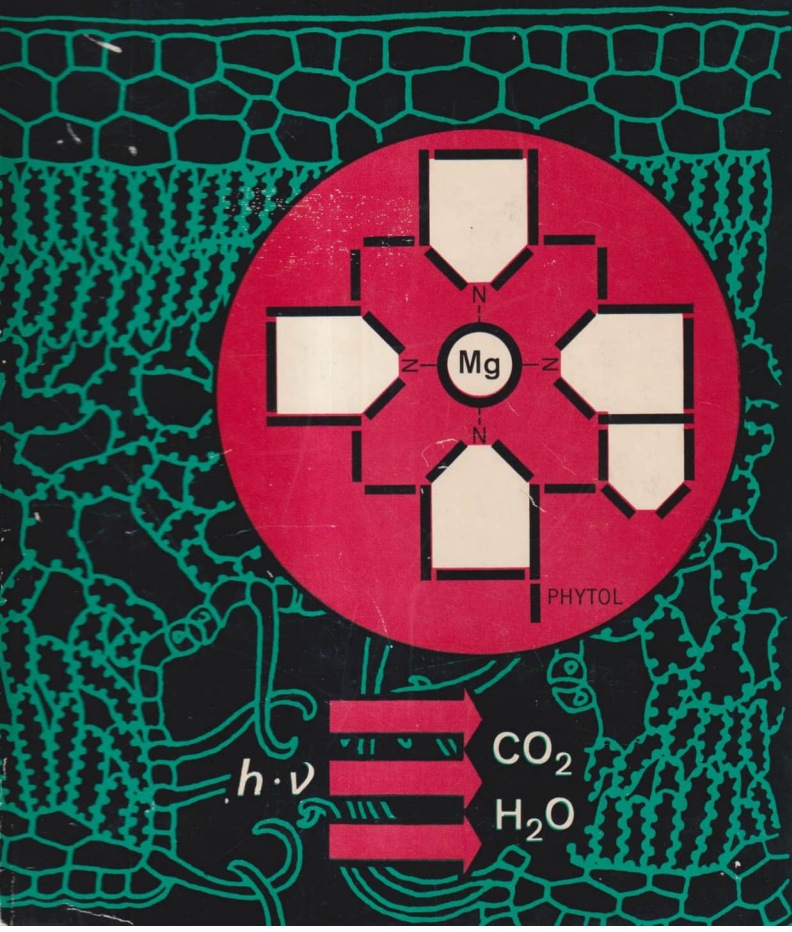
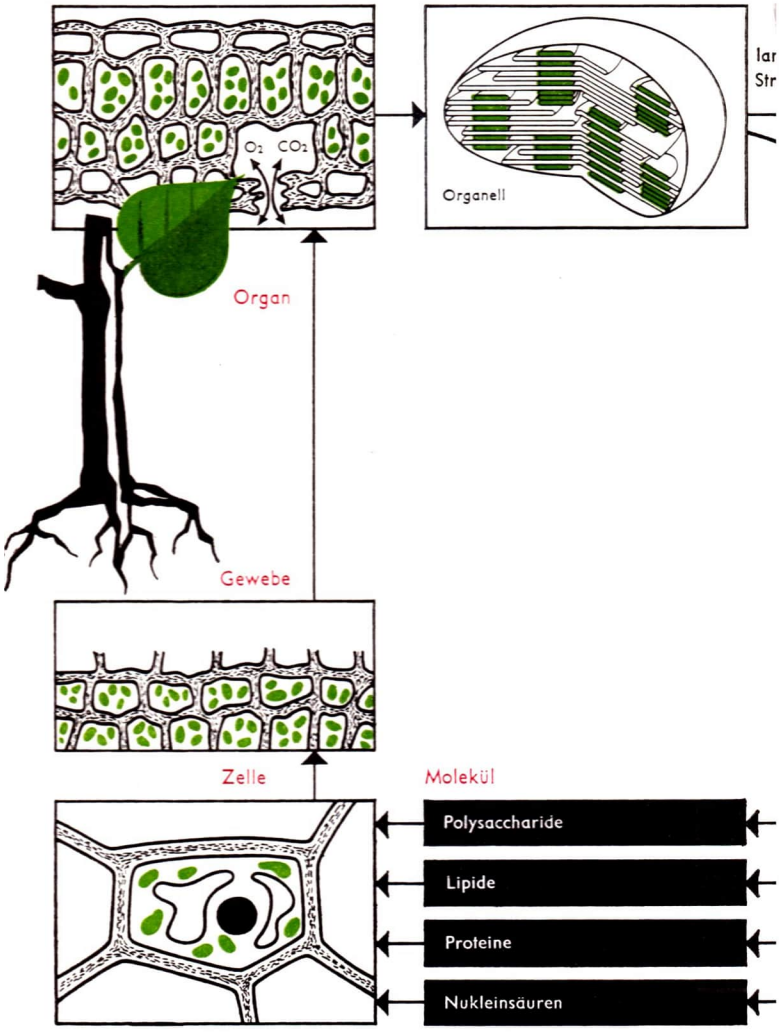
Stoffwechsel der Pflanzen




O2 CO2
Organell
Organ
Gewebe
Zelle
Molekül
Polysaccharide
Lipide
Proteine
Nukleinsäuren

ellare
cturen
Molekül
2 e⁻
2 e⁻
lösliche Phase
(Matrix)
C_6
C_3
C_3
CO_2
C_5
$NADH_2$
2. Lichtreaktion
Photosystem II
1. Lichtreaktion
Photosystem I
ATP
Regeneration des CO_2-Akzeptors
C_3 C_3
C_6
Chlorophyll
Chlorophyll
BIOSYNTHESE
Licht
Licht

KLAUS MÜNTZ

Stoffwechsel der Pflanzen

Ausgewählte Gebiete der Physiologie

VOLK UND WISSEN VOLKSEIGENER VERLAG BERLIN

1973

1. Auflage
Lizenz-Nr. 203 · 1000/72 (SN)
ES 10 C
Redaktion: Klaus Heinzel, Gertrud Kummer
Einband: Atelier vwv, Werner Fahr
Zeichnungen: Marita Behring, Evelyne Bobbe, Eberhard Graf, Heinz Grothmann
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer", 582 Bad Langensalza
Schrift: 9/10 Didot
Redaktionsschluß: 11. Januar 1972
Bestell-Nr. 01 25 19-1
EVP: 22,–

Inhaltsverzeichnis

Erläuterungen zu den Vorsätzen 14

Vorwort 15

Einleitung 17

Die Pflanzenphysiologie und ihre Beziehungen zur Physik und Chemie 17
Der Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion in Lebewesen 20
Die historische Entwicklung der Pflanzenphysiologie 20

Ausgewählte chemische und methodische Grundlagen der Stoffwechselphysiologie 27

Kohlenhydrate 27
Einteilung der Kohlenhydrate 27
Die Monosaccharide 28
Ring-Ketten-Tautomerie 29
Biologisch wichtige chemische Reaktionen der Monosaccharide 32
Oligosaccharide 35
Disaccharide 35
Oligosaccharide aus mehr als zwei Monosacchariden . . . 37
Polysaccharide 37
Stärke 37
Glykogen 39
Zellulose 39
Polyfruktosane 40
Pektine 41
Alginsäure 42
Hemizellulosen 42
Chitin 42

Karbonsäuren und Fette 43
Niedere Karbonsäuren 44
Höhere Fettsäuren mit biologischer Bedeutung 45
Fette 49

Glyzerinphosphatide 50
Glykolipide 50
Wachs, Suberin, Kutin 50

Aminosäuren, Säureamide, Eiweiße 51
Aminosäuren 51
Biologisch wichtige Eigenschaften der Aminosäuren . . . 52
Übersicht über die wichtigsten Aminosäuren 53
Säureamide und Ureide 56
Peptide 57
Eiweiße 61
Wichtige Proteingruppen 64
Wichtige Eigenschaften der Eiweiße 65
Chemische Reaktionen zum Nachweis von Eiweißstoffen . 67
Proteide 67

Purin- und Pyrimidinderivate 68
Die wichtigsten Purin- und Pyrimidinbasen in Pflanzen und Tieren 69
Nukleoside und Nukleotide 70
Nukleinsäuren 73

Wichtige Pyrrolabkömmlinge 78
Protoporphyrin IX 79
Hämfarbstoffe 80
Chlorophylle 80
Zytochrome 82
Katalase und Peroxydasen 83
Gallenfarbstoffe 83
Phykoerythrin und Phykozyanin 83
Andere Pyrrolverbindungen 84

Grundlagen energetischer Vorgänge in den Lebewesen 84
Energieumsetzungen in Stoffwechselreaktionen 85
Das Redoxpotential 87

Enzyme und enzymatische Katalyse 89
Das Wesen der enzymatischen Katalyse 92
Maßeinheiten in der Enzymologie 94
Einfluß verschiedener Faktoren auf die Enzymaktivität . . 94
Benennung und Einteilung der Enzyme 97
Beispiele für Enzyme der sechs Hauptgruppen und ihre Reaktionen 99
Oxydoreduktasen 99
Transferasen 99
Hydrolasen 100
Lyasen 101
Isomerasen 102

Ligasen (Synthetasen) 102
Konstitutive und induzierbare Enzyme 103
Vitamine und ihre Mitwirkung an enzymatischen Reaktionen 104

Einige moderne Methoden der physiologischen Forschung . . . 108
Bestimmung des Gasaustausches bei Atmung, Gärung und Photosynthese mit Warburg-Apparat und Ultrarotabsorptionsschreiber 109
Manometrische Stoffwechselmessungen mit dem Warburg-Apparat 109
Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS) 112
Chromatographische Analysenmethoden 114
Papierchromatographie 117
Ionenaustauscherchromatographie 119
Elektrophorese 121
Polarographie 123
Anwendung von Isotopen in der biologischen Forschung . . 126
Zellfraktionierung mit der Ultrazentrifuge 130

Die Struktur der Zelle als Grundlage ihrer physiologischen Leistung 132

Der Aufbau der Pflanzenzelle 133
Das Protoplasma 135
Stoffliche Zusammensetzung des Protoplasmas 136
Eigenschaften des Protoplasmas 138
Die plasmatischen Membranen 139
Offene Strukturen des Zytoplasmas 141
Geschlossene Strukturen des Protoplasmas 146
Das Vakuom 158
Die Zellwand 158
Übersicht 158
Submikroskopischer Aufbau der Zellwand 160
Die Bestandteile der meristematischen Zelle 163
Die Dauerzellen 163
Der Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Zellen 164

Stoffaufnahme — Stofftransport — Stoffabgabe 166

Das Wasser und seine Funktionen in der Zelle 168
Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers . . 168
Die Diffusion 170
Die Osmose 171
Die Plasmolyse 175
Bestimmung des osmotischen Druckes 176
Plasmolytische Methoden 176
Kryoskopische Methode 177
Die Gewebespannung 178
Die Quellung 179

Beeinflussung der Quellung durch Elektrolyte 180
Beeinflussung der Quellung durch Nichtelektrolyte 182
Beeinflussung der Quellung durch den *p*H-Wert 182
Die Donnan-Potentiale 183

Die Aufnahme von Stoffen in die Pflanze 184

Der Boden als Nährstoffquelle 185
Die aufnehmbare Form der Nährsalze 186
Das Bodenwasser 187
Die Aufnahme der Nährstoffe aus dem Boden 188
Stoffaufnahme in Pflanzenzellen 191
Passive Permeation 192
Katalysierte Permeation 192
Aktiver Transport 194
Eigenschaften der Trägermoleküle 195
Poren als Durchtrittsstellen in Biomembranen 196
Phagozytose und Pinozytose 197
Aufnahmevorgänge innerhalb des Pflanzenkörpers 197
Aufnahme gasförmiger Stoffe in die Pflanze 198
Die Beeinflussung der Aufnahme durch äußere Faktoren . . 199
Die Beeinflussung der Aufnahme durch innere Faktoren . . 200
Die Bedeutung verschiedener Mineralstoffe für die Pflanzen 202

Der Stofftransport in der Pflanze 203

Transportwege innerhalb der Pflanzen 204
Stofftransport durch die Wurzel 205
Ferntransport im Xylem 207
Anatomie der Gefäße 207
Zusammensetzung des Gefäßinhaltes 208
Mechanismus der Stoffbewegung im Xylem 209
Beeinflussung des Transports im Xylem durch innere und äußere Faktoren 213
Möglichkeiten einer Zirkulation 214

Ferntransport im Phloem 214

Anatomie des Phloems 215
Physiologische Differenzierung in den Siebröhren 216
Zusammensetzung des Phloeminhaltes 216
Mechanismus des Transports im Phloem 217
Beeinflussung des Assimilattransports durch innere und äußere Faktoren 219

Die Abgabe von Stoffen aus der Pflanze 220

Übersicht 220
Wasserabgabe durch Transpiration 221
Die physiologische Regulation der Transpiration durch die Spaltöffnungen 221

Der Umfang der transpiratorischen Wasserabgabe 228
Beeinflussung der Transpiration durch innere und äußere Faktoren 229
Die Bedeutung der Transpiration für die Pflanzen 230
Wasserabgabe aus den Pflanzen durch Guttation 231

Wasserbilanz und Welken der Pflanzen 233

Die Assimilation von Kohlenstoff durch die Pflanzen 235

Produktivität der Photosynthese auf der Erde 238

Biochemie der Photosynthese 240

Teilprozesse der Photosynthese 243
1. Teilschritt: Lichtreaktionen 1 und 2 244
2. Teilschritt: Akkumulation stabilisierter photochemischer Produkte 246
3. Teilschritt: CO_2-Reduktion und Bildung der ersten Syntheseprodukte 249
CO_2-Reduktionszyklus nach CALVIN 249
Der C_4-Dikarbonsäure-Weg der Photosynthese 257
Systematische Zuordnung und Vergleich der beiden CO_2-Reduktionswege 258

Der Einfluß äußerer und innerer Faktoren auf die Photosynthese 259

Der Lichtfaktor 259
Die Quantenwirkung des Lichtes 261
Beziehungen zwischen Beleuchtungsstärke und photosynthetischer Leistung 262
Der Pigmentfaktor 265
Die Chlorophylle 265
Biosynthese der Chlorophylle 267
Die Karotinoide 269
Die Phykobiline 271
Der Pigmentgehalt in Blättern 271
Einfluß des Pigmentgehaltes auf die Photosynthese . . . 273
Chromatische Adaptation 274
Der Kohlendioxidfaktor 274
Der Temperaturfaktor 277
Der Wasserfaktor 279

Photosynthese bei Bakterien 279

Chemoautotrophe Assimilation des Kohlendioxids 281

Übersicht 281
Formen der Chemosynthese 284

Dissimilation von organischen Kohlenstoffverbindungen durch Atmung und Gärungen in den Pflanzen 287

Biochemie der Atmung und Gärungen 290
Aktivierung der oxydierbaren Verbindungen 290
Respiratorischer Gasaustausch 291
Glykolytischer Abbau der Kohlenhydrate bis zur Brenztraubensäure 294
Reaktionen der Brenztraubensäure 298
Reduktion der Brenztraubensäure durch $NADH_2$ zu Milchsäure (Milchsäuregärung) 298
Dekarboxylierung der Brenztraubensäure (Alkoholische Gärung, Buttersäuregärung und andere Gärungsformen) . 299
Karboxylierung der Brenztraubensäure 304
Aminierung der Brenztraubensäure 304
Vollständige Oxydation der Brenztraubensäure 305
Der Trikarbonsäurezyklus 306
Der Glyoxylsäurezyklus 310
Direkte Oxydation im Hexosemonophosphatweg nach HOREKKER 312
Die Atmungskette 316
Redoxsysteme der Atmungskette 317
Oxydative Phosphorylierungen 321
Kopplung von Redoxreaktionen und ATP-Bildung . . . 322
Die Regulierung des oxydativen Stoffwechsels 326
Zentren des oxydativen Stoffwechsels in der Zelle 328

Einfluß äußerer Faktoren auf Atmung und Gärungen 329
Einfluß der Gaskonzentration und des Partialdrucks der Atemgase 329
Wirkung veränderter Sauerstoffkonzentrationen 329
Wirkung veränderter Kohlendioxidkonzentrationen . . . 330
Einfluß des Austausches der Atmungsgase 331
Einfluß der mineralischen Ernährung 332
Einfluß des sichtbaren Lichtes auf die Atmung 332
Photorespiration 333
Einfluß der Temperatur auf die Atmung 334
Einfluß des Wassergehaltes der Pflanzen auf die Atmung . . 335

Nichtoxydativer Stoffwechsel der Kohlenhydrate 337

Stoffwechsel der Monosaccharide 337
Umwandlungen unter Mitwirkung von Isomerasen und Epimerasen 338
Umwandlungen unter Mitwirkung von Aldolasen und Ketolasen. 340
Zusammenwirken der Enzyme im „Monosaccharidzentrum“ 340

Biosynthese der Askorbinsäure 342

Stoffwechsel der Oligosaccharide 342
Saccharose 342
Funktionen der Saccharose in Pflanzen 342
Biosynthese der Saccharose 343
Andere Disaccharide 344

Stoffwechsel der Polysaccharide 345
Biosynthese und Mobilisierung der Stärke 345
Biosynthese der Stärke 346
Enzymatischer Stärkeabbau 347
Glykogen 349
Polyfruktoside 350
Zellulose 351
Hemizellulosen 352
Polygalakturonsäuren (Pektine) 353
Chitin 354
Gemeinsame Merkmale des Stoffwechsels der Polysaccharide 355

Stoffwechsel des Stickstoffs 356

Übersicht 356
Die Assimilation der anorganischen Stickstoffverbindungen und die Bildung der primären Aminosäuren 359
Die Bindung des Luftstickstoffs 359
Nitratreduktion in Pflanzen 362
Übersicht 362
Biochemie der Nitratreduktion 363
Beziehungen der Nitratreduktion zu Photosynthese und Respiration 365
Der Einbau von Ammoniumstickstoff im Vergleich zur Nitratassimilation 366
Die Bildung der primären Aminosäuren 367

