

صبغات البناء الضوئي

- المقدمة • الصبغات الأساسية • كلوروفيل أ وتركيب
- الكلوروفيلات • بناء الكلوروفيلات • الصبغات
- المساعدة • كلوروفيل ب • أشباه الكاروتين
- الكاروتينات • الزانثوفيلات • طرق التعرف على
- الكلوروفيلات وتقديرها

المقدمة

لعل أول من ذكر ضرورة الإضاءة للنباتات الخضراء هو العالم جان إنجنهاوس (Jan Ingenhousz) في القرن الثامن عشر الميلادي حين أعاد تجارب العالم بريستلي (Priestly) عن تنقية الهواء ووجد ضرورة ضوء الشمس لذلك. يعد الضوء طاقة لا بد من اقتناصها بواسطة النباتات لكي تحدث عملية البناء الضوئي. توالت البحوث، ووجد أن البناء الضوئي يحدث في مرحلتين: واحدة منهما، فقط، هي التي تتطلب الضوء فعلا حيث النتيجة هي تكوين مركب ثلاثي فوسفات الأدينوزين adenosine triphosphate (ATP) من (ADP) واختزال المرافق الإنزيمي فوسفات ثنائي نكليديتي نيكوتينأميد والأدينين nicotinamide adenine dinucleotide phosphate (NADP⁺) لكي

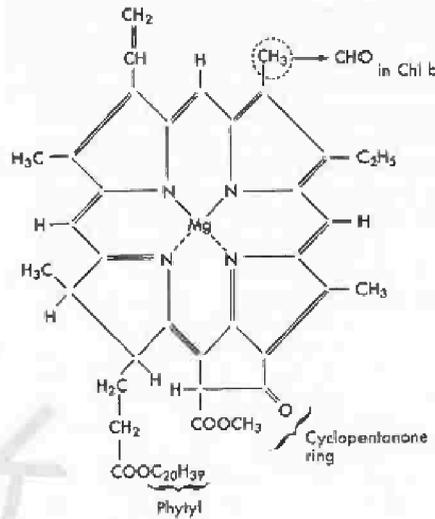
يتم ذلك لا بد من امتصاص الطاقة الضوئية حيث يمتص بواسطة صبغات هي صبغات البناء الضوئي، ويمكن تقسيمها إلى مجموعتين، أساسية ومساعدة في اقتناص الطاقة الضوئية والمساهمة في البناء الضوئي. تعد الصبغات النباتية واحدة من طوائف المستقبلات الضوئية في النباتات والتي منها طوائف صبغات الشكل النباتية كما هي في الباب الثاني.

الصبغات الأساسية

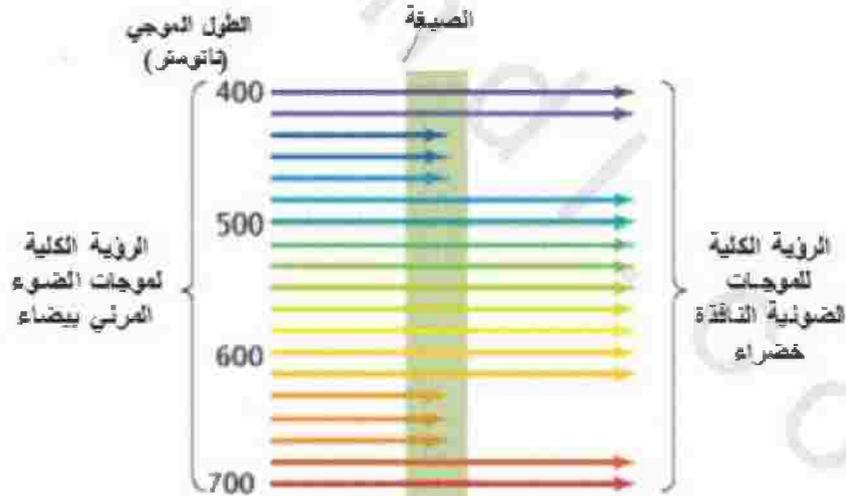
كلوروفيل أ وتركيب الكلوروفيلات

تُصنف الكلوروفيلات كيميائياً مع البورفيرينات porphyrins حيث تتكون من رباعيات البيروول المعدنية metallo-tetrapyrroles ترتبط بها حلقة خاصة هي سايكلوبنتانون cyclopentanone. يتكون جزئ البيروول من أربع ذرات من الكربون وذرة نيتروجين مرتبة في حلقة خماسية. يحيط أربع حلقات من البيروول بذرة معدنية في الوسط مثل المغنيسيوم لتكوين الشكل الحلقي وهو الهيكل البورفيريني porphyrin structure. وترتبط بحلقات البيروول مجموعات كيميائية تميز أنماط الكلوروفيلات. من أكبر هذه المجموعات سلسلة من الهيدروكربون (٢٠ ذرة كربون) يطلق عليها الذيل الفيتولي phytol tail والمرتبط برابطة إسترية مع مجموعة البروينايل propionyl group والكلوروفيلات جزيئات متنافرة مع الماء hydrophobic. يساهم الذيل الفيتولي في ربط الكلوروفيل بالغشاء الثايلاكويدي في البلاستيدة الخضراء في النباتات والشكل رقم (٢،١) يوضح الصيغ الكيميائية لكلوروفيل أ وكلوروفيل ب والاختلاف بينهما في مجموعة واحدة هي في كلوروفيل أ (-CH₃) وفي كلوروفيل ب (-CHO). تعرف الكيميائيون على أكثر من ١٠٠٠ كلوروفيل مختلف وموجود طبيعياً. توجد الكلوروفيلات في الكائنات التي تقوم بعملية البناء الضوئي، ويسود كلوروفيل أ ذو

