

## NIETYPOWY CHLOROFIL W KOMÓRKACH GLONÓW

NOT TYPICAL CHLOROPHYLL IN ALGAE CELLS

Beata MYŚLIWA-KURDZIEL, Dariusz LATOWSKI

Zakład Fizjologii i Biochemii Roślin, Wydział Biochemii,  
Biofizyki i Biotechnologii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

*Streszczenie:* Życie na Ziemi istnieje dzięki komórkom zdolnym do fotosyntezy. Wśród tych komórek bardzo istotne są glony, a szczególnie glony morskie zawierające nietypowy barwnik chlorofilowy z grupy chlorofili *c*. Uważa się, że glony zawierające przynajmniej jeden rodzaj chlorofilu *c* odniosły największy sukces ewolucyjny spośród wszystkich wodnych fotoautotrofów. Odgrywają one bardzo istotną rolę w obiegu pierwiastków, produkcji biomasy, a nawet stabilizacji klimatu na Ziemi w stopniu zbliżonym do lasów tropikalnych. Ich komórki cechuje ogromna różnorodność. Dotyczy to szczególnie molekularnej organizacji i mechanizmów działania obecnych w ich komórkach kompleksów fotosyntetycznych.

Chlorofile *c*, podobnie jak pozostałe chlorofile, tj. chlorofil *a*, chlorofil *b*, chlorofil *d* i chlorofil *f* zaliczane są do tetrapiroli, ale w swoim szkielecie tetrapirolowym zawierają o jedno wiązanie podwójne więcej, a to znacząco wpływa na ich właściwości spektralne. Różnorodność chlorofili *c* wynika z różnych podstawników w pierścieniu tetrapirolowym. Chlorofile *c* absorbują światło wykorzystywane w procesie fotosyntezy i uczestniczą w przekazie zaabsorbowanej energii do centrum reakcji fotosyntetycznej, w której niemal zawsze znajduje się chlorofil *a*. Pełnią one tym samym rolę fotosyntetycznych barwników pomocniczych. Obecność chlorofili *c* w komórkach glonów stała się jedną z ważnych cech taksonomicznych i obecnie, w klasyfikacji biologicznej Thomasa Cavaliera-Smitha, wszystkie te bardzo różnorodne komórki, należą do jednego z sześciu królestw, czyli Chromista. Sukces ewolucyjny i ogromne znaczenie ekologiczne glonów zawierających chlorofile *c* sprawiły, że obecnie intensywnie dąży się do poznania struktury tych barwników, reakcji szlaku ich biosyntezy oraz molekularnych mechanizmów absorpcji i przekazu energii w antenach fotosyntetycznych komórek tych bardzo zróżnicowanych glonów.

*Słowa kluczowe:* fotosynteza, glony, barwniki fotosyntetyczne, chlorofile *c*, tetrapirole

*Summary:* Life on Earth exists thanks to cells capable of performing photosynthesis. Algae, especially marine algae that contain an unusual chlorophyll belonging to the group of chlorophylls *c* are particularly important photosynthetic cells. It is believed that algae containing at least one type of

chlorophyll *c* have achieved the greatest evolutionary success among all aqueous photoautotrophs. They are the most important when it comes to the circulation of elements, biomass production as well as to the stabilization of the Earth's climate, similar to tropical forests. Algae cells are characterized by a huge variety of molecular organization and mechanisms of action of photosynthetic complexes.

Chlorophylls *c*, like other chlorophylls, *i.e.* chlorophyll *a*, chlorophyll *b*, chlorophyll *d* and chlorophyll *f* are classified as tetrapyrroles, but they contain one more double bond in their tetrapyrrole backbone, which significantly affects their spectral properties. Members of the chlorophyll *c* family have different substituents in the tetrapyrrole ring. Chlorophylls *c* play the role of photosynthetic auxiliary pigment, they absorb light used in the photosynthesis process and participate in the energy transfer to the photosynthetic reaction center, where chlorophyll *a* is almost always found. The presence of chlorophylls *c* in algae cells has become one of the important taxonomic features and nowadays, in the biological classification of Thomas Cavalier-Smith, all these very diverse cells belong to one of the six kingdoms, *i.e.* the Chromist. The evolutionary success and huge ecological significance of algae containing chlorophylls led to the intensive research on the structure of chlorophylls *c*, their biosynthesis pathway and molecular mechanisms of light absorption and energy transfer in the photosynthetic antennae.

*Keywords:* photosynthesis, algae, photosynthetic pigments, chlorophylls *c*, tetrapyrroles

## WPROWADZENIE

Niewątpliwie w procesie powstania, podtrzymywania i ewolucji życia na Ziemi ogromną rolę odgrywają komórki zdolne do fotosyntezy. Wśród nich największą różnorodność wykazują komórki glonów. Co więcej, stanowią one nie tylko podstawę ekosystemów wodnych, ale według najnowszych badań istotnie wpływają na kształtowanie warunków życia na całej planecie [4, 44]. Coraz częściej oceany, ze względu na zamieszkujące je fotosyntetyzujące glony, określane są, obok lasów tropikalnych, drugim płucem Ziemi. Uważa się, że zdolne do fotosyntezy komórki oceanicznych glonów wiążą ponad połowę całkowitego ditlenku węgla asymilowanego w procesie fotosyntezy na naszej planecie. Z kolei wśród nich dominującą rolę w fotosyntezie ekosystemów wodnych odgrywają glony, które w swoich kompleksach fotosyntetycznych zawierają choć jeden rodzaj, szczególnych i niezwykłych barwników chlorofilowych, które nie występują w żadnych innych komórkach, a należą do grupy chlorofili *c*. Obecność tego nietypowego barwnika jest jedną z nielicznych cech wspólnych tych glonów. Jest to bardzo istotne, bo komórki tych glonów charakteryzują się największą różnorodnością w świecie fotoautotrofów. Różnice te dotyczą zarówno rozmiarów, budowy komórki, chloroplastów, a nawet molekularnej budowy fotosyntetycznych kompleksów barwnikowo-białkowych. Komórki tych glonów, nie tylko wpływają na warunki życia na Ziemi przez asymilację CO<sub>2</sub>, czy regulację obiegu pierwiastków, produkcję biomasy, ale w niektórych przypadkach, jak członkowie grupy Coccolithophores mogą nawet wpływać na formowanie się chmur [19].

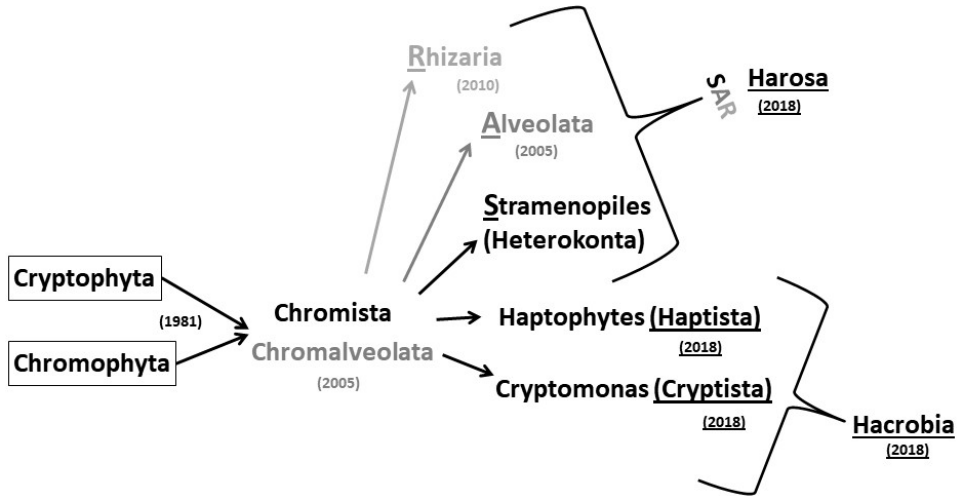
Historia odkrycia chlorofilu *c* sięga XIX wieku [48]. Wtedy to zauważono, że zielony barwnik ekstrahowany z alg różni się od znanych już wówczas chlorofili: chlorofilu *a* i chlorofilu *b*. Barwnik ten nazwano chlorofucyną, potem chlorofilem  $\gamma$ , a obecnie określa się go jako chlorofil *c*. Początkowo wyrażano wątpliwości, czy wyizolowany barwnik jest rzeczywiście obecny w kompleksach fotosyntetycznych glonów, czy też jest on tylko produktem rozpadu innego barwnika. Ostatecznie w roku 1942 potwierdzono obecność chlorofilu *c* w komórkach okrzemek i brunatnic, a kilka lat później wykazano, że ma on inny charakter chemiczny niż pozostałe chlorofile [56]. Rozwój technik chromatograficznych umożliwił dokonanie precyzyjnych analiz ekstraktów barwnikowych otrzymywanych z komórek glonów i ujawnił, że pod pojęciem chlorofilu *c* kryje się kilka związków chemicznych o bardzo zbliżonych właściwościach. Dlatego też, termin chlorofil *c*, stosowany czasami w literaturze, jest niejednoznaczny i należy raczej mówić o rodzinie lub grupie chlorofili *c*.