Biosynthese und Abbau der Aminosäuren — Transaminierungen 368
Transaminierung 368
Biosynthesewege für Aminosäuren 370
Synthese von Monoaminodikarbonsäuren 371
Synthese von Alanin, Glyzin und Serin 371
Biosynthese von Valin, Leuzin und Isoleuzin 372
Biosynthese des Lysins 374
Biosynthese der aromatischen Aminosäuren 374
Bildung der Merkaptoaminosäuren im Stoffwechsel . . . 376
Ornithin, Zitrullin und Arginin; der Harnstoffzyklus nach Krebs und Henseleit 378
Biosynthese des Prolins und Hydroxyprolins 382
Biosynthese des Histidins 384

Der Aminosäureabbau 384
Oxydative Desaminierungen 385
Transaminierungen 385
Aminosäure-Dekarboxylierungen 386
Spezielle Abbauwege 387

Säureamide und Ureide im Stickstoffhaushalt der Pflanzen . . 389
Biosynthese der Amide 390
Abbau der Säureamide 390

Amine 390

Stoffwechsel der freien Nukleotide 391
Biosynthese der Nukleotide 391
Biosynthese der Pyrimidinverbindungen 391
Biosynthese der Purinverbindungen 393
Aufbau der Nukleosiddi- und -triphosphate 393
Abbau von Pyrimidin- und Purinverbindungen 396
Aufbau gemischter Nukleotide 397

Stoffwechsel der Nukleinsäuren 397
Biosynthese (Replikation) und Abbau von DNS 397
Viren als Muster für die Genwirkung 400
Biosynthese (Transkription) und Abbau von RNS 400

Stoffwechsel der Eiweißverbindungen 402
Molekularer Mechanismus der Proteinbiosynthese 402
Aktivierung der Aminosäuren 403
Der genetische Kode 404
Initiation der Biosynthese von Polypeptidketten 406
Verlängerung der Polypeptidketten (Elongation) 408
Termination 409
Der Ribosomenzyklus 410
Entstehung der räumlichen Struktur der Eiweiße 411
Eiweißabbau 411
Orte der Aminosäuresynthese und Translokation der Proteinbausteine in den Pflanzen 413
Proteinstoffwechsel in reifenden Samen und bei der Samenkeimung 415
Stoffwechsel der Blattproteine 417
Beziehungen zwischen Nukleinsäuresynthese, Eiweißsynthese und pflanzlicher Entwicklung 419
Untersuchungen an synchronisierten Kulturen von Algen . 419

Stoffwechsel der Fette 421

Chemismus des Fettstoffwechsels 421
Bildung der Alkoholkomponente 422
Biosynthese der Fettsäuren 422

Biosynthese und Abbau der Fette 425
Abbau der Fettsäuren (β-Oxydation) 427

Einfluß innerer und äußerer Faktoren auf den Stoffwechsel der Fette 429
Der Einfluß innerer Faktoren 429
Einfluß der Samenreife auf den Fettstoffwechsel 430
Samenkeimung und Fettstoffwechsel 431
Fettanhäufung mit zunehmendem Alter 432
Der Einfluß äußerer Faktoren 432

Phosphatide und Glykolipide 434

Phosphatide 434
Glyzerinphosphatide 435
Sphingosinphosphatide 436

Sekundäre Pflanzenstoffe 437

Einteilung der sekundären Pflanzenstoffe 438
Allgemeine Kennzeichen des Sekundärstoffwechsels 439
Ausgewählte Gruppen sekundärer Pflanzenstoffe 441
Die Isoprenderivate 441
Flavanderivate 446
Gerbstoffe 447
Lignine 448
Alkaloide 449

Steuerung und Regulation von Stoffwechselvorgängen 452

Regulation auf der Ebene der Transkription 452
Regulation auf der Ebene der Translation 455
Regulation der Aktivität vorhandener Enzyme (allosterische Effekte) 455
Regulierende Wirkung des ATP/ADP-Verhältnisses 456

Literaturverzeichnis 457

Sachwortverzeichnis 459

Erläuterungen zu den Vorsätzen

Vordere innere Umschlagseite

Die Photosynthese: Biologische Strukturen und der Ablauf molekularbiologischer Prozesse bei der Energiefixierung und der Biosynthese organischer Kohlenstoffverbindungen in grünen Pflanzen (s. S. 235 ff.). Die roten Pfeile kennzeichnen den Hauptweg der Energieübertragung.

Hintere innere Umschlagseite

Beispiele für Funktion und Weitergabe der genetischen Information in Lebewesen (s. S. 397 ff.).

Links: Weitergabe der genetischen Information von Generation zu Generation, dargestellt am Beispiel einer Zelle des Bakteriums *Escherichia coli*. 1. Nach Verdopplung der ringförmigen und an der Membran befestigten Desoxyribonukleinsäure (DNS; Träger der genetischen Information) beginnt die Teilung der Bakterienzelle. — 2. Bereits während der Zellteilung setzt erneut die Verdoppelung der DNS durch Replikation ein. — 3. Die Replikation wird nach Abschluß der Zellteilung fortgesetzt. — 4. Elektronenoptisches Bild der Replikation von ringförmiger DNS aus *E. coli* (rechts unten: Schema zur Verdeutlichung der elektronenmikroskopischen Aufnahme). — 5. Schema der identischen Replikation der ringförmigen DNS-Doppelhelix von *E. coli*. — 6. Wirkung der DNS-Polymerase und Aufdrillen der Doppelhelix am zweiten Gabelungspunkt des Schemas. Schwarzer Punkt an der ersten Gabelung: Startpunkt der Replikation. — 7. Schematische Darstellung der durch das Prinzip der Basenpaarung gesicherten identischen Replikation der DNS. — 8. Die DNS ist nahezu vollständig repliziert. Der Zellzyklus beginnt erneut mit dem in 1. dargestellten Vorgang. (Als Beispiel wurde das Bakterium *E. coli* gewählt, weil dort die Verhältnisse relativ einfach und am besten untersucht sind. Die Weitergabe der genetischen Information von Eukaryonten, einschließlich höherer Pflanzen und Tiere, beruht auf den gleichen Prinzipien.)

Rechts: Realisierung der genetischen Information in den biochemischen Merkmalen eines Organismus, dargestellt an der Biosynthese einer Polypeptidkette in der Zelle von *E. coli* (s. S. 402 ff.). Die genetische Information (die bei Protokaryonten in der DNS des Nukleoids, bei Eukaryonten in der DNS des Zellkerns verschlüsselt vorliegt) gelangt durch Transkription in Nukleinsäuren (mRNS, tRNS, rRNS), die in das Zytoplasma transportiert werden können. Die verschiedenen RNS-Arten erfüllen unterschiedliche Funktionen bei der Translation („Übersetzung") der genetischen Information in die Aminosäuresequenz der Polypeptidkette.

Vorwort

Der Verlag Volk und Wissen hat 1966 mit dem Buch „Stoffwechsel der Pflanzen — Ausgewählte Gebiete der Physiologie" den Versuch unternommen, in kurzer und verständlicher Form eine Übersicht über den Stand des Wissens auf verschiedenen Gebieten des Stoffwechsels der Pflanzen zu geben.

Der Autor hat mehr als sechs Jahre lang im Fernstudium der Oberstufenlehrer Vorlesungen und Praktika über Pflanzenphysiologie abgehalten. Er konnte dabei feststellen, daß die chemischen Vorkenntnisse oft zu gering waren, um die komplizierten biochemischen Vorgänge des pflanzlichen Stoffwechsels voll zu erfassen. Um den Benutzern, die nicht über hinreichende chemische Vorkenntnisse verfügen, das Verständnis der biochemischen Vorgänge zu erleichtern, hat der Autor das Buch in zwei Teile gegliedert.

Im kürzeren ersten Teil werden die chemischen Eigenschaften biologisch wichtiger Naturstoffe behandelt, der umfangreichere zweite Teil beschäftigt sich dann allein mit den Stoffwechselvorgängen.

Chemisch genügend vorgebildete Leser können den ersten Teil des Buches zum Nachschlagen benutzen, während sich Leser ohne hinreichende Kenntnisse auf dem Gebiet der Chemie zuerst über die chemischen Eigenschaften der Naturstoffe informieren sollten, die in den später beschriebenen Stoffwechselprozessen eine besondere Rolle spielen. Allerdings sollte dann ständig ein Lehrbuch der Chemie zu Hilfe genommen werden, denn der erste Teil enthält keine Darstellung der Grundbegriffe der Chemie.

Verlag und Autor empfehlen das Buch auch den Chemielehrern, denn als Grundlage für einen modernen Biologie- und Chemieunterricht muß die Verbindung zwischen beiden Fächern enger gestaltet werden. Dazu gehört nicht nur, daß der Biologielehrer über chemische Kenntnisse verfügt, sondern auch der Fachlehrer für Chemie wird in Zukunft nicht ohne Wissen über physiologische Vorgänge auskommen.

Die positive Aufnahme und die Verbreitung, die die 1. Auflage bei Lehrern und Studenten erfahren hat, ermutigen Verlag und Autor zur Herausgabe einer stark überarbeiteten 2. Auflage. Die vorgenommenen Änderungen erstrecken sich auf Modernisierung, notwendige Korrekturen und Anpassung des Inhalts an die verbesserten Voraussetzungen bei dem Leserkreis, für den das Buch gedacht war und weiter vorgesehen ist.

Schwerpunkte der Modernisierung mußten, entsprechend den Fortschritten der Forschung und biologischen Erkenntnis, Photosynthese und Proteinstoffwechsel sein. In diesen Kapiteln war eine Erweiterung nicht zu umgehen. Kürzungsmöglichkeiten gab es besonders in den einleitenden chemischen Grundlagenabschnitten, die außerdem neu gruppiert wurden, um bestimmte Gedanken stärker hervorheben zu können. Insgesamt wurde der Umfang des Buches nicht wesentlich verändert. Alle hier nicht genannten Teile des Buches blieben in den Grundzügen unverändert, wurden jedoch ebenfalls dem

heutigen Wissensstand angepaßt. Die Vorsätze wurden zur vierfarbigen Darstellung von Vorgängen bei der Photosynthese und bei der Weitergabe der genetischen Information verwendet.

Für die 2. Auflage konnten Verbesserungen nicht zuletzt auf der Grundlage von Hinweisen der Rezensenten, Benutzer und aus dem Kollegenkreis des Autors vorgenommen werden. Besonderer Dank gebührt in diesem Zusammenhang den Herren Prof. Dr. E. Libbert (Rostock), Prof. Dr. H. Borriss (Greifswald), Prof. Dr. H. Augsten (Jena), Prof. Dr. G. Dietrich (Leipzig), Prof. Dr. H. Göhring (Berlin), Prof. Dr. W. R. Müller-Stoll (Potsdam) und Dr. Stenzel (Niederlande). Der Autor dankt außerdem für kritische Durchsicht und zuverlässige technische Assistenz Frau I. Michaelis (Gatersleben) und Frau E. Bielig (Gatersleben).

Berlin und Gatersleben, Dezember 1972

Redaktion Biologie Dr. habil. Klaus Müntz

Die Pflanzenphysiologie und ihre Beziehungen zur Physik und Chemie

Die Pflanzenphysiologie beschäftigt sich mit den Lebensvorgängen (Funktionen) der pflanzlichen Organismen, mit dem Stoffwechsel, dem Wachstum, der Fortpflanzung, Entwicklung und Reizbarkeit. Grundlage dieser Lebensvorgänge sind physikalische und chemische Prozesse. Dennoch sind die Funktionen der Lebewesen nicht einfach gleich der Summe dieser chemischen und physikalischen Vorgänge. Die Lebensvorgänge zeichnen sich durch die Ordnung im räumlichen und zeitlichen Ablauf aus. Sie ist eine phylogenetisch erworbene Eigenschaft der lebenden Materie und beruht auf erblichen Informationen, deren Entwicklung bis zum heutigen Inhalt mehrere Milliarden Jahre gedauert hat.

Solange Struktur und Funktionen in den Organismen die spezielle, geordnete Form des Lebendigen besitzen, leben die Tiere und Pflanzen. Ihren höchsten Ausdruck findet die Ordnung des Lebenden in den komplexen Lebensprozessen Stoffwechsel, Wachstum, Entwicklung, Fortpflanzung, Reizbarkeit und Bewegung. An diesen Lebensvorgängen können wir lebende und nichtlebende Natur unterscheiden. Wird die Ordnung der Vorgänge in den Lebewesen grundlegend gestört, dann stirbt der Organismus. Schwächere Störungen bewirken Krankheiten und können durch entsprechende Regelmechanismen überwunden werden.

Die typischen Lebensvorgänge haben eigene Gesetzmäßigkeiten, z. B. die Vererbungsgesetze und die Gesetze der Reizvorgänge. Dennoch gelten die Gesetze der Physik und Chemie auch für die Lebewesen. Die Stoffwechselreaktionen gehorchen den stöchiometrischen Gesetzen der Chemie, bei enzymatischen Prozessen gelten die Gesetze der Katalyse (s. S. 92f.), und das Massenwirkungsgesetz hat auch für alle Stoffumsetzungen in den Organismen Gültigkeit. Für alle energetischen Vorgänge gelten die beiden Hauptsätze der Wärmelehre (s. S. 84).

Häufig wurden in der Vergangenheit an die Wachstumsvorgänge Vermutungen geknüpft, wonach der erste Hauptsatz der Wärmelehre (der Satz von der Energieerhaltung)

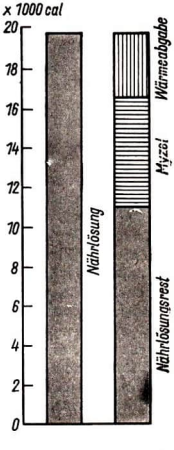


Abb. 17/1 Wachstum einer *Aspergillus niger*-Spore zum Myzel als Beweis für die Gültigkeit der Hauptsätze der Wärmelehre bei Lebewesen. Die kalorimetrisch meßbare Energie der Nährlösung bei Versuchsbeginn ist gleich der kalorimetrisch meßbaren Energie von Myzel, Restnährlösung und Wärmeverlust zur Zeit des Versuchsendes (nach Versuchen von ALGERAS).

für einen Wachstumsvorgang nicht gelten sollte. Durch Versuche an Pilzen konnte diese Auffassung widerlegt und die Gültigkeit der Hauptsätze der Wärmelehre bewiesen werden.

Beimpft man eine Nährlösung, die Glukose (Traubenzucker) als Energie- und Baustoffquelle enthält, mit einer Pilzspore, dann wächst daraus in einiger Zeit ein Organismus heran, das Pilzmyzel. Für den Aufbau des Pilzkörpers werden Moleküle der Nährlösung als Baustoff- und Energiequellen verwendet. Bestimmt man den Kaloriengehalt der Nährlösung zu Beginn des Versuches und vergleicht ihn mit der Summe aus den Kalorienmengen im Nährlösungsrest, im Pilzmyzel und im Wärmeverlust, so gleichen sich beide Werte (s. Abb. 17/1).

$$E_{\text{Nährlösung (Beginn)}} = E_{\text{Nährlösung (Rest)}} + E_{\text{Myzel}} + E_{\text{Wärmeverlust}}$$

Damit sind die Forderungen des 1. und 2. Hauptsatzes der Wärmelehre erfüllt.

In den Lebewesen finden nicht nur Stoffumwandlungen statt, sondern damit verbunden stets auch Energieumsetzungen. Sie dienen im Ablauf der Lebensprozesse verschiedenen Zwecken. Einerseits muß das komplizierte, labile und zum Zerfall neigende System des lebenden Organismus durch ständigen Energieaufwand erhalten werden (Erhaltungsenergie). Andererseits wird für die Synthese neuer organischer Verbindungen ebenfalls Energie benötigt (Aufbauenergie). Wächst das Lebewesen nicht, dann beschränken sich seine Leistungen auf den reinen Erhaltungsvorgang, wie das zum Beispiel in ruhenden Samen der Fall ist. Aber auch in diesem Zustand verbraucht das Lebewesen Substanz und Energie, die von außen aufgenommen werden müssen oder aus Reservestoffen stammen, mit denen der natürliche Abbau kompensiert wird. Ein Lebewesen kann in gewisser Beziehung mit einer komplizierten Maschine verglichen werden, die nur dann reibungslos läuft und ihre volle Leistung erreicht, wenn dauernde Energiezufuhr, ständige Pflege, laufender Ersatz abgenutzter Teile und ununterbrochener Schutz vor zerstörenden Einflüssen stattfinden.

Baustoffe und Energie nehmen die Organismen mit der Nahrung in ihren Körper auf. Sie gewinnen durch Oxydationsvorgänge aus einem Teil der aufgenommenen Stoffe Energie, die dazu dient, einen anderen Teil der Nährstoffe in körpereigene Baustoffe zu verwandeln. Da die Zusammensetzung der Nahrung besonders bei den Tieren nicht vollständig den Bedürfnissen des betreffenden Organismus entspricht, fallen im Laufe der Stoffumwandlung Abfallstoffe an, die ausgeschieden werden müssen. Die Stoffausscheidung ist daher bei den Tieren von großer Bedeutung, während sie bei den Pflanzen keine so große Rolle spielt.

Den gesamten Vorgang der Stoffaufnahme, -umsetzung und -abgabe bezeichnet man als **Stoffwechsel**. Mit dem Stoffwechsel befaßt sich ein Teilgebiet der Physiologie, die **Stoffwechselphysiologie**.

In vielen Fällen nehmen Substanz und Volumen der Lebewesen infolge der Stoffwechseltätigkeit zu. Die irreversible Volumenzunahme der Lebewesen wird **Wachstum** genannt. Wachstum und Stoffwechsel sind eng miteinander verknüpft.

Gleichzeitig mit dem Wachstum findet meist auch die **Entwicklung** des Lebewesens statt. Wächst eine Keimpflanze, so nimmt das Volumen der vorhandenen Organe und Gewebe nicht nur zu, sondern es bilden sich neue Zellen, Gewebe und Organe mit neuen Strukturen und Funktionen. Die Keimpflanze bildet nach den Keimblättern Primär- und Folgeblätter aus. Zuletzt entstehen die Blattorgane der Blüte, die der Fortpflanzung und Vermehrung dienen. Wachstums- und Entwicklungsprozesse laufen in gesunden Lebewesen so ab, daß ein in Struktur und Funktionen geordnetes System ent-

steht. Mit den Problemen des Wachstums und der Entwicklung beschäftigen sich **Wachstums- und Entwicklungsphysiologie.**

Die Lebewesen sind durch ihren engen Kontakt zur Umwelt ständig der Gefahr ausgesetzt, daß die biologische Ordnung gestört wird. Im Laufe der stammesgeschichtlichen Entwicklung haben die Lebewesen jedoch die Fähigkeit entwickelt, so auf Umwelteinflüsse zu reagieren, daß Schäden in gewissem Umfang vermieden werden können. Die Eigenschaft der Organismen, auf Umwelteinflüsse zu reagieren, bezeichnen wir als **Reizbarkeit.** Der Reiz ist ein Signal, das durch den Kontakt mit der Umwelt ausgelöst wird. Er ist der Anfang der Reizkette, an deren Ende die Reaktion als Reizerfolg steht. Die Reaktion ist meist dazu geeignet, den regulären Gleichgewichtszustand zwischen Organismus und Umwelt wiederherzustellen.