الصبغة الكيميائية ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$) في النباتات والطحالب والبكتيريا الخضراء المزرقة والبروكليورون *Prochloron* (<http://science.jrank.org/pages/5302/Plant-Pigment-Chlorophylls.html>) و (Raven et al., 1999). يتميز كلوروفيل أ بوجود مجموعة ميثيلية ($-CH_3$) خلافاً للصبغة المساعدة كلوروفيل ب التي توجد بها مجموعة فورمايل formyl ($-CH=O$). إن هذا الفرق في المجموعات المرتبطة يجعل كل منهما يمتص الضوء عند طول موجي مختلف قليلاً (انظر الشكل رقم ٢,٣). من الناحية التركيبية تتميز حلقة البورفيرين (رباعية البيرول) بنظام الروابط الكيميائية الثنائية المتبادلة conjugated double bond system مما يشكل سحابة إلكترونية يمكن استقطابها باتجاهين مختلفين ولذا فهناك وضعين للحالات المفردة singlet states لتتهيج (إثارة) الإلكترون أي التي يمكن رفع الإلكترون إليها : الحالة المفردة للتتهيج المنخفضة حيث تتطلب امتصاص الطاقة (الفوتون photon) في منطقة الفوتونات الحمراء (٦٤٠ إلى ٧٠٠ نانومتر)، والحالة المفردة للتتهيج (الإثارة) الأخرى العالية، تتطلب الامتصاص لطاقة أكبر وفي منطقة الفوتونات الزرقاء (٤٣٠ إلى ٤٧٥ نانومتر)، وبقمتي امتصاص عند الطول الموجي ٤٣٠ و ٦٦٣ نانومتر، ومن هنا تبدو الأوراق خضراء لعدم امتصاص الكلوروفيل للون الأخضر من الطيف المرئي وإعادة إنعكاس الطيف عند منطقة اللون الأخضر (انظر الشكل رقم ٢,٢). بصورة عامة يتميز الكلوروفيل أ بكونه الصبغة النباتية والتي تبدو خضراء مزرقة وأنها تمتص جزء من الضوء المرئي في الطيف الكهرومغناطيسي للإشعاعات electromagnetic spectrum، الشكل رقم (١,١) وينعكس جزء من هذا الطيف لتبدو الورقة خضراء، الشكل رقم (٢,٢) وبقمتي امتصاص لكلوروفيل أ ٦٨٠ و ٧٠٠ نانومتر والشكل رقم (٢,٣) يوضح طيف الإمتصاص لكل من كلوروفيل أ وكلوروفيل ب.

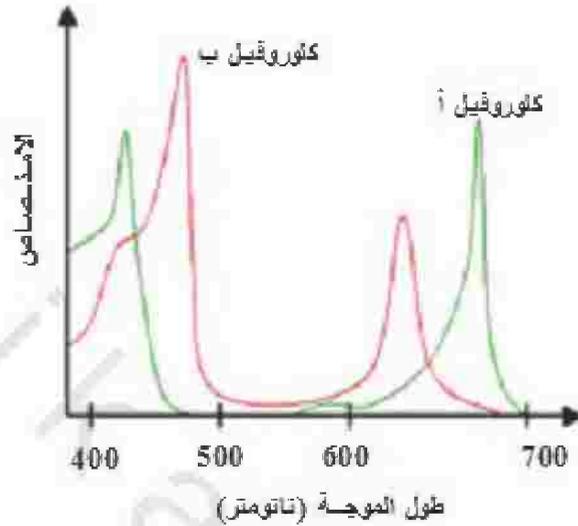


الشكل رقم (٢،١) . تركيب كلوروفيل أ وكلوروفيل ب . لاحظ الروابط العالية واتجاه المرتبطة بالحلقات .
المصدر : (Clayton, 1965) .



الشكل رقم (٢،٢) . الأطوال الموجية المرئية التي تظهر بيضاء بعد مرورها عبر الجسم (الورقة) حيث تنعكس الأطوال المنعكسة والمنعكسة في مجملها خضراء .

المصدر (بصرف): www.daviddarting.info/images/visible_light.gif



الشكل رقم (٢،٣). طيف الامتصاص لكل من كلوروفيل أ و ب .

المصدر (مصرف): www.davidsonia.org/info/images/visible_light

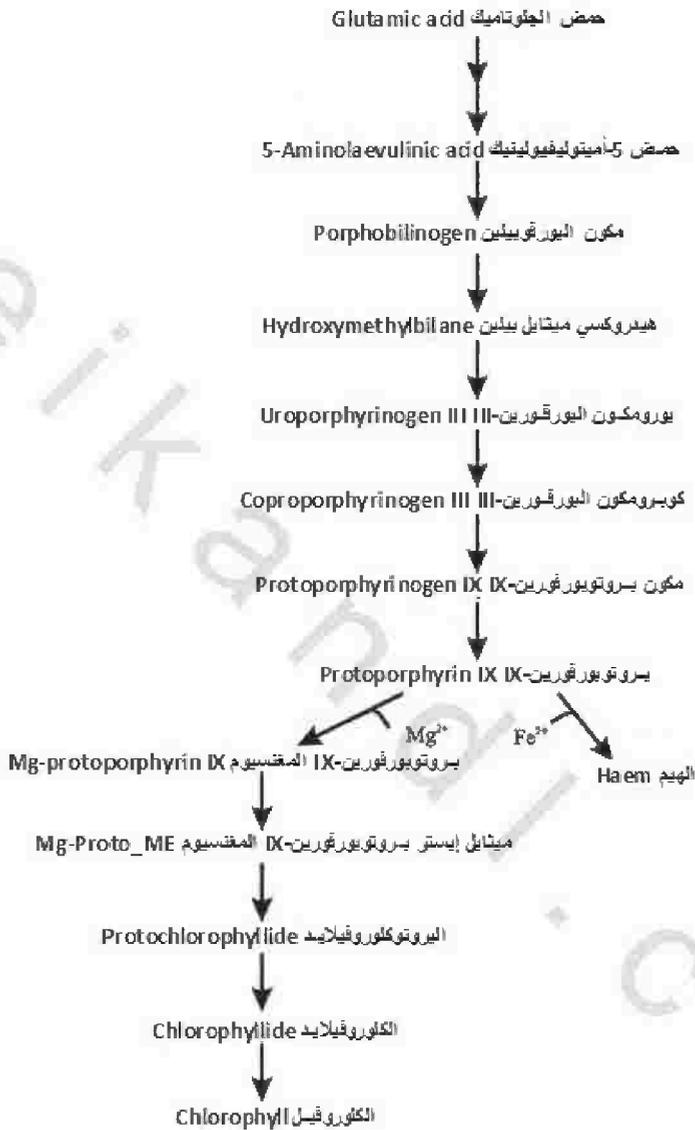
بناء الكلوروفيلات

تبنى الكلوروفيلات في البلاستيدات الخضراء حيث يحول الحمض الأميني الجلايسين glycine وسكسينيل المساعد الإنزيمي succinyl CoA إلى حمض دلتا-أمينو ليفولينيك delta-amino levulinic acid وذلك لبناء رباعيات البيرول . تستمر التفاعلات في هذا المسار حتى يتكون المركب الوسطي البروتوبورفيرين protoporphyrin 1X ، ففي البلاستيدات الخضراء تساهم الإنزيمات في ربط ذرة المغنيسيوم برباعيات البيرول لبدء بناء الكلوروفيل أو ذرة الحديد لتكوين الهيم heme . يسمى مركب البروتوبورفيرين المرتبطة به ذرة المغنيسيوم Mg-protoporphyrin 1X بروتوكلوروفيليد أ protochlorophyllide a والذي يتحول إلى كلوروفيليد أ ثم إلى كلوروفيل أ في تفاعل يتطلب الإضاءة . أثناء التحول الضوئي يحدث إزاحة لقمة الامتصاص الضوئي