Chlorofile *c* pełnią rolę barwników pomocniczych w fotosyntezie. Barwniki pomocnicze nie uczestniczą bezpośrednio w przekształcaniu energii świetlnej w energię chemiczną w centrum reakcji fotosyntetycznej, ale w procesie pochłaniania promieniowania przez anteny fotosyntetyczne i w przekazie zaabsorbowanej energii do centrów reakcji fotosyntetycznych [13, 31].

## WYSTĘPOWANIE CHLOROFILI *c*

Pierwszy takson, w którym zgrupowano zdecydowaną większość organizmów eukariotycznych zawierających chlorofile *c* został ustanowiony w 1981 roku przez Cavalier-Smitha, w randze królestwa zwanego Chromista [10]. Królestwo to utworzono przez połączenie dwóch niezależnych królestw tj. Cryptophyta i Chromophyta. Początkowo Chromista były podzielone na trzy grupy tj. Heterokonta (zwane również Stramenopiles), Haptofity (Haptophytes) i Kryptofity (Cryptomonas) (Ryc. 1) [16].

W 2005 roku Międzynarodowe Towarzystwo Protistologiczne włączyło do królestwa Chromista jeszcze jedną grupę glonów, o nazwie Alveolata i zasugerowało zastąpienie królestwa Chromista jedną z sześciu utworzonych super grup, o nazwie Chromalveolata. W ten sposób w grupie tej znalazły się trzy grupy tworzące pierwotnie królestwo Chromista z grupą Alveolata (Ryc. 1) [1]. Pięć lat później Alveolata również zostały włączone do królestwa Chromista, do którego wprowadzono jeszcze piątą grupę o nazwie Rhizaria. Rhizaria wraz z grupami Stramenopiles i Alveolata zostały ujęte w tzw. grupę SAR (Ryc. 1) [9, 27]. Obecnie grupa SAR jest określana również mianem Harosa, a pozostałe dwie grupy królestwa Chromista, tj. haptofity i kryptofity zostały ujęte w grupę określaną jako Hacrobia (Ryc. 1). Obie te grupy uważa się za podkrólestwa królestwa Chromista [11]. Można więc powiedzieć, że



RYCINA 1. Zarys zmian w systematyce glonów zawierających chlorofile *c*  
 FIGURE 1. An outline of trends in the systematics of algae containing chlorophylls *c*

zaproponowane przez Międzynarodowe Towarzystwo Protistologiczne grupy objęte supergrupą Chromalveolata zostały ostatecznie włączone również do królestwa Chromista, które dodatkowo rozszerzono jeszcze o grupę Rhizaria.

W tak rozumianym królestwie Chromista niemal wszystkie organizmy zdolne do fotosyntezy, posiadają jeden lub kilka typów chlorofili *c* w charakterze fotosyntetycznego barwnika pomocniczego. Nieliczne wyjątki od tej reguły wiążą się z dużą różnorodnością i złożonością ewolucyjnego pochodzenia chloroplastów w komórkach glonów należących do Chromista [42]. Jednym z takich wyjątków jest jedyna zdolna do fotosyntezy grupa należąca do Rhizaria, zwana Chlorarachniophyta (Chlorarachniophyte lub Chlorarachnea). Glony tej grupy zamiast chlorofili *c* posiadają chlorofil *b* jako chlorofilowy barwnik pomocniczy [33]. Wynika to z tego, że wszystkie Rhizaria utraciły swoje pierwotne chloroplasty z chlorofilami *c*. Większość powstała heterotroficzna, ale Chlorarachniophyta odzyskała zdolność do fotosyntezy uzyskując na nowo chloroplasty, na drodze symbiozy z zielenicami, które zamiast chlorofili *c* zawierają, tak jak rośliny, chlorofil *b*. Co ciekawe, uważa się, że przedstawiciele Chlorarachniophyta są dawcami genów syntezy chlorofilu *a* dla niektórych przestawcicieli rodzaju *Lepidodinium*, który zaliczany jest do bruzdnic. Bruzdnice powszechnie zawierają chlorofile *c*, jednak niektóre gatunki rodzaju *Lepidodinium* utraciły pierwotne geny syntezy chlorofili i odzyskały je, ale od Chlorarachniophyta, które jak wspomniano wyżej posiadają chlorofil *a* i *b*, ale są niezdolne do syntezy chlorofili *c* [35]. Niektóre organizmy z grupy Heterokonta i Alveolata utraciły chlorofile *c*, nie zastąpiły ich innym

barwnikiem chlorofilowym i w ten sposób posiadają tylko chlorofil *a*. Tak jest w małej grupie zwanej Eustigmatophyte (z grupy Heterokonta), do której należy rodzaj *Nannochloropsis*, potencjalnie istotny z punktu widzenia produkcji biopaliw. Innym przykładem glonów, których komórki zawierają tylko chlorofil *a* są niektóre gatunki z rodzaju Xanthophyte (z grupy Heterokonta) a także rodzajów *Chromera* i *Vitrella* należących do Alveolata [11, 43].

W glonach nie zaliczonych do Chromista odnotowano tylko pojedyncze gatunki zawierające chlorofile *c* [12]. Uważa się, że występowanie chlorofili *c* w tych gatunkach jest wynikiem skomplikowanych dróg ewolucyjnego pochodzenia ich chloroplastów. Obecności chlorofili *c* nie stwierdzono w komórkach roślin.

Poza eukariotycznymi fotoautotrofami chlorofile *c* zostały również zidentyfikowane w bakteriach takich jak *Acaryochloris marina*, która gromadzi chlorofile *c* w antenach fotosyntetycznych i jest jedynym znanym przypadkiem, gdzie w fotosyntetycznym centrum reakcji chlorofil *a* jest zastąpiony chlorofilem *d* [31, 56].

