高等植物光系统 I-捕光天线 I (PS I-LHC I)超分子复合物的晶体结构和能量传递途径

秦晓春^①, SUGA Michihiro^②, 匡廷云^{①*}, 沈建仁^{①②*}

① 中国科学院植物研究所, 光生物学重点实验室, 北京 100093;

② Photosynthesis Research Center, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 7008530, Japan

* 联系人, E-mail: kuangty@ibcas.ac.cn; jrshen@ibcas.ac.cn

2016-02-18 收稿, 2016-03-21 修回, 2016-03-22 接受, 2016-06-03 网络版发表

国家重点基础研究发展计划重大科学问题导向项目(2011CBA00901)、国家重点基础研究发展计划(2015CB150101)和中国科学院重大突破择优支持项目(KGZD-EW-T05)和中国科学院青年创新促进会(2016077)资助

摘要 光合作用光能的吸收、传递和转化是由位于光合膜上具有特定的分子排列和空间构象的色素蛋白复合物光系统 II (PS II) 和光系统 I (PS I) 所推动的。其中 PS I 是一个具有极高效率的太阳能转化系统, 其量子转化效率几乎为 100%, 但其高效吸能、传能和转能的结构基础尚不清楚。从高等植物碗豆的叶片提取了高纯度的光系统 I-捕光天线 I (PS I-LHC I) 色素蛋白超分子复合物, 并制备和解析了其 2.8 Å 的晶体结构^[1]。PS I-LHC I 超分子复合物由 16 个蛋白亚基组成, 总分子量约 600 kD。本结构全面解析了高等植物 PS I-LHC I 的精细结构, 揭示了 PS I-LHC I 的 4 个不同的捕光天线 (Lhca1, Lhca2, Lhca3, Lhca4) 在与 PS I 核心复合物结合状态下的结构和它们的异同, 以及它们之间的相互关系; 揭示了 LHC I 全新的色素网络系统, 辨别了叶绿素 *a* 和 *b* 的不同位置, 并阐明了 4 对红叶绿素 (red Chls) 和 13 个类胡萝卜素的结合位点和结构。根据所解析的结构, 提出了由 LHC I 向 PS I 核心复合物能量传递的 4 条重要的可能途径。这些结果为揭示高等植物 PS I 高效吸能、传能和转能的机理奠定了坚实的结构基础。本文将介绍所解析的高等植物 PS I-LHC I 的精细结构, 并讨论 PS I-LHC I 能量传递机制。

关键词 叶绿素, 能量传递, 捕光, 膜蛋白, 光系统 I, PS I-LHC I, 紫黄质

光合作用是各种藻类和绿色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。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^[2]。这些过程实现了光能捕获并转换为电能, 进一步形成活跃的化学能 (adenosine triphosphate, ATP), 最后转变为稳定的化学能 (光合产物)。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。光合作用光能的吸收、传递和转化是由位于光合膜上具有特定的分子排列和空间构象的色素蛋白复合物光系统 II (photosystem II, PS II) 和光系统 I (photosystem I, PS I) 所推动的 (图 1)。其中 PS II 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 PS I 利用从水分子得到的电子, 驱动电子从反应中心 P700 经由一系列的电子传递体到达末端电子受体 F_A/F_B 的跨膜电子传递, 由此传递的电子最终将

引用格式: 秦晓春, SUGA Michihiro, 匡廷云, 等. 高等植物光系统 I-捕光天线 I (PSI-LHC I) 超分子复合物的晶体结构和能量传递途径. 科学通报, 2016, 61: 2163–2175
Qin X C, Suga M, Kuang T Y, et al. Crystal structure of plant PS I-LHC I supercomplex and its energy transfer mechanism (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 2163–2175, doi: 10.1360/N972016-00217

图1 光合膜上重要膜蛋白复合体示意图(http://www.uqtr.ca/labcarpentier/eng/home_frames.htm)

Figure 1 Schematic diagram of important membrane protein complexes in the photosynthetic membrane (http://www.uqtr.ca/labcarpentier/eng/home_frames.htm)

NADP⁺还原成NADPH, 并用于碳素同化. 与PS II相比, PS I在光能的吸收、传递和转化方面具有以下几个特点: (i) PS I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%^[3,4]; (ii) PS I具有极其快速的激发能传递和原初光化学反应过程^[3,5]; (iii) PS I的叶绿素(chlorophyll, Chl)含量高, 大大提高了捕光能力, 而且高等植物PS I的捕光天线(light-harvesting complex I, LHC I)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PS I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^[6]. 但是PS I高效吸能、传能和转能的结构基础尚不清楚.

PS I结构与功能的研究一直是国际研究的热点和前瞻性课题. PS I晶体结构最早从蓝藻开始研究. 1993年, 德国科学家报道了嗜热蓝藻(*Synechococcus* sp.)PS I的第一个晶体结构, 分辨率为6 Å^[7]. 1996年, 他们将晶体的分辨率提高到4 Å^[8], 最终在2001年解析了其2.5 Å分辨率的晶体结构^[9]. 蓝藻PS I核心复合物以膜外的水溶性藻胆体(phycobilisomes, PBSs)作为捕光系统^[10], 不具备膜内在的捕光复合体(又称捕光天线, light-harvesting complex, LHC). 晶体结构解析表明, 嗜热蓝藻PS I是由3个PS I核心复合物组成的三聚体结构^[9], 晶体结构中既不包括PBSs的结

构, 也不存在任何LHC的结构.

相比蓝藻, 植物以膜内在的LHC I为捕光天线, 结合于PS I核心复合物的外周, 形成了PS I-LHC I超分子复合物. 对高等植物PS I-LHC I的晶体结构的研究相对较迟. 2003年, 以色列科学家首次报道了高等植物豌豆(*Pisum sativum*)PS I-LHC I的晶体结构, 分辨率为4.4 Å^[11]; 之后又将分辨率逐渐提高到3.3 Å^[12,13]. 这些研究揭示了高等植物由12~14个核心亚基和4个Lhca天线组成, 总叶绿素含量为174个. 但由于分辨率的限制, 4个Lhca天线的蛋白和辅因子的详细结构, 尤其是LHC I上结合的类胡萝卜素、Chl b和脂分子的结构都不清楚; 相邻Lhca之间的相互作用以及LHC I与PS I核心复合物之间的相互作用也没有被阐明. 因此, PS I-LHC I高效吸能、传能和转能的分子机理也不清楚. 多年来, 光合作用领域的科研工作者对PS I-LHC I在原子水平上的精细结构充满了期待.

