

Barwniki fotosyntetyczne i ich zastosowanie

Marta Kucharska

Uniwersytet Gdański, Wydział Oceanografii i Geografii, Instytut Oceanografii

E-mail: marta.ewa.kornelia@gmail.com

Tutor: dr Filip Pniewski

Uniwersytet Gdański, Wydział Oceanografii i Geografii, Instytut Oceanografii, Zakład Funkcjonowania Ekosystemów Morskich

Słowa kluczowe – barwniki fotosyntetyczne, fotosynteza, oceanologia

Każdy z nas chociaż raz spotkał się ze słowem „barwniki”. Jednak pod pojęciem barwników kryje się wiele znaczeń i definicji. Tymi, o których zdobytą wiedzę będą się dzielić, są barwniki fotosyntetyczne.

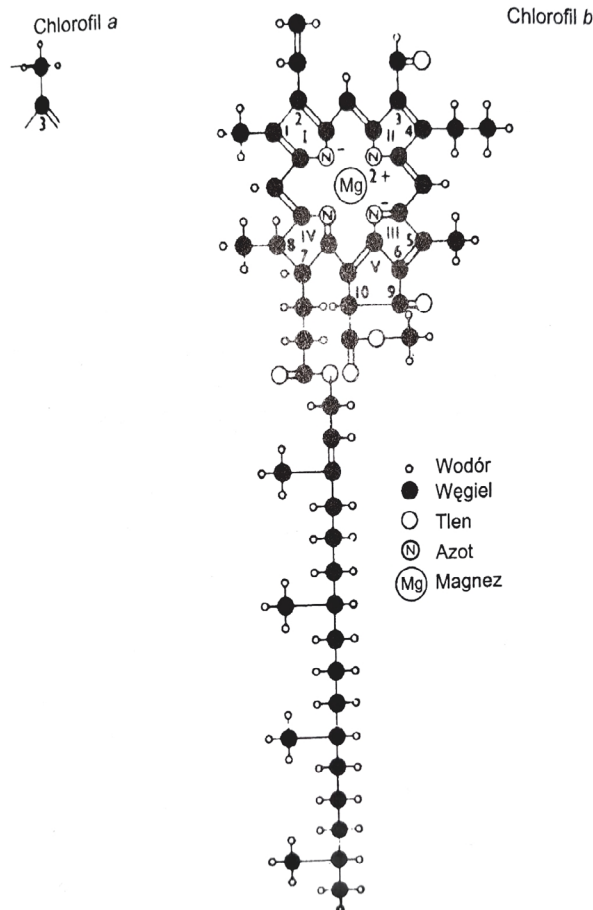
Czym są barwniki fotosyntetyczne?

Barwniki fotosyntetyczne są to substancje uczestniczące w procesie fotosyntezy, które pochłaniają energię słoneczną w zakresie światła widzialnego. Każdy z barwników pochłania światło o określonej długości fali, a część promieniowania, która zostaje odbita nadaje mu charakterystyczną barwę.

Barwniki fotosyntetyczne możemy podzielić na trzy grupy. Do grup tych zaliczamy chlorofile, karotenoidy, wśród których wyróżniamy karoteny i ksantofile oraz fikobiliny.

Chlorofile

Chlorofile są głównymi barwnikami, do których zaliczamy: chlorofil a, chlorofil b, chlorofil c oraz chlorofil d. Możemy wyszczególnić także ich pochodne, pojawiające się w wyniku rozkładu cząsteczek chlorofili, są to: feofityna, feoforbid, chlorofiliny i chlorofilidy (Sikorski i Staroszczyk, 2007). Chlorofile są barwnikami podstawowymi, nadają roślinom barwę zieloną i odpowiadają za procesy fotosyntezy. Chlorofil b występuje u zielenic, roślin wyższych oraz mszaków i paprotników, natomiast chlorofile c i d spotkamy u tych gromad glonów, u których nie występuje chlorofil b, np. okrzemki, bruzdnice, kryptofity. Dzięki badaniom wykonanym przez niemieckich laureatów Nagrody Nobla, stworzono wzory sumaryczne chlorofilu a i chlorofilu b. Wzór chlorofilu a to $C_{55}H_{72}N_4O_5Mg$, natomiast chlorofilu b $C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$. Dzięki późniejszym badaniom określono także wzór strukturalny cząsteczki chlorofilu. Zawiera ona porfirynową „głowę” i fitolowy „ogon”. Polarne jądro porfirynowe składa się z tetrapirolowego pierścienia i atomu magnezu (Ryc 1.). Rozpuszczalna część chlorofilu połączona jest z białkiem, natomiast łańcuch fitolowy sięga do warstwy lipidów, dzięki jego właściwościom hydrofobowym. Feofityny, które są produktami rozkładu chlorofili w swojej budowie nie zawierają centralnego atomu magnezu (Hall i Rao, 1999).