Am höchsten entwickelt ist diese Eigenschaft der Lebewesen bei den Tieren mit freier Ortsbewegung. Sie sind einem besonders schnellen Wechsel ihres Kontaktes zur Umwelt ausgesetzt.

Ein Beispiel für die Funktion der Reizbarkeit ist die Wirkung des Wundreizes. Durch die Verletzung wird ein Reiz ausgeübt, der bei frei ortsbeweglichen Tieren zuerst durch eine Rückzugsbewegung beantwortet wird. Dann setzen Wachstumsvorgänge als Reaktionen ein, welche die Wunde verschließen. Derartige Prozesse laufen sowohl bei den Tieren als auch bei den Pflanzen ab. Neben Stoffwechsel, Wachstum und Entwicklung ist die Reizbarkeit ein typisches Merkmal der Lebewesen. Auch dafür gelten die Gesetze der Physik und Chemie. Sie sind jedoch bei den Reizvorgängen am wenigsten deutlich zu erkennen. Die Energiemenge, welche durch den Reiz auf einen Körper übertragen wird, steht oft in keinem Verhältnis zum Energieaufwand für die Reaktion. Das bedeutet aber keinesfalls, daß hier die Hauptsätze der Wärmelehre verletzt werden. Den „fehlenden" Energiebetrag bringt der Organismus selbst aus seinen Reserven auf. Der Reiz verhält sich also zur Reaktion wie der Druck auf den elektrischen Schalter zum Aufleuchten der Glühlampe. Das Aufleuchten der Glühlampe ist nicht das unmittelbare Ergebnis der Energiemenge, die aufgewendet werden muß, um den Schalter zu betätigen, sondern ist die Folge der Arbeit des Elektrizitätswerkes. Der Schaltvorgang gibt nur den Weg für den Stromfluß frei.

Jedes Individuum wird durch Stoffwechsel-, Wachstums-, Entwicklungs- und Reizvorgänge aufgebaut und erhalten. Das Leben existiert jedoch über die Grenzen der Lebensdauer eines Individuums hinaus. Das Leben wird durch **Fortpflanzungsvorgänge** von einer Generation zur anderen weitergegeben. Der Fortpflanzungsmechanismus garantiert, daß die Ordnung der Lebensprozesse erhalten bleibt und in jedem Nachkommen reproduziert werden kann. Die Information darüber wird mit den Erbanlagen von einer Generation auf die andere übertragen. Der Vorgang der Zellteilung (Mitose), durch den die Erbanlagen von Mutter- auf Tochterzellen übertragen werden, garantiert, daß aus der Mutterzelle zwei untereinander erbgleiche Tochterzellen entstehen. Sie besitzen die gleichen Potenzen zur Entwicklung der Merkmale wie die Mutterzelle. Der gesamte Organismus, welcher durch die mitotischen Teilungen entsteht, setzt sich aus untereinander erbgleichen Zellen zusammen. Auf diese Weise kann der charakteristische Ordnungszustand in jedem neuen Teil des Lebewesens reproduziert werden.

Auch bei der sexuellen Vermehrung der Lebewesen ist ein besonderer Teilungsmechanismus die Grundlage dafür, daß die Lebensfunktionen erhalten werden: die Reduktionsteilung oder Meiosis. Der Vererbungsvorgang ist ein typischer Prozeß der lebenden Natur. Für diesen Vorgang gelten biologische Gesetze. Dennoch laufen auch die Vererbungsprozesse auf der Grundlage physikalischer und chemischer Vorgänge ab. Zur

Verdoppelung der Chromosomen ist auch eine Verdoppelung der Menge an chemischen Verbindungen notwendig, aus denen die Chromosomen aufgebaut sind. Diese Verdoppelung ist das Ergebnis chemischer Reaktionen, die nach chemischen Gesetzen ablaufen und für deren energetische Bilanzen die Hauptsätze der Wärmelehre gelten.

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion in Lebewesen

Als Beispiele dafür, daß chemische und physikalische Gesetze auch im Reich der Lebewesen gelten, sind hier nur wenige wichtige und allgemein bekannte Gesetze angeführt worden. Ähnliche Beweise lassen sich für andere Gesetze der Chemie und Physik ebenfalls führen. Die gesetzmäßig ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge bewirken in geregeltem Zusammenspiel die Ordnung, welche sich im Aufbau der Lebewesen und im Ablauf der Lebensvorgänge ausdrückt. Die biologischen Gesetzmäßigkeiten lassen sich stets auf chemische oder physikalische Gesetzmäßigkeiten zurückführen und charakterisieren deren geordnetes Zusammenwirken im Lebewesen. Ordnung in der Struktur und Ordnung in den Stoffwechselreaktionen bedingen sich gegenseitig.

Der heute bestehende Zusammenhang zwischen Struktur und Funktionen ist als Ergebnis eines seit Jahrmillionen andauernden Selektionsvorganges entstanden.

Die Grundbausteine aller Lebewesen sind die Zellen. Sie bilden in bestimmter Anordnung die Gewebe. Durch die spezielle Ausbildung der Zellen eines Gewebes sind sie in der Lage, bestimmte Leistungen zu vollbringen. So hängt die Struktur der Zellen in den Leitbündeln der Pflanzen mit ihrer Funktion bei der Wasser- und Stoffleitung zusammen. Die Zellen der Leitbündel besitzen als Gefäße oder Siebröhren mit den Geleitzellen je nach ihrer besonderen Aufgabe zur Leitung von wäßriger Nährstofflösung oder von Assimilaten unterschiedliche Strukturen.

Auch an den Organen einer Pflanze sind die engen Beziehungen zwischen Struktur und Funktion zu erkennen. Abschluß-, Festigungs-, Leit-, Grund- und Bildungsgewebe sind in der Sproßachse einer Pflanze so angeordnet, daß ein enger Zusammenhang mit den Funktionen der Nährstoffleitung und Festigung ganz offensichtlich ist.

Im mikroskopischen Bereich innerhalb der Zelle und im submikroskopischen Bereich der Makromoleküle, aus denen das Protoplasma, die Plasmagrenzschichten und die Zellwände aufgebaut sind, besteht dieser Zusammenhang zwischen Struktur und Funktionen ebenfalls. Die Struktur der Chloroplasten und die Anordnung der Chlorophyllmoleküle darin haben funktionelle Bedeutung für die Lichtabsorption und die Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische Energie im Verlaufe der photochemischen Prozesse bei der Photosynthese. Im Multienzymsystem der Fettsäuresynthetase sind die einzelnen Enzymmoleküle räumlich derartig angeordnet, daß eine bestimmte Reaktionsfolge garantiert ist (s. S. 425).

Die historische Entwicklung der Pflanzenphysiologie

Die Pflanzenphysiologie besteht ungefähr seit 1860 als eigenes Teilgebiet der Biologie. Die Grundlage dafür war durch wichtige Entdeckungen der Chemie und Physik geschaffen worden.

1806 hatte BERZELIUS (1779—1848) die organische Chemie folgendermaßen definiert: „Der Teil der Physiologie, welcher die Zusammensetzung der Lebewesen und die in

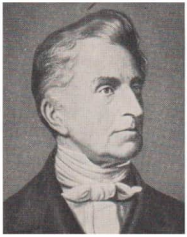


Abb. 21/1 Justus von Liebig (1803—1873)

Abb. 21/2 Joseph Priestley (1733—1804)

Abb. 21/3 Carl Wilhelm Scheele (1742—1786)

ihnen ablaufenden chemischen Prozesse beschreibt, wird als organische Chemie bezeichnet." 1828 war WÖHLER (1800—1882) die Harnstoffsynthese gelungen und KOLBE (1818—1884) konnte 1845 erstmals die Essigsäure synthetisch darstellen. Mit der Einführung des Katalysebegriffes durch BERZELIUS (1834) begann in der Chemie eine Forschungsrichtung, die später für Untersuchungen über die Enzymreaktionen von außerordentlicher Bedeutung werden sollte. Justus von LIEBIG (1803—1873) wendete die organische Chemie bewußt auf physiologische und pathologische Probleme an. 1842 wurde durch Robert MAYER (1814—1878) der erste Hauptsatz der Wärmelehre aufgestellt. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts erforschten GIBBS (1839—1903), van't HOFF (1850—1911) und ARRHENIUS (1859—1927) die Gesetze der chemischen Thermodynamik, der chemischen Kinetik und der elektrolytischen Dissoziation. Sie schufen damit die Grundlagen für das Verständnis der physikalisch-chemischen Vorgänge Diffusion und Osmose sowie für die moderne biologische Energetik. Mit dem Namen des Chemikers Emil FISCHER (1852—1919) sind Strukturaufklärung und Synthese vieler Naturstoffe, wie Zucker und Aminosäuren, verbunden.

Innerhalb der Botanik setzte die physiologische Forschung aber bereits viel früher ein. Der englische Naturforscher Stephan HALES (1677—1761) beschäftigte sich besonders mit der Bewegung von Flüssigkeiten in den Organismen. Er demonstrierte als erster den aufsteigenden Saftstrom in den Sproßachsen der Pflanzen, indem er auf abgeschnittenen Pflanzenstengeln Glasröhrchen befestigte (1727). Besonderes Interesse fand in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts der Gasaustausch der Pflanzen bei Assimilation und Atmung. PRIESTLEY (1733—1804) und SCHEELE (1742—1786) entwickelten dabei gegensätzliche Ansichten. PRIESTLEY stellte im Licht eine „Luftverbesserung" durch Pflanzen fest. Dazu hatte er eine Pflanze in einem Gasraum betrachtet, welcher wohl Kohlendioxid enthielt, aber arm an Sauerstoff war, denn eine brennende Kerze erlosch darin. Nach mehrstündiger Versuchsdauer brannte eine Kerze weiter, wenn man sie in den Gasraum brachte. — SCHEELE dagegen registrierte eine „Luftverschlechterung", denn er führte seine Experimente unter solchen Bedingungen durch, die keine genügend intensive Photosynthese gestatteten, so daß ein Mangel an Sauerstoff eintrat. Erst INGENHOUSZ (1730—1799) löste diesen Widerspruch. 1780 erschien die deutsche Fassung seiner Arbeit über „Versuche mit Pflanzen, wodurch entdeckt wurde, daß sie

Abb. 22/1 · Antoine-Laurent Lavoisier (1743—1794)

Abb. 22/2 Theodor Schwann (1810—1882)

Abb. 22/3 Louis Pasteur (1822—1895)

die Kraft besitzen, die atmosphärische Luft beim Sonnenschein zu reinigen und im Schatten und des Nachts über zu verderben". INGENHOUSZ stellte fest, daß auch nichtgrüne Pflanzen die „Luft verderben". 1797 wies de SAUSSURE den Zusammenhang zwischen der schon früher bekannten Kohlendioxidabgabe und der Sauerstoffaufnahme bei der Atmung nach. Der Nachweis des Zusammenhanges zwischen der Sauerstoffabgabe und Kohlendioxidaufnahme bei der Photosynthese gelang SENEBIER (1742—1809). In den „Chemischen Untersuchungen über die Vegetation" veröffentlichte de SAUSSURE 1804 seine Erkenntnis, daß die Pflanzen im Licht bei fortdauernder Atmung an Substanz zunehmen, während sie im Dunkeln einen Substanzverlust erleiden. Da sich die Substanzzunahme bei der Photosynthese größer erwies als die aufgenommene Menge an Kohlendioxid, mußte zum Substanzaufbau wenigstens noch ein weiterer Stoff verwendet werden. De SAUSSURE erkannte richtig, daß Wasser an der Kohlendioxidassimilation beteiligt ist.

Etwa zur gleichen Zeit befaßte sich LAVOISIER (1743—1794) mit der Untersuchung der chemischen Vorgänge bei der Atmung und Gärung. 1780 stellte er fest, daß die Atmung ein Oxydationsvorgang ist. 1785 fand er, daß bei der Gärung Äthanol und Kohlendioxid gebildet werden. Nachdem 1747 von MARGGRAF (1709—1782) der Rübenzucker aus der Runkelrübe isoliert worden war, gelang es 1792 LOWITZ (1757—1804), Traubenzucker und Fruchtzucker aus dem Honig zu gewinnen. 1802 stellte PROUST erstmals Traubenzucker aus dem Saft der Weintrauben dar. 1810 konnte dann die Gärung als chemische Reaktion nach folgender Gleichung formuliert werden:

Glukose $\rightarrow$ 2 Äthanol + 2 Kohlendioxid

1836 wies SCHWANN (1810—1882) die Gärung als einen Lebensprozeß der Hefe nach. 1857 und 1858 folgten dann die Untersuchungen von Louis PASTEUR (1822—1895) über die Gärung. Auf diesen genialen französischen Forscher ist auch der Fermentbegriff zurückzuführen.

Schon 1836 konnte SCHWANN das erste Enzym isolieren. Es war das Pepsin. Aber erst 1897 gelang es BUCHNER (1860—1907), Gärungsvorgänge außerhalb der Hefezellen durchzuführen. Man erkannte, daß die Gärung ein enzymatisch katalysierter chemischer Prozeß ist. Inzwischen war 1838 und 1839 von SCHWANN und SCHLEIDEN (1804—1881) die Zelle als Grundbaustein der Tiere und Pflanzen erkannt worden. Von MOHL (1808

Abb. 23/1 Matthias Jakob Schleiden (1804—1884)

Abb. 23/2 Rudolf Virchow (1821—1902)

Abb. 23/3 Eduard Strasburger (1844—1912)

—1872) entdeckte dann 1846, daß das Protoplasma der wichtigste Bestandteil jeder Zelle ist. HOFMEISTER (1824—1877) und von NÄGELI (1817—1891) demonstrierten 1855 die Plasmolyse. Im gleichen Jahre prägte Rudolf VIRCHOW (1821—1902) seinen Grundsatz der Biologie „omnis cellula e cellula" — jede Zelle entsteht aus einer Zelle. 1879 entdeckte Eduard STRASBURGER den Kernteilungsvorgang als Grundlage der Zellteilung. Damit waren Zellenlehre und Zellphysiologie begründet.

Widerlegung der Humustheorie (1840) durch LIEBIG (1803—1873) und Erforschung der mineralischen Ernährung der Pflanze durch WIEGMANN und POLSTORFF (1842) ebneten den Weg zu den bahnbrechenden Versuchen von SACHS (1832—1897), KNOP (1817—1891) und PFEFFER (1845—1920) über die Nährstoffe der Pflanze und ihren Wasserhaushalt. 1860 führten SACHS und KNOP ihre Sand- und Nährlösungskulturversuche an Pflanzen durch. Die Vorgänge bei der Osmose in pflanzlichen Zellen wurden 1867 von TRAUBE (1826—1894) und PFEFFER (1877) untersucht. Physikalische und chemische Betrachtungen moderner Art hielten Einzug in die Pflanzenphysiologie. Die physiologische Forschung bedient sich seitdem bewußt physikalischer und chemischer Untersuchungsmethoden.

Abb. 23/4 Julius Sachs (1832—1897)

Abb. 23/5 Wilhelm Pfeffer (1845—1920)

Abb. 24/1 Melvin Calvin (geb. 1911)

Abb. 24/2 Otto Warburg (1883—1970)

Abb. 24/3 Peter Boysen Jensen (1883—1959)

Im 20. Jahrhundert ist die Entwicklung der Pflanzenphysiologie besonders durch biochemische Untersuchungen gefördert worden. Viele physiologische Vorgänge konnten in ihre biochemischen Einzelreaktionen zerlegt werden. Reaktionsketten wichtiger Lebenserscheinungen, wie Atmung, Gärung oder Photosynthese, wurden teilweise aufgeklärt.

Schon zu Beginn des Jahrhunderts hatte man erkannt, daß die Photosynthese aus zwei Teilprozessen bestehen mußte, wovon einer lichtabhängig, der andere lichtunabhängig sein sollte. Diese Dunkelreaktion wurde 1905 von BLACKMAN entdeckt und wird danach heute als BLACKMAN-Reaktion bezeichnet. 1918 bestimmten WILLSTÄTTER (1872—1942) und STOLL die Struktur des Chlorophylls. Robert HILL konnte dann 1940 das Wesen der Lichtreaktion der Photosynthese experimentell erklären. Durch die Wirkung des Sonnenlichtes wird mit Hilfe des Chlorophylls eine chemische Substanz gebildet, die in der Lage ist, im Verlaufe der Dunkelreaktion das Kohlendioxid zu reduzieren. 1955 veröffentlichte CALVIN (geb. 1911) seine Theorie über den Vorgang der Kohlendioxidreduktion in einem Reaktionszyklus bei der Photosynthese. Seit fast zwanzig Jahren sind Quantenmechanismus und Quantenausbeute bei der Photosynthese Gegenstand intensiver Forschungen (WARBURG und EMERSON).

Außerordentliche Fortschritte wurden bei der Erforschung der oxydativen Stoffwechselreaktionen, Atmung und Gärung, erzielt. 1924 und 1928 entdeckte WARBURG (1883—1970) zwei der wichtigsten Atmungsenzyme, die Zytochromoxydase und das Laktoflavin. 1937 waren die wichtigsten Reaktionsschritte der Gärung (MEYERHOFF, 1884—1951) und der vollständigen Oxydation der Glukose bei der Atmung durch den Trikarbonsäurezyklus (KREBS, geb. 1900) bekannt. Durch die Entdeckung des Koenzyms A (LIPMAN 1953) konnte jene Reaktion teilweise aufgeklärt werden, welche die Verbindung zwischen der Glykolyse und dem Säurezyklus herstellt. LOHMANN erforschte als erster 1929 Struktur und Funktion eines Nukleosidpolyphosphats (ATP) und schuf damit die Grundlage für die Aufklärung der Energiespeicherung und -umsetzung im Stoffwechsel.