为了得到更高分辨率的PS I-LHC I晶体, 在自己建立的从菠菜(*Spinacia oleracea* L.)叶片中提取PS I-LHC I方法的基础上^[14], 改进了从豌豆叶片提取高纯度PS I-LHC I的方法, 并通过重新、系统地筛选结晶条件, 得到了分辨率为2.8 Å的PS I-LHC I晶体, 并解析了其结构^[1]. 以下以解析的结果为中心, 介绍高等植物豌豆PS I-LHC I的结构, 并讨论其高

效光能传递的可能途径。

1 PS I-LHC I 超分子复合物2.8 Å分辨率晶体结构

与蓝藻PS I不同, 高等植物PS I-LHC I以单体的形式存在, 每个单体至少包括14个核心亚基(PsaA-PsaL, PsaN, PsaO)^[15~17]和4个不同的捕光天线(Lhca1, Lhca2, Lhca3, Lhca4)。在这14个核心亚基中, 有10个亚基(PsaA-F, PsaI, PsaJ, PsaK, PsaL)在植物和蓝藻中是保守的, 另外4个亚基(PsaG, PsaH, PsaN, PsaO)是高等植物PS I特有的^[17]。而PsaM和PsaX是蓝藻PS I特有的^[9]。

如图2所示, 解析的PS I-LHC I晶体结构包括了16个蛋白亚基(12个核心蛋白亚基PsaA-PsaL和4个不同的捕光天线Lhca1, Lhca2, Lhca3, Lhca4), 155个叶绿素分子(143个Chl *a*和12个Chl *b*), 35个类胡萝卜素(26个 β -胡萝卜素(β -carotene, Bcr)、5个叶黄素(lutein, Lut)、4个紫黄质(violaxanthin, Vio)), 10个脂分子(6个磷脂酰甘油(phosphatidylglycerol, PG), 3个单半乳糖基甘油二酯(monogalactosyldiacylglycerol, MGDG), 1个双半乳糖基甘油二酯(digalactosyldiacylglycerol, DGDG)), 2个叶绿醌, 3个铁硫簇, 共205个辅因子。4个Lhca天线按照Lhca1-Lhca4-Lhca2-Lhca3的顺序, 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LHC I带。PS I-LHC I的总分子量约600 kD^[1]。这是世界上第一个原子水平分辨率的高等植物PS I-LHC I晶体结构。下文分别从LHC I、核心复合物, 以及二者之间的相互作用进行介绍。

1.1 高等植物LHC I的结构

LHC I由Lhca基因编码, 属于LHC蛋白家族, 结合叶绿素*a*和*b*, 基本功能是捕获和传递光能^[18]。目前共有6个高等植物的LHC蛋白获得高分辨率的晶体结构, PS I-LHC I的结构贡献了4个, 即Lhca1, Lhca2, Lhca3和Lhca4, 其他2个是PS II的主要捕光天线LHC II和小天线CP29^[19,20]。对比这6个捕光天线的蛋白结构, 发现LHC蛋白二级结构非常保守, 均包括3个跨膜螺旋A, B, C和囊腔侧的一个双亲螺旋D(图3), 并且两对离子对Glu/Arg(Lhca1中Glu76-Arg185与Glu180-Arg81, Lhca2中Glu96-Arg216与Glu211-Arg101, Lhca3中Glu96-Arg226与Glu221-Arg81,

图2 (a) 高等植物豌豆PS I-LHC I超分子复合物2.8 Å分辨率的结构; (b) 色素及其他辅因子(脂分子、铁硫簇和叶绿醌)在PS I-LHC I超分子复合物中的分布图。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和PsaK: 蓝色; PsaH: 红色; PsaI和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: PS I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; Bcr: 蓝色; Lut: 橙色; Vio: 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。

Figure 2 (a) Overall structure of PS I-LHC I supercomplex from *Pisum sativum* at a resolution of 2.8 Å; (b) Arrangement of pigments and other cofactors (lipids, Fe₄S₄ clusters and phyloquinones) in the PS I-LHC I supercomplex. View along the membrane normal from the stromal side. PS I core subunits. PsaA: pink; PsaB: gray; PsaC: light blue; PsaD: khaki; PsaE: light green; PsaF: orange; PsaG and PsaK: blue; PsaH: red; PsaI and PsaJ: purple; PsaL: green; Lhca proteins. Lhca1: green; Lhca2: cyan; Lhca3: magenta; Lhca4: yellow. Cofactors. Chls *a* of PS I core complex: green; Chls *a* of LHC I: yellow; Chls *b* of LHC I: magenta; carotenoids: blue; lipids: black; cofactors of the electron transfer chain (Chls *a*, phyloquinones, Fe₄S₄ clusters): red. For clarity, the phytol chain of Chls are omitted.