Ryc. 1 Wzór strukturalny chlorofilu a i chlorofilu b, (Hall i Rao, 1999)

Na rycinie 2 znajduje się przykład makroglonu *Chara sp.*, który dzięki zawartym barwnikom przyjmuje zabarwienie zielone.

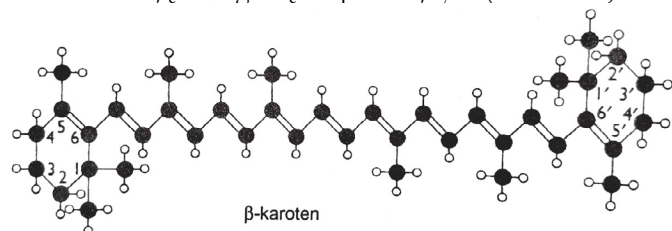
Karotenoidy

Karotenoidy należą natomiast do barwników uzupełniających. Możemy je podzielić na karoteny i ksantofile. Ksantofile są pochodnymi karotenów. Do karotenów należą m.in: β -karoten i α -karoten, natomiast do ksantofili: kryptoksantyna, wiolaksantyna, kantaksantyna, zeaksantyna, fukoksantyna, diadinoxantyna, diatoksantyna, alloxantyna, perydynina, luteina, neoksantyna etc. Poszczególne karotenoidy



Ryc. 2 Chara sp. (www.nurkomania.pl)

nadają organizmom fotosyntetycznym różne zabarwienie, i tak β -karoten (Ryc. 3), należący do karotenów, odpowiada za żółte zabarwienie organizmów roślinnych, α -karoten za czerwono-brązowe, natomiast ksantofile za żółte, pomarańczowe lub czerwone. Ksantofile oprócz pomocniczej roli w procesach fotosyntezy pełnią również funkcje przeciwutleniaczy, dzięki czemu chronią komórkę przed reaktywnymi formami tlenu. Karoteny składają się z czterdziestowęglowych węglowodorów, a ksantofile, czyli ich utlenione pochodne, zbudowane są z izoprenoidowych podjednostek, które zawierają szereg wiązań podwójnych (Hall i Rao, 1999).



Ryc. 3 Wzór strukturalny β -karotenu, (Hall i Rao, 1999)

Rycina 4 przedstawia Trentepohlia sp. - przykład glonu, który dzięki dużej ilości karotenoidów ma zabarwienie pomarańczowe.

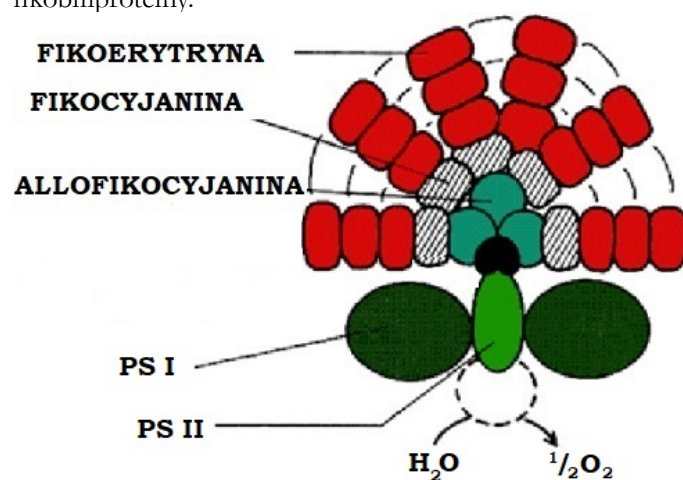


Ryc. 4 Trentepohlia sp. (commons.wikimedia.org)