## ZNACZENIE ORGANIZMÓW ZAWIERAJĄCYCH CHLOROFIL *c*

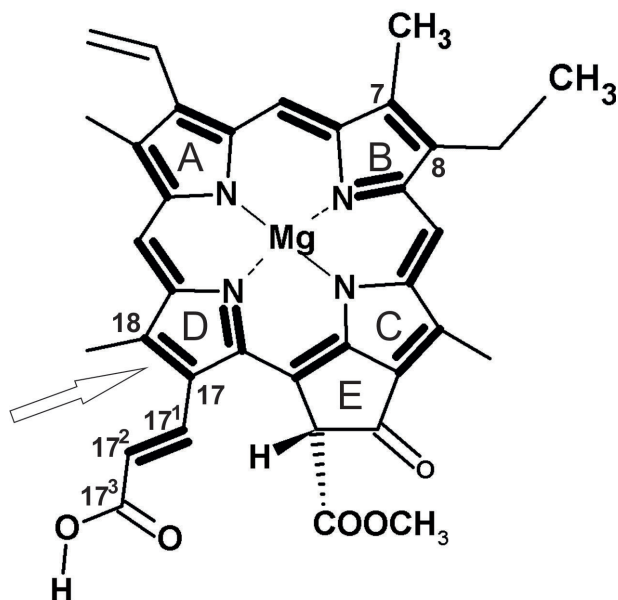
Gatunki fotoautotroficzne Chromista zawierające chlorofile *c* zasiedlają obszary położone w różnych strefach klimatycznych. Do Chromista zalicza się ogromną większość glonów morskich i słodkowodnych, jak również niektóre glony żyjące w glebach [11]. Wśród glonów jednokomórkowych wyróżnić można dwie ekologicznie najbardziej istotne grupy: okrzemki i bruzdnice stanowiące najważniejszy składnik morskiego fitoplanktonu. Okrzemki, których komórki są otoczone charakterystycznym krzemionkowym pancerzykiem, znano już od dawna, a ich pancerzyki były niegdyś materiałem niezbędnym do polerowania astronomicznych lusterek teleskopowych oraz do tworzenia dynamitu. Bruzdnice są najczęstszym pokarmem raf koralowych i jednocześnie najliczniejszymi mikrodrapieżnikami gleby. Oprócz alg jednokomórkowych, Chromista obejmuje także liczącą około 2 000 gatunków grupę wielokomórkowych brunatnic, które mogą osiągać wielkość zbliżoną do rozmiarów płetwala błękitnego, tj. około 60 m długości. Glony te mogą tworzyć podwodne lasy wodorostowe o wysokiej bioróżnorodności. Niektóre brunatnice również są wykorzystywane jako źródło żywności i suplementów w ludzkiej diecie [11, 14, 18].

Fotoautotroficzne Chromisty pełnią kluczową rolę w zapewnieniu bioróżnorodności i stabilności ekosystemów wodnych. Poprzez wiązanie CO<sub>2</sub>, udział w produkcji tlenu oraz biomasy [45, 53] są one niezwykle ważne dla stabilności klimatu, rolnictwa i biologii wody oraz gleby [11].

## RODZINA CHLOROFILI *c*

### STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI

Struktura cząsteczek chlorofili *c* składa się z czterech pierścieni pirolu, które tworzą zamknięty układ określany jako tetrapiol. Pierścienie te oznaczono jako A–D (Ryc. 2). Wyróżnić można dodatkowo piąty pierścień, cyklopentanonu, oznaczony na rycinie 2 jako E, który jest charakterystyczny dla wszystkich chlorofili. W centrum tetrapirolowego szkieletu znajduje się jon  $Mg^{2+}$  [12, 40, 46, 47]. Sprzężony układ wiązań podwójnych, złożony z naprzemiennie ułożonych wiązań pojedynczych i podwójnych w cząsteczce (zaznaczony na rycinie 2) warunkuje zdolność cząsteczki do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.



**RYCINA 2.** Wzór strukturalny cząsteczki chlorofilu *c1*. Pogrubione wiązania podwójne z łączącymi je wiązaniami pojedynczymi tworzą sprzężony układ, który umożliwia absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. Zastosowano numerację atomów węgla zgodną z IUPAC. Biała strzałka wskazuje wiązanie podwójne C17=C18 w pierścieniu D, które jest charakterystyczne dla wszystkich chlorofili *c*. Inne znane chlorofile *c* różnią się od chlorofilu *c1* podstawnikami przy atomach węgla C7 i C8 (patrz Tab. 1). W przypadku niektórych chlorofili *c* wiązanie C17<sup>1</sup>=C17<sup>2</sup> jest zredukowane

**FIGURE 2.** A structural formula of the chlorophyll *c1* molecule. Double bonds marked in bold and connecting them single bonds form a coupled system that allows the absorption of electromagnetic radiation. Carbon numbering is according to IUPAC. The white arrow indicates the C17=C18 double bond in the D ring, which is characteristic of all chlorophylls *c*. Other known chlorophylls *c* have substituents on C7 and C8 carbon atoms different from those of chlorophyll *c1* (see Tab. 1). For some chlorophylls *c*, the C17<sup>1</sup> = C17<sup>2</sup> bond is reduced

Najwcześniej odkryte i najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie chlorofile *c* to: chlorofil *c1*, chlorofil *c2* oraz chlorofil *c3* (Ryc. 2, Tab. 1). W kolejnych latach, dzięki udoskonaleniu i rozwojowi technik chromatograficznych, w szczególności wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) zidentyfikowano jeszcze kilkanaście należących do tej rodziny związków pochodnych [23, 26, 30, 56], o strukturze podobnej do chlorofili *c1*, *c2* i *c3*.

**TABELA 1.** Podstawniki przy atomach węgla C7, C8 i C17 w znanych chlorofilach *c*, w których występuje wolna reszta przy C17. Oznaczenia atomów węgla jak na rycinie 2

**TABLE 1.** Substituents at C7, C8 i C17 positions in known chlorophylls *c* having an acid residue at C17 position

CHLOROFIL <i>c</i> (STOSOWANY SKRÓT)	PODSTAWNIKI PRZY		
	C7	C8	C17
Chlorofil <i>c1</i> (Chl <i>c1</i> )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH=CH-COOH
Chlorofil <i>c2</i> (Chl <i>c2</i> )	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	CH=CH-COOH
diwinylo protochlorofilid ( <i>inaczej</i> : protochlorofilid diwinylowy) (DV-Pchlid)	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH
Chlorofil <i>c3</i> (Chl <i>c3</i> )	COOCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	CH=CH-COOH
monowinylo chlorofil <i>c3</i> (MV-Chl <i>c3</i> )	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH=CH-COOH
Chlorofil <i>c</i> <sub>CS170</sub> (Chl <i>c</i> <sub>CS170</sub> )	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH

Barwniki z rodziny chlorofili *c* można podzielić na trzy grupy w zależności od rodzaju podstawnika przy C17 w pierścieniu pirolowym D [40]. Do pierwszej grupy zaliczyć należy związki zawierające w tej pozycji wolną resztę kwasu akrylowego (nienasyconego), w tym chlorofil *c1*, chlorofil *c2* oraz chlorofil *c3*. Związki te posiadają różne podstawniki przy węglach C7 lub C8, w pierścieniu B (Ryc. 2, Tab. 1). Nazwa chemiczna chlorofilu *c1* to 7-metylo-8-etylo-porfiryna. Chlorofil *c2* jest analogiem chlorofilu *c1*, różniącym się podstawnikiem przy węglu C8. Posiada on w tym miejscu resztę winylową zamiast grupy etylowej w chlorofilu *c1*; jest to zatem 8-winylowy analog chlorofilu *c1*. Podobnie chlorofil *c3* jest 7-metoksykarbonylowym analogiem chlorofilu *c2*. Kolejnym przedstawicielem tej grupy jest monowinylo chlorofil *c3* (MV-Chl *c3*), oryginalnie opisany jako [8-etylo]-chlorofil *c3* [23]. Od chlorofilu *c3* różni się tym, że jako podstawnik przy węglu C8 w pierścieniu B posiada on grupę etylową, zamiast grupy winylowej. MV-Chl *c3* jest jednocześnie 7-metoksykarbonylowym analogiem chlorofilu *c1*. Przy wykorzystaniu szeregu metod chromatograficznych i spektroskopowych wykazano, że podwójne wiązanie w reszcie kwasu akrylowego (C17<sup>1</sup>= C17<sup>2</sup>) jest w konformacji *trans*, natomiast centrum chiralne przy węglu C13<sup>2</sup> jest w konfiguracji *R* [2, 3, 28, 36-38].