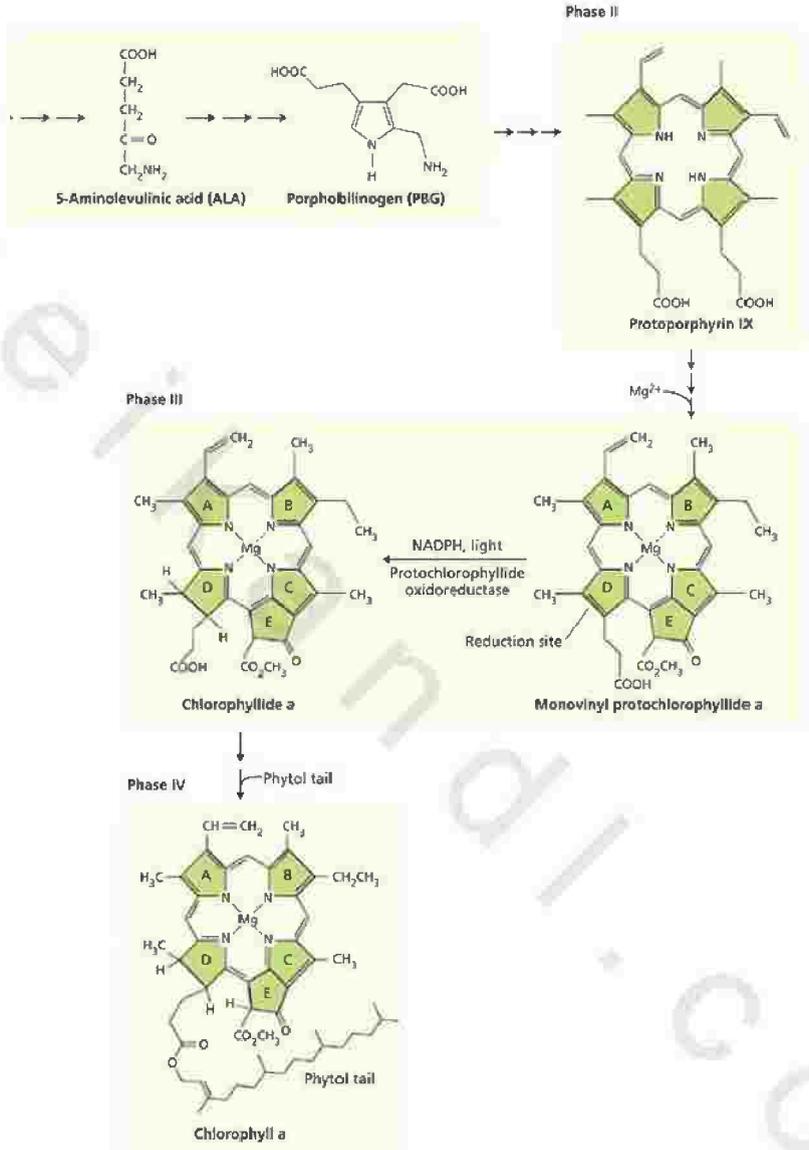
لكلوروفيليد أ من ٦٨٤ إلى ٦٧٢ وخلال ما يقارب ٠,٥ من الساعة تعرف بإزاحة شيباتا Shibata shift ، (Shibata, 1957) .

جانيبا يمكن انتقال مركب البروتوبورفيرين إلى الميتوكوندريا لتكوين السيوكرومات . يعد الهيم مادة التفاعل الأساسية لبناء الفايوكرومات phytochromes ، من هنا فمسار تكوين رباعيات البيروول مهم للنباتات من نواحي عدة ومنها البناء الضوئي (الكلوروفيل) والتنفس (السيوكرومات) والتكشف (الفايتوكرومات) ، انظر كلا من مخطط مسار بناء الكلوروفيل في الشكل رقم (٢,٤) والتركيب الكيميائي لأربعة أطوار في المسار يوضح المركبات الرئيسية في مسار بناء كلوروفيل أ الشكل (٢,٥).

تعد الإضاءة ضرورية لبناء الكلوروفيلات في معظم النباتات كاسيات البذور لأنها تكون شاحبة etiolated عند نموها في الظلام - يبدو أن المخروطيات وبعض السراخس والحزازيات لا تتطلب ذلك لأن الكلوروفيل يتكون في الظلام . تؤثر بعض العناصر المعدنية بطريق مباشر أو غير مباشر في مسار بناء الكلوروفيل ؛ فعنصر الحديد مرافق إنزيمي في الخطوة الأولى من مسار البناء وهي تكوين حمض دلتا-أمينو ليفيولينيك ، ونقص العناصر الأخرى مثل النيتروجين والمغنسيوم والمنجنيز والبوتاسيوم والزنك والنحاس يؤدي إلى الشحوب والاصفرار chlorosis . يعد كل من عنصري النيتروجين والمغنسيوم جزء من تركيب الكلوروفيل ، أما بقية العناصر فقد تساهم كمرافقات لبعض الإنزيمات في مسار بناء الكلوروفيل (Salisbury and Ross, 1978) . تعد الكلوروفيلات مركبات غير ثابتة نسبياً ، فالضوء الساطع ينتج عنه تكسير لها ، وللمحافظة على مستوى كاف لاستمرار عملية البناء الضوئي يستمر بناء الكلوروفيلات بمعدل تكسيرها والذي يتطلب الإضاءة ودرجة حرارة مناسبة لكن انخفاض درجة الحرارة يغير من ذلك كما في بعض النباتات في المناطق المعتدلة وظهور ألوان الصبغات الأخرى بانخفاض كمية الكلوروفيلات (Helen, et al., 2005) .



الشكل رقم (٢،٤) . تحتفظ مبسطة لمسار بناء الكلوروفيل ومركبات الهيم بوضع المركبات الرئيسية وقد حذفت أسماء الإنزيمات وطرقات المسار للتبسيط ويمكن تفصي ذلك من المصدر الرئيسي (Moulin and Smith, 2005) .



الشكل رقم (٥، ٢). مسار بناء كلوروفيل أ موضحا أربعة أطوار توضح التركيب الكيميائية للمركبات الرئيسية في المسار .

المصدر : (Tatz and Zeiger, 2006) .