图 3 高等植物豌豆PS I-LHC I 超分子复合物中 4 个不同的Lhca捕光天线的结构. (a)~(d)图分别表示Lhca1, Lhca2, Lhca3, Lhca4 的结构. 左图是从LHC I 向PS I 核心复合物的方向观察, 此方向观察到的色素分子用stick形式表示(较粗); 右图是旋转 180°后从PS I 核心复合物向LHC I 的方向观察, 此方向观察到的色素分子用line形式表示(较细). Chl *a*: 绿色; Chl *b*: 青色; Lut: 黄色; Bcr: 橙色; Vio: 粉色; 脂分子: 蓝色

Figure 3 Structure of Lhca1(a), Lhca2(b), Lhca3(c), Lhca4(d) in PS I-LHC I supercomplex from *Pisum sativum*. Left panel is observed from LHC I to PS I core complex, and pigments viewed at this direction are described as stick. Right panel is observed from PS I core complex to LHC I, and pigments viewed at this direction are described as line. Chl *a*: green; Chl *b*: cyan; lutein: yellow; Bcr: orange; Violaxanthin: pink; lipids: blue

Lhca4中Glu95-Arg209与Glu204-Arg100)横跨于螺旋AB之间起着稳定结构的作用. 4个不同Lhca之间的主要差别位于loop AC, loop BC和N-末端区域: Lhca1, LHC II, CP29的loop AC的长度短于Lhca2, Lhca3, Lhca4; 在loop BC区域只有Lhca1, LHC II, 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(图3)^[1]. 总体上看, 位于LHC I带中间的Lhca4和Lhca2具有相似的二级结构, 而位于LHC I带两端的Lhca1和Lhca3则各有特点.

另外, 从色素分子在捕光复合体上的分布来看, 6个捕光天线的大部分叶绿素分子都分布在相似的位置, 只有一小部分叶绿素分子的分布发生了较大的变化. 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(图3和4, 表1). 为了方便地对比不同捕光天线中色素分子的结合部位和结构, 按照LHC II和CP29的编号方式将各Lhca的色素分子的PDB号码重新编了号(表2). 值得强调的是: 每个Lhca中结合一对红叶绿素分子^[6,21,22], 在本文中用Chl *a*3-Chl *a*9表示. 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. 红叶绿素能够实现能量从低到高的传递, 一般认为是由在室温下分子的振动运动而引起的. 但它们在PS I-LHC I中起到什么样的作用, 还有待进一步探讨.

在本结构中, 发现了每个Lhca捕光天线有3个类胡萝卜素结合位点, 即L1, L2, N1位点, 分别结合1个Bcr、1个Lut和1个Vio, 此外在Lhca1与Lhca4之间面向核心复合物的位置上还结合了一个Lut分子, 所以LHC I共包括13个类胡萝卜素分子^[1].

研究者还首次揭示了4个Lhca捕光天线在天然的聚集状态下的相互关系. 由于相邻的两个Lhca之间存在相互作用, 4个Lhca形成了一个四聚体形式的弧状条带, 该LHC I带共结合45个Chl *a*, 12个Chl *b*, 4个Bcr, 5个Lut, 4个Vio, 5个脂分子. 其中的叶绿素分子在光合膜上分为两层, 分别靠近基质侧和囊腔侧, 基质侧叶绿素层包括29个Chl *a*和7个Chl *b*, 囊腔侧叶绿素层包括16个Chl *a*和5个Chl *b*; 这两层叶绿素分子和斜跨于膜内的13个类胡萝卜素分子共同构成复杂的LHC I色素网络(图4)^[1]. 从晶体结构判断,

可以把相邻Lhca之间的相互作用分为两种: (i) 一个Lhca的N-末端和C-末端区域与相邻的另一个Lhca的C螺旋之间的亲水相互作用; (ii) 一个Lhca的A螺旋附近的叶绿素和类胡萝卜素与相邻的另一个Lhca的C螺旋附近的叶绿素和类胡萝卜素之间的疏水相互作用^[1]. 根据参与相互作用基团之间的距离, 可以看到相邻Lhca之间的相互作用的强弱不同, Lhca1和Lhca4之间的相互作用力最强, Lhca2和Lhca3之间的相互作用力次之, Lhca4和Lhca2之间的相互作用力最弱. 在体外分离制备LHC I时, 需要较高浓度的去垢剂才能打破LHC I与核心复合物之间的相互结合^[14], 但这种操作同时也会破坏相邻Lhca之间的相互结合^[23]. 由于Lhca1和Lhca4之间存在较强的相互作用, 可以得到Lhca1-4的二聚体(早期文献根据其77 K荧光峰在730 nm, 称之为LHC I-730)^[24-27]; Lhca2和Lhca3之间的相互作用较弱, 得到的多是Lhca2和Lhca3的单体(早期文献根据其77 K荧光峰在680 nm, 称之为LHC I-680)^[25], 少有Lhca2-3的二聚体^[26]; Lhca4和Lhca2之间的相互结合最弱易被去垢剂破坏, 到现在为止还未见报道体外分离包含Lhca4-2二聚体在内的任何多聚体. 本结构很好地解释了这些用生物化学的方法得到的研究结果, 也证明了研究者选择完整的PS I-LHC I而非仅Lhca捕光天线进行结晶的思路是正确和更有意义的.

1.2 高等植物PS I 核心复合物的结构

对比蓝藻PS I和高等植物PS I-LHC I的晶体结构显示了二者在核心复合物亚基组成和色素分布两方面均具有较高的相似性. PS I核心复合物包括电子传递链和内周天线两部分. 蓝藻PS I的晶体结构首次揭示了其电子传递链的构成, 电荷分离发生在反应中心P700(一对特殊的叶绿素), 电子传递链由此分为两个几乎对称的分支, 均依次包括A(Chl *a*), A₀(Chl *a*), A₁(叶绿醌分子, phyloquinone), 分支结束在第一个铁硫簇F_X, 然后电子传递链延续到结合在PsaC上的F_A, F_B, 最终导致铁氧还蛋白(ferredoxin)的还原, 还原型的铁氧还蛋白是一个强还原剂, 它能够向NADP⁺提供电子生成NADPH^[9]. 同时, 最初发生电荷分离生成的P700⁺通过电子传递中间体获得从PS II水裂解过程中产生的电子, 而被还原成P700. 高等植物PS I-LHC I的结构揭示了其电子传递链部分与蓝藻PS I的电子传递链的组成和排列是一致的.