Do drugiej grupy chlorofili *c* zaliczamy związki, w których podstawnikiem przy węglu C17, w pierścieniu D, jest reszta kwasu propionowego (nasyconego). Jednym z nich jest protochlorofilid diwinylowy (DV-Pchlid), pierwotnie opisany jako MgDVP [56]. Co ciekawe, jest on też produktem pośrednim w biosyntezie wszystkich chlorofili [12]. Do tej grupy należy zaliczyć ponadto związek opisany jako chlorofil  $c_{CS-170}$  (Chl  $c_{CS-170}$ ), który zidentyfikowano następnie jako 7-metoksykarbonylo-8-winylo protochlorofilid *a* [2]. Podobnie jak w poprzedniej grupie, oba związki wymienione w grupie drugiej różnią się podstawnikami przy węglach C7 i C8 w pierścieniu B (Tab. 1). Barwniki zaliczane do obu wyżej opisanych grup chlorofili *c* są związkami o charakterze polarnym.

Trzecia grupa chlorofili *c*, obejmuje te związki, w których reszta kwasu akrylowego przy węglu C17<sup>3</sup> jest zestryfikowana cząsteczką galaktolipidu, tj. monogalaktozylo-diacyloglicerolu (MGDG) [24, 54]. Wśród tych związków należy wymienić Chl *c*2-MGDG (18:4/14:0) oraz Chl *c*2-MGDG (14:0/14:0). Oba związki mają część tetrapiolową identyczną z chlorofilem *c*2, różnią się natomiast składem kwasów tłuszczowych w dołączonej cząsteczce MGDG. Do tej grupy zaliczyć należy również kilka związków o niepotwierdzonej dotychczas strukturze. Związki te opisywane są dwuczłonową nazwą, w której pierwszy człon wskazuje na najbardziej podobny znany związek z rodziny chlorofili *c*, a drugi określa organizm, w komórkach którego wykryto ten związek. Przykładami mogą tu być chlorofil *c*1-typu *Kryptoperidinium*, jak również chlorofil *c*2-typu *Pavlova gyrans* i chlorofil *c*1-typu *Prymnesium parvum* [56]. Do tej grupy zaliczamy również ostatnio odkryty chlorofil *c*1-typu *Exanthemachristis* [55].

W ostatnich latach przeprowadzono systematyczne badanie składu chlorofili i karotenoidów, w różnych grupach organizmów zawierających chlorofile *c* takich jak bruzdnice [55], haptofity [57] oraz okrzemki [58]. W badaniach tych zastosowano nową metodę oznaczenia zawartości barwników w komórkach fitoplanktonu morskiego z użyciem ultra-wysokosprawnej chromatografii cieczowej (UHPLC) uzupełnionej o zaawansowaną analizę matematyczną pierwszych pochodnych otrzymanych chromatogramów [49]. Metoda ta, określana jako FDSC (ang. *first derivative spectrum chromatogram*), umożliwia szybki i dokładny rozdział barwników o podobnym charakterze chemicznym, lepszy niż w tradycyjnej chromatografii HPLC. Można się spodziewać, że badania komórek kolejnych grup organizmów dostarczą nowych danych na temat rodziny chlorofili *c*.

### **DLACZEGO NIETYPOWY?**

Chlorofile *c*, których szkielet tetrapiolowy jest w pełni nienasycony (Ryc. 2) są biochemicznie klasyfikowane jako porfiryny, a bardziej szczegółowo jako Mg-fitoporfiryny. Mają one o jedno wiązanie podwójne więcej w układzie wiązań sprzężonych, tj. wiązanie C17-C18 w pierścieniu D (Ryc. 2), niż pozostałe znane



chlorofile tj. chlorofil *a*, chlorofil *b*, chlorofil *d* i chlorofil *f*, które zaliczane są do chloryn. Należy tu zatem podkreślić, że chlorofile *c* nazywa się chlorofilami raczej zwyczajowo z uwagi na funkcję barwnika fotosyntetycznego jaką pełnią w komórce, a nie z powodu ich struktury chemicznej.

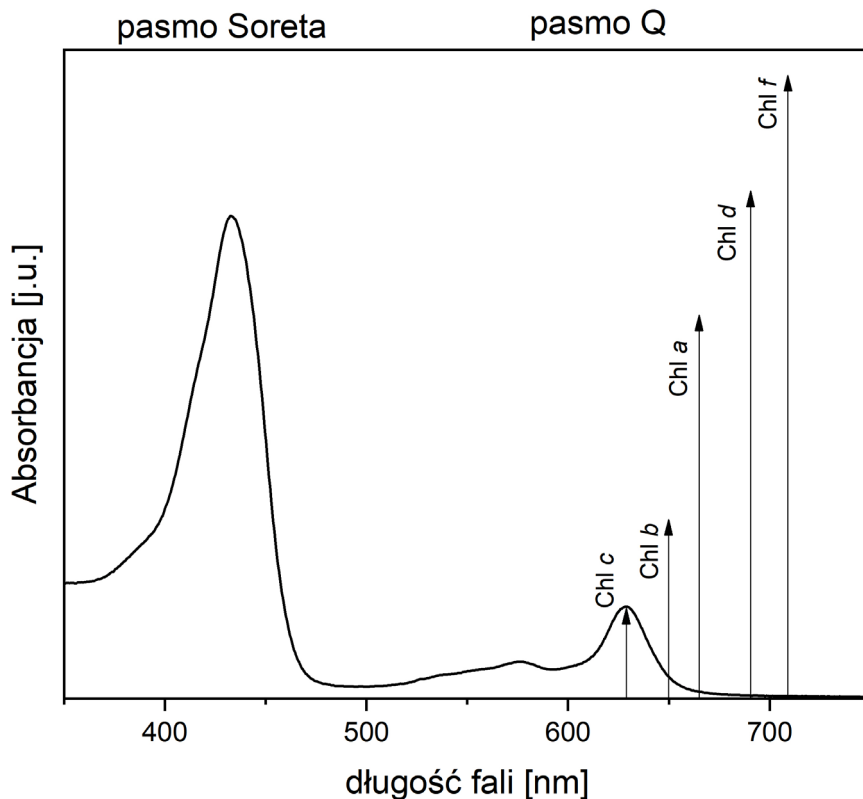
Większość scharakteryzowanych chlorofili *c* posiada niezestryfikowaną resztę przy C17<sup>3</sup> (Ryc. 2, Tab. 1), co również odróżnia barwniki tej grupy od pozostałych chlorofili. Jedynie w niektórych chlorofilach *c* reszta ta jest zestryfikowana cząsteczką lipidu, fitolem, lub innym związkiem [40, 56], jednak te chlorofile *c* pozostają słabo scharakteryzowane zarówno pod względem struktury ich jak i funkcji biologicznej.

Wszystkie chlorofile, zarówno te porfiryne (chlorofile *c*) jak i chlorynowe (chlorofile *a*, *b*, *d*, *f*), należą do dużej grupy związków określanych jako tetrapiole, do których również należy hem. Tetrapiole są bardzo rozpowszechnione w organizmach żywych gdzie pełnią bardzo istotne i różnorodne funkcje. Uważane są za najstarszą w przyrodzie grupę prostetyczną enzymów, są też niezbędnym składnikiem funkcjonalnym wielu białek, takich jak np. cytochromy. Czytelnika zainteresowanego zagadnieniem występowania i znaczenia tetrapiole w komórce roślinnej odsyłamy do pracy [39] zawierającej aktualne podsumowanie stanu wiedzy w tym zakresie.