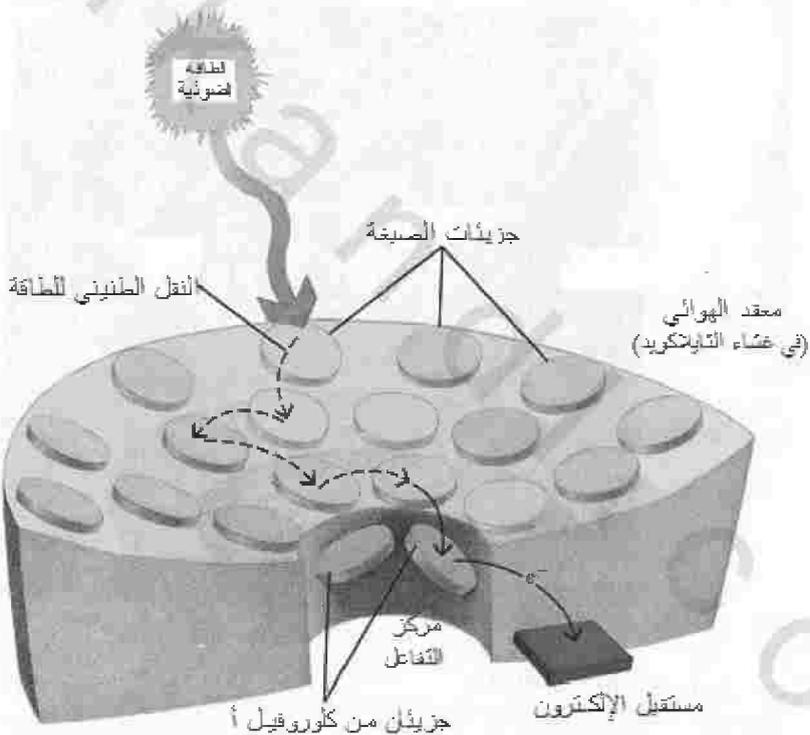
يعد كلوروفيل أ الصبغة الأساسية في عملية البناء الضوئي في الأنظمة المشابهة لنظام البناء الضوئي في المملكة النباتية (مثل كلوروفيل كلورويوم في البكتيريا الكبريتية الخضراء) حيث لا يكون هناك بناء بدون كلوروفيل أ، لكن قد يحل محل كلوروفيل أ كلوروفيل آخر مثل كلوروفيل أ البكتيري *bacteriochlorophyll a* كما في البكتيريا الأرجوانية بقمة امتصاص في الأحمر البعيد *infrared* ما بين الأطوال الموجية ٨٠٠ و ٩٠٠ نانومتر (Raven et al., 1999). هناك أنواع أخرى من الكلوروفيل البكتيري مثل الكلوروفيلات البكتيرية ب و ج و د و ه والتي تساهم في عملية اقتناص الطاقة في البكتيريا التي تقوم بعملية البناء الضوئي. يوجد في بعض مجاميع الطحالب (البنية والدياتومات) وكذلك ثنائية الأسواط *dinoflagellates* كلوروفيلات ج١ و ج٢ وكذلك كلوروفيل د الذي كان يعتقد بأنه في الطحالب الحمراء فقط، لكنه موجود في نوع فريد من البكتيريا وهو من البكتيريا المزرقة *Acaroychloris marina* ينمو على الطحالب الحمراء ويشكل كلوروفيل د في مركز تفاعل النظام الضوئي إلى كلوروفيل أ نسبة ١:٣٠.

الصبغات المساعدة

تتكون الصبغات المساعدة في المملكة النباتية من مجموعتين رئيسيتين : كلوروفيل ب و أشباه الكاروتين حيث تساهم في توسيع المدى الضوئي المستخدم في البناء الضوئي.

توجد هذه الصبغات مع كلوروفيل أ في ما يعرف بالنظام الضوئي (النظام الضوئي الأول Photosystem I أو رمزاً PSI ، P_{700}) والنظام الضوئي الثاني Photosystem II أو رمزاً PSII ، P_{680}) المنغمسة في الغشاء الثايلاكويدي *thylakoid membrane* للبلاستيدات الخضراء حيث تشكل هذه المراكز وحدات محددة من

كلوروفيل أ والصبغات المساعدة . يضم كل نظام ضوئي تجمع من الجزيئات الصبغية (نحو ٢٥٠ إلى ٤٠٠ جزيئ) مشكلة مكونين مرتبطين ببعضهما (مركز التفاعل reaction center ومعقد الهوائي antenna complex) حيث يوجد زوج من كلوروفيل أ والمعقد البروتيني . وللإيضاح انظر الشكل رقم (٦، ٢) (Raven, et al., 1999) . كل صبغة مهيئة لامتصاص الطاقة الضوئية لكن معقد ما يشبه الهوائي يورد الطاقة إلى المركز بواسطة النقل الطينيني للطاقة resonance energy transfer . إن قمة الامتصاص للمضوء لكل صبغة من الصبغات المساعدة تكون في مناطق مختلفة عن منطقة امتصاص كلوروفيل أ .



الشكل رقم (٦، ٢) . رسم توضيحي لنقل الطاقة أثناء عملية البناء الضوئي

المصدر (بصرف) (Raven, et al., 1999) .

يساهم معقد الهوائي الداخلى فى تجمعه كل من كلوروفيل ب وأشياء الكاروتين فى التحكم فى مدى الطاقة المنقولة إلى المركز لتحاشي احتمالية الضرر بالأكسدة الضوئية (Van Amerongen and Van Grondelle, 2001) .

فى الكائنات الأخرى يوجد صبغات مساعدة مثل فيوكوزانثين fucoxanthin مساعدة فى بلاستيدات الطحالب البنية و الطحالب الذهبية تمتص الضوء الأحمر. ومن الصبغات المساعدة الأخرى ، الفيكوبيلين Phycobilins التي تذوب فى الماء وتوجد فى بعض الطحالب والبكتيريا الزرقاء وتقوم بدور الحامل الصبغى chromophore لاقتناص الطاقة فى مناطق الضوء الأحمر والبرتقالي والأصفر والأخضر وتميرها إلى الكلوروفيل. من الناحية التركيبية تحوي الفيكوبيلينات رباعيات البيروول ولكنها ليست فى حلقة كما فى الكلوروفيلات . وتظهر أهميتها ليس للكائنات فقط ، بل قد تستغل كأداة بحث كيميائية " وسم ، علامة "tags" حيث ترتبط الصبغة مع الأجسام المضادة وبالتالي باستخدام الإضاءة يمكن تتبع الأجسام المضادة فى النسيج خاصة فى البحوث المتعلقة بالسرطان. من الفيكوبيلينات المشهورة الصبغة الحمراء الفايكويريثرين phycoerythrin وتوجد فى الطحالب الحمراء والصبغة الزرقاء الفايكوسيانين phycocyanin والموجدة فى البكتيريا الزرقاء cyanobacteria راجع (Speer, 1997) والعنوان التالي :

<http://www.ucmp.berkeley.edu/glossary/glossary_P.html>

كلوروفيل ب

يوجد كلوروفيل ب ذو الصيغة الكيميائية (C₅₅H₇₀MgN₄O₆) فى أفراد المملكة النباتية (النباتات الوعائية والحزازيات)، كما يوجد فى الطحالب الخضراء والطحالب أشباه اليوجلينا. يتكون كلوروفيل ب من كلوروفيل أ دون تأثير للإضاءة. يختلف كلوروفيل ب عن كلوروفيل أ بأنه صبغة ذات لون أخضر مصفر وبوجود مجموعة