Fikobiliny

Fikobiliny, podobnie jak karotenoidy, są barwnikami dodatkowymi i zaliczamy do nich fikoerytrynę, fikocyjaninę, a także allofikocyjaninę. Fikobiliny są jedynymi barwni-

kami fotosyntetycznymi, które rozpuszczają się w wodzie. Są to wyjątkowe barwniki, ważne dla organizmów morskich występujących na większych głębokościach, ponieważ absorbują światło w zakresie fal nieabsorbowanych przez chlorofile i karotenoidy. W wodach płytkich, w strefie litoralnej absorbowane jest światło żółte, pomarańczowe i czerwone, a w głębszych partiach wód światło zielone. Barwniki fikobilinowe tworzą fikobilisomy, czyli struktury białkowe uczestniczące w procesie fotosyntezy, pełniące funkcje anten absorbujących światło w zakresie 470–650 nm. W środku struktury znajduje się allofikocyjanina, kolejną warstwę stanowi fikocyjanina, a na zewnątrz położona jest fikoerytryna. Fikobiliny znajdziemy w sinicach i krasnorostach. Barwniki fikobilinowe są strukturalnie podobne do chlorofilu a, jednak cechą różniącą ich budowę jest to, że barwniki fikobilinowe nie posiadają atomu magnezu i łańcucha fitolowego. Fikobiliny to liniowe tetrapiole, które połączone wiązaniami kowalencyjnymi z polipeptydami tworzą fikobiliproteiny.



Ryc. 5 Fikobilisom (docer.pl)

Na rycinie 6 znajduje się krasnorost Porphyridium purpureum, który ma zabarwienie czerwone, dzięki fikoerytrynie.

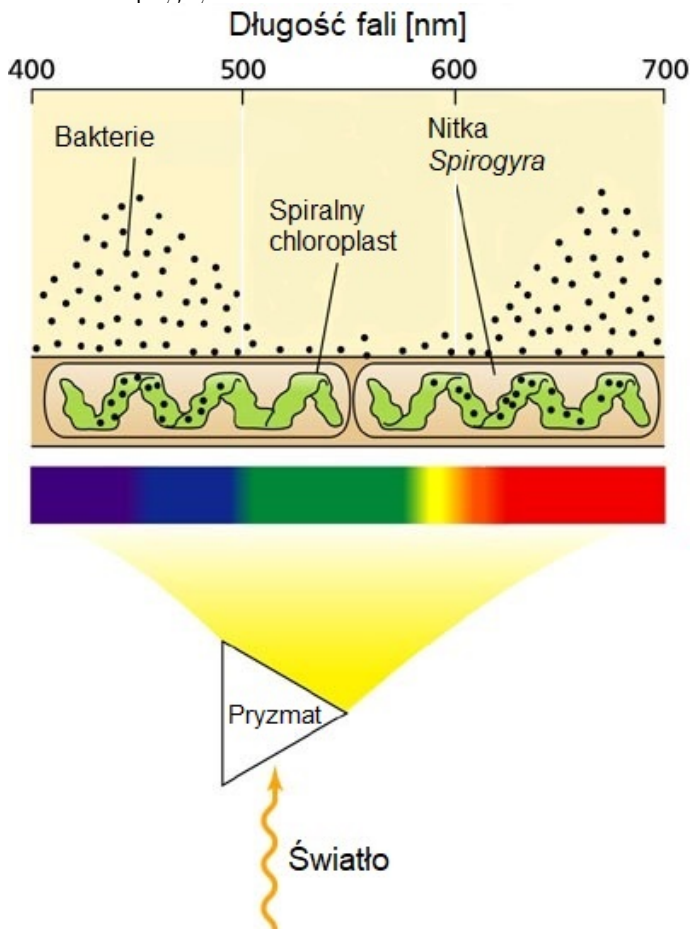


Ryc. 6 Porphyridium purpureum
(źródło: alchetron.com)