## **WŁASNOŚCI SPEKTRALNE CHLOROFILI *c* W ZAKRESIE UV-VIS**

Układ sprzężonych wiązań podwójnych w cząsteczkach chlorofili (Ryc. 2) umożliwia absorpcję promieniowania elektromagnetycznego, co stanowi podstawę funkcjonowania barwników tetrapioleowych w komórkach organizmów fotosyntetyzujących. Widmo absorpcji chlorofili w zakresie UV-Vis złożone jest z dwóch wyraźnie oddzielonych pasm – jednego w zakresie światła niebieskiego (tzw. pasmo Soreta) oraz drugiego – w zakresie światła czerwonego (tzw. pasmo Q) (Ryc. 3). Te pasma absorpcji odpowiadają przejściom elektronowym  $S_0-S_2$  i  $S_0-S_1$  [6, 12]). Wynikiem absorpcji światła niebieskiego i czerwonego oraz słabej absorpcji światła zielonego jest zielona barwa roztworów chlorofili, która przybiera różny odcień zależnie od rodzaju chlorofilu oraz użytego rozpuszczalnika. Aktualny stan wiedzy na temat własności spektralnych znanych chlorofili zawiera praca [20].

Charakterystyczną cechą widm absorpcji chlorofili *c* jest wysoka intensywność pasma Soreta, wyższa niż dla chlorofili typu chlorynowego. Jest tak z powodu pełnego nienasylenia układu tetrapioleowego w cząsteczce chlorofili *c* (Ryc. 2). W przypadku chlorofili *c1* i *c2* intensywność pasma Soreta jest ponad 10, a w przypadku chlorofilu *c3* nawet 30, razy wyższa od intensywności pasma Q, [31, 56]. Ponadto pasma absorpcji chlorofili *c* w zakresie fal czerwonych (pasma Q) są najbardziej przesunięte w stronę fal krótszych w porównaniu z chlorofilami typu chlorynowego [6, 20, 56], co zostało zobrazowane na rycinie 3.



**RYCINA 3.** Poglądowe widmo absorpcji chlorofili *c*. Dokładną charakterystykę spektralną znanych chlorofili *c* przedstawiono w tabeli 2. Zaznaczono położenie i względną intensywność maksymalną pasma Q dla pozostałych chlorofili w przypadku znormalizowania pasma Soreta do stałej wartości (opracowane na podstawie [20])

**FIGURE 3.** Illustrative absorption spectrum of chlorophylls *c*. The exact spectral characteristics of known chlorophylls *c* are given in the table 2. The position of the Q band and its relative maximal intensity for the remaining chlorophylls are indicated in the case of the Soret band is normalized to a constant value (developed on the basis of [20])

Różne podstawniki przy węglach C7 i C8 w chlorofilach *c1*, *c2* i *c3* (Ryc. 2) są przyczyną jedynie niewielkich różnic w położeniu maksimum pasm Soreta i Q (Tab. 2). Stwierdzono ponadto, że pozostałe chlorofile *c* wykazują własności absorpcyjne podobne do jednego z chlorofili *c1*, *c2* lub *c3*, który posiada te same podstawniki przy węglach C7 i C8. Rodzaj podstawnika przy węglu C17 ma również niewielki wpływ na własności absorpcyjne. Pasma Soreta chlorofili *c* posiadających przy węglu C17 resztę kwasu propionowego jest nieco przesunięte w stronę fal krótszych w porównaniu do chlorofili *c* posiadających w tym miejscu resztę kwasu akrylowego. Widma absorpcji większości niezestryfikowanych chlorofili *c* zostało przedstawione i dokładnie omówione w pracy przeglądowej [56].

**TABELA 2.** Położenie maksimum pasm absorpcji wybranych chlorofilu *c* w acetonie (wg [56])  
**TABLE 2.** Absorption maximum of selected chlorophylls *c* in acetone (after [56])

RODZAJ CHLOROFILU <i>c</i>	MAKSIMUM ABSORPCJI [NM]	
	PASMO SORETA	PASMO Q
Chl <i>c1</i>	445,7	627,8
Chl <i>c2</i>	449,3	629,1
Chl <i>c3</i>	451,8	625,4
DV Pchlid	438,5	624,2

Chlorofile *c* wykazują czerwoną fluorescencję podobnie jak pozostałe chlorofile, z tym że ich maksimum fluorescencji obserwowane jest przy krótszej długości fali, w porównaniu z chlorofilami typu chlorynowego. Badania nad określeniem właściwości fotofizycznych chlorofilu *c* w zdefiniowanych układach modelowych są nieliczne. Takie kompleksowe badania wykonano dla chlorofilu *c2* w tetrahydrofuranie. Określono maksima absorpcji (456 i 634 nm), maksimum fluorescencji (640 nm) oraz czas zaniku fluorescencji (5,9 ns) i fosforescencji ( $833 \pm 60 \mu\text{s}$ ) [41]. W dalszym ciągu brakuje takich badań dla pozostałych chlorofilu *c*.

### **A JEDNAK PODOBNY ... DO CHLOROFILU *b***

Właściwości spektralne chlorofilu *c* umożliwiają im pełnienie funkcji barwników pomocniczych, tzn. szybki i efektywny transfer zaabsorbowanej energii do centrum reakcji fotosyntetycznej. W komórkach organizmów zawierających chlorofile *c*, podobnie jak we wszystkich fotosyntetyzujących organizmach eukariotycznych, głównym barwnikiem w centrum reakcji fotosyntetycznej jest chlorofil *a*. Przesunięcie pasma Soreta chlorofilu *c* w stronę fal dłuższych (do około 450 nm), w porównaniu z położeniem maksimum absorpcji chlorofilu *a* (około 440 nm), oraz wysoka względna intensywność tego pasma poszerza zakres światła dostępnego dla fotosyntezy i jest szczególnie korzystne dla organizmów w środowisku wodnym, w którym przeważa niebiesko-zielony zakres promieniowania [31, 32]. Natomiast przesunięcie pasma Q chlorofilu *c* w stronę fal krótszych (do około 630 nm) w porównaniu do chlorofilu *a* (około 660 nm) umożliwia wydajne przeniesienie energii wzbudzenia między chlorofilem *c* i chlorofilem *a*.

Co ciekawe, podobny kierunek przesunięcia pasm absorpcji względem absorpcji chlorofilu *a* wykazuje chlorofil *b* – fotosyntetyczny barwnik pomocniczy w antenach zielenic i roślin. Posiada on maksima absorpcji w paśmie Soreta przy około 450 nm i w paśmie Q przy około 645 nm. Warto jednak podkreślić, że stosunek intensywności pasma Soreta do pasm Q w chlorofilu *b* jest znacznie niższy niż w przypadku chlorofilu *c* (patrz rycina 2).

Zatem chlorofile *c* jak i chlorofil *b* są skutecznymi barwnikami antenowymi o podobnych właściwościach optycznych [7, 15], które są skutkiem wpływu podstawników bocznych układu tetrapirowego na sprzężony układ wiązań podwójnych. W obu związkach wiązania podwójne w podstawniku bocznym zwiększają liczbę wiązań podwójnych w układzie sprzężonym. W przypadku chlorofili *c* wpływ taki wywiera podwójne wiązania w konformacji „trans” w reszcie akrylowej przy węglu C17 w pierścieniu D (Ryc. 1). W przypadku chlorofilu *b* podobny wpływ wywiera grupa aldehydowa przy węglu C7 w pierścieniu B.