图 4 色素辅因子在LHC I上的分布. (a) 沿膜平面的方向观察色素在LHC I上的分布, 叶绿素分子分为接近基质侧的一层和接近囊腔侧的一层. 沿垂直于膜平面的方向从基质侧向囊腔侧观察, 接近基质侧(b)和囊腔侧(c)的叶绿素分子排布. Lha1, Lha2, Lha3, Lha4 的颜色同图 2, 各Lhca结合的类胡萝卜素分子用相应的颜色表示; Chl *a*: 灰色小球; Chl *b*: 橙色小球; 不同捕光天线之间发生变化的叶绿素分子用红色箭头指示. 相邻叶绿素之间的Mg-to-Mg距离用数字表示, 单位为Å. 叶绿素分子的标号按照表 2 所示

Figure 4 Arrangements of pigments within LHC I. (a) Side view from the LHC I side of the overall arrangement of pigments in the four Lhcas. (b) and (c) View of the pigment arrangements along the membrane normal from the stromal and luminal sides, respectively. Lhca subunits were depicted in the same colors as in Figure 2, and carotenoids were depicted in the same color as the Lhca subunits they are associated with. Chls *a* and Chls *b* were represented by gray and orange spheres, respectively, at the positions of their Mg^{2+} ions, with Mg-to-Mg distances of adjacent Chls given in Å. Some different Chls in different Lhcas were marked with red arrows. The numbers of Chls were labeled as Table 2

表 1 高等植物捕光天线Lhca1-4 及LHC II, CP29 的辅因子组成的比较^{a)}

Table 1 Comparison of the cofactors of Lhca1-4, LHC II, and CP29 in higher plants^{a)}

捕光天线	叶绿素		类胡萝卜素				膜脂	
	Chl <i>a</i>	Chl <i>b</i>	Bcr	Lut	Vio	Neo	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
LHC II ^[19]	8	6	—	2	1	1	1	—
CP29 ^[20]	8	4+1 ¹	—	1	1	1	1(G3P) ²	—

a) 1, 该位点是Chl *a*/Chl *b*混合位点; 2, 甘油醛-3-磷酸(glyceraldehyde 3-phosphate, G3P); —, 未检测到(Not detected)

表2 Lhca1-4 捕光天线中各叶绿素分子在本文中的代号和PDB中的编号的对比^{a)}Table 2 Comparison of Chl codes of Lhca 1-4 in PDB (4XK8) and in this article^{a)}

Lhca1		Lhca2		Lhca3		Lhca4	
4XK8编号	本文代号	4XK8编号	本文代号	4XK8编号	本文代号	4XK8编号	本文代号
b302	1	b601	1	301	—	601	1
303	2	602	2	302	2	602	2
304	3	603	3	303	3	603	3
305	4	604	4	304	4	604	4
306	6	b605	6	305	6	b605	6
b307	7	b606	7	306	7	b606	7
308	8	b607	8	b307	8	b607	8
309	9	608	9	308	9	608	9
310	10	609	10	309	10	609	10
311	11	610	11	310	11	610	11
312	12	611	12	311	12	611	12
313	13	612	13	312	13	612	13
314	14	613	14	313	14	613	14
315	16	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	314	17	614	17
—	—	b614	18	—	—	b615	18
—	—	—	—	315	19	—	—

a) 在本文中Lhca1-4捕光天线中各叶绿素分子的代号遵从LHC II 和CP29的PDB编号方式, 与PS I-LHC I 的PDB(4XK8)编号方式不同; —, 未检测到(Not detected)

核心复合物除了以上所述的电子传递链以外, 还包括了许多蛋白亚基和色素分子. 这些色素分子称为内周天线, 它们可以把获取的能量传向反应中心, 最终用于电荷分离. 本结构在核心复合物方面也揭示了一些重要的信息^[1], 这包括: (i) 纠正了以往结构中PsaG, PsaK, PsaH亚基的一些错误结构. PsaG, PsaK位于核心复合物的两端, 对于LHC I 与核心复合物的稳定结合具有重要的作用^[28~30]. PsaH亚基是植物PS I 特有的亚基, 它虽然只有1个跨膜螺旋且分子量只有10 kD, 却能与多个核心亚基(PsaB, PsaD, Psa I, PsaL)相互作用, 从而在结构上解释了PsaH具有多种功能(如稳定PS I 核心复合物、影响电子传递、影响状态转换等)^[31~33]. (ii) 发现了在蓝藻PS I 中不存在的4个Chl *a*分子, 分别为PsaK上结合的1个Chl(PDB中归属于Lhca3的Chl *a*301), Chl *a*103和Chl *a*104(PsaG), Chl *a*841(PsaB); 另外, 与蓝藻PS I 核心复合物对比, 发现了结构有较大变化的4个Chl *a*分子, 分别为PsaB结合的1个Chl分子(PDB中归属于PsaG的Chl *a*101), Chl *a*822(PsaB), Chl *a*4003 (PsaK),

Chl *a*304(PsaF). (iii) 解析了22个Bcr分子的结构. 与蓝藻PS I 中Bcr分子的结构相对比发现, 大部分Bcr分子在结合位点和构象上是保守的, 少数Bcr分子的结合位点发生明显的变化. 依据液相色谱分析色素组成的结果判断, 这揭示了全部或几乎全部的Bcr分子, 而以往PS I -LHC I 的结构只解析了17个Bcr分子. (iv) 揭示了5个脂分子的结合部位和结构, 包括3个PG, 1个MGDG, 1个DGDG. 而以往3.3 Å结构只发现了1个MGDG分子^[12,13], 并且与本结构上发现的MGDG的部位不吻合.