Rola barwników w procesie fotosyntezy

Doświadczenie wykonane przez niemieckiego botanika Engelmanna w 1880 roku wykazało związek między wydzielaniem tlenu i chloroplastami, a także zależności między widmem funkcyjnym fotosyntezy i widmem absorpcyjnym chlorofilu. Do doświadczenia wykorzystano glon Spirogyra należący do gromady zielenic (Chlorophyta), który ma chloroplasty spiralnie zorganizowane oraz użyto również bakterii poruszających się za pomocą rzęsek. Nit-

kę glonu umieszczono na szkiełku mikroskopowym wraz z roztworem tlenozależnych bakterii. Preparat umieszczono w zamkniętym naczyniu bez dostępu powietrza i oświetlano. Dzięki temu bakterie znajdujące się na szkiełku mogły przemieszczać się w obszary o większej zawartości tlenu. Takie warunki przeprowadzanego doświadczenia dały możliwość obserwowania rozmieszczenia bakterii na szkiełku. Z obserwacji wynikało, że bakterie zbierały się wokół nitek zielenicy. Kolejna seria doświadczenia polegała na naświetlaniu komórek *Spirogyra* światłem rozszczepionym przez pryzmat umieszczony między źródłem światła, a stolikiem mikroskopu. Ta część eksperymentu wykazała, że zdecydowana większość bakterii skoncentrowała się wokół tych części nitek, które były oświetlone światłem niebieskim i czerwonym. Bakterie, kiedy nie było w wodzie nitek zielenicy, nie przemieszczały się w stronę światła niebieskiego i czerwonego. Świadczyło to o tym, że to nie światło o barwie niebieskiej i czerwonej przyciąga bakterie, a chlorofil, znajdujący się w zielenicy absorbował niebieskie i czerwone promienie świetlne. Niemiecki botanik stwierdził, że skoro zaabsorbowane światło doprowadza do fotosyntezy, a widmo działania fotosyntezy jest ściśle związane z widmem absorpcji chlorofilu, to właśnie chlorofil jest aktywnym fotoreceptorowym barwnikiem w fotosyntezie (Hall i Rao, 1999). Rycina 7 przedstawia schemat doświadczenia wykazującego związek między wydzielaniem tlenu i chloroplastami oraz zależności między widmem funkcyjnym fotosyntezy, a widmem absorpcyjnym chlorofilu.



Ryc. 7 Schemat doświadczenia wykazującego związek między wydzielaniem tlenu i chloroplastami oraz zależności między widmem funkcyjnym fotosyntezy, a widmem absorpcyjnym chlorofilu, (<http://6e.plantphys.net>)

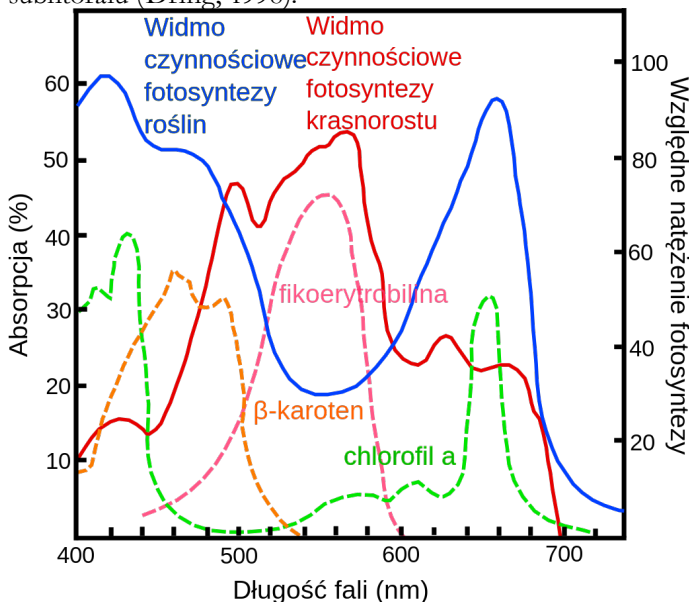
Wiele barwników jest wspólnych dla różnych grup glonów, ale część z nich posiada charakterystyczne dla siebie barwniki. Na podstawie barwników można w przybliżony sposób określić skład taksonomiczny badanych zbiorowisk organizmów fotosyntetyzujących. Barwniki takie określa się mianem barwników wskaźnikowych (bądź markerynych), np.: fukoksantyna jest barwnikiem wskaźnikowym dla okrzemek, alloksantyna dla kryptofitów, a zeaksantyna to barwnik uznawany za charakterystyczny dla sinic. Tabela poniżej (Tab. 1) zawiera poszczególne główne barwniki i gromady glonów, dla których dany barwnik jest barwnikiem charakterystycznym.