In den letzten zwanzig Jahren wurde besonders intensiv an der Erforschung von Struktur und Wirkungsweise der Nukleinsäuren gearbeitet, welche die Grundlage für die Vererbung und die Bildung des artspezifischen Eiweißes bilden. 1953 veröffent-

lichten WATSON (geb. 1928) und CRICK (geb. 1916) erstmals ein Modell der Struktur der Desoxyribonukleinsäure (DNS). Der Aufbau und die Biosynthese der Ribonukleinsäure (RNS) wurden besonders von OCHOA (1955) und seinen Mitarbeitern erforscht. 1958 konnte KORNBERG die wichtigsten Vorgänge bei der Biosynthese der DNS aufklären.

Die Erforschung pflanzlicher Wachstums- und Entwicklungsvorgänge wurde durch die Entdeckung der Wuchsstoffe durch BOYSEN JENSEN und WENT (1928) besonders angeregt.

Gleichzeitig mit den Fortschritten in der Aufklärung chemischer Reaktionen des Stoffwechsels wurden große Erfolge bei der Erforschung der Zellstruktur erzielt. Die Voraussetzungen dafür waren mit der Konstruktion des Elektronenmikroskopes durch RUSKA, v. BORRIES und MAHL und seine etwa 1940 einsetzende industrielle Produktion geschaffen worden. Sie ebneten damit den Weg zur Erforschung der submikroskopischen Strukturen in den Zellen. In der folgenden Zeit konnten bedeutende Einsichten in die Zusammenhänge zwischen submikroskopischer Struktur und einzelnen Stoffwechselvorgängen gewonnen werden.

Viele bedeutende Forscher sind in dem kurzen Abriß über die Entwicklung der Pflanzenphysiologie genannt worden. Ihre Leistungen beruhen jedoch auf den Arbeiten eines Heeres von Wissenschaftlern in allen Ländern der Erde. Ihre Zahl wächst in raschem Tempo, denn in der Gegenwart wird der Fortschritt der Menschheit durch die Leistungen der Wissenschaftler und durch die in den Wissenschaften gewonnenen Erkenntnisse wesentlich mitbestimmt.

Zeittafel über die Einführung einiger wichtiger Methoden für die pflanzenphysiologische Forschung auf dem Gebiet des Stoffwechsels

1675	Ringelungsversuche von MALPIGHI. Technik zum Nachweis der Richtung des Stofftransportes
1727	HALES montiert Glasrohr auf abgeschnittener Sproßachse und weist aufsteigenden Wasserstrom, Wurzeldruck und Transpirationssog nach
1842	Einführung der Sandkultur durch WIEGMANN und POLSTORFF
1860	Einführung der Nährlösungskultur von Pflanzen. Technik zur Erforschung der mineralischen Ernährung der Pflanzen (SACHS und KNOP)
1864	Blasenzählmethode zur Messung der Intensität der Photosynthese (SACHS)
1877	Osmometer von PFEFFER
1881	Einführung der Mikrochemie in die Botanik durch POULSEN. Später besonders durch MOLISCH (1981 — Grundriß der Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, 1913 — Mikrochemie der Pflanzen) entwickelt
1884	Blatthälften-Methode von SACHS zum Nachweis der Nettoassimilation während des Tages
1897	Erste Arbeiten mit isolierten Enzymen der Hefe (BUCHNER)
1902	Beginn der Versuche HABERLANDTS, die Gewebekultur einzuführen
1906	Adsorptionschromatographische Trennung von Blattfarbstoffen an Stärkesäulen (TSWETT)
1911	Porometer zur Messung der Öffnungsweite von Spaltöffnungen und der Luftwegigkeit der Pflanzen (FR. DARWIN)
1913	Kryoskopische Methode zur Bestimmung des osmotischen Wertes pflanzlicher Preßsäfte (DIXON und ATKINS)
1916	Methode nach URSPRUNG und BLUM zur Messung der Saugkraft pflanzlicher Gewebe
1916	Methode nach WINKLER zur Bestimmung der Sauerstoffabgabe bei der Photosynthese submerser Pflanzen

1918 Plasmometrische Methode von HÖFLER zur Bestimmung osmotischer Werte in Pflanzenzellen und -geweben

1922 Erste gelungene Kultur isolierter Organe von Pflanzen (KOTTE, ROBBINS)

1924/25 WARBURG verbessert die manometrischen Methoden zur Gaswechselmessung bei Stoffwechselvorgängen soweit, daß sie allgemeine Verbreitung finden und sehr erfolgreich angewendet werden können (WARBURG-Apparat)

1925 Einführung der Ultrazentrifuge von SVEDBERG zur Bestimmung der relativen Molekülmassen von Eiweißen

1925 HEYROVSKY konstruiert seinen ersten Polarographen

1932 Thermoelektrische Messung des Transpirationsstromes in lebenden Gewächsen (HUBER)

1937 Elektrophorese nach TISELIUS in flüssigen Medien. Später besonders Entwicklung der Papierelektrophorese und Gelelektrophorese

1939/40 Erste Arbeiten mit Isotopen in der Pflanzenphysiologie (KAMEN und RUBEN)

1939/43 Methode der reziproken Pfropfungen bei der Ermittlung des Syntheseortes von Alkaloiden erfolgreich eingesetzt (SCHMUCK, DAWSON, MOTHES)

1941 Einführung der Verteilungschromatographie in die physiologische Forschung (MARTIN und SYNGE)

1944 Einführung der Papierchromatographie in die physiologische Forschung (CONSDEN, GORDON, MARTIN)

1948 Isolierung von Zellfragmenten durch Zentrifugation (POTTER)

1949 Erste Verwendung des Ultrarotabsorptionsschreibers (URAS) für Photosynthesemessungen durch EGLE und ERNST

1950 Einführung der Ionenaustauschertechnik in die Proteinanalytik (MOORE und STEIN)

1956 Dünnschichtchromatographie von STAHL zur zuverlässigen Methode in der biochemischen Forschung entwickelt

Zeittafel über das Erscheinen einiger wichtiger deutschsprachiger Lehrbücher und Sammelwerke der Pflanzenphysiologie

1880 PFEFFER, W.: Pflanzenphysiologie. Ein Handbuch. 2 Bde., 1. Aufl. Leipzig.

1882 SACHS, J.: Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 1. Aufl. Leipzig.

1903 JOST, L.: Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 1. Aufl. Jena. — Ab 4. Aufl. zusammen mit BENECKE, W.

1915 MOLISCH, H.: Pflanzenphysiologie als Theorie der Gärtnerei. 1. Aufl. Jena.

1923/24 BENECKE, W., und JOST, L.: Pflanzenphysiologie. 2 Bde., 4. Aufl. von JOST, L.: Vorlesungen über Pflanzenphysiologie (s. dort). Jena.

1923 KOSTYTSCHEW, S.: Lehrbuch der Pflanzenphysiologie. 1. Auflage in deutscher Sprache.

1939 BÜNNING, E.: Physiologie des Wachstums und der Bewegungen. 1. Aufl. Berlin. Teil eines geplanten mehrbändigen Lehrbuches der Pflanzenphysiologie. Erschien 1948 in 2. Aufl. unter dem Titel: Entwicklungs- und Bewegungsphysiologie der Pflanzen.

1950 PAECH, K.: Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe. 1. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg. Teil des gleichen Lehrbuches wie das Buch von BÜNNING.

1955 RUHLAND, W. (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenphysiologie. 18 Bde., Berlin-Göttingen Heidelberg.

Methodenbücher über die Pflanzenanalyse:

1931 KLEIN, G.: Handbuch der Pflanzenanalyse. 2 Bde., Wien.

1955 PAECH, K., und TRACEY, M. V. (Hrsg.): Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. Bisher 7 Bde., Berlin-Göttingen-Heidelberg.

Ausgewählte chemische und methodische Grundlagen der Stoffwechselphysiologie

Kohlenhydrate

Der Begriff der Kohlenhydrate wurde von SCHMIDT (1844) für solche organische Verbindungen eingeführt, welche die Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_n$ besitzen. Dazu gehören die Zucker und aus Zuckern bestehende Makromoleküle. Diese Abgrenzung der Kohlenhydrate ist nicht vollkommen zutreffend, weil danach auch Verbindungen anderer Art dazu gehören, wenn sie nur diese Zusammensetzung in der Summenformel aufweisen. Als Beispiel sei das Phlorogluzin (1,3,5-Trioxybenzol, $C_6H_6O_3$) genannt. Phlorogluzin ist eine aromatische Verbindung mit ganz anderen Eigenschaften, als sie die Kohlenhydrate besitzen. Umgekehrt gibt es auch Kohlenhydrate, die nicht mit der allgemeinen Summenformel übereinstimmen, z. B. die Digitoxose ($C_6H_{12}O_4$). Daher bezeichnet man heute die Kohlenhydrate als Verbindungen, welche in ihren chemischen Eigenschaften Zuckern ähnlich sind. Derartige Stoffe sind in den Lebewesen als Stoffwechselzwischenprodukte, Reservestoffe und Baustoffe sehr weit verbreitet und haben große Bedeutung für alle Organismen.

Einteilung der Kohlenhydrate

Die Einteilung der Kohlenhydrate erfolgt nach der Anzahl der Sauerstoffatome bei monomeren Verbindungen oder nach der Anzahl der monomeren Bausteine. Biosen sind Monosaccharide mit 2, Triosen mit 3, Tetrosen mit 4, Pentosen mit 5, Hexosen mit 6 und Heptosen mit 7 Sauerstoffatomen im Molekül. Die Oligosaccharide werden nach der Zahl ihrer monomeren Bausteine unterteilt: Disaccharide enthalten 2, Trisaccharide 3, Tetrasaccharide 4 und Pentasaccharide 5 Monosaccharide. Für die Polysaccharide

Tabelle 1

Einfache Kohlenhydrate, durch Säurehydrolyse nicht spaltbar		Zusammengesetzte Kohlenhydrate, durch Säurehydrolyse spaltbar	
Monosaccharide		Oligosaccharide	Polysaccharide
Aldosen	Ketosen	z. B.	z. B.
Biosen	Biosen	Disaccharide	Stärke
Triosen	Triosen	Trisaccharide	Glykogen
Tetrosen	Tetrosen	Tetrasaccharide	Zellulose
Pentosen	Pentosen	Pentasaccharide	Inulin
Hexosen	Hexosen	Hexasaccharide	Pektine
Heptosen	Heptosen		Hemizellulosen

werden selten systematische Namen, dagegen meist Trivialnamen, wie Stärke, Zellulose oder Pektin, benutzt.

Innerhalb dieser Gruppen kann weiter zwischen Aldehyd- und Ketozuckern (Aldosen und Ketosen) unterschieden werden. Die einfachen Zucker besitzen darüber hinaus noch eine Vielzahl von isomeren Formen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht für die Einteilung der Zucker in die wichtigsten Gruppen (nach HELFERICH).

Aus fast allen diesen Gruppen kommen Vertreter in den Organismen vor. Während die Monosaccharide und einige Oligosaccharide gut wasserlöslich und besonders an den Zwischenreaktionen des Stoffwechsels beteiligt sind, stammen die Kohlenhydrate unter den Reserve- und Baustoffen meist aus der Gruppe der Polysaccharide.

Neben den typischen Zuckern, welche Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe auf der Stufe der Alkohole (Alkanole), Aldehyde (Alkanale) und Ketone (Alkanone) darstellen, treten auch ihre Reduktions- und Oxydationsprodukte unter natürlichen Bedingungen auf, die Zuckeralkohole und die verschiedenen Säurederivate der Zucker.

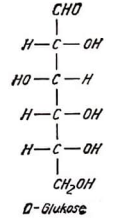
Die Monosaccharide

Die Monosaccharide sind Oxydationsprodukte mehrwertiger Alkohole und gehören zu Polyhydroxyalkanalen oder Polyhydroxyalkanonen. Ihre Kohlenstoffketten sind allgemein unverzweigt. Es gibt jedoch auch einige natürlich vorkommende Zucker mit verzweigten Ketten, z. B. D-Apiose aus einem Glykosid, das im Sellerie (*Apium graveolens*) enthalten ist. Apiose ist eine Pentose. Eine verzweigte Kette hat auch die L-Streptose (Hexose), die im Streptomyzin vorkommt.

Von der Triose Glyzerinaldehyd (2,3-Dihydroxypropanal), welche in den Lebewesen eine besonders große Rolle spielt, leitet sich die Zuordnung der Zucker nach der **sterischen Konfiguration** zur D- oder L-Reihe ab. Glyzerinaldehyd besitzt ein asymmetrisches C-Atom. Die Stellung der Hydroxylgruppe an diesem C-Atom bestimmt die Einordnung in die betreffende Reihe.

Entscheidend ist also die Stellung des Substituenten oder der OH-Gruppe am letzten asymmetrischen C-Atom der Kette. In der Natur überwiegen die Formen der D-Reihe.

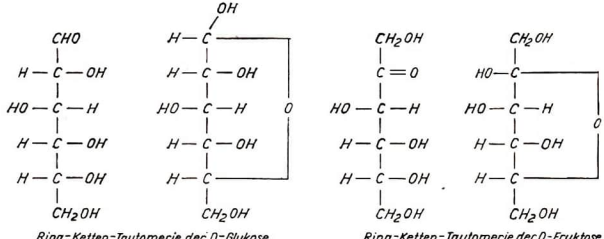
Treten am 2. C-Atom einer Hexose oder eines anderen Zuckers mit mehr als drei C-Atomen konfigurative Unterschiede auf, dann spricht man von **epimeren Zuckern**. Solche epimere Zucker sind Glukose und Mannose unter den Hexosen. Sind an anderen C-Atomen konfigurative Unterschiede vorhanden, dann bezeichnet man das als **Diastereomerie**, z. B. zwischen Glukose und Galaktose. Es gibt eine große Anzahl von verschieden konfigurierten Zuckern mit gleicher Summenformel.



Die Bezeichnungen D und L wurden ursprünglich für die Rechts- bzw. Linksdrehung des polarisierten Lichtes in Verbindungen mit asymmetrischen C-Atomen verwendet. Erst nachdem man festgestellt hatte, daß Konfigurationsmerkmal und Drehung des polarisierten Lichtes nicht immer übereinstimmen, kam es zu der oben beschriebenen Übereinkunft. Dafür kennzeichnet man heute die wirkliche Drehung des polarisierten Lichtes mit + (rechts) und − (links). Den natürlichen Traubenzucker muß man danach als D(+)-Glukose bezeichnen.

Ring-Ketten-Tautomerie

Durch innere Halbazetalbildung entstehen die Ringformen der Zucker. Der Ring enthält ein Sauerstoffatom und kann 5 oder 4 C-Atome einschließen. Er tritt sowohl bei den Aldosen als auch bei den Ketosen auf. In Analogie zu den entsprechenden sauerstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen werden Zuckerringe, die 5 C-Atome umfassen, als Pyranosen (Pyran der heterozyklischen Verbindungen!), und jene, die 4 C-Atome umfassen, als Furanosen (Furan der heterozyklischen Verbindungen!) bezeichnet. Es gibt also Aldofuranosen, Ketofuranosen, Aldopyranosen und Ketopyranosen. Die Aldopyranosen besitzen 1,5-Ringe, die Ketopyranosen 2,6-Ringe. In entsprechender Weise werden die Ringe bei den Furanosen gebildet.

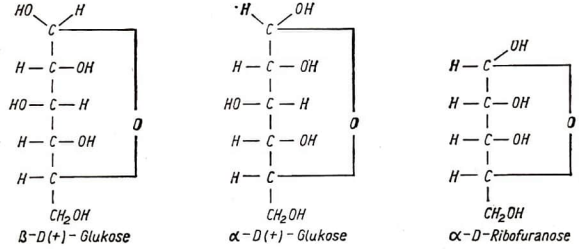


Beispiele für Aldose und Ketose in Pyranose- und Furanose-Ringformen nach TOLLENS (1883)

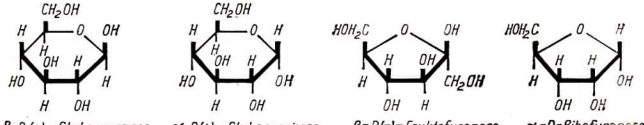
Durch die Ringbildung tritt eine neue Hydroxylgruppe auf, die als **glykosidische Hydroxylgruppe** bezeichnet wird. Das C-Atom, welches die glykosidische OH-Gruppe trägt, bildet ein weiteres Symmetriezentrum. So entstehen die Reihen der α- und β-Zucker, je nach der Stellung des glykosidischen Hydroxyls am neuen asymmetrischen C-Atom.

Die alte Ringschreibweise von TOLLENS gab keinen Aufschluß über die räumliche Anordnung der Seitengruppen am Ring. Die Ringform nach HAWORTH, der auch 1926 erstmals das Vorkommen der C_1-C_5-Ringform nachwies, berücksichtigt die räumlichen Verhältnisse. Der Ring wird als horizontal im Raum liegend angesehen, weshalb die

vordere Kante stets stärker gezeichnet erscheint. Die nach oben und unten an den C-Atomen des Ringes hängenden Wasserstoffatome oder Hydroxylgruppen werden entsprechend oberhalb oder unterhalb des betreffenden C-Atoms gezeichnet. Unter natürlichen Bedingungen liegen Ring- und Kettenform in einem bestimmten Gleichgewicht in den Lösungen der Monosaccharide vor.