总之, 本结构揭示了PS I 核心复合物包括12个核心蛋白亚基PsaA-PsaL, 除基质侧PsaC, PsaD, PsaE 3个亚基外, 其余9个亚基均为跨膜蛋白, 整个核心复合物共有33个跨膜螺旋; 辅因子包括98个Chl *a*分子, 22个Bcr分子, 5个脂分子(3个PG, 1个MGDG, 1个DGDG). 与蓝藻PS I 核心复合物的色素网络相比, 高等植物PS I 核心复合物具有较大的保守性, 其大多数色素分子结合在一致的位置; 而少数发生变化的色素分子分布在靠近LHC I 的一侧以及PsaL亚基,

而PsaL被认为参与LHC II与PS I的结合^[33]。因为LHC I和LHC II都是蓝藻里没有的,这些色素的变化对于从外周捕光天线向核心复合物的能量传递很可能具有重要的作用,意味着高等植物PS I核心复合物中一小部分色素位点的变化对于生物进化来说可能具有关键作用。

1.3 高等植物PS I核心复合物和LHC I之间的相互作用

晶体结构显示,4个Lhca分别与核心复合物形成6个相互作用区域。其中4个区域发生在基质侧,Lhca1,Lhca2,Lhca4的N末端区域及螺旋B靠近基质侧一端的一些氨基酸残基与核心复合物PsaB,PsaJ,PsaF分别形成相互作用,Lhca3的N末端loop区域和螺旋F上的几个氨基酸残基与PsaA相互作用;第5个相互作用的区域发生在跨膜区域,Lhca1的螺旋C和Bcr623与PsaG亚基的螺旋a和一个脂分子MGDG形成相互作用;最后一个相互作用区域发生在囊腔侧,Lhca3靠近囊腔侧的氨基酸残基和Chl a7与PsaA亚基相互作用。

PS I核心复合物和LHC I之间的相互作用具有以下特点:(i) 4个不同的Lhca分别与核心复合物的不同亚基之间形成独特的蛋白-蛋白,色素-色素之间的相互作用,这决定了4个不同的Lhca在结合位点上的不可替代性,并解释了用单颗粒电镜技术观察到的:当某个Lhca缺失时,PS I-LHC I结构中所缺失的Lhca的位置一般不会被其他Lhca所替代的现象^[34];(ii) 每个Lhca结合一对红叶绿素分子,LHC I带上共有4对红叶绿素,这4对红叶绿素全部结合于LHC I与PS I核心之间的空隙(gap region),疏水的叶绿醇尾基伸向核心复合物。有文献报道^[35],核心复合物和LHC I之间的相互作用影响了LHC I的光谱特征,从本结构推测,它们的相互作用可能影响了红叶绿素对的相对取向和光谱特征,进而在功能上影响能量传递过程;(iii) PS I核心复合物和LHC I之间的相互作用主要发生在基质侧,以及Lhca1,Lhca3靠近核心复合物的跨膜位置,而在囊腔侧PS I核心复合物和LHC I之间是相对敞开的,这为在囊腔侧发生与某些调控因子的相互作用提供了结构上的可能^[36]。

目前在原子水平上获得解析的光合膜蛋白结构中,基本上是核心复合物,如蓝藻PS II^[37]、蓝藻PS I^[9],或者是单独的捕光天线,如LHC II^[19],CP29^[20]。PS I-LHC I晶体结构首次显示了在原子水平解析捕光天

线与核心复合物之间的相互作用成为可能。

2 从LHC I向PS I核心复合物的能量传递途径

LHC I吸收的光能如何高效地传向核心复合物是多年来科学家们努力探索的重要问题,报道的研究结果不一致,其分歧主要在于4个不同的Lhca天线向核心复合物传递能量的途径^[6]。根据本团队的PS I-LHC I的晶体结构,尤其是LHC I与核心复合物接触面附近的色素分子的结合部位和可能发生的相互作用,提出了LHC I向PS I核心复合物能量传递的可能的4条途径,图5显示了这4条可能的能量传递途径和参与它们的色素分子的排列与相互作用,下面对这些可能的能量传递途径分别予以介绍。

(i) 是从Lhca1向核心复合物的能量传递途径。在基质侧,Lhca1的红叶绿素对Chl a3-Chl a9接近于PsaB的3个叶绿素(Chl a821, Chl a822, Chl a841)(edge-to-edge的最近距离为7.5 Å),这些叶绿素分子可能构成从Lhca1向核心复合物的有效的能量途径(命名为途径1Bs)。有意思的是在PsaB的3个叶绿素分子中,Chl a841是新发现的在蓝藻中不存在的叶绿素,而Chl a822与蓝藻相应位置的叶绿素相比结构发生了较大的变化,这些变化可能有利于从Lhca1向核心复合物的能量传递。在囊腔侧,Lhca1有两处叶绿素分子分别接近核心复合物的叶绿素分子。Chl b7接近3个叶绿素分子(结合于PsaB的Chl a834, Chl a835, 结合于PsaG的Chl a101; edge-to-edge的最近距离为7.5 Å)。由于Chl a一般不可以把能量传递给Chl b,故Chl b7不可能接收到来自Lhca1上其他Chl a的能量,因此Lhca1吸收的能量通过这个Chl b7传向核心复合物的途径是受到限制的。类似的情况还发生在从Chl b7(Lhca4)向Chl a304(PsaF),从Chl b7(Lhca2)向Chl a3002(PsaJ)的能量传递,虽然这些叶绿素之间的距离较近,但是它们之间的能量传递是受限制的。Chl a16与Chl a304(PsaF)的edge-to-edge的距离只有8.3 Å,推测该处提供了从Lhca4向核心复合物的能量传递的途径(见下文)。

(ii) 第二条能量传递途径是从LHC I带上另一端Lhca3向核心复合物的能量传递途径。在基质侧,Lhca3的红叶绿素对Chl a3-Chl a9及Chl a19接近PsaA的Chl a811, Chl a813, Chl a821,最近的edge-to-edge距离为10.2 Å,这些叶绿素分子可能在基质侧构成从

图 5 可能参与从LHC I 向PS I 核心复合物能量传递途径的色素分子的分布, 观察方向分别为沿垂直于膜的方向(a)及沿平行于膜的方向(b). LHC I 上的叶绿素分子用相应的Lhca捕光天线蛋白的颜色表示; 而PS I 核心复合物上的Chl *a*用蓝色表示

Figure 5 Arrangement of pigments possibly involved in energy transfer from LHC I to the PS I core complex. (a) View along the membrane normal from the stromal side; (b) View along the membrane plane. Chlorophylls in LHC I were depicted in the same color as the Lhca subunits they are associated with, and chlorophylls *a* in the PS I core complex are shown in blue