الفورمايل في الموقع بيتا β من أحد حلقات البيروول بدلا من المجموعة الميثيلية انظر الشكل رقم (٢,١). تكون نسبة كلوروفيل ب إلى كلوروفيل أ في غالبية النباتات نحو الثلث (١:٣) ، لكنها قد تتغير حسب بعض العوامل كنوع النبات والظروف البيئية السائدة . يمتص كلوروفيل ب الطاقة الضوئية في منطقة مختلفة قليلا عن منطقة امتصاص كلوروفيل ب وبقيمتي امتصاص عند الطول الموجي ٤٦٣ و ٦٤٨ نانومتر انظر الشكل رقم (٢,٣) . يعد كلوروفيل ب واحدا من تجمع معقد الهوائي الرئيسي في النظامين الضوئيين ويوجد أيضا في أكبر التجمعات الجانبية الصغيرة الأخرى في النظام الضوئي الثاني وهو تجمع بروتيني (٢٩ كيلو دالتون) يربط الكلوروفيلات ومنه الرمز CP29 (قد يشار إليه بوحيدة CP29) والذي يحوي ثمانية جزيئات من الكلوروفيل منها ستة من كلوروفيل أ وإثنان من كلوروفيل ب علاوة على جزيئان من أشباه الكاروتين-زانثوفيلات (Sandona, et al., 1998) . من الجدير بالذكر أن هناك دراسة على هذا التجمع الجانبي CP29 تشير إلى وجود موقع ربط لأيون الكالسيوم فيه (Jegerschold et al., 2000) . أجريت دراسة مقارنة لنقل الطاقة من كلوروفيل ب إلى كلوروفيل أ في الوحيدة الصغيرة الجانبية CP29 في المعقد الهوائي للنظام الضوئي الثاني فكانت النتيجة أن هناك ثلاث حالات من الفترة الزمنية التي يستغرقها النقل (١٥٠ فيمتوثانية و ١,٢ بيكوثانية و ٥-٦ بيكوثانية) من كلوروفيل ب-٦٥٢ نانومتر إلى كلوروفيل أ ، علاوة على وجود فترة في الأقل (٦٠٠-٨٠٠ فيمتوثانية) من كلوروفيل ب-٦٤٠ نانومتر (Croce et al., 2003) .

أشباه الكاروتين

تعد أشباه الكاروتين بألوانها المختلفة- من الأصفر إلى الأحمر- من الصبغات الشائعة الانتشار في العالم الأحيائي (Tanaka, et al., 2008) . ففي المملكة النباتية تعمل بعض أشباه الكاروتين كصبغات مساعدة من صبغات البناء الضوئي في البلاستيدات الخضراء وتتميز بألوان حمراء أو برتقالية أو صفراء.

أحياناً توجد أشباه الكاروتين في البلاستيدات الأخرى كما في البلاستيدات الملونة في جذور الجزر وثمار الطماطم الحمراء والعديد من الأزهار الصفراء. يتضح لون أشباه الكاروتين في بادرات النباتات كاسيات البذور المنمأة في الظلام لغياب الكلوروفيل الأخضر اللون وكذلك أوراق بعض النباتات في الخريف عند تكسر الكلوروفيل. عموماً في العالم الأحيائي قد تتخذ أشباه الكاروتين ألواناً مختلفة مثل الأخضر في ثمار الأفوكادو والقرمزي في حيوان الريان أو قريبا للون الأسود في سائل الحبار (Salisbury and Ross, 1978). بصورة عامة، فالاعتقاد العام هو أن أشباه الكاروتينات تساهم في توجيه الطاقة الممتصة حسب الحالة الراهنة فإما أن يكون بنقل الطاقة للكلوروفيل للمساهمة في البناء الضوئي وإما بنقلها بعيداً (تبيد) عن الكلوروفيل لتفادي الأكسدة الضوئية (Demmig-Adams, et al., 1996). يرى بعض العلماء أن أدوار أشباه الكاروتينات في الأقل أربعة أدوار: (١) إقتناص الطاقة و(٢) يعادل (يطفئ quenching) الحالة الثلاثية للكلوروفيل و(٣) إقتناص-ترمم scavenging-الأكسجين الأحادي و(٤) تثبيت التجمع التركيبي (Croce, et al., 1999; Peterman, et al., 1997)، ويضيف المرجع الأخير دوراً خامساً وهو تبيد الزيادة في الطاقة. بالطبع لا يهمل دور أشباه الكاروتينات في تكوين الألوان الزاهية في بعض أعضاء النبات كالأزهار والثمار والجذور وغيرها. انظر على سبيل المثال :

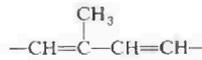
<http://www.astaxanthin.org/carotenoids.htm>

من ناحية أخرى يرى البعض الآخر أنه باستثناء دور أشباه الكاروتينات في البناء الضوئي فإن الوظائف المنسوبة لها لا تتعدى كونها تصورية دون دليل قاطع وهو استنتاج ذكر قبل ثلاثون عاماً نشر خلالها العديد من البحوث الرامية إلى إثبات دورها خاصة كمضادات للأكسدة (Krinsky, 1971 and 2002).

تذوب أشباه الكاروتين في الدهون وهي موجودة في الغشاء الثيلاكويدي للبلاستيدة منغمسة مع الصبغات الأخرى في معقد الهوائي . إن توزيع صبغات أشباه الكاروتين بين النظامين الضوئيين غير متساو حيث يحوي النظام الضوئي الأول PSI كمية أكبر من النظام الضوئي الثاني PSII لكن الأخير يحوي الليوتين (Demmig-Adams and Adams 1992) . علاوة على مساهمة أشباه الكاروتين كصبغة مساعدة في البناء الضوئي فهي تساهم في الوقاية من الأكسدة الضوئية . هناك ما يقارب ٥٠٠ نوع تعرف الكيمائيون على وجودها طبيعياً انظر :