Beispiele für Ringformen nach TOLLENS



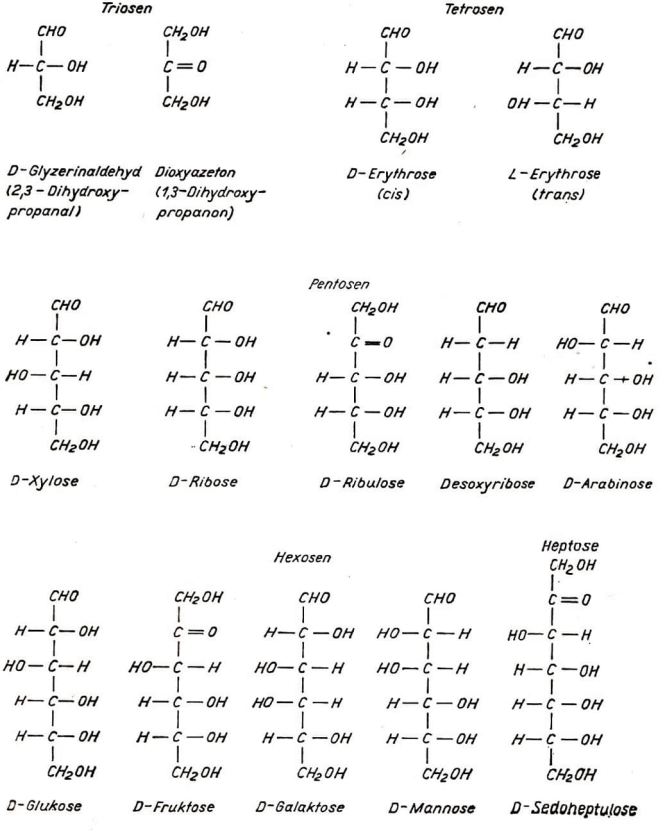
Beispiele für Ringformen nach HAWORTH

Die mannigfaltigen konfigurativen Unterschiede zwischen den Monosen haben für den Stoffwechsel der Pflanzen weitreichende Bedeutung. So baut die Pflanze von den verschiedenen Isomeren der Hexosen ausgehend verschiedenartige Polysaccharide auf, die entweder als Reserve- oder als Baustoffe eine Rolle spielen.

D(+)-Glukose — Stärke und Glykogen als Reservestoffe
D(+)-Glukose — Zellulose als Baustoff der pflanzlichen Zellwand
D(−)-Fruktose — Inulin als Reservekohlenhydrat der Kompositen
D(+)-Mannose — Mannan in Pflanzengummi und Hemizellulosen
D(+)-Galaktose — Ausgangsstoff zur Pektinbildung in Mittellamellen der pflanzlichen Zellwand

Für den Aufbau von Stärke oder Zellulose aus D(+)-Glukose ist die Stellung der glykosidischen Hydroxylgruppe entscheidend. So entsteht aus der α-Form der Glukose die Stärke, während aus der β-Form Zellulose aufgebaut wird.

Die für den pflanzlichen Stoffwechsel wichtigsten Monosaccharide



Biologisch wichtige chemische Reaktionen der Monosaccharide

Bei allen Monosaccharidmolekülen können wir anhand der funktionellen Gruppen drei verschiedene Bindungszustände von C-Atomen unterscheiden: 1. Die Aldehyd- bzw. die Ketogruppe, 2. die sekundären Alkoholgruppen und 3. die primären Alkoholgruppen. Die einzelnen Gruppen sind zu unterschiedlichen biologisch wichtigen chemischen Reaktionen fähig. Biologisch wichtige Reaktionsprodukte sind in Tabelle 2 (s. S. 34) zusammengestellt worden. Der Zusammenhang zur biologischen Funktion wird durch die Hinweise in der folgenden Übersicht gegeben.

Oxydation

— Aldehydgruppe: Bildung von Karbonsäuren (Kennzeichnung: Endung „on") s. S. 311

— primäre Alkoholgruppe: Bildung von Karbonsäuren (Kennzeichnung: Endung „uron") s. S. 342

— Aldehyd- und primäre Alkoholgruppe: Bildung von Zuckersäuren

Reduktion

— Karbonylgruppe: Bildung von Zuckeralkoholen (Kennzeichnung: Endung „it") s. S. 422

Veresterung

— primäre und sekundäre Alkoholgruppen, besonders mit Orthophosphorsäure, wichtig für biologische Energetik s. S. 87

Dimerisierung

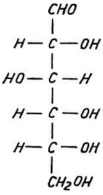
— Karbonylgruppe: Übertragung eines „aktivierten" H-Atoms von dem C-Atom des einen Aldehydmoleküls, das der Karbonylgruppe benachbart ist, auf die Karbonylgruppe des zweiten Aldehydmoleküls, die dabei zur sekundären Alkoholgruppe reduziert wird s. S. 250

Kondensation

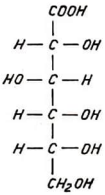
— ätherähnliche Verbindung zweier Monosaccharide über eine Sauerstoffbrücke unter Bildung von H_2O als 2. Reaktionsprodukt; sogen. glykosidische Bindung, Grundlage für Biosynthese aller Polysaccharide s. S. 241

Biologisch wichtige Reaktionsprodukte der Monosaccharide

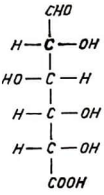
1. Oxydation



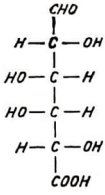
D-Glukose



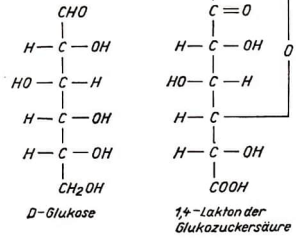
D-Glukonsäure



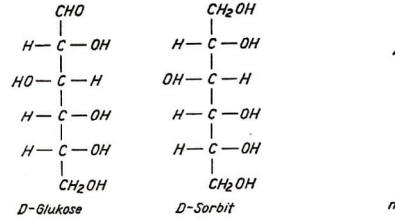
Glukuronsäure



Galakturonsäure



2. Reduktion



3. Veresterung

Beispiele für wichtige Zuckerester im Stoffwechsel

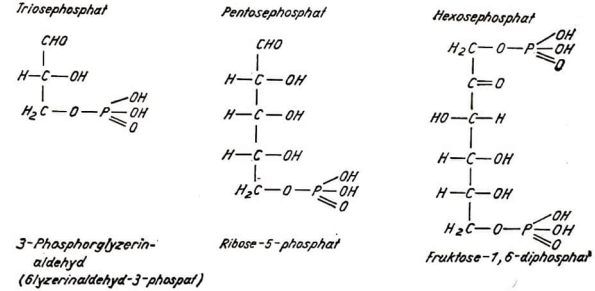
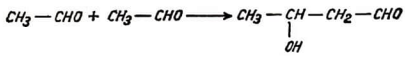


Tabelle 2

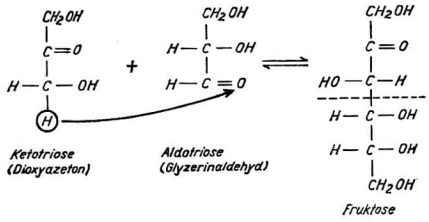
Zuckertyp	Anzahl der O-Atome	Gruppe	Anzahl der optischen Isomeren	Vorkommen in Lebewesen als	Funktion im Stoffwechsel
Aldosen	3	Triosen	2	Phosphorsäureester (Glyzerinaldehyd)	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung, Gärung
	4	Tetrosen	4	Phosphorsäureester	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung
	5	Pentosen	8	Phosphorsäureester (Ribose, Xylose, Arabinose) RNS-Baustein	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung.– Polysaccharidbaustein
	6	Hexosen	16	Phosphorsäureester (Glukose, Galaktose, Mannose)	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung, Gärung. — Polysaccharidbaustein
Ketosen	3	Triosen	—	Phosphorsäureester (Dioxyazeton)	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung, Gärung
	5	Pentosen	4	Phosphorsäureester (Ribulose, Xylulose)	Intermediärprodukte: Photosynthese, Atmung
	6	Hexosen	8	Phosphorsäureester (Fruktose)	Intermediärprodukte: Photosynthese, Atmung. Gärung
	7	Heptosen	16	Phosphorsäureester (Sedoheptulose)	Intermediärprodukt: Photosynthese, Atmung
Desoxyzucker	5	Pentose	4	Phosphorsäureester (Desoxyribose)	DNS-Baustein
	6	Hexose	16	Rhamnose	
Aminozucker	6	Hexose	8	Glukosamin (2-Aminodesoxy-Glukose)	Chitinbaustein

4. Aldehyddimerisation

Aldehyddimerisation zweier Moleküle Azetaldehyd (Äthanal)



Aldehyddimerisation zwischen der Aldo- und der Ketotriose



Oligosaccharide

Sie entstehen durch glykosidische Verbindung von zwei oder mehreren Monosaccharidmolekülresten.

Soweit sie natürlich vorkommen, haben die Oligosaccharide Trivialnamen. Der Rohr- oder Rübenzucker wird z. B. Saccharose oder Sukrose genannt. Er besteht aus α-D(+)-Glukose und β-D(−)-Fruktose und wird in der chemischen Nomenklatur als α-D(+)-Glukopyranosido-1,2-β-D(−)-Fruktofuranosid bezeichnet. Da die wissenschaftlichen Bezeichnungen kompliziert sind, bedient man sich allgemein der Trivialnamen.

Disaccharide

Reagieren beim Aufbau der glykosidischen Bindung die glykosidischen Hydroxylgruppen beider Monosaccharidmoleküle miteinander, dann verschwinden die reduzierenden Eigenschaften, die den Monosacchariden eigen sind, und man spricht bei derartigen Disacchariden vom Trehalosetyp (nach dem Disaccharid Trehalose genannt). Er ist auch für die Saccharose charakteristisch.

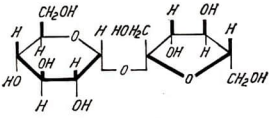
Wird nur die glykosidische Hydroxylgruppe der einen Monose an der Bindung beteiligt, dann bleiben die reduzierenden Eigenschaften bei einem der beiden Bausteine erhalten, und man spricht vom Maltosetyp (nach dem Disaccharid Maltose). Die Mehrzahl der natürlich vorkommenden Disaccharide gehört zum Maltosetyp.

Trehalosetyp:

Rohrzucker: Wirtschaftlich wichtigstes Disaccharid. Die wirtschaftliche Gewinnung erfolgt aus Zuckerrohr, Zuckerrübe und in geringem Umfang aus Zucker-Ahorn (Kanada). 70 Prozent der Weltproduktion stammen aus dem Zuckerrohr. Im Rohrzucker

sind α-D(+)-Glukopyranose und β-D(−)-Fruktofuranose durch 1,2-Bindung verknüpft. Säurehydrolyse oder enzymatische Hydrolyse führt zum Gemisch der beiden Komponenten, wobei die Drehung des polarisierten Lichtes von rechts nach überwiegend links geändert wird (Invertzucker).

Rohrzucker entsteht als eines der ersten zusammengesetzten Kohlenhydrate bei der Photosynthese und stellt das erste nicht phosphorylierte Photosyntheseprodukt dar (s. S. 342 f.). In den Siebröhren der Pflanzen ist Rohrzucker die wichtigste Transportform der Kohlenhydrate.



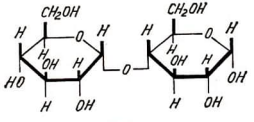
Rohrzucker

Trehalose: In der Trehalose sind zwei Moleküle der α-D(+)-Glukopyranose durch die glykosidischen Hydroxylgruppen miteinander verbunden. Der Zucker kommt in Pilzen vor (z. B. in Hefe).

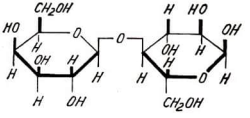
Maltosetyp:

Maltose: Maltose ist ein Disaccharid aus zwei Molekülen α-D(+)-Glukose. Die glykosidische Bindung besteht zwischen dem C_1-Atom des einen Glukosemolekülrests und dem C_4-Atom des anderen. Maltose ist das wichtigste Produkt des hydrolytischen Stärkeabbaus durch Amylasen (Enzyme).

Maltose bildet die Grundlage der alkoholischen Gärung bei der Bierbereitung. Der Zucker wird dazu im Malz, der vorgekeimten und gedarrten Gerste, durch enzymatische Prozesse angereichert.



Maltose



Laktose

Laktose: Im Milchzucker (Laktose) ist ein Molekül β-D(+)-Glukopyranose mit einem Molekül α-D(+)-Galaktopyranose durch 1,4-Bindung verbunden. Laktose kommt in der Milch der Säugetiere vor und ist in der Milch des Menschen am reichlichsten enthalten. Der Zucker wird durch Bakterien zu Milchsäure vergoren (Sauerwerden der Milch).

Gentiobiose: Dieses Saccharid aus zwei 1,6-verknüpften Molekülen α-D(+)-Glukopyranose kommt im Amygdalin (Mandelglukosid) und Krozin (*Crocus*) vor.

Oligosaccharide aus mehr als zwei Monosacchariden

Trisaccharide: Dem Rohrzucker aus der Zuckerrübe ist ein Trisaccharid aus Fruktose, Glukose und Galaktose, die Raffinose, beigemischt.
Tetrasaccharide: In manchen Pflanzen, z. B. in Leguminosensamen, im Saft der Manna-Esche und in Ziest-Arten (*Stachys*) kommt Stachyose vor. Dieses Tetrasaccharid besteht aus 2 Molekülen Galaktopyranose, 1 Molekül Glukopyranose und 1 Molekül Fruktofuranose.
Pentasaccharide: In der Königskerze (*Verbascum*) gibt es ein Pentasaccharid, die Verbaskose. Sie besteht aus 3 Molekülen Galaktose, 1 Molekül Glukose und 1 Molekül Fruktose.

Polysaccharide

Als Polysaccharide bezeichnet man Kohlenhydrate mit mehr als zehn Monosaccharidresten. Dabei kann zwischen reinen und zusammengesetzten Polysacchariden unterschieden werden. Reine Polysaccharide enthalten nur ein bestimmtes Monosaccharid als Baustein, während zusammengesetzte Polysaccharide aus verschiedenartigen Monosacchariden bestehen. Darunter können auch Oxydationsprodukte der Aldosen oder Ketosen sein. Stärke ist ein reines, Hemizellulose ein zusammengesetztes Polysaccharid. Biologisch sind die Polysaccharide als Baustoffe der pflanzlichen Zellwände und als Reservestoffe von besonderer Bedeutung.

Stärke

Stärke ist ein Polysaccharid, das aus α-D(+)-Glukopyranosebausteinen besteht. Sie gehört zu den reinen Polysacchariden und kann als Glukosan bezeichnet werden (Endung -an kennzeichnet die reinen Polysaccharide). Stärke ist das häufigste pflanzliche Reservekohlenhydrat. Bei den Kompositen wird sie teilweise durch ein Polyfruktosid, das Inulin, ersetzt.

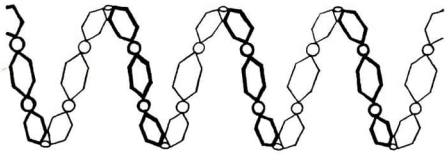


Abb. 37/1 Gewundener Bau des Stärkemoleküls. Auf eine Windung kommen 6 Glukosemoleküle. Um den räumlichen Eindruck zu verstärken, werden die vorderen Glukosemoleküle stärker dargestellt als die hinteren.

Stärke besteht aus zwei Komponenten, die u. a. durch unterschiedliche Bindungen charakterisiert sind. Sie lassen sich durch Unterschiede in der Löslichkeit voneinander trennen. Eine dieser Komponenten enthält die Glukosemoleküle in 1,4-Bindung und wird **Amylose** genannt. Ihre Ketten sind unverzweigt und von etwas geringerem Poly-

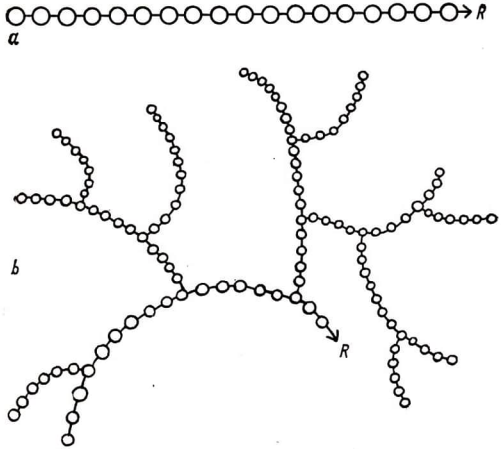


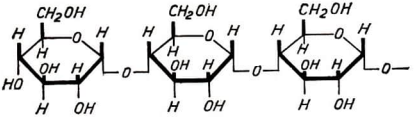
Abb. 38/1 Schematische Darstellung eines unverzweigten Amylosemoleküls (a) und eines verzweigten Amylopektinmoleküls (b).
R = reduzierendes Ende des Moleküls

merisationsgrad als bei der zweiten Komponente. Diese, das **Amylopektin**, ist dagegen verzweigt, da neben den 1,4-Bindungen auch noch 1,6-Bindungen auftreten. Amylose und Amylopektin kommen in den Stärkekörnern verschiedener Pflanzenarten in unterschiedlichen Mengenverhältnissen vor. Amylopektin enthält außer den Monosaccharidmolekülresten noch etwa 0,1 Prozent Phosphorsäure in Esterbindung. Die Molekülmasse von Amylose beträgt 50000 bis 160000, die von Amylopektin etwa 400000.

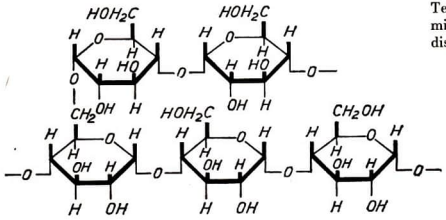
Im Tierreich kommt als Reservekohlenhydrat ein sehr ähnliches Polysaccharid vor, das Glykogen.

Typisch für die Stärke ist die Nachweisreaktion mit Jod. Sie ergibt in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad Färbungen zwischen Rötlich-Violett und Tiefblau. Schon bei einem Polymerisationsgrad von 7 bis 10 reagiert das Polysaccharid mit einer rötlich-violetten Färbung. Derartige Glukosane mit geringem Polymerisationsgrad werden als **Dextrine** bezeichnet. Nimmt der Polymerisationsgrad zu, dann verändert sich die Jodstärkefärbung immer mehr zum Blau. Die Reaktion der Stärke mit dem Jod beruht darauf, daß eine Einlagerungsverbindung zwischen dem Polysaccharid und molekularem Jod gebildet wird. Die Kette des Stärkemoleküls ist nicht einfach gestreckt, sondern schraubig gewunden. Dabei kommen auf eine Windung 6 Glukosemoleküle. In den „Kanal" innerhalb der Stärkespirale werden die Jodmoleküle eingelagert. Atomares Jod ist zu dieser Reaktion nicht befähigt.

Der biologische Auf- und Abbau der Stärke wird durch viele verschiedene Enzyme katalysiert (s. S. 346 f.).