Lhca3向核心复合物的能量途径(命名为途径3As). 在囊腔侧, Chl *a*7距离PsaA的Chl *a*815和Chl *a*817较近, edge-to-edge距离为6.8 Å, 这些叶绿素分子可能在囊腔侧构成从Lhca3向核心复合物的能量途径(命名为途径3Al). 值得注意的是, PsaA上的Chl *a*813与Chl *a*821, Chl *a*815与Chl *a*817都呈现出特殊的位置关系, 卟啉环平面几乎平行, Mg-to-Mg距离分别只有8.6和8.4 Å, 这意味着每一对叶绿素之间都存在着较强的相互作用. 考虑到已有报道认为, Lhca3上的红叶绿素可能靠近PS I 核心复合物上的红叶绿素^[34], 核心复合物的Chl *a*813与Chl *a*821, Chl *a*815与Chl *a*817这

两对叶绿素可能具有红叶绿素的特点. 如果该推测是正确的, 从Lhca3向PS I 核心复合物的能量传递过程将只需要跨越一个较小的能量爬坡(uphill)过程, 而不是非常陡峭的能量爬坡过程. 另外, Chl *a*13和Chl *a*14距离PsaK的Chl *a*4003较近, 可能构成另外一个从Lhca3向核心复合物能量传递的途径. 而Chl *a*4003与蓝藻相应位置的叶绿素相比, 其结构发生了较大的变化. 总之, 在Lhca3与核心复合物之间存在紧密的色素-色素之间的相互作用, 可能构成复杂的能量传递过程. 特别值得注意的是, Chl *a*19比基质侧的其他叶绿素分子更靠近囊腔侧叶绿素分子, 可能

具有促进基质层和囊腔层的叶绿素分子之间能量传递的作用, 这使Lhca3参与的能量传递过程更为复杂.

(iii) 分析LHC I 带上处于中间位置的Lhca4和Lhca2向核心复合物的能量传递途径. 相比两端的Lhca1和Lhca3, 中间位置与核心复合物之间的色素-色素相互作用较弱. 推测Lhca4吸收的能量可能由其红叶绿素Chl *a*3-Chl *a*9和Chl *a*17, 通过Lhca1的Chl *a*16和PsaF的Chl *a*304, 把能量传向核心复合物, 此途径命名为1Fl. Lhca1中的Chl *a*16是一个非常特别的叶绿素, 因为其他的Lhca捕光天线和LHC II, CP29中都不存在这个叶绿素. 推测的这条从Lhca4向核心复合物的能量传递途径是明显的能量爬坡过程. 最后, 在Lhca2中, 激发能可能通过红叶绿素Chl *a*3-Chl *a*9传向Chl *a*3002(PsaF)(命名为途径2Js), 但是由于二者之间的距离较大(最近的edge-to-edge距离为18.0 Å), 能量传递的效率将是有限的.

总体来看, 位于两端的Lhca1和Lhca3结合的叶绿素与核心复合物的叶绿素有精密的相互作用, 构成了向核心复合物能量传递的两条主要途径, 而位于中间的Lhca4和Lhca2吸收的能量直接传向核心复合物的效率较低, 特别是Lhca4结合的叶绿素缺乏与核心复合物叶绿素直接的相互作用, 需要通过Lhca1的叶绿素才能把能量传递到核心复合物. 另外, 每一个Lhca捕光天线向核心的能量传递都有各自的红叶绿素Chl *a*3-Chl *a*9的参与, 而Chl *a*3-Chl *a*9作为每个Lhca捕光天线中能量最低的叶绿素分子, 势必接受大量来自其他Chl的能量, 这解释了20年前Croce教授等人^[38]提出的、但一直未解的一个重要实验结果: 90%以上被捕获的能量都经由红叶绿素传向反应中心而引发电荷分离. 总之, 本结构为进一步深入研究PS I -LHC I 的能量传递过程奠定了重要的基础, 通过进一步的实验和理论计算, 有望在原子水平上揭示PS I -LHC I 高效吸能、传能和转能这一极其复杂的生命的物理化学过程的机理.

3 展望

太阳能作为最丰富的可再生能源, 每天都把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. 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^[1,9,11,12,19,20,37,39~42], 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.

PS I -LHC I 在太阳光能的吸能、传能和转能方面具有自己的特点: 快速的能量传递过程, 高效的量子转化效率. 本结果为阐明PS I -LHC I 中高效能量传递的分子机理提供了重要的结构基础. 但本结构分辨率还是不够高, 有些氨基酸的侧链和辅因子的详细结构还需要澄清, 为此, 研究者正进一步努力提高PS I -LHC I 晶体的分辨率.

PS I -LHC I 的另一个不同寻常的特点是LHC I 结合一定数量的光谱红移的红叶绿素, 它们把PS I 的捕光能力延伸到远红外区^[3]. 在远红区仍然有许多光子, 尤其是在植物冠层的底部^[43]. 在捕光天线中引入吸收远红外光的色素分子能够增加植物对远红光光子的利用, 这是提高藻类和作物光合利用效率的策略之一^[44,45]. 但红叶绿素的存在意味着需要一个能量爬坡(uphill)过程, 即能量从低能色素向高能色素的传递, 这在自然界是非常罕见的, 在理论上被认为是不利于快速能量传递的. 本结构揭示了红叶绿素(尤其是Lhca1和Lhca3上的红叶绿素)像“桥”一样连接LHC I 和核心复合物, 是LHC I 的能量传递到核心复合物的必经之路. 因此, 除了远红外吸收以外, 红叶绿素是否还具有其他未知的功能? PS I -LHC I 虽然存在爬坡限速步骤却依然能高效传能的奥秘是什么? 这些问题有待于进一步阐明.

总之, 高分辨率晶体结构的揭示将推动PS I -LHC I 能量吸收和转化详细机理研究的进展, 进一步揭示其吸收的光谱范围扩展到远红外区、快速的能量传递过程、高效的量子转化效率的分子机制, 这将为人工模拟和利用自然界生物系统能量利用的方式提供重要的理论基础和新思路, 也为提高农业作物的光合效率及对光环境的适应能力提供了重要的理论基础. 但在原子水平上完全阐明高等植物PS I -LHC I 中高效吸能和传能的机理, 还有待在实验和理论两方面进一步的研究.