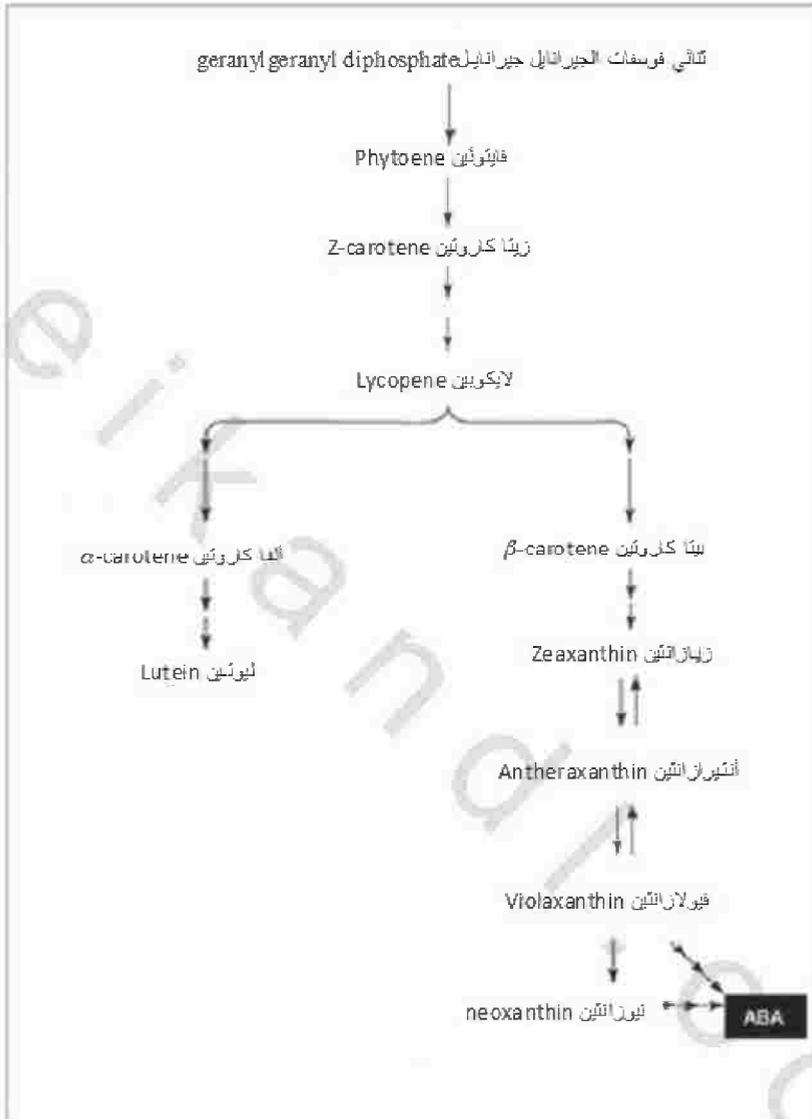
<<http://science.jrank.org/pages/5303/Plant-Pigment-Carotenoids.html>> Plant Pigment – Carotenoids

لكن في تحديث من وزارة الزراعة الأمريكية ذكر أن هناك أكثر من ٦٠٠ نوع من أشباه الكاروتين (Holden, et al., 1999) . لقد ورد مثل هذا العدد من أشباه الكاروتينات علاوة على اكتشاف أنواع جديدة (Mercadante, 1999) . تعد أشباه الكاروتين أساساً هيدروكربونات يصنفها البعض مع أشباه التربين الرباعية tetraaterpenoids إذ تحتوي جميعها على ٤٠ ذرة كربون ووحدة بنائها الأساسية هي وحدة الأيزوبرين isoprene الموضحة في الشكل رقم (٢,٧) .



الشكل رقم (٢,٧) . التركيب الكيميائي لوحدة الأيزوبرين .

يعد مسار بناء أشباه الكاروتين مساراً مهماً إذ يستمر منه بناء منظم النمو النباتي حمض الأبسيسيك (ABA)-abscisic acid وتشارك في المركب الوسطي بيروفوسفات جيناراييل الجيناراييل geranyl geranyl pyrophosphate (GGPP) مع مسارات بناء مركبات أيضية أخرى مثل حمض الجبريلين والكلوروفيلات وفيتامين هـ vitamin E والشكل رقم (٢,٨) يوضح الرسم التخطيطي المبسط لبناء أشباه الكاروتين (Tanaka and Ohmiya, 2008) .



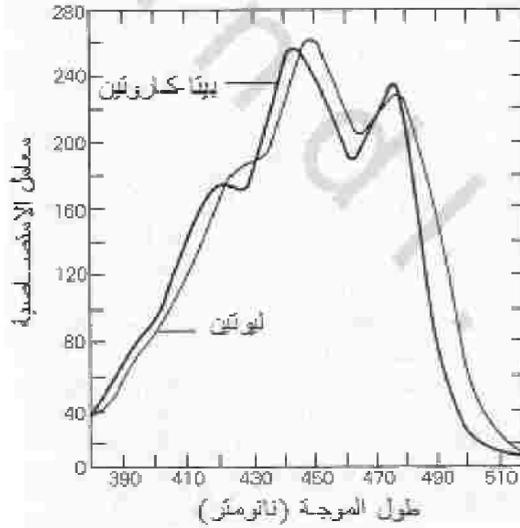
الشكل رقم (٢,٨) . رسم تخطيطي مبسط للمركبات الرئيسية في مسار بناء أصباغ الكاروتين وتبسيط أيضا لم تذكر الإزيمات ويمكن الاطلاع عليها بمراجعة (Tanaka and Ohmiya, 2008) .

تعد أشباه الكاروتين في النباتات الراقية ذات تركيب متناسق وعددها قليل نسبياً (Demmig-Adams, et al., 1996). تقسم أشباه الكاروتين كيميائياً إلى مجموعتين رئيسيتين :

١- الكاروتينات carotenes

٢- الزانثوفيلات xanthophylls حيث الأولي تتكون فقط من كربون وهيدروجين ، بينما الثانية تتكون من كربون وهيدروجين وأوكسجين انظر الشكلين رقمي (٢,١٠) و (٢,١١) على التوالي .

تتمتع أشباه الكاروتين -صبغات مساعلة في البناء الضوئي- الطاقة في مناطق ذات طول موجي مختلف عن تلك للنسبة الرئيسية (كلوروفيل أ) ويمكن مقارنة طيف الامتصاص للكلوروفيل في الشكل رقم (٢,٣) بطيف الامتصاص لأشباه الكاروتين في الشكل رقم (٢,٩) .



الشكل رقم (٢,٩). طيف الامتصاص لأشباه الكاروتين ، بيتا كاروتين ملها في المكسان والبروتين ملها في الإيثانول. المصدر (مصرف) : (Salisbury and Ross, 1978) بناء على بيانات آخرون .

الكاروتينات

يلاحظ في الكائنات التي تبني الكاروتينات وجود عدد كبير من صبغات الكاروتين أو المركبات البادئة لها وتذكر ضمن الكاروتينات مثل زيتا كاروتين البادئ لبيتا كاروتين . قد يعود ذلك إلى أن التركيب الكيميائي عبارة عن سلسلة من الهيدروكربونات الأليفاتية غير المشبعة تنتهي في طرف بالحلقة المسماة بيتا β -ring والطرف الثاني بالحلقة إيسيلون ϵ -ring . ويسمح مثل هذا التركيب الكيميائي بتكوين أيزومرات (أشكال للمركب تتميز بالتماثل في نوع الذرات وعددها والاختلاف من حيث الترتيب والخصائص) منها :

• ألفا كاروتين α -Carotene وحسب الحلقات يسمى بيتا، إيسيلون كاروتين β, ϵ -carotene .