Nichtreduzierendes Ende einer Amylosekette mit 1,4-α-glykosidischer Bindung



Teil einer Amylopektinkette mit 1,4- und 1,6-glykosidischen Bindungen

Glykogen

Glykogen kommt als Reservekohlenhydrat bei Pilzen und Bakterien vor. Hauptsächlich ist es jedoch im Tierreich verbreitet; es wird als Reservekohlenhydrat in der Leber der Säugetiere gespeichert. Bei höheren Pflanzen ist es im Saft des unreifen Maises nachgewiesen worden. Mit Jod gibt Glykogen eine Braunfärbung.

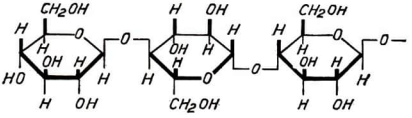
Glykogen ist wie Stärke aus α-D(+)-Glukopyranose aufgebaut. Es enthält gleich dem Amylopektin 1,4- und 1,6-glukosidische Bindungen. Die Verzweigungen sind jedoch weit häufiger als im Amylopektin.

Zellulose

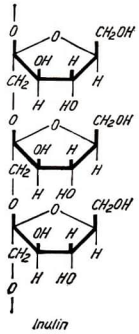
Auch Zellulose ist ein Glukosan. Als Grundbaustein enthält sie jedoch β-D(+)-Glukopyranose. Daraus ergibt sich ein anderer Aufbau als bei Stärke und Glykogen. Auf diesem Unterschied beruhen auch die unterschiedlichen Funktionen der beiden Glukosane. Zellulose ist ein wichtiger Bestandteil der pflanzlichen Zellwände. Im Tierreich kommt Zellulose bei den Tunikaten vor. Die Zellulose ist bei den Tunikaten in einem Kutikularmantel enthalten und wird als Tunizin bezeichnet. Zwischen der tierischen und der pflanzlichen Zellulose sind bisher keine strukturellen Unterschiede gefunden worden.

Die Glukosebausteine sind in der Zellulose über 1,4-β-glykosidische Bindungen verknüpft. Die Ketten besitzen keine Verzweigungen. Sie bestehen z. B. in der Baumwolle aus 1000 bis 3000, im Holz dagegen nur aus 600 bis 1000 Glukoseresten. Die Zelluloseketten sind in Längsrichtung gefaltet. In den Zellwänden kommen sie zu bestimmten Einheiten zusammengefaßt vor (Mizelli, s. S. 160).

Zellulose wird industriell gewonnen. Dazu trennt man sie unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Löslichkeit in Alkalien oder Sulfitlösungen von den anderen Zellwandbestandteilen, wie Pektinen und Hemizellulosen.



1,4-β-glykosidische Bindungen im Zellulosemolekül

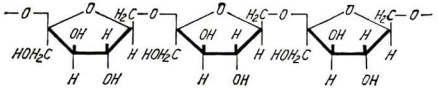


Inulin

Polyfruktosane

Unter den Polyfruktosanen gibt es zwei Typen, die nach Art der glukosidischen Bindungen unterschieden werden: Polyfruktosane mit 1,2-Bindung (z. B. Inulin der Kompositen) und Polyfruktosane mit 2,6-Verknüpfung (Phleine in Gräsern).

Polyfruktosane mit 1,2-glukosidischer Bindung: Inulin hat einen Polymerisationsgrad von 32 bis 43. Die β-D(−)-Fruktofuranose ist der Baustein des Inulins. Es kommt in den Knollen der Dahlie, des Topinamburs (*Helianthus tuberosus*) und auch in *Asparagus*-Arten vor. In der Medizin hat es Anwendung als Ersatz für Rohrzucker bei Diabetikern gefunden.



Polyfruktosan aus der Gruppe der Phleine mit 2,6-glykosidischer Bindung

Polyfruktosane mit 2,6-Bindung: Sie sind vorwiegend in den Futtergräsern enthalten. Je höher ihr Polymerisationsgrad ist, desto schwerer verdaulich sind die Polyfruktosane. So sind gute Weidegräser durch Polyfruktosane mit einem Polymerisationsgrad zwischen 15 und 20 gekennzeichnet, während Gräser, die vorwiegend Polyfruktosane höheren Polymerisationsgrades enthalten, zur Heugewinnung geeignet sind. Zur ersten Gruppe gehören *Dactylis glomerata*, *Festuca rubra* und *Alopecurus pratensis*, zur zweiten Gruppe *Lolium multiflorum*, *Phleum pratense* und *Poa pratensis*.

Pektine

Pektine sind Polykondensationsprodukte der Galakturonsäure. Ihre Bausteine sind durch α-1,4-glykosidische Bindungen untereinander verknüpft. Zu den Pektinen gehören verschiedene Verbindungen, die sich durch den Zustand unterscheiden, in dem sich ihre Karboxylgruppen befinden.

Bei der Extraktion von Pektinen aus den pflanzlichen Zellwänden gewinnt man zuerst die rohen Pektinstoffe, zu denen Pektine im Gemisch mit anderen Polysacchariden, z. B. Pentosanen (Arabanen), gehören. Als **Protopektin** bezeichnet man das wasserunlösliche native Pektin aus den Zellwänden der Pflanzen. Nur ein geringer Teil der Karboxylgruppen des Protopektins ist methoxyliert. Die Polysaccharidmoleküle sind untereinander stark vernetzt.

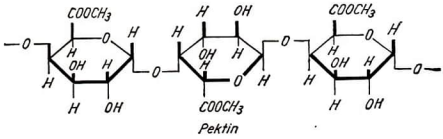
Im eigentlichen **Pektin** sind die Karboxylgruppen teilweise oder vollständig mit Methanol verestert. Der Vernetzungsgrad ist gering. Die Pektine dieser Gruppe unterscheiden sich weiter durch den Methoxylgruppengehalt. Ihre Makromoleküle bilden lineare Ketten oder zweidimensionale Filme. Sind nicht alle Karboxylgruppen verestert, so können die freien Karboxylgruppen Salze bilden. Diese werden als **Pektinate** bezeichnet.

In den **Pektinsäuren** sind die Karboxylgruppen unverestert. Sie bilden Salze, die man **Pektate** nennt. Pektinsäuren bestehen ausschließlich aus Polygalakturonsäuren.

Der Pektinabbau geschieht durch besondere Enzyme, die Pektasen und Pektinasen. Pektasen verseifen die Esterbindung in den Methoxylgruppen, während die Pektinasen die glykosidischen Bindungen hydrolytisch spalten.

Freie Alkoholgruppen der Pektinverbindungen können mit Phosphorsäure verestert sein. Die Phosphorsäuremoleküle sollen dazu dienen, die Pektinstoffe mit anderen Polysacchariden zu verbinden.

Die Pektine werden z. B. als Gelierungsmittel in den Haushalten, als Emulgatoren, Salbengrundlagen in der Kosmetik und als Stahlhärtungsmittel wirtschaftlich genutzt. Das Geliervermögen der Pektine kann zwei verschiedene Ursachen haben: 1. Verknüpfung der Pektinmoleküle durch Salzbildung zwischen ionisierten Karboxylgruppen und



Pektin

Metallkationen, z. B. Ca^{2+}; 2. Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Karboxyl- und Hydroxylgruppen. Pektingelees sind gut quellbar. Sie bilden die Grundlage für viele technische Verfahren in der Konserven- und Backwarenindustrie.

In den Pflanzen bilden die Protopektine die Mittellamellen zwischen den Zellwänden benachbarter Zellen. Sie sind mit relativ großem Prozentsatz auch am Aufbau der Primärmembran beteiligt (s. S. 158). Der Protopektinanteil bedingt in erster Linie die negative Ladung der pflanzlichen Zellwände.

Alginsäure

In Ländern, die an Ozeane grenzen, werden die bei Ebbe zugänglichen Phaeophyceen wirtschaftlich genutzt. Man gewinnt aus ihnen die Alginsäure, ein Polysaccharid aus D-Mannuronsäure. Die Monosaccharidmoleküle sind in 1,4-β-glykosidischer Bindung miteinander verknüpft. Alginsäuremoleküle enthalten etwa 300 bis 1000 Monosaccharidreste. Alginsäure wird z. B. als Brotmehlzusatz, Stahlhärtungsmittel und Gelierungsmittel verwendet. In den Algen ist sie Bestandteil der Zellwände. Neben Mannuronsäure kommt auch D-Guluronsäure vor.

Als Bestandteil der Algenzellwände konnte bei Phaeophyceen auch erstmals Glukuronsäure natürlich nachgewiesen werden. Die Salze der Alginsäure heißen **Alginate.** Obwohl die Alginsäure bei den Phaeophyceen ähnlich dem Protopektin bei den höheren Pflanzen mittellamellenartige Schichten zwischen den Zellen bildet, unterscheidet sie sich doch darin von den Pektinen, daß Alginsäure nur wenig zum Gelieren neigt. Als Ursache für diesen Unterschied sind die Abweichungen in der chemischen Struktur der beiden Uronsäurederivate anzusehen.

Alginsäure kann bis zu 40 Prozent der Trockenmasse von Braunalgen ausmachen. Geerntet werden hauptsächlich Arten der folgenden Gattungen: *Laminaria, Fucus, Macrocystis, Ascophyllum, Sargassum* und *Himanthalia.* Alginsäure wird durch das Enzym Alginase (aus marinen Bakterien) abgebaut.

Hemizellulosen

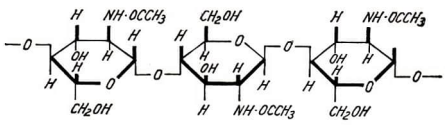
Hemizellulosen sind ebenfalls am Aufbau der Zellwände der Pflanzen beteiligt. Sie sind ein Gemisch verschiedener Polysaccharide aus Xylanen, Galaktanen, Mannanen und Arabanen. Das Mischungsverhältnis wechselt teilweise mit der systematischen Zugehörigkeit der Pflanzen. So enthalten die Laubhölzer als wichtigste Hemizellulosen Xylane (20 bis 25% der Trokkenmasse), während die Nadelhölzer Mannane als Hauptbestandteil der Hemizellulosen besitzen (10 bis 13% der Trockenmasse). In den Xylanen ist β-D-Xylose 1,4-glykosidisch verbunden. Die gleiche Bindung verknüpft auch die Bausteine der Mannane.

Neben den gemischten Polysacchariden in den Hemizellulosen treten auch Mischpolysaccharide auf. Es handelt sich dabei um Verbindungen, in denen verschiedene Monosaccharidbausteine zu einem Polysaccharid vereinigt sind. In *Larix* (Lärche) konnte Arabogalaktan nachgewiesen werden, das aus Arabinose und Galaktose besteht.

Zu den Hemizellulosen gehören auch die Pflanzengummis. Reich an Pentosanen (Xylane und Arabane) sind Getreidestroh und Kleie.

Chitin

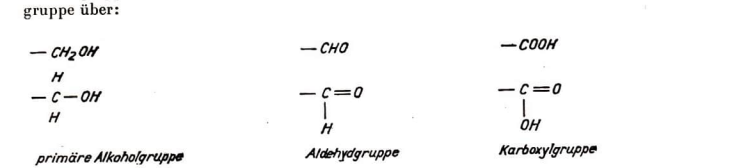
Grundbaustein des Chitins ist das Glukosamin (s. S. 354). Im Polysaccharid ist die Aminogruppe azyliert. Die Moleküle der Monosaccharide sind durch 1,4-β-glykosidische Bindungen miteinander verbunden. Chitin ist Bestandteil der Zellwände der meisten Pilze und ist in der Kutikula von Gliedertieren enthalten. Zellulose bei den Tunikaten und Chitin bei den Gliedertieren sind die einzigen Fälle im Tierreich, in denen makromolekulare Kohlenhydrate die Gerüstsubstanzen liefern. Im allgemeinen sind die tierischen Gerüstsubstanzen andere stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. Eiweiße.



Chitin

Karbonsäuren und Fette

Oxydation von Alkoholen und Aldehyden führt zu Karbonsäuren. Die primäre Alkoholgruppe bzw. die Aldehydgruppe (Alkanalgruppe) geht dabei in die Karboxylgruppe über:

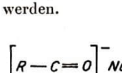


Auf die Entstehung der Karboxylgruppe durch Oxydation einer Aldehydgruppe wurde bereits im Zusammenhang mit den On-, Uron- und Zuckersäuren hingewiesen. Derartige Oxydationsvorgänge laufen auch häufig im Stoffwechsel ab und haben dort in einigen Fällen zentrale Funktionen (s. S. 295).

Nach der Anzahl der Karboxylgruppen in einer Verbindung unterscheidet man zwischen Mono-, Di- und Trikarbonsäuren. Besitzen diese Verbindungen an einem weiteren C-Atom Oxo-, Hydroxy- oder Aminogruppen, dann spricht man z. B. von Oxomonokarbonsäuren, Hydroxytrikarbonsäuren oder Aminodikarbonsäuren.

Monokarbonsäuren sind besonders in den Fetten enthalten, deshalb werden sie auch als Fettsäuren bezeichnet. Niedere Mono-, Di- und Trikarbonsäuren spielen im Atmungsstoffwechsel eine besondere Rolle. 2-Aminosäuren sind die Bausteine der Eiweiße.

Die chemischen Eigenschaften der Karbonsäuren werden durch die Karboxylgruppe im Molekül bestimmt. Sie kann Salze bilden, verestert werden, Substitutionsprodukte bilden, reduziert und über Wasserstoffbrücken mit anderen Verbindungen assoziiert werden.



Salzform einer Karboxylgruppe

Die **Dissoziation** der Karboxylgruppe erfolgt dadurch, daß das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe als Ion in Lösung geht. Das Karbonsäureion (Anion) kann daher in wäßriger Lösung Salze bilden. Die Karboxylgruppen der verschiedenen in den Zellen vorkommenden Karbonsäuren liegen meist in der Salzform vor. Selten sind die freien Säuren in den Lebewesen zu finden. Die Karbonsäuren sind fast ausschließlich schwache Säuren. Ihre Salze mit starken Basen bilden daher mit den freien Säuren zusammen ein **Pufferungssystem**, das für die Stabilisierung des *p*H-Werts in den Zellen wichtig ist.

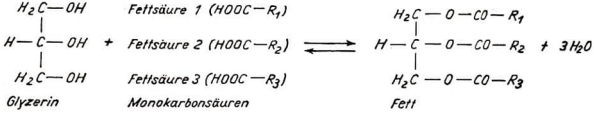
Die **Oxydation** primärer Alkohole zu Karbonsäuren ist auch in den Lebewesen von Bedeutung. Die Alkoholkomponente der Fette, das Glyzerin (Propantriol), wird z. B. dadurch oxydiert, daß es zuerst in den Glyzerinaldehyd überführt wird, der dann durch weitere Oxydation in die Glyzerinsäure (2,3-Dihydroxypropansäure) übergeht. Beson-

ders bekannt ist die Essigsäuregärung. Die Oxydation von Äthanol zur Essigsäure (Äthansäure) wird durch die Essigsäurebakterien bewirkt.

Umgekehrt ist auch die **Reduktion** von Karboxylgruppen wichtig für den Stoffwechsel der Lebewesen. Bei der Photosynthese entsteht durch Reduktion der Phosphorglyzerinsäure als erstes Kohlenhydrat der Phosphorglyzerinaldehyd, der Phosphorsäureester einer Triose (s. S. 249).

Für die Struktur der Eiweiße ist die Fähigkeit der Karbonsäuren, sich durch **Wasserstoffbrücken** zwischen ihren Karbonyl- und NH-Gruppen zu assoziieren, wichtig. Im Zusammenhang mit der Struktur der Peptide wird hierauf noch näher eingegangen (s. S. 57 f.).

Zwischen Hydroxylgruppen und Karboxylgruppen kommt es zur **Esterbildung**. Am bekanntesten ist die Veresterung der Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glyzerin. Dadurch entstehen die Fette.



Beispiel für die Veresterung eines Alkohols mit Monokarbonsäuren: Die Synthese eines Fettes

Die Hydroxylgruppe der Karboxylgruppe läßt sich verhältnismäßig leicht durch andere Gruppen ersetzen; z. B. werden die Säureamide im Stoffwechsel dadurch synthetisiert, daß die Hydroxylgruppe durch eine Amidgruppe ersetzt wird. Der gleiche Vorgang liegt der Bildung einer Peptidbindung zugrunde. Die Peptidbindungen verknüpfen die Aminosäuremolekülreste in den Eiweißen untereinander (s. S. 53 f.). Die Amidbildung ist ein Beispiel für **Substitutionsreaktionen** an der Karboxylgruppe.

Wie im Falle der Aldolkondensation, so wirkt auch in den Karbonsäuren die Nachbarschaft des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Karboxylgruppe „aktivierend" auf die Wasserstoffatome am 2. C-Atom (α-C-Atom). Deshalb finden hier besonders leicht Substitutionsreaktionen statt. So ist auch zu erklären, weshalb die Aminogruppen in den Aminosäuren überwiegend in α-Stellung zur Karboxylgruppe stehen. Auch die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt an dieser Stelle besonders leicht.

Die höheren Monokarbonsäuren spielen als Reservestoffe in Form der Fette eine besondere Rolle im Stoffwechsel. Sie besitzen einen hohen Reduktionsgrad und liefern bei ihrer Oxydation daher weit mehr Energie als andere Reservestoffe in den Pflanzen und Tieren.

Niedere Karbonsäuren

Unter Monokarbonsäuren versteht man Kohlenwasserstoffketten, die an ihrem Ende eine Karboxylgruppe tragen. Sie können gesättigt oder ungesättigt sein, je nachdem, ob sie nur einfache oder daneben auch doppelte (ungesättigte) Bindungen enthalten. Der Sättigungsgrad der Fettsäuren beeinflußt z. B. die physikalischen Eigenschaften der Fette bei Pflanzen und Tieren. Für die gesättigten Monokarbonsäuren gilt die allgemeine Formel $C_nH_{2n+1}COOH$.

Von den Monokarbonsäuren kommen Ameisen-, Essig- und Buttersäure am häufigsten in den Lebewesen vor (s. Tabelle 3), während die höheren Fettsäuren in den Estern, wie Fetten, Wachsen, Kutin (Substanz der Kutikula), Suberin (Korkstoff) und Phosphatiden gebunden vorliegen (s. S. 50 u. S. 434).