参考文献

- 1 Qin X C, Suga M, Kuang T Y, et al. Structural basis for energy transfer pathways in the plant PS I -LHC I supercomplex. *Science*, 2015, 348: 989–995
- 2 Kuang T Y. Mechanism and Regulation of Primary Energy Conversion Process in Photosynthesis (in Chinese). Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 2003. 3–4 [匡廷云. 光合作用原初光能转化过程的原理与调控. 南京: 江苏科学技术出版社, 2003. 3–4]
- 3 Croce R. A close view of photosystem I. *Science*, 2015, 348: 970–971
- 4 Nelson N, Ben-Shem A. The complex architecture of oxygenic photosynthesis. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 2004, 5: 971–982
- 5 Trissl H W, Wilhelm C. Why do thylakoid membranes from higher plants form grana stacks? *Trends Biochem Sci*, 1993, 18: 415–419
- 6 Croce R, van Amerongen H. Light-harvesting in photosystem I. *Photosynth Res*, 2013, 116: 153–166
- 7 Krauss N, Hinrichs W, Witt I, et al. Three-dimensional structure of system I of photosynthesis at 6 Å resolution. *Nature*, 1993, 361: 326–331
- 8 Krauss N, Schubert W D, Klukas O, et al. Photosystem I at 4 Å resolution represents the first structural model of a joint photosynthetic reaction centre and core antennasytem. *Nat Struct Biol*, 1996, 3: 965–973
- 9 Jordan P, Fromme P, Witt H T, et al. Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 Å resolution. *Nature*, 2001, 411: 909–917
- 10 Liu H J, Zhang H, Niedzwiedzki D M, et al. Phycobilisomes supply excitations to both photosystems in a megacomplex in cyanobacteria. *Science*, 2013, 342: 1104–1107
- 11 Ben-Shem A, Frolov F, Nelson N. Crystal structure of plant photosystem I. *Nature*, 2003, 426: 630–635
- 12 Amunts A, Drory O, Nelson N. The structure of a plant photosystem I supercomplex at 3.4 Å resolution. *Nature*, 2007, 447: 58–63
- 13 Amunts A, Toporik H, Borovikova A, et al. Structure determination and improved model of plant photosystem I. *J Biol Chem*, 2010, 285: 3478–3486
- 14 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. *Photosynth Res*, 2006, 90: 195–204
- 15 He W Z, Malkin R. Specific release of a 9-kDa extrinsic polypeptide of photosystem- I from spinach-chloroplasts by salt washing. *FEBS Lett*, 1992, 308: 298–300
- 16 Jensen P E, Haldrup A, Zhang S P, et al. The PSI-O subunit of plant photosystem I is involved in balancing the excitation pressure between the two photosystems. *J Biol Chem*, 2004, 279: 24212–24217
- 17 Scheller H V, Jensen P E, Haldrup A, et al. Role of subunits in eukaryotic Photosystem I. *Biochim Biophys Acta*, 2001, 1507: 41–60
- 18 Buchel C. Evolution and function of light harvesting proteins. *J Plant Physiol*, 2015, 172: 62–75
- 19 Liu Z F, Yan H C, Wang K B, et al. Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution. *Nature*, 2004, 428: 287–292
- 20 Pan X W, Li M, Wang L F, et al. Structural insights into energy regulation of light-harvesting complex CP29 from spinach. *Nat Struct Mol Biol*, 2011, 18: 309–315
- 21 Morosinotto T, Breton J, Bassi R, et al. The nature of a chlorophyll ligand in Lhca proteins determines the far red fluorescence emission typical of photosystem I. *J Biol Chem*, 2003, 278: 49223–49229
- 22 Morosinotto T, Mozzo M, Bassi R, et al. Pigment-pigment interactions in Lhca4 antenna complex of higher plants photosystem I. *J Biol Chem*, 2005, 280: 20612–20619
- 23 Ballottari M, Govoni C, Caffarri S, et al. Stoichiometry of LHCI antenna polypeptides and characterization of gap and linker pigments in higher plants Photosystem I. *Eur J Biochem*, 2004, 271: 4659–4665
- 24 Kuang T Y, Argyroudiakoyunoglou J H, Nakatani H Y, et al. The origin of the long-wavelength fluorescence emission band (77 degrees K) from photosystem I. *Arch Biochem Biophys*, 1984, 235: 618–627
- 25 Bassi R, Simpson D. Chlorophyll-protein complexes of barley photosystem I. *Eur J Biochem*, 1987, 163: 221–230
- 26 Wientjes E, Croce R. The light-harvesting complexes of higher-plant Photosystem I: Lhca1/4 and Lhca2/3 form two red-emitting heterodimers. *Biochem J*, 2011, 433: 477–485
- 27 Lam E, Ortiz W, Malkin R. Chlorophyll a/b proteins of photosystem I. *FEBS Lett*, 1984, 168: 10–14
- 28 Jensen P E, Rosgaard L, Knoetzel J, et al. Photosystem I activity is increased in the absence of the PSI-G subunit. *J Biol Chem*, 2002, 277: 2798–2803
- 29 Ihalaainen J A, Jensen P E, Haldrup A, et al. Pigment organization and energy transfer dynamics in isolated, photosystem I (PS I) complexes from *Arabidopsis thaliana* depleted of the PS I -G, PS I -K, PS I -L, or PS I -N subunit. *Biophys J*, 2002, 83: 2190–2201