Tab. 1. Barwniki i gromady glonów dla nich charakterystyczne (Brotta i Plante-Cuny, 1998)

Barwnik	Gromada Glonów
Chlorofile	
Chlorofil <i>a</i>	Wszystkie organizmy fotosyntetyzujące; sinice, glony i rośliny wyższe
Chlorofil <i>b</i>	eugleniny, zielenice
Chlorofil c_1+c_2	okrzemki,
Chlorofil c_2	kryptofity
Karotenoidy	
Alloksantyna	kryptofity
β -karoten	sinice, okrzemki, eugleniny, zielenice
Diadinoxantyna	eugleniny, okrzemki,
Diatoksantyna	eugleniny, okrzemki
Fukoksantyna	okrzemki, brunatnice
Luteina	zielenice
Neoksantyna	sinice, eugleniny, zielenice
Wiolaksantyna	okrzemki, zielenice
Zeaksantyna	sinice, zielenice

Każdy z barwników ma swoje widmo absorpcji, czyli widmo światła pochłanianego przez daną substancję - długość fali widma wyrażoną w nm. Jak widać na poniższym rysunku (Ryc. 8) barwniki pomocnicze absorbują światło w zakresie nieabsorbowanym przez chlorofil *a*, co pozwala roślinom, sinicom i glonom wykorzystywać szeroki zakres promieniowania świetlnego. Jest to szczególnie ważne w środowisku morskim, w którym światło wraz z głębokością zmienia swój skład spektralny i intensywność. Bardzo dobrze obrazuje to rozkład makroglonów wraz z głębokością w różnych typach wód morskich. Różne grupy glonów dominują na różnych głębokościach, w zależności od typu wody. W wodach tzw. zielonych najbliższej powierzchni, w litoralu i górnym sublitoralu znajdują się zielenice. Poniżej, w warstwie środkowego sublitoralu, znajdziemy brunatnice. Będą one występowały do około 15 m. Warstwa dolnego sublitoralu jest charakterystyczna dla krasnorostów, które będą w niej występować do około 30 m. Krasnorosty mogą występować we wszystkich z wymienionych warstw, jednak najczęściej znajdziemy je właśnie w warstwie dolnego sublitoralu. Gra-

nice występowania danych glonów nie są jednak ściśle określone i mogą się one zacierać, np. w zależności od czynników oddziałujących na dany akwen. Nieco inaczej jednak wygląda rozkład glonów w wodach tzw. czystych, nazywanych inaczej niebieskimi. Podobnie jak w przypadku „wód zielonych” najgłębiej występują krasnorosty, jednak ze względu na barwę wody będzie to inny zakres głębokości niż w wodach „zielonych”. Zielenice w wodach „niebieskich”, dzięki czystości i przezroczystości tych wód, znajdziemy zarówno w strefie litoralu, jak i sublitoralu. Brunatnice w tego typu wodach będą występowały w strefie środkowego i dolnego sublitoralu (Dring, 1998).



Ryc. 8 Widma absorpcji wybranych barwników.
(pl.wikipedia.org)

Gdzie możemy znaleźć barwniki?

Barwniki możemy znaleźć w wielu produktach, z których korzystamy na co dzień. Nie tylko jako barwniki występujące naturalnie w glonach, warzywach, czy owocach, ale także jako składniki dodawane do żywności.