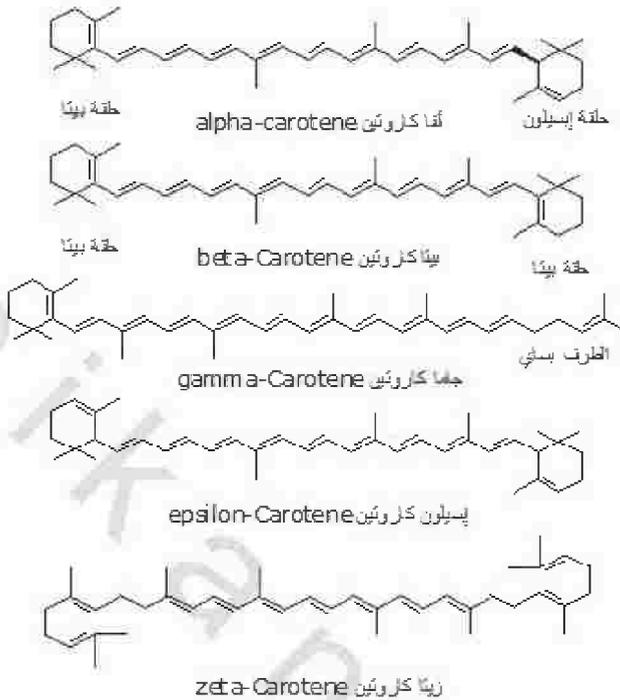
• بيتا- كاروتين β -Carotene وحسب الحلقات يسمى بيتا، بيتا كاروتين β, β -carotene .

• جاما كاروتين γ -Carotene وحسب الحلقات ففي هذا الكاروتين توجد حلقة بيتا والطرف الآخر غير حلقي ولذا يسمى بساي ψ ومنه فالمركب قد يسمى بيتا، بساي كاروتين β, ψ -carotene .

• دلتا كاروتين δ -Carotene وحسب الحلقات يسمى إيسيلون، بساي كاروتين ϵ, ψ -carotene .

• إيسيلون كاروتين ϵ -carotene وحسب الحلقات يسمى إيسيلون، إيسيلون كاروتين ϵ, ϵ -carotene .

من أشهر الكاروتينات والمساهم كصبغة مساعدة في البناء الضوئي هو مركب بيتا-كاروتين β -carotene ذو الصيغة الكيميائية $(C_{40}H_{36})$ والتركيب موضح في الشكل رقم (١٠، ٢) مع تركيب بعض الكاروتينات والتسمية بالحلقات .



الشكل رقم (٢,٩٠) . تركيب بعض الكاروتينات ووجود الحلقات وأسمائها ومنها بيتا كاروتين .

المصدر: مقبس من:

<http://www.chemcalland21.com/arekorid/ifa/science/foce/BETA-CAROTENE.htm>

تعد الصيغتان ألفا وبيتا كاروتين أساسيتان ويختلفان فقط في الرابطة الثنائية ومجموعة الحلقة الطرفية ولهذا سميت هذه الحلقة في هذا الطرف حلقة إيسيلون . تساهم الكاروتينات في اقتناص الطاقة وتحويلها إلى الصبغة الرئيسية حيث منطقة الامتصاص مختلفة عن منطقة امتصاص الصبغة الرئيسية ، فعلى سبيل المثال فإن صبغة بيتا كاروتين تمتص الطاقة ما بين الطول الموجي ٤٠٠ إلى ٧٠٠ نانومتر بأعلى قمم للامتصاص عند ٤٥٠ و ٤٧٠ و ٧٨٠ نانومتر. انظر طيف الامتصاص في الشكل رقم (٢,٩) ، وكذلك العنوان :

<http://icn2.umeche.maine.edu/genchemlabs/Chlorophyll/chlorobeta2.htm>

توجد الكاروتينات في المملكة النباتية ، و تستطيع معظم الخلايا الحيوانية وخلايا الإنسان كسر الرابطة الثنائية في جزيء بيتا كاروتين إنزيميا لتكوين جزيئين من فيتامين أ والذي بأكسده يتحول إلى ريتينال retinal وهي الصبغة المسئولة عن الرؤية . (Raven, et al., 1999)

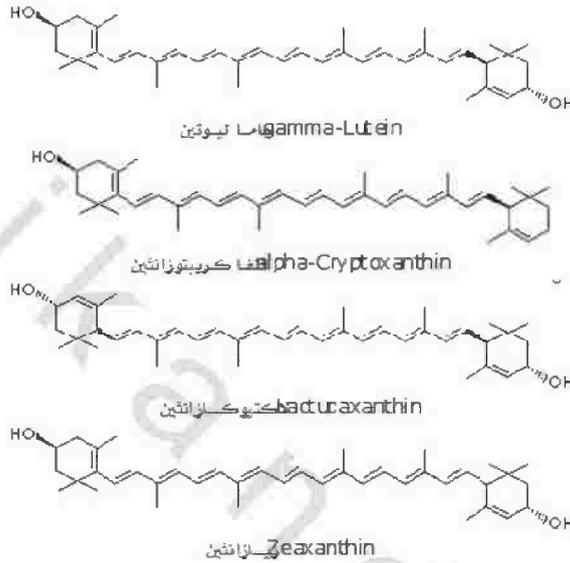
الزائثوفيلات

تشكل الزائثوفيلات مجموعة أخرى من أشباه الكاروتين حيث تختلف في التركيب بوجود ذرة أكسجين أو أكثر . ولعل أشهر الزائثوفيلات كصبغة مساعدة لليوتين lutein ذو الصيغة الكيميائية $(C_{40}H_{56}O_2)$ وتركيبه موضح في الشكل رقم (١١, ٢) ضمن زائثوفيلات أخرى .

تبنى الزائثوفيلات في البلاستيدات ولا يتطلب ذلك الإضاءة حيث توجد في جميع الأوراق النباتية الخضراء والشاحبة وهي ذات لون أصفر . تمتص الزائثوفيلات في غير المناطق التي يمتص بها كلوروفيل أو وبالتالي تزيد من اقتناص الطاقة الشمسية الكلية من الضوء المرئي في منطقة الأزرق والأخضر وتميرها إلى كلوروفيل أ مما يساهم في ثبات معقد مركز الإقتناص (Siefermann-Harms, 1987) انظر الشكل رقم (٩, ٢) حيث طيف امتصاص الليوتين .

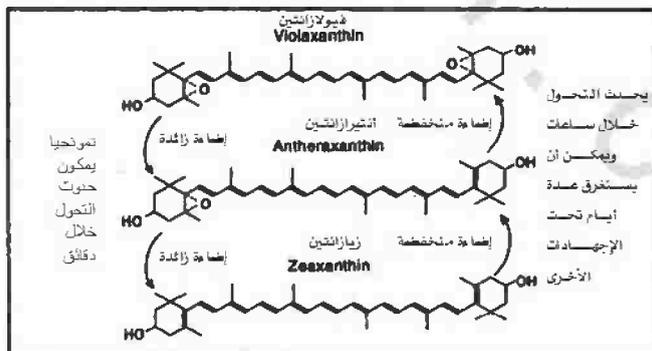
تزايد الأدلة على مساهمة زائثوفيلات معينة في الوقاية من زيادة الإشعاعات الشمسية العالية وذلك عبر دورة الزائثوفيل xanthophyll cycle وهي تحولات إنزيمية بين أنواع من الزائثوفيلات (Demmig-Adams, 1990) حيث تجمع من أحد الزائثوفيلات وهو الفيولزانثين violaxanthin في الصباح الباكر يبدأ في التحول عبر زائثوفيل آخر هو أنثيرزانثين antheraxanthin إلى زائثوفيل الزيازانثين zeaxanthin بتدرج الزيادة في الإشعاعات الشمسية حيث عند قمة الإشعاع يكون معظم الزائثوفيلات على هيئة الزيازانثين. يقوم الزيازانثين بامتصاص الطاقة الزائدة عن طاقة الكلوروفيل وتبديدها

على هيئة حرارة. باستمرار الدورة وانخفاض شدة الاشعاعات الشمسية يعاد تحويل الزيازانثين إلى الفيولا زانثين استعدادا لليوم التالي. والشكل رقم (٢,١٢) يوضح التآرجح بين الزانثوفيلات في الدورة حسب الإضاءة والزمن .