Tytułem podsumowania należy zauważyć, że wszystkie eukariotyczne fotoautotrofy, których wspólną cechą jest obecność w centrum reakcji fotosyntetycznej chlorofilu *a* można pogrupować, według posiadanego chlorofilowego barwnika antenowego, na:

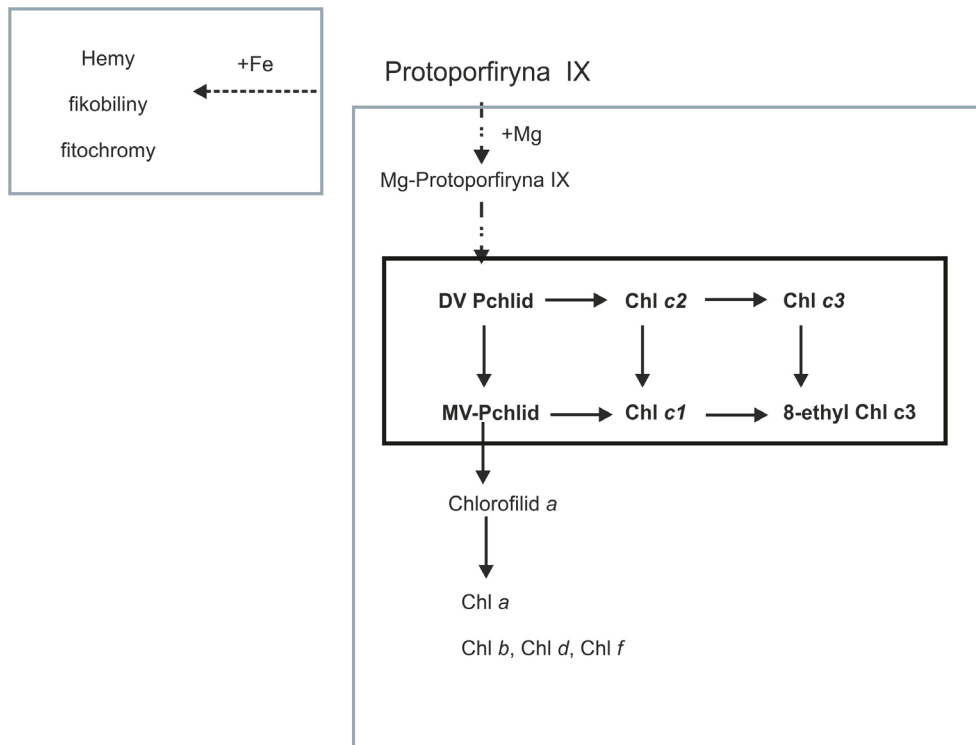
- organizmy zawierające chlorofile *c* – tj. przedstawiciele Chromista;
- organizmy zawierające chlorofile *b* – tj. rośliny i sinice,
- organizmy, które utraciły dodatkowy barwnik i zawierają wyłącznie chlorofil *a* – tj. Rhodophyta i Glaucophyta [31].

## BIOSYNTeza CHLOROFILU *c*

Biosynteza wszystkich chlorofili zachodzi w reakcjach tzw. gałęzi magnezowej złożonego i silnie konserwatywnego szlaku biosyntezy tetrapiroli (Ryc. 4). Biosynteza tetrapiroli w komórce organizmów zdolnych do fotosyntezy podlega precyzyjnej regulacji na wielu poziomach, dlatego że metabolity pośrednie mogą być fototoksyczne. Przebieg głównych reakcji tego szlaku, prowadzących do powstania chlorofilu *a*, produkty pośrednie oraz enzymy katalizujące większość reakcji tego szlaku została scharakteryzowana i podsumowana w licznych pracach przeglądowych [8, 17, 21, 34, 52].

Magnezowa gałąź szlaku biosyntezy tetrapiroli rozpoczyna się od włączenia jonu  $Mg^{2+}$  do szkieletu protoporfiryny IX, katalizowanego przez chelatazę Mg. Po wprowadzeniu tego jonu zachodzi metylacja powstałej Mg-protoporfiryny IX i tworzenie pierścienia cyklopentanonowego, charakterystycznego dla fitoporfiryn. Diwinylo- i monowinylo protochlorofilid (odpowiednio DV-Pchlid i MV-Pchlid), które powstają w wyniku tych reakcji, są substratem do produkcji zarówno chlorofili *c*, jak również pozostałych chlorofili typu chlorynowego, tj. chlorofilu *a*, chlorofilu *b*, chlorofilu *d* oraz chlorofilu *f*.

Biosynteza chlorofilu *a* zachodzi w plastydach. Reakcje prowadzące do powstania protoporfiryny IX zachodzą w stromie plastydów. Kolejne reakcje powiązane z błonami tylakoidów oraz błoną wewnętrzną chloroplastów, co zostało dobrze opisane dla komórek roślinnych [39]. Natomiast dokładna lokalizacja tych reakcji w plastydach komórek glonów zawierających chlorofile *c* jest praktycznie w literaturze nieopisana.



**RYCINA 4.** Szlak biosyntezy chlorofili *c* jako część szlaku biosyntezy tetrapiroli (wg [40]) –zmodyfikowane. Szarą ramką zaznaczono gałęzie: żelazową i magnezową tego szlaku. Proponowany wg. [3, 5, 29] schemat szlaku biosyntezy chlorofili *c* otoczono czarną ramką

**FIGURE 4.** Chlorophyll *c* biosynthesis as part of the tetrapirene biosynthesis (according to [40]) – modified. Branches: iron and magnesium branches of this pathway are marked with a gray box. The scheme of the chlorophyll *c* biosynthesis route proposed by [3, 5, 29] is surrounded by a black frame

Biosynteza chlorofili *c* jest słabo poznana w przeciwieństwie do innych fragmentów szlaku biosyntezy tetrapiroli. Czarna ramka na rycinie 4 obejmuje proponowany schemat biosyntezy chlorofili *c*, który jak dotąd nie został ostatecznie potwierdzony na drodze eksperymentalnej [5, 25, 56]. Obecnie uważa się, że kluczowym związkiem w biosyntezie chlorofili *c* jest DV-Pchlid [3, 29]. Ulega on przekształceniu do MV-Pchlidu wskutek redukcji grupy winylowej przy węglu C8 (Ryc. 2) do grupy etylowej, a reakcję tę katalizuje reduktaza 8-winyłowa. Przyjmuje się, że MV-Pchlid i DV-Pchlid są przekształcane odpowiednio do chlorofilu *c1* i chlorofilu *c2* poprzez dehydratację łańcucha bocznego kwasu propionowego przy węglu C17 (Ryc. 2) z wytworzeniem podwójnego wiązania reszty akrylowej, jednak odpowiednia oksydaza (oksydaza 17<sup>3</sup>) nie została jak dotąd zidentyfikowana [25]. Zaproponowany mechanizm reakcji tego odwodornienia udało się jedynie potwierdzić w procesie syntezy analogów chlorofilu *c in vitro*,

w której substratem był Chl *a* [51]. Jak dotąd, nie wykluczono również możliwości, że w komórkach reakcja odwodornienia reszty propionowej może zachodzić na wcześniejszych etapach szlaku biosyntezy tetrapiroli, np. na etapie protoporfiryny IX lub kolejnych produktów pośrednich [50].

Co ciekawe chlorofil *c1*, który ma identyczną strukturę chemiczną do MV-Pchlidu, z wyjątkiem wiązania podwójnego w łańcuchu bocznym przy C-17, jest kompetencyjnym inhibitorem zależnej od światła reduktazy Pchlid:NADPH [28], która katalizuje indukowaną światłem redukcję protochlorofilidu do chlorofilidu i umożliwia dalsze etapy syntezy chlorofili w komórkach roślin okrytonasiennych [22].

Mimo, iż biosynteza chlorofili *c* nie została dotychczas eksperymentalnie potwierdzona, chlorofil *c2* uważa się za ewolucyjnie pierwszy barwnik chlorofilowy [32].

## PODSUMOWANIE

Chlorofile *c* to interesująca i słabo poznana grupa barwników fotosyntetycznych, które są nazwane chlorofilami z powodu pełnionej funkcji, a nie podobieństwa strukturalnego do pozostałych chlorofili. Barwniki te wydają się odgrywać kluczową rolę dla ogromnej liczby bardzo zróżnicowanych komórek glonów mających istotne znaczenie w kształtowaniu klimatu na ziemi, co w obecnej sytuacji na świecie wydaje się być szczególnie ważne. Mimo iż udział chlorofili *c* w przekazie energii wzbudzenia w procesie fotosyntezy tych organizmów został udokumentowany, to wyznaczenie stałych czasowych oraz mechanizmu i ścieżek przekazu energii pozostaje nadal przedmiotem dyskusji. Niewykluczone też, że niektóre spośród chlorofili *c*, zwłaszcza te zestryfikowane, pełnią jeszcze inne funkcje w procesach komórkowych. Dalszych badań wymaga również poznanie procesu biosyntezy poszczególnych chlorofili *c* i ich lokalizacji w komórce.