Höhere Fettsäuren mit biologischer Bedeutung

Die natürlich vorkommenden höheren Fettsäuren sind fast ausschließlich durch gerade Anzahlen ihrer C-Atome gekennzeichnet. Sie werden aus einem Grundbaustein aufgebaut, der 2 C-Atome besitzt (Azylrest). Die höheren Fettsäuren kommen in den Pflanzen meist in veresterter Form vor. Sie bilden Glyzerin-Fettsäure-Ester, die Fette.

Die wichtigsten höheren pflanzlichen Fettsäuren sind:

Gesättigte Fettsäuren:

Laurinsäure	(Dodekansäure)	$C_{11}H_{23}COOH$
Myristinsäure	(Tetradekansäure)	$C_{13}H_{27}COOH$
Palmitinsäure	(Hexadekansäure)	$C_{15}H_{31}COOH$
Stearinsäure	(Oktadekansäure)	$C_{17}H_{35}COOH$
Arachinsäure	(Eikosansäure)	$C_{19}H_{39}COOH$

Von ihnen kommen Palmitinsäure und Stearinsäure am häufigsten in den Fetten vor.

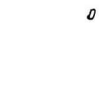
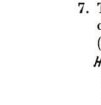
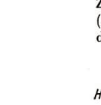
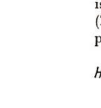
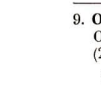
Tabelle 3

Niedere Karbonsäuren und ihre biologischen Funktionen

Name und Formel	natürliche Vorkommen	biologische Funktion
1. Monokarbonsäuren $C_nH_{2n+1}COOH$		
Ameisensäure (Methansäure)	im Sekret der Giftdrüse von Ameisen wichtige Verbindung N^5N^{10}-Anhydroformyl-Tetrahydrofolsäure; Salze: Formiate	(Abwehr von Feinden) C_1-Körperübertragung in Transformylierungen, Transhydroxymethylierungen und Transmethylierungen, gebunden an Folsäurederivate (Vitamin), die Koenzyme der entsprechenden Transferasen
Essigsäure (Äthansäure)	frei als Produkt der Essigsäuregärung (*Clostridium pasteurianum* u. a. Bakterien); wichtige Verbindung: Azetyl-Koenzym A; Salze: Azetate	Endprodukt der Oxydation von Äthanol zu Essigsäure; C_2-Körperübertragung in Transazetylierungen; gebunden an Koenzym A (Vitamin), das Koenzym der Transazetylierung; zentrale Stellung zwischen Glykolyse, Krebszyklus, Fettsäurestoffwechsel

Name und Formel	natürliche Vorkommen	biologische Funktion
n-Buttersäure (Butansäure) $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 - C \lessgtr {O \atop OH}$	Silage; Butter; frei als Produkt der Buttersäuregärung (*Clostridium saccharobutyricum* u. a.) Salze: Butyrate	Endprodukt der Buttersäuregärung; an Koenzym A gebunden als Zwischenprodukt des Fettsäurestoffwechsels
2. Oxymonokarbonsäuren		
Glykolsäure (Hydroxyäthansäure) $H_2C(OH)-COOH$	allgemein in Pflanzen verbreitet; bzw. in Blättern Salze: Glykolate	entsteht bei der Photosynthese; Zwischenprodukt der Umwandlung von 3-Phosphorglyzerinsäure über Glyoxylsäure zu Glyzin
Glyzerinsäure (2,3-Hydroxypropansäure) $H_2C(OH)-CH(OH)-COOH$	allgemein verbreitet als Phosphatester Salze: Glyzerate	wichtiges Zwischenprodukt im glykolytischen Abbau der Kohlenhydrate, im Pentosephosphatzyklus und bei der photosynthetischen CO_2-Reduktion
Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) $H_3C-CH(OH)-COOH$	frei als Produkt der Milchsäuregärung (z. B. *Lactobazillus delbrückii*) Salze: Laktate	Endprodukt der Milchsäuregärung bei Bakterien und Algen; bei unvollständiger Oxydation der Kohlenhydrate unter O_2-Mangel auch in Geweben höherer Lebewesen
3. Oxomonokarbonsäure		
Glyoxylsäure (Äthanalsäure) $H-C(=O)-COOH$	allgemein verbreitet, fettspeichernde Samen Salze: Glyoxylate	namengebendes Zwischenprodukt des Glyoxylsäurezyklus, NH_2-Gruppenakzeptor bei der Biosynthese von Glyzin
Brenztraubensäure (2-Oxopropansäure) $CH_3-C(=O)-COOH$	allgemein verbreitet Salze: Pyruvate	Endprodukt des glykolytischen Abbaus der Kohlenhydrate, zentrale Stellung im Stoffwechsel. Aminierung zu Alanin; Keto-enol-Tautomerie, Enolform: Enolbrenztraubensäure

Name und Formel	natürliche Vorkommen	biologische Funktion
4. Dikarbonsäuren		
Oxalsäure (Äthandisäure) COOH | COOH	in Pflanzen als freie Säure und unlösliche, kristalline Ca-Salze; z. B. in *Oxalis acetosella*, *Rheum*- und *Rumex*-Arten Salze: Oxalate	Stoffwechselgift. In Salzform als Ca-Oxalat oder Kleesalz (saures Kaliumoxalat)
Malonsäure (Propandisäure) 	wichtige Verbindung: Malonyl-Koenzym A Salze: Malonate	Zwischenprodukt der Fettsäurebiosynthese, freie Säure ist kompetiver Inhibitor der Bernsteinsäuredehydrogenase im Krebszyklus
Bernsteinsäure (Butandisäure) $H_2C-COOH$ | $H_2C-COOH$	allgemein verbreitet, Bernstein, fossile Hölzer Salze: Sukzinate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; Produkt der oxydativen Dekarboxylierung von α-Ketoglutarsäure
Fumarsäure(Buten-(2)-disäure) trans-Form $HC-COOH$ || $HOOC-C-H$	allgemein verbreitet Salze: Fumarate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; Produkt der Oxydation von Bernsteinsäure, isomere cis-Form: Maleinsäure
5. Oxydikarbonsäure		
Äpfelsäure (2-Hydroxybutandisäure) H $HO-C-COOH$ | $H_2C-COOH$	L(—)-Äpfelsäure allgemein verbreitet, besonders in Früchten Salze: Malate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; Produkt der Anlagerung von Wasser an Fumarsäure
6. Oxodikarbonsäuren		
Oxalessigsäure (2-Oxobutandisäure) $O=C-COOH$ | $H_2C-COOH$	allgemein verbreitet Salze: Oxalazetate	wichtiges Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; Glied des Glyoxylsäurezyklus; Aminierung zu Asparaginsäure

Name und Formel	natürliche Vorkommen	biologische Funktion
α-Ketoglutarsäure (2-Oxopentandisäure) 	allgemein verbreitet Salze: Ketoglutarate	wichtiges Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; entsteht bei Dekarboxylierung von Oxalbernsteinsäure; Aminierung zu Glutaminsäure
7. Trikarbonsäuren		
cis-Akonitsäure (Penten-(2)-3-karboxydisäure) 	allgemein verbreitet Salze: Akonitate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus: Dehydratationsprodukt der Zitronensäure
8. Oxytrikarbonsäuren		
Zitronensäure (3-Hydroxy-3-karboxypentandisäure) 	allgemein verbreitet, besonders in Früchten (Zitronen) Salze: Zitrate	Kondensationsprodukt von Oxalessigsäure und Azetylrest in der Startreaktion des Krebszyklus
iso-Zitronensäure (2-Hydroxy-3-karboxypentandisäure) 	allgemein verbreitet Salze: iso-Zitrate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; wird aus Zitronensäure gebildet
9. Oxotrikarbonsäure		
Oxalbernsteinsäure (2-Oxo-3-karboxypentandisäure) 	allgemein verbreitet Salze: Oxalosukzinate	Zwischenprodukt der vollständigen Oxydation von Azetylresten im Krebszyklus; entsteht bei Umwandlung von iso-Zitronensäure in α-Ketoglutarsäure

Ungesättigte Fettsäuren:

Ölsäure	(Oktodekan-(9)-säure)	$C_{17}H_{33}COOH$ Δ 9
Linolsäure	(Oktodekadien-(9,11)-säure)	$C_{17}H_{31}COOH$ Δ 9,11
Linolensäure	(Oktadekatrien-(9,11,13)-säure)	$C_{17}H_{29}COOH$ Δ 9,11,13

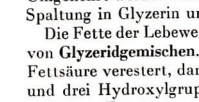
Die Zahlen hinter den Summenformeln geben Auskunft über die Lage und die Anzahl der Doppelbindungen. Fette Öle enthalten besonders viele ungesättigte Fettsäuren.

Die niederen Fettsäuren dieser Gruppe mit 6, 8 und 10 C-Atomen treten ebenfalls in den Lebewesen auf. Sie sind jedoch meist an ein Koenzym gebunden und bilden Zwischenstufen beim Aufbau der höheren Fettsäuren.

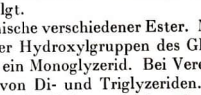
Fette

Durch Reduktion des Glyzerinaldehyds kann in den Zellen Glyzerin (Propantriol) gebildet werden, das dann mit den Fettsäuren zu Fetten (Glyzeriden) verestert wird. Umgekehrt werden die Fette wieder in den Stoffwechsel einbezogen, indem zuerst eine Spaltung in Glyzerin und Fettsäuren erfolgt.

Die Fette der Lebewesen sind meist Gemische verschiedener Ester. Man spricht daher von **Glyzeridgemischen**. Wird nur eine der Hydroxylgruppen des Glyzerins mit einer Fettsäure verestert, dann ist das Produkt ein Monoglyzerid. Bei Veresterung von zwei und drei Hydroxylgruppen spricht man von Di- und Triglyzeriden. Sind dabei verschiedene Fettsäuren mit dem gleichen Molekül Propantriol verbunden, dann wird dieser Ester als **Mischglyzerid** bezeichnet. Die Fette besitzen nur eine Alkoholkomponente, jedoch viele verschiedene Fettsäuren. Die verschiedenen Fette unterscheiden sich daher durch die verschiedenartigen Fettsäuren.



Palmitin



Stearin

Vergleicht man den Kaloriengehalt von Fetten, Kohlenhydraten und Eiweißen, so zeigt sich, daß die Fette besonders als Energiespeicherstoff in den Lebewesen geeignet sind.

1 g Fett	9,3 cal
1 g Eiweiß	5,7 cal
1 g Stärke	4,1 cal

Als Reservestoff findet man die Fette in größeren Mengen in den Samen der Pflanzen, teilweise auch im Fruchtfleisch (Oliven). Im Plasma der übrigen Zellen der Pflanzen und der Tiere ist Fett in feiner Verteilung überall vorhanden. Es ist an den Umsetzungen des Betriebsstoffwechsels beteiligt. — Bei den Tieren werden die Reservefette teilweise unter der Haut abgelagert. Dadurch wird gleichzeitig eine Wärmeisolierung erreicht.

Glyzerinphosphatide

Unter Phosphatiden versteht man Glyzerinester, bei denen nur zwei Hydroxylgruppen mit Fettsäuren verbunden sind, während die dritte mit Phosphorsäure verestert ist. An die Phosphorsäure ist außerdem noch eine Ammoniumbase gebunden, z. B. Äthanolamin oder Cholin. Diese Verbindung mindert den hydrophoben Charakter des Glyzerinfettsäureesters etwas. Der bekannteste Vertreter der Gruppe der Phosphatide ist das Lezithin. Die Phosphatide sind besonders aus dem Tierreich bekannt, sie kommen jedoch auch in den Pflanzen vor. Sie sind vorwiegend in den Chloroplasten und in den Plasmagrenzschichten, wie Plasmalemma und Tonoplast, enthalten (s. S. 139 f.). Lezithin wurde in Sojabohnen nachgewiesen (s. S. 435 f.).

Glykolipide

Zu dieser besonders in den Blättern grüner Pflanzen verbreiteten Stoffgruppe gehören Verbindungen, die den Phospholipiden ähneln. Während die beiden ersten Hydroxylgruppen des Glyzerins wiederum mit Fettsäuren, darunter besonders mit Linolensäure, verestert sind, bildet die dritte keinen Ester mit Phosphorsäure, sondern ist glykosidisch mit einem Kohlenhydrat verknüpft. Besonders häufig kommt Galaktose als Kohlenhydratkomponente in Glykolipiden vor.

Wachs, Suberin, Kutin

Wachse, Suberin und Kutin (s. S. 45) sind Stoffe, die einen fettähnlichen Aufbau haben. Sie sind ebenfalls Ester höherer Alkohole mit Fettsäuren. Während Wachse bei Pflanzen und Tieren vorkommen, sind Suberin (Korkstoff) und Kutin (Baustoff der Kutikula) auf das Pflanzenreich beschränkt.

Wachse: Wachse sind Ester höherer einwertiger Alkohole mit Fettsäuren, die meist ebenfalls eine höhere Anzahl von C-Atomen besitzen als die in den Fetten vorkommenden Fettsäuren. In den Wachsen auf den Koniferennadeln sind jedoch auch Juniperin- und Sabininsäure enthalten (Hydroxyfettsäuren), die 16 bzw. 14 C-Atome besitzen.

Wirtschaftlich haben die Bienenwachse große Bedeutung. Pflanzliche Wachse werden in geringerem Umfang genutzt, z. B. das Wachs der Blätter von *Copernicia cerifera*, einer südamerikanischen Fächerpalme. Es ist als Carnaubawachs bekannt.

Suberin: Suberin kommt in den Wänden der verkorkten Rindenzellen von Gehölzen vor. Sie bilden Schichten von verschiedener Dicke. Eine Nutzung erfolgt nur, wenn die Korkschichten genügende Mächtigkeit besitzen. Das ist bei *Quercus suber* (Kork-Eiche) der Fall, die im Mittelmeergebiet zu Hause ist.

Chemisch ist Suberin ein Gemisch von verseifbaren Verbindungen, die im Kork vorkommen. So enthält der Flaschenkork u. a. Glyzerin und verschiedene Fettsäuren. Bei den Fettsäuren des Suberins handelt es sich vorwiegend um Hydroxysäuren mit 16 oder 18 C-Atomen.

Suberin bedingt die wasserabstoßenden und luftdichten Eigenschaften der Korkschichten in den pflanzlichen Rinden.

Kutin: Wie Suberin ist auch Kutin am Abschluß und Schutz der pflanzlichen Gewebe gegenüber der Umgebung beteiligt. Es verursacht zusammen mit anderen Verbindungen die wasserabweisenden und relativ gasdichten Eigenschaften der pflanzlichen Kutikula auf den Epidermen der Blätter.

Im Kutin der *Agave americana* wurden nur sehr geringe Mengen Glyzerin gefunden. Einige Fettsäuren, die im Kutin vorkommen, gleichen denen des Suberins. Gesättigte und ungesättigte Hydroxyfettsäuren bilden auch den Hauptteil der chemischen Verbindungen des Kutins.

Wachse, Suberin und Kutin haben ähnliche biologische Funktionen in den Pflanzen. Sie bilden wasserabweisende Schutzschichten, welche die Transpiration und den Gasaustausch herabsetzen. Sie sind wasserunlöslich wie die Fette, lassen sich aber nicht alle in den gleichen Lösungsmitteln wie diese lösen. Wachse und Fette können in Äthyläther, Benzol oder Tetrachlormethan gelöst werden. In diesen Mitteln lösen sich nur junge Kutikularschichten. Suberin und die Kutikula älterer Blätter sind darin unlöslich. Zu ihrer Lösung sind besondere Verfahren erforderlich.

Fette, Phosphatide und andere fettähnliche Verbindungen werden häufig auch unter dem Begriff Lipide zusammengefaßt (s. S. 421 f.).

Aminosäuren, Säureamide, Eiweiße

Aminosäuren

Die Aminosäuren sind Substitutionsprodukte der organischen Säuren. Sie entstehen im Stoffwechsel aus den Ketosäuren (Oxosäuren) durch Aminierung an nicht karboxylischen C-Atomen. Ihre funktionellen Gruppen sind die Aminogruppe — NH_2 und die Karboxylgruppe — COOH. Die Aminosäuren sind die Bausteine der Eiweiße, sie lassen sich daher auch durch Hydrolyse aus den Eiweißen darstellen. Demnach handelt es sich bei den Eiweißen um Kondensationsprodukte der Aminosäuren.

Die Aminogruppe wird von den Organismen im Stoffwechsel aus den Ammoniumsalzen oder durch Reduktion der Nitrate zu Ammoniak gewonnen. In einigen Fällen sind niedere Organismen auch zur Assimilation des Luftstickstoffs befähigt. Die Aminosäuren bilden die ersten Produkte der Assimilation des Stickstoffs, denn durch die Aminierung der Oxosäuren geht der anorganische Ammoniumstickstoff in die organischen Stickstoffverbindungen über. Die wichtigsten Vertreter stickstoffhaltiger Verbindungen, die Eiweiße, werden dann aus den Aminosäuren aufgebaut.

In der Natur kommen regelmäßig in allen Organismen etwa 20 verschiedene Aminosäuren als Proteinbausteine vor. Darüber hinaus sind jedoch in verschiedenen Lebewesen, besonders in Pflanzen, noch zahlreiche nicht ständig vorkommende nichtproteinogene Aminosäuren gefunden worden, so daß die Anzahl der heute bekannten natürlichen Aminosäuren mehr als 100 beträgt. Durch Verbindung unterschiedlicher Aminosäuren in verschiedenen Reihenfolgen werden außerordentlich viele verschiedenartige Eiweiße synthetisiert. 10 verschiedene Aminosäuren ergeben schon $9 \cdot 10^9$ unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten. Da die Anzahl der regelmäßig natürlich vorkommenden Aminosäuren aber weit größer als 10 ist, erhöht sich die Zahl der möglichen Kombinationen noch um ein vielfaches. Sie gestatten, daß in den etwa 1,5 Millionen verschiedenen Organismenarten auf der Erde unterschiedliche arteigene Eiweiße aufgebaut werden können. Während die Pflanzen in der Lage sind, alle Aminosäuren allein zu synthetisieren, müssen die meisten Tiere wenigstens einige bestimmte Aminosäuren mit der Nahrung fertig in ihren Organismus aufnehmen. Diese Aminosäuren bezeichnet man dann als essentielle („wesentliche") Aminosäuren der betreffenden Tiere. Da die essentiellen Aminosäuren nicht für alle Tiere gleich sind, ist der Wert des gleichen Futters für verschiedene Tiere unterschiedlich.