β -karoten należący do karotenów znajdziemy w spirulinie, która stanowi m.in. pokarm dla zwierząt morskich żywiących się glonami. Oprócz tego β -karoten jest łączony z witaminami E, D, B i wapniem jako preparaty, które mają działanie antyoksydacyjne, ale także dobrze wpływają na wzrok oraz układ odpornościowy. Wspomaganie swojej diety suplementami zawierającymi β -karoten regularnie przez długi czas może spowolnić procesy starzenia (Burri, 1997) związane także z demencją wynikającą z wieku (Hennekens i in., 1996). β -karoten jest także stosowany po radioterapii i chemioterapii, aby wspomóc organizm podczas regeneracji (Byers i Perry, 1992), wpływa on bowiem korzystnie na układ immunologiczny oraz pokarmowy (Horbowicz, 2003). Dzięki swoim właściwościom neutralizującym rodniki β -karoten często jest także stosowany jako lek podczas leczenia chorób wzroku i skóry (Cieślik, 2005). Do antyoksydantów oprócz β -karotenu należą także luteina i zeaksantyna [1].

Barwniki fikobilinowe natomiast posiadają zdolność do fluorescencji, dzięki czemu znajdują swoje zastosowanie jako znaczniki fluorescencyjne przyłączane do przeciwciał (O'Carra i in., 1980). Fluorescencja barwników to świecenie wywołane promieniowaniem świetlnym. Zjawisko

to pojawia się, gdy elektrony cząsteczki barwnika, wzbudzone przez fotony światła, powracają do poziomu podstawowego (Sulkiewicz i Ciereszko, 2016).

Wiele barwników zostaje także dodanych do produktów spożywczych, np. lodów, wyrobów cukierniczych, aromatyzowanych napojów alkoholowych, czy też paszy dla zwierząt. Oprócz tego trafiają one także na półki aptek i drogerii jako kosmetyki oraz suplementy poprawiające wzrok, czy kondycję skóry, znajdują także swoje zastosowanie w medycynie. Oprócz tego są wykorzystywane w budownictwie, włókiennictwie, malarstwie (Marszał, 2013). Barwniki są także często stosowane do przywrócenia naturalnego koloru danego produktu, który stracił swoją barwę w trakcie obróbki technologicznej, do wzmocnienia barwy lub do całkowitej jej zmiany.

Otoczający nas świat jest bardzo różnorodny, a każdy jego najdrobniejszy element ma ważną rolę do spełnienia, czego przykładem są opisane powyżej barwniki. W świecie przyrody decydują one o istnieniu i funkcjonowaniu organizmów, natomiast w świecie człowieka znajdują zastosowanie w medycynie, farmacji, kosmetyce i wielu innych dziedzinach.

Literatura:

- Burri, B.J., 1997. Beta-carotene and human health: a review of current research. *Nutrition Research* 17, 547–580.
- Byers, T., Perry, G., 1992. Dietary carotenes, vitamin C, and vitamin E as protective antioxidants in human cancers. *Annual review of Nutrition* 12, 139–159.
- Cieślik, E., 2005. *Cechy prozdrowotne żywności pochodzenia roślinnego*. Program VII Ogólnopolskiej Sesji Popularnonaukowej „Środowisko a Zdrowie”.
- Dring, M.J., 1998. *The Biology of Marine Plants*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Hall, D., Rao, K., 1999. *Fotosynteza*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Hennekens, C.H., Buring, J.E., Manson, J.E., Stampfer, M., Rosner, B., Cook, N.R., Belanger, C., LaMotte, F., Gaziano, J.M., Ridker, P.M., 1996. Lack of effect of long-term supplementation with beta carotene on the incidence of malignant neoplasms and cardiovascular disease. *New England Journal of Medicine* 334, 1145–1149.
- Horbowicz, M., 2003. *Warzywa przeciwdziałające chorobom cywilizacyjnym*. Hasło ogrodnicze.
- Marszał, M., 2013. *Barwniki i ich zastosowanie*.
- O'Carra, P., Murphy, R.F., Killilea, S.D., 1980. The native forms of the phycobilin chromophores of algal biliproteins. A clarification. *Biochemical Journal* 187, 303–309.
- Sikorski, Z., Staroszczyk, 2007. *Chemia żywności*. WNT, Warszawa.
- Sulkiewicz, M., Ciereszko, I., 2016. Fluorescencja chlorofilu a-historia odkrycia i zastosowanie w badaniach roślin. *Kosmos* 1, 103–115.
- [1]—<http://rozanski.li/2395/antyoksydanty-w-ziolach/>, [dostęp: 5 stycznia 2019 r.]