## PODZIĘKOWANIA

Artykuł finansowany ze środków własnych ZFiBR N19/DBS/000009.

## LITERATURA

- [1] ADL SM, SIMPSON AGB, FARMER MA, ANDERSEN RA, ANDERSON R, BARTA JR, BOWSER SS, BRUGEROLLE G, FENSOME RA, FREDERICQ S, JAMES TY, KARPOV S, KUGRENS P, KRUG J, LANE CE, LEWIS LA, LODGE J, LYNN DH, MANN DG, MCCOURT RM, MENDOZA L, MOESTRUP O, MOZLEY-STANDRIDGE SE, NERAD TA, SHEARER CA, SMIRNOV AV, SPIEGEL FW, TAYLOR MF. The New Higher Level Classification of Eukaryotes with Emphasis on the Taxonomy of Protists. *J Eukaryot Microbiol* 2005; **52**(5): 399-451.

- [2] ÁLVAREZ S, RODRÍGUEZ F, RIOBÓ P, GARRIDO JL, VAZ B. Chlorophyll cCS-170 isolated from *ostreococcus* sp. is [7-methoxycarbonyl-8-vinyl]protochlorophyllide *a*. *Org Lett* 2013; **15**: 4430-4433.
- [3] ÁLVAREZ S, ZAPATA M, GARRIDO JL, VAZ B. Characterization of [8-ethyl]-chlorophyll c3 from *Emiliania huxleyi*. *Chem Commun* 2012; **48**: 5500-5502.
- [4] ASADIAN M, FAKHERI BA, MAHDINEZHAD N, GHARANJIK S, BEARDAL J, TALEBI Af. Algal Communities: An Answer to Global Climate Change. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2018; **46**: 1800032.
- [5] BEALE Si. Enzymes of chlorophyll biosynthesis. *Photosynth Res* 1999; **60**: 43-73.
- [6] BJÖRN LO, PAPAGEORGIOU GC, BLANKENSHIP Re, GOVINDJEE. A viewpoint: Why chlorophyll *a*? *Photosynth Res*. 2009; **99(2)**: 85-98.
- [7] BLANKENSHIP Re. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, 2nd edition. Wiley Blackwell. 2014.
- [8] BRZEZOWSKI P, RICHTER AS, GRIMM B. Regulation and function of tetrapyrrole biosynthesis in plants and algae. *Biochim Biophys Acta* 2015; **1847**: 968-985.
- [9] BURKI F, SHALCHIAN-TABRIZI K, PAWLOWSKI J. Phylogenomics reveals a new “megagroup” including most photosynthetic eukaryotes. *Biol Lett* 2008; **4(4)**: 366-369.
- [10] CAVALIER-SMITH T. Eukaryote kingdoms: Seven or nine? *Biosystems* 1981; **4**: 461-481.
- [11] CAVALIER-SMITH T. Kingdom Chromista and its eight phyla: a new synthesis emphasising periplastid protein targeting, cytoskeletal and periplastid evolution, and ancient divergences. *Protoplasma* 2018; **255(1)**: 297-357.
- [12] CHEN M. Chlorophyll modifications and their spectral extension in oxygenic photosynthesis. *Ann Rev Biochem* 2014; **83**: 317-340.
- [13] CHEN M, BLANKENSHIP RE. Pigments: general properties and biosynthesis. In Croce R, van Grondelle R, van Amerongen H eds. *Light Harvesting in Photosynthesis*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2018; 3-20.
- [14] COCK J, PETERS A, COELHO S. Brown algae. *Curr Biol* 2011; **21**:R573-R575.
- [15] CROCE R, VAN AMERONGEN H. Natural strategies for photosynthetic light harvesting. *Nat Chem Biol* 2014; **10**: 492-501.
- [16] CSÜRÖS M, ROGOZIN IB, KOONIN E V. Extremely Intron-Rich Genes in the Alveolate Ancestors Inferred with a Flexible Maximum-Likelihood Approach. *Mol Biol Evol* 2008; **25(5)**: 903-911.
- [17] CZARNECKI O, GRIMM B. Post-translational control of tetrapyrrole biosynthesis in plants, algae, and cyanobacteria. *J Exp Bot* 2012; **63**:1675-1687.
- [18] D’ORAZIO N, GEMELLO E, GAMMONE MA, GIROLAMO M, FICONERI C, RICCONI G. Fucoxanthin: A treasure from the sea. *Mar Drugs* 2012; **10**: 604-616.
- [19] FALKOWSKI P, RAVEN J. *Aquatic Photosynthesis*, 2<sup>nd</sup> ed. Princeton University Press, New Jersey. 2007
- [20] FIEDOR L, ZBYRADOWSKI M, PILCH M. Tetrapyrrole pigments of photosynthetic antennae and reaction centers of higher plants: Structures, biophysics, functions, biochemistry, mechanisms of regulation, applications. In Gimm B ed. *Advances in Botanical Research vol 90*. Academic Press Inc, London 2019; 1-33.
- [21] FUJITA Y, TSUJIMOTO R, AOKI R. Evolutionary Aspects and Regulation of Tetrapyrrole Biosynthesis in Cyanobacteria under Aerobic and Anaerobic Environments. *Life* 2015; **5**: 1172-1203.
- [22] GABRUK M, MYŚLIWA-KURDZIEL B. Light-Dependent Protochlorophyllide Oxidoreductase: Phylogeny, Regulation, and Catalytic Properties. *Biochemistry* 2015; **54**: 5255-5262.
- [23] GARRIDO J, ZAPATA M. Chlorophyll analysis by new high performance liquid chromatography methods. In Grimm B, Porra RJ, Rüdiger W and Scheer H eds. *Chlorophylls Bacteriochlorophylls. Advances in Photosynthesis and Respiration* vol 25. Springer, Dordrecht 2006; 109-121.
- [24] GARRIDO JL, OTERO J, MAESTRO Ma, ZAPATA M. The main nonpolar chlorophyll *c* from *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) is a chlorophyll c2-monogalactosyldiacylglyceride ester: A mass spectrometry study. *J Phycol* 2000; **36**: 497-505.
- [25] GREEN BR. *After the primary endosymbiosis: An update on the chromalveolate hypothesis and the origins of algae with Chl c*. Springer Netherlands 2011.
- [26] HALLEGRAEFF GM, BLACKBURN SI, ROY S, VERNET M, WRIGHT S. Tribute to Shirley Jeffrey: 50 years of research on chlorophyll *c*. *Phycologia* 2012; **51**: 123-125