- 30 Ozawa S, Onishi T, Takahashi Y. Identification and characterization of an assembly intermediate subcomplex of photosystem I in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *J Biol Chem*, 2010, 285: 20072–20079
- 31 Jansson S, Andersen B, Scheller H V. Nearest-neighbor analysis of higher-plant photosystem I holocomplex. *Plant Physiol*, 1996, 112: 409–420
- 32 Naver H, Haldrup A, Scheller H V. Cosuppression of photosystem I subunit PS I -H in *Arabidopsis thaliana* Efficient electron transfer and stability of photosystem I is dependent upon the PS I -H subunit. *J Biol Chem*, 1999, 274: 10784–10789
- 33 Kouril R, Zygadlo A, Arteni A A, et al. Structural characterization of a complex of photosystem I and light-harvesting complex II of *Arabidopsis thaliana*. *Biochemistry*, 2005, 44:10935–10940
- 34 Wientjes E, Oostergetel G T, Jansson S, et al. The role of Lhca complexes in the supramolecular organization of higher plant photosystem I. *J Biol Chem*, 2009, 284: 7803–7810
- 35 Morosinotto T, Ballottari M, Klimmek F, et al. The association of the antenna system to photosystem I in higher plants. *J Biol Chem*, 2005, 280: 31050–31058
- 36 Jarvi S, Gollan P J, Aro E M. Understanding the roles of the thylakoid lumen in photosynthesis regulation. *Front Plant Sci*, 2013, 4: 434
- 37 Umena Y, Kawakami K, Shen J R, et al. Crystal structure of oxygen-evolving Photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature*, 2011, 473: 55–60
- 38 Croce R, Zucchelli G, Garlaschi F M, et al. Excited state equilibration in the photosystem I light-harvesting I complex: P700 is almost isoenergetic with its antenna. *Biochemistry*, 1996, 35: 8572–8579
- 39 Shen J R. The Structure of photosystem II and the mechanism of water oxidation in photosynthesis. *Annu Rev Plant Biol*, 2015, 66: 23–48
- 40 Suga M, Akita F, Hirata K, et al. Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses. *Nature*, 2015, 517: 99–103
- 41 Fan M, Li M, Liu Z, et al. Crystal structures of the PsbS protein essential for photoprotection in plants. *Nat Struct Mol Biol*, 2015, 22: 729–735
- 42 Niwa S, Yu L J, Takeda K, et al. Structure of the LH1-RC complex from thermochromatium tepidum at 3.0 Å. *Nature*, 2014, 508: 228–232
- 43 Ort D R, Zhu X G, Melis A. Optimizing antenna size to maximize photosynthetic efficiency. *Plant Physiol*, 2011, 155: 79–85
- 44 Croce R, van Amerongen H. Natural strategies for photosynthetic light harvesting. *Nat Chem Biol*, 2014, 10: 492–501
- 45 Blankenship R E, Chen M. Spectral expansion and antenna reduction can enhance photosynthesis for energy production. *Curr Opin Chem Biol*, 2013, 17: 457–461

Crystal structure of plant PS I -LHC I supercomplex and its energy transfer mechanism

QIN XiaoChun¹, SUGA Michihiro², KUANG TingYun¹ & SHEN JianRen^{1,2}

¹Key Laboratory of Photobiology, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China;

²Photosynthesis Research Center, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, Okayama 7008530, Japan

Photosynthesis uses light energy from the sun to convert CO₂ and water into carbohydrates and oxygen, thus sustaining all aerobic life forms on Earth. Energy conversion in photosynthesis is carried out by two large membrane-protein complexes: photosystem I (PS I) and photosystem II (PS II). In higher plants, the PS I core is surrounded by a belt of 4 light-harvesting I subunits (LHC I or Lhca), forming a PS I -LHC I supercomplex. The PS I -LHC I supercomplex is an extremely efficient solar energy converter with a quantum efficiency close to 100%. In order to reveal the mechanism of energy harvesting and transfer within this large pigment-protein complex, it is essential to solve its crystal structure. The structure of the PS I -LHC I supercomplex has been analyzed at a resolution up to 3.3 Å previously. However, this resolution was not enough to elucidate the detailed mechanism of light-harvesting and energy transfer in this complex. Recently we succeeded in analyzing the structure of the PS I -LHC I supercomplex from pea at 2.8 Å resolution (1). Our studies showed that the PS I -LHC I supercomplex contains 16 different subunits (including 12 core subunits PsaA-L and 4 LHC I subunits Lhca1-4) and 205 cofactors (143 chlorophylls a, 12 chlorophylls b, 26 β-carotenes, 5 luteins, 4 violaxanthin, 10 lipids), with a total molecular mass of 600 kD. Our results identified chlorophyll *a*, chlorophyll *b*, and some carotenoids in the 4 LHC I subunits for the first time, and revealed the differences in the structures of the 4 LHC I subunits, their interactions, and the interactions between them and the PS I core subunits. Comparison among the available six structures of the Lhc family members (Lhca1 to Lhca4, LHC II and CP29) revealed that, although all these Lhc proteins have a highly conserved second protein structure, notable differences were found in the two loop regions AC and BC as well as the N-terminal region. Most pigments are arranged at the same position except some distinct differences among different Lhc subunits in the position of several Chls bound at the interface between adjacent Lhca complexes, and between Lhca and PS I core complex. Based on the structure resolved, 4 plausible energy transfer pathways (1Bs, 1Fl, 2Js, 3As/l) from LHC I to the PS I core complex were deduced. Red forms of Chls were found to be involved in energy transfer from each Lhca to PS I core. Our structure revealed that each Lhca binds a red chlorophyll dimer of Chl *a*3-Chl *a*9, which contribute to red-shifted spectra of Lhca complexes and have a pronounced effect on the energy transfer and trapping in the whole PS I -LHC I complex. All the four red dimers locate at the interface between LHC I and PS I core complex, which looks like four bridges connecting Lhca with the core. The Chl-Chl interactions between each Lhca and the core complex suggested that excitation energy from the LHC I belt to the PS I core would mainly flow via Lhca1 and Lhca3. In this review, we discuss the detailed structure of the PS I -LHC I supercomplex and the possible energy transfer mechanism within it. Taken together, this structure provides a solid structural basis for our understanding on energy transfer and photoprotection mechanisms within PS I -LHC I supercomplex, and thus will be a big step forward toward understanding the mechanisms of photosynthesis.

chlorophyll, energy transfer, light harvesting, membrane-protein, photosystem I, PS I -LHC I, violaxanthins

doi: 10.1360/N972016-00217