الشكل رقم (٢,١٩). تركيب الليوتين وبعض الزانثوفيلات الأخرى .

المصدر : <http://chemicalland21.com/lifescience/foco/BETA-CAROTENE.htm>



الشكل رقم (٢,١٢). رسم تخطيطي لدورة الزانثوفيلات

المصدر (بتمرف) : (Demmig-Adams, et al., 1996)

يتكون مركز التفاعل الضوئي الثاني LHCII; Light harvesting Complex II في النباتات في الأقل من أربعة بروتينات رئيسية تربط كلوروفيلي أ و ب . يمكن تقسيم البروتينات إلى الجزء الرئيسي الذي يشكل الكلوروفيل به ٦٥٪ من الاجمالي الموجود في النظام ويرمز له بالرمز LHCIIb ، أما المعقدات الأصغر فهي ثلاثة وكل واحد منها يحوي ٥٪ من اجمالي الكلوروفيل ويرمز لها بالرموز LHCIIa و LHCIIc و LHCII d (Peter and Thornber, 1991). يشار إلى المعقدات الأصغر برموز أخرى هي على التوالي CP29 و CP26 و CP24 (Jansson et al., 1992). والمعتقد أنه يتم التنسيق في معقد مركز التفاعل الثاني بين جزئيات الصبغات ؛ سبعة جزئيات لكلوروفيل أ وخمسة جزئيات من كلوروفيل ب و ٢-٣ من جزئيات أشباه الكاروتين (ليوتين ونيوزانثين وكمية من الفيولانثين) حسب النمط الوراثي (Connelly, et al., 1997) أو الحالة الفسيولوجية للنبات (Verhoeven, et al., 1999).

بالمثل لمركز التفاعل الضوئي الأول فمعقد الهوائي الجانبي LHCI يتكون من أربعة معقدات ابتدائية يرمز لها بالرموز LHCa1 إلى LHCa4 وتختلف فقط عن تلك في معقدات الهوائي الجانبية في مركز التفاعل الثاني في عدد الكلوروفيلات وموقعها وتوجيهها في المعقد والاختلاف أيضا فيما بينها (Gibasiewicz, et al., 2005). جميع المعقدات الابتدائية الأربعة بها ظاهرة الإنبعاث emission في درجات الحرارة المنخفضة بطول موجي نحو الأحمر (٧٣٣ نانومتر للمعقد LHCa4) مقارنة بمعقد مركز التفاعل الثاني (٦٨١ نانومتر للمعقد LHCb).

بالنسبة لموقع الزانثوفيلات في أغشية الثايلاكويد فقد عرف موقعين في البروتين الأحادي لمعقد اقتناص الطاقة في مركز التفاعل الثاني LHCII يمكن أن يحتلها الليوتين والألفة عالية High affinity أو فيولانثين أو زيزانثين ويرمز للموقعين بالرموز (L1,L2)

حيث تتفاعل مع كلوروفيل أ بصورة أساسية . عرف أيضا في هذا البروتين موقع ثالث اختياري جدا لنيوزانثوفيل وتفاعل قوي مع كلوروفيل ب (Croce *et al.*, 1999) .
تحوي نباتات المحاصيل كمية كبيرة من مجمع بيتا- كاروتين وكمية أقل من الليوتين مقارنة بالنباتات الشجرية والمعرشة (Demmig-Adams and Adams 1992) .
تضيف الدراسة السابقة بان هناك بعض أشباه الكاروتينات النادرة ومحدودية وجودها في أنواع نباتية معينة ، والمثل على ذلك شبه الكاروتين لاکتيوكازانثين lactucaxanthin الموجود في نبات الشمس *Euonymus kiautschovicus* و الكريبتوزانثين cryptoxanthin في البرتقال وغيره . أنظر الصفحة : <http://www.astaxanthin.org/carotenoids.htm>

طرق التعرف على الكلوروفيلات وتقديرها

تقدر الصبغات النباتية عموماً تقديراً نوعياً qualitative وكمياً quantitative ويستخدم لذلك عدة وسائل وأجهزة حسب الدقة المطلوبة . ومهما كان الهدف فإن البداية هي استخلاص الصبغات حيث تختلف في نوعية المذيب علاوة على اختلاف خصائص الصبغات حسب المادة المذيبة للصبغات . من الشائع استخدام المذيب العضوي الأسيتون (٨٠٪) لتقدير الكلوروفيلات (MacKinney, 1941) وهي طريقة تتطلب جهداً ووقتاً . استخدم حديثاً (Moran and Porath, 1980) المذيب العضوي ثنائي ميثيل الفورماميد (DMF) *N,N*-dimethyleformaamide وهو مركب تركيبه الكيميائي مشابه للأسيتون ويكفي غمر العينة ونقعها دون اللجوء إلى عمليات الطحن المتكررة عند الاستخلاص بالأسيتون مع مراعات استخدام أدوات زجاجية مناسبة وليس أدوات بلاستيكية.

تستخدم طرق الفصل اللوني العمودي column chromatography للتعرف عليها حسب اللون، فكلوروفيل أ يعطي لونا أخضر مزرق بينما يعطي كلوروفيل ب

لونا أخضر مصفر. عند تقدير الكلوروفيلات كما تستخدم معاملات إطفاء extinction coefficients ومعادلات التقدير باستخدام كل من المذيين الأسيتون وثنائي ميثيل الفورماميد كما أوردها أحد البحوث (Inskip and Bloom, 1984) واستخدام الامتصاص (A) عند الطول الموجي المحدد كالتالي :

80% Acetone	DMF
$\text{Chl b} = 20.47A_{647} - 4.73A_{664.5}$	$\text{Chl b} = 20.70A_{647} - 4.62A_{664.5}$
$\text{Chl a} = 12.63A_{664.5} - 2.52A_{647}$	$\text{Chl a} = 12.70A_{664.5} - 2.79A_{647}$
$\text{Total Chl} = 17.95A_{647} + 7.90A_{664.5}$	$\text{Total Chl} = 17.90A_{647} + 8.08A_{664.5}$