- [27] HAMPL V, HUG L, LEIGH JW, DACKS JB, LANG BF, SIMPSON AGB, et al. Phylogenomic analyses support the monophyly of Excavata and resolve relationships among eukaryotic “supergroups.” *Proc Natl Acad Sci* 2009 Mar 10; **106(10)**: 3859 LP – 3864.
- [28] HELFRICH M, BOMMER B, OSTER U, KLEMENT H, MAYER K, LARKUM AW, RÜDIGER W. Chlorophylls of the c family: Absolute configuration and inhibition of NADPH:protochlorophyllide oxidoreductase. *Biochim Biophys Acta* 2003; **1605**: 97-103.
- [29] ITO H, TANAKA A. Evolution of a new chlorophyll metabolic pathway driven by the dynamic changes in enzyme promiscuous activity. *Plant Cell Physiol* 2014; **55**: 593-603.
- [30] JEFFREY SW. Introduction to marine phytoplankton and their pigment signatures. In *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*. In Jeffrey Sw, Mantoura Rfc, Wright Sw eds. UNESCO Publishing, Paris. 1997; 37-84.
- [31] LARKUM AW, RITCHIE RJ, RAVEN JA. Living off the sun: chlorophylls, bacteriochlorophylls and rhodopsins. *Photosynthetica* 2018; **56**: 11-43.
- [32] LARKUM AW. The Evolution of Chlorophylls and Photosynthesis. In: Grimm B, Porra RJ, Rüdiger W, Scheer H eds. *Chlorophylls Bacteriochlorophylls. Advances in Photosynthesis and Respiration vol 25*. Springer, Dordrecht 2006; 261-282.
- [33] LEE Rze. Phycology (4th ed). Cambridge University Press. London 2008.
- [34] MASUDA T, FUJITA Y. Regulation and evolution of chlorophyll metabolism. *Photochem Photobiol Sci* 2008; **7**: 1131-1149.
- [35] MATSUI E, INAGAKI Y. Patterns in evolutionary origins of heme, chlorophyll a and isopentenyl diphosphate biosynthetic pathways suggest non-photosynthetic periods prior to plastid replacements in dinoflagellates. *PeerJ* 2018; **6**:e5345.
- [36] MIZOGUCHI T, KIMURA Y, TAMIAMI H. Exclusive observation of the ( $13^2R$ )-Enantiomer of chlorophyll-c from a diatom *Chaetoseros calcitrans*. *Photochem Photobiol* 2010; **86**: 311-315.
- [37] MIZOGUCHI T, KIMURA Y, YOSHITOMI T, HITOSHI T. The stereochemistry of chlorophyll-c3 from the haptophyte *Emiliania huxleyi*: The ( $13^2R$ )-enantiomers of chlorophylls-c are exclusively selected as the photosynthetically active pigments in chromophyte algae. *Biochim Biophys Acta* 2011; **1807**: 1463-1473.
- [38] MIZOGUCHI T, NAGAI C, KUNIEDA M, KIMURA Y, OKAMURA A, TAMIAMI H. Stereochemical determination of the unique acrylate moiety at the 17-position in chlorophylls-c from a diatom *Chaetoseros calcitrans* and its effect upon electronic absorption properties. *Org Biomol Chem* 2009; **7**: 2120-2126.
- [39] MOCHIZUKI N, TANAKA R, GRIMM B, MASUDA T, MOULIN M, SMITH AG, TANAKA A, TERRY MJ. The cell biology of tetrapyrroles: A life and death struggle. *Trends Plant Sci* 2010; **15(9)**: 488-498.
- [40] MYŚLIWA-KURDZIEL B, LATOWSKI D, STRZAŁKA K (2019) Chlorophylls c -occurrence, synthesis, properties, photosynthetic and evolutionary significance. In Gimm B ed. *Advances in Botanical Research vol 90*. Academic Press Inc, London 2019; 91-119
- [41] NIEDZWIEDZKI DM, BLANKENSHIP RE. Singlet and triplet excited state properties of natural chlorophylls and bacteriochlorophylls. *Photosynth Res* 2010; **106(3)**: 227-38.
- [42] NOWICKA B, KRUK J. Fotosynteza u eukariontów, czyli krótka historia endosymbiozy. *Kosmos* 2016; **2(311)**: 187-195.
- [43] PAN H, ŚLAPETA J, CARTER D, CHEN M. Phylogenetic analysis of the light-harvesting system in *Chromera velia*. *Photosynth Res* 2012; **111**: 19-28.
- [44] PAUL V, CHANDRA SHEKHARAI AH PS, KUSHWAHA S, SAPRE ., DASGUPTA S, SANYAL D. Role of Algae in CO2 Sequestration Addressing Climate Change: A Review. In: Deb D, Dixit A, Chandra L eds. *Renewable Energy and Climate Change*. Springer Singapore, Singapore, 2020; 257-265.
- [45] REINFELDER JR. Carbon Concentrating Mechanisms in Eukaryotic Marine Phytoplankton. *Ann Rev Mar Sci* 2011; **3**: 291-315.
- [46] SCHEER H. An overview of chlorophylls and bacteriochlorophylls: biochemistry, biophysics, functions and applications. In Grimm B, Porra RJ, Rüdiger W and Scheer H eds. *Chlorophylls Bacteriochlorophylls. Advances in Photosynthesis and Respiration vol 25*. Springer, Dordrecht 2006; 1-26.



- [47] SCHOEFS B, Chlorophylls, chlorophyll-related molecules, and open-chain tetrapyrroles. In Nollet L and Toldrá F eds. *Handbook of analysis of active compounds in functional foods*. CRC Press, Boca Raton, London, New York 2012; 665-685.
- [48] SORBY HC. On comparative vegetable chromatology. *Proc Roy Soc London* 1873; **21**: 442-483.
- [49] SUZUKI K, KAMIMURA A, B. HOOKER S. Rapid and highly sensitive analysis of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton using ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC) with the first derivative spectrum chromatogram (FDSC) technique. *Mar Chem* 2015; **176**: 96-109.
- [50] XU M, KINOSHITA Y, MATSUBARA S, TAMIAMI H. Synthesis of chlorophyll-c derivatives by modifying natural chlorophyll-a. *Photosynth Res* 2016; **123**: 335-345.
- [51] XU M, TAMIAMI H. Transformation of natural chlorophyll-a into chlorophyll-c analogs possessing the 17-acrylate residue. *Chem Lett* 2014; **43**: 1864-1866.
- [52] YIN L, BAUER CE. Controlling the delicate balance of tetrapyrrole biosynthesis. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* 2013; **368**:20120262.
- [53] YOOL A, TYRRELL T. Role of diatoms in regulating the ocean's silicon cycle. *Global Biogeochem Cycles* 2003; **17**: 14-1-14-21.
- [54] ZAPATA M, EDVARSEN B, RODRIGUEZ F, MAESTRO MÁ, GARRIDO JL. Chlorophyll c2 monogalactosyldiacylglyceride ester (chl c2-MGDG). A novel marker pigment for *Chrysochromulina species* (Haptophyta). *Mar Ecol Prog Ser* 2001; **219**: 85-98.
- [55] ZAPATA M, FRAGA S, RODRÍGUEZ F, GARRIDO JL. Pigment-based chloroplast types in dinoflagellates. *Mar Ecol Prog Ser* 2012; **465**: 33-52.
- [56] ZAPATA M, GARRIDO JL, JEFFREY SW. Chlorophyll c pigments: current status. In Grimm B, Porra RJ, Rüdiger W and Scheer H eds. *Chlorophylls Bacteriochlorophylls. Advances in Photosynthesis and Respiration vol 25*. Springer, Dordrecht 2006; 39-53
- [57] ZAPATA M, JEFFREY SW, WRIGHT SW, RODRÍGUEZ F, GARRIDO JL, CLEMENTSON L. Photosynthetic pigments in 37 species (65 strains) of Haptophyta: Implications for oceanography and chemotaxonomy. *Mar Ecol Prog Ser* 2004; **270**: 83-102.
- [58] ZAPATA M, RODRÍGUEZ F, FRAGA S, BARRA L, RUGGIERO MV. Chlorophyll c pigment patterns in 18 species (51 strains) of the genus pseudo-nitzschia (bacillariophyceae). *J Phycol* 2011; **47**(6): 1274-1280.

Redaktor prowadzący – Michał Nowicki

Otrzymano: 14.10.2019

Przyjęto: 18.11.2019

Beata Myśliwa-Kurdziel

Zakład Fizjologii i Biochemii Roślin, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

ul Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

e-mail: b.mysliwa-kurdziel@uj.edu.pl

fax: 12 664 69 02

tel.: 12 664 63 64