Essentielle Aminosäuren sind: Histidin, Lysin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Threonin, Leuzin, Isoleuzin, Valin.

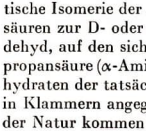
Biologisch wichtige Eigenschaften der Aminosäuren

Die Aminosäuren enthalten elektrisch gegensätzlich geladene funktionelle Gruppen. Positive Ladungsschwerpunkte werden durch die Aminogruppen gebildet, während die Karboxylgruppen die negativen Ladungsschwerpunkte hervorrufen. Die Aminogruppe kann in Lösungen durch Aufnahme eines Wasserstoffions in die Oniumform und damit in den positiv geladenen Zustand übergehen. Die Dissoziation der Karboxylgruppe führt zu negativer Ladung. Die Aminosäuren sind sogenannte amphotere Verbindungen (Ampholyte), die in saurer Lösung Kationen und in basischer Lösung Anionen bilden. Überwiegt die Anzahl der Karboxylgruppen gegenüber den Aminogruppen, dann reagieren die Aminosäuren sauer, während sie basisch reagieren, wenn mehr Aminogruppen als Karboxylgruppen vorhanden sind. Bei gleicher Anzahl von Amino- und Karboxylgruppen liegen neutrale Aminosäuren vor. Bei einem bestimmten *p*H-Wert gleichen sich negativ und positiv geladene Gruppen der Aminosäuren aus, so daß die Moleküle elektrisch neutral erscheinen. Diesen *p*H-Wert bezeichnet man als **isoelektrischen Punkt (IEP)** der Aminosäure.

Ebenso wie für die Aminosäuren gibt es auch für jedes Eiweiß einen IEP, da die Eiweiße aus Aminosäuren aufgebaut sind. Der IEP eines Eiweißes wird durch die verschiedenen Aminosäuren bestimmt, aus denen das betreffende Eiweiß aufgebaut ist (s. S. 66).

In den natürlich vorkommenden Aminosäuren ist die Aminogruppe meist an jenes C-Atom gebunden, das der Karboxylgruppe benachbart ist. Daher handelt es sich bei den natürlichen Aminosäuren fast ausschließlich um α- oder 2-Aminosäuren.

Aminosäuren, die nur eine Kette von drei C-Atomen enthalten, lassen auch die optische Isomerie der Aminosäuren gut erkennen. Ebenso wie die Zucker können Aminosäuren zur D- oder L-Reihe gehören. War es bei den Kohlenhydraten der Glyzerinaldehyd, auf den sich die Zuordnung bezog, so ist es bei den Aminosäuren die 2-Aminopropansäure (α-Aminopropionsäure, Alanin). Daneben wird ebenso wie bei den Kohlenhydraten der tatsächliche optische Drehsinn des polarisierten Lichtes durch + oder − in Klammern angegeben. So lautet die Bezeichnung für das Alanin: L(+)-Alanin. In der Natur kommen überwiegend Aminosäuren vor, die zur L-Reihe gehören. Die Ursache dafür ist in einer strengen stereospezifischen Wirkung der Enzyme (s. S. 89f.) zu suchen, die an der Biosynthese der Aminosäuren mitwirken.



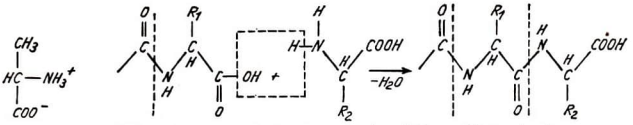
Stereoisomere Formen der α-Aminopropionsäure (Alanin, 2-Aminopropansäure)

Durch **Oxydation** können die Aminosäuren in CO_2, NH_3 und einen Aldehyd überführt werden. Auf dieser Eigenschaft beruhen auch verschiedene Bestimmungsmethoden für die Aminosäuren. So kann der Aminosäuregehalt eines pflanzlichen oder tierischen Gewebeextraktes dadurch bestimmt werden, daß man die entwickelte Kohlendioxidmenge manometrisch mißt (van SLYKE-Verfahren). — Bei der papierchromatographischen Trennung von Aminosäuren (s. S. 117 f.) werden die aminosäurehaltigen Stellen dadurch auf dem Papier sichtbar gemacht, daß man sie in der Hitze mit Ninhydrin anfärbt. Es bilden sich blaue oder violette Flecken, die das Ergebnis einer Reaktion

zwischen dem Ammoniak, das bei der Oxydation der Aminosäuren entsteht, und dem Ninhydrin sind. Diese Reaktion kann auch zur quantitativen Aminosäurebestimmung verwendet werden. Man färbt dazu eine aminosäurehaltige Lösung mit der Ninhydrinreaktion und mißt die optische Dichte bei der geeigneten Wellenlänge (570 nm) im Photometer.

Ebenso wie andere organische Säuren können auch Aminosäuren **Ester** bilden. Von besonderer biologischer Bedeutung ist die Esterbildung mit Ribose aus Nukleinsäuren. In dieser Verbindung sind die Aminosäuren genügend reaktionsfähig, um bei der Biosynthese der Eiweiße miteinander durch Peptidbindungen (s. S. 403) verknüpft zu werden. Die Eigenschaft, Pentoseester zu bilden, hat daher besondere Bedeutung bei der Biosynthese der Eiweiße.

Für den Aufbau der Eiweiße ist die Fähigkeit der Aminosäuren, sich über **Peptidbindungen** untereinander zu verbinden, wichtig. Die Peptidbindungen kommen dadurch zustande, daß unter Abgabe von Wasser die Karboxylgruppe einer Aminosäure mit der Aminogruppe einer anderen Aminosäure reagiert.



Ionenform des D-Alanins

Verknüpfung zweier Aminosäuren in einer Polypeptidkette durch Peptidbindung

Werden mehrere Aminosäuren zu einem Peptid verknüpft, dann entsteht ein Grundgerüst, das immer abwechselnd zwei C-Atome und ein N-Atom enthalten muß, da die Aminogruppe bei den natürlich vorkommenden Aminosäuren meist an jenes C-Atom gebunden ist, das der Karboxylgruppe benachbart ist. Alle anderen Teile der Aminosäuremoleküle stehen dann als Seitenketten (R) am Grundgerüst des Eiweißes. Je nachdem, ob die Eiweißkette neutrale, saure oder basische Aminosäuren im Überschuß enthält, sind auch die Seitenketten neutral, sauer oder basisch. Das Ladungsmuster und die Gesamtladung eines Eiweißmoleküls hängen also von der Art der Aminosäuren ab, welche in die Eiweißkette eingebaut worden sind. Wie die nachfolgende Übersicht über die wichtigsten Aminosäuren zeigt, können auch noch andere Seitengruppen auftreten.

Die Seitenketten eines Eiweißmoleküls, die mit R bezeichneten Reste der Aminosäuremoleküle, bestimmen nicht nur die elektrischen Eigenschaften des Moleküls, sondern diese Seitenketten ermöglichen auch die Verbindung von Peptidketten (s. S. 59) untereinander und mit anderen Substanzen (s. S. 61 f). Dadurch tragen die verschiedenen Aminosäuren auf unterschiedliche Weise zu den vielfältigen Eigenschaften der daraus aufgebauten Eiweißmoleküle bei.

Übersicht über die wichtigsten Aminosäuren

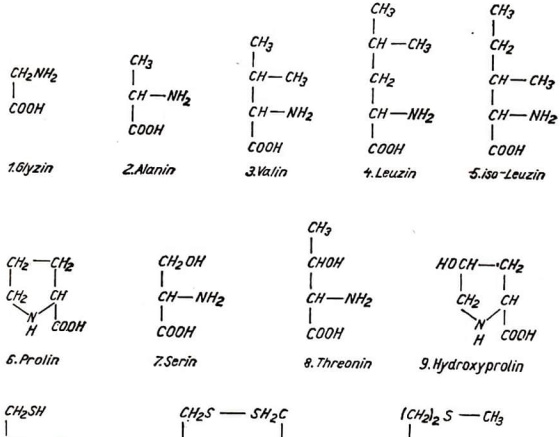
Nach der Art des Grundgerüstes der Aminosäuren muß man zwischen aliphatischen und aromatischen Aminosäuren unterscheiden. Die aliphatischen Aminosäuren können dann nach der Anzahl der Karboxyl- und Aminogruppen eingeteilt werden: Monoamino-

monokarbonsäuren, Monoamino-dikarbonsäuren und Di- und Triamino-monokarbonsäuren (basische Aminosäuren). Unter den Monoamino-monokarbonsäuren findet man OH- und SH-substituierte Formen. — Unter den aromatischen Aminosäuren enthalten einige nur in der aliphatischen Seitenkette Stickstoffatome, während andere auch Stickstoffatome im Ring besitzen.

Aliphatische Monoamino-monokarbonsäuren (neutrale Aminosäuren)

Der einfachste Vertreter dieser Reihe ist das **Glyzin**, die α-Aminoessigsäure oder 2-Aminoäthansäure. Aus ihr lassen sich alle anderen Vertreter dieser Reihe dadurch ableiten, daß man sich eines der H-Atome am Methyl-C-Atom der Aminoessigsäure durch Alkylgruppen mit aufsteigender C-Atomzahl ersetzt denkt. α-Aminopropionsäure (2-Aminopropansäure; **Alanin**) wäre die nächste höhere homologe Verbindung.

Beim **Valin** ist die Kette um einen weiteren Methylrest verlängert. Zusätzlich ist noch ein zweites H-Atom der Methylgruppe des Alanins durch eine Methylgruppe ersetzt. **Iso-Leuzin** ist gegenüber Valin um eine Methylgruppe verlängert, während sich beim **Leuzin** die seitliche Methylgruppe am 4. C-Atom befindet. **Prolin** kann als Aminosäure mit fünf C-Atomen und innerem Ringschluß angesehen werden.



Serin, Threonin und **Hydroxyprolin** sind die hydroxylsubstituierten Aminosäuren aus der neutralen Reihe, während **Zystein, Zystin** und **Methionin** zu den Merkaptoaminosäuren gehören. Zystin ist ein Oxydationsprodukt aus zwei Zysteinmolekülen. Im Methionin ersetzt eine Methylgruppe den Wasserstoff der SH-Gruppe. Zu den Monoamino-monokarbonsäuren gehören die meisten der natürlichen Aminosäuren.

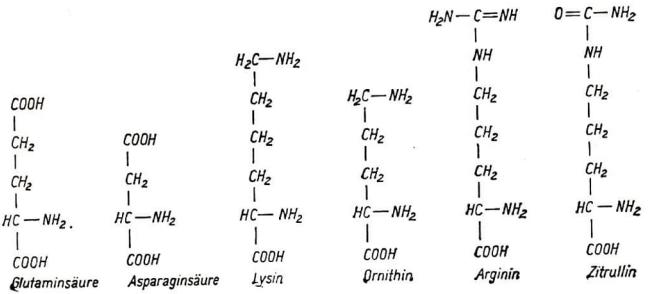
Aliphatische Monoamino-dikarbonsäuren (saure Aminosäuren)

Zu dieser Gruppe von Aminosäuren gehören zwei wichtige Vertreter der natürlich vorkommenden Aminosäuren: die **Asparaginsäure** und die **Glutaminsäure**. Glutaminsäure entsteht im Stoffwechsel direkt durch Anlagerung von Ammoniak an organische Kohlenstoffverbindungen (reduktive Aminierung), die Ketosäuren. Man bezeichnet sie daher auch als primäre Aminosäure.

Da Glutamin- und Asparaginsäure je zwei Karboxylgruppen besitzen, bringen die sauren Aminosäuren Karboxylseitenketten in die Polypeptide und sind für die negativen Ladungsschwerpunkte innerhalb der Eiweißmoleküle verantwortlich. Die negativ geladenen Seitenketten können auch mit geeigneten Seitenketten anderer Peptidmoleküle in Verbindung treten, wodurch eine Verknüpfung mehrerer Peptide untereinander möglich ist. Wird die Hydroxylgruppe in einer der beiden Karboxylgruppen durch die NH_2-Gruppe ersetzt, dann gehen die beiden sauren Aminosäuren in die entsprechenden Säureamide (s. S. 56) über. Sie enthalten in Form der Amidgruppe ein Stickstoffatom mehr als die entsprechenden Aminosäuren. Diese „Speicherung" von Stickstoff in einem Aminosäuremolekül hat Bedeutung im Stoffwechsel der Pflanzen (s. S. 389).

Aliphatische Aminosäuren mit mehreren Aminogruppen (basische Aminosäuren)

In den Eiweißen sind die basischen Aminosäuren Lysin und Arginin enthalten. Sie bilden die positiv geladenen Seitenketten, da der Stickstoff in den Aminogruppen, die nicht in die Peptidbindungen eingehen, die Ammoniumform annehmen kann. Wie



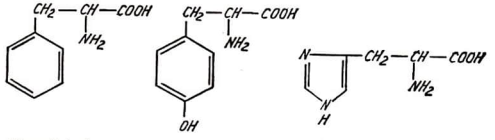
die negativ geladenen Karboxylgruppen, so können auch die positiv geladenen Aminogruppen Verbindungen mit Seitenketten anderer Eiweiße eingehen.

Eine besondere Rolle spielen die basischen Aminosäuren bei der Harnstoffbildung in der Leber der Säugetiere. Zusammen mit einer weiteren basischen Aminosäure, die nicht in den Eiweißen vorkommt, dem **Ornithin**, und einem Ureid (s. S. 57), dem **Zitrullin** ist Arginin Glied des Ornithinzyklus (s. S. 378), in dem der Harnstoff gebildet wird.

Aromatische Aminosäuren

Homozyklischer Ring:

Zu den Aminosäuren mit einem homozyklischen Ring (Benzolring) gehören **Phenylalanin** und **Tyrosin**. Tyrosin ist das Hydroxyphenylalanin und kann im Stoffwechsel auch aus dem Phenylalanin entstehen.

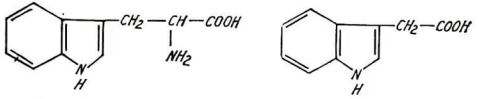


Phenylalanin *Tyrosin* *Histidin*

Tyrosin dient als Vorstufe für die Bildung des Hormons Adrenalin. Ein Derivat des Tyrosins ist das Tyroxin, welches aus der Schilddrüse isoliert werden konnte. Ein Tyroxinmolekül enthält vier Atome Jod.

Heterozyklischer Ring:

In den Ringen der heterozyklischen Aminosäuren finden wir ein oder mehrere Stickstoffatome. Diese Verbindungen können daher zu den basischen Aminosäuren gerechnet werden. Dazu gehören **Histidin** und **Tryptophan**. Tryptophan hat im Stoffwechsel der Pflanzen dadurch besondere Bedeutung, daß die Biosynthese des Wuchsstoffes Auxin (β-Indolylessigsäure) davon ausgeht.

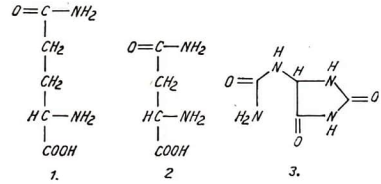


Tryptophan *β-Indolylessigsäure (Auxin)*

Säureamide und Ureide

Die Säureamide sind durch die Amidgruppe charakterisiert. Diese entspricht der Aminogruppe, ist jedoch an den Karboxylrest gebunden. Für die Bildung der Säureamide sind daher gerade solche Aminosäuren geeignet, die mehr als eine Karboxyl-

gruppe besitzen. Diejenige Karboxylgruppe, die nicht in die Peptidbindung eingeht, kann amidiert werden. Da die Karboxylgruppe, welche den Aminogruppen benachbart ist, für die Peptidbindung benötigt werden kann, wird in Asparaginsäure und Glutaminsäure nur die Karboxylgruppe am 4. bzw. 5. C-Atom amidiert. Dadurch entstehen die beiden Amide Asparagin und Glutamin. Sie kommen frei und als Proteinbausteine vor. Im Stoffwechsel der Pflanzen dienen Amide auch als Stickstoffspeicher.



Amide und Ureide
1. Glutamin
2. Asparagin
3. Allantoin

Während Glutamin und Asparagin im Pflanzenreich weit verbreitet sind und sich in verschiedenen Organen unter bestimmten Bedingungen anreichern können (z. B. in Lupinenkeimlingen), kommen in einzelnen Pflanzengruppen besondere stickstoffhaltige Verbindungen vor, die sich vom Harnstoff ableiten lassen und die daher als **Ureide** bezeichnet werden.

Zu den Ureiden gehört auch das bereits im Zusammenhang mit dem Harnstoffzyklus erwähnte Zitrullin. Es besitzt an einem Ende seiner Kohlenstoffkette eine Säureamidgruppe, wie sie auch im Harnstoff zu erkennen ist. Zitrullin kommt besonders bei Pflanzen aus der Familie der Betulaceen (Birkengewächse) vor. Es dient u. a. als Stickstoffspeicher.

Für die Aceraceen (Ahorngewächse) ist ein anderes Ureid charakteristisch, das Allantoin. Es hat hier die gleiche Funktion wie das Zitrullin bei den Birkengewächsen. Zusammen mit der Allantoinsäure dient es der Speicherung von Aminogruppen und zur Ammoniakentgiftung in den Zellen (s. S. 389).

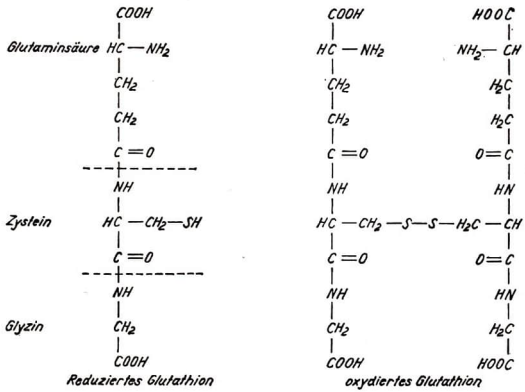
Peptide

Peptide sind Verbindungen, die aus mehreren durch Säureamidbindungen verknüpften Aminosäuren bestehen. Die relativen Molekülmassen der Peptide liegen zwischen denen der freien Aminosäuren und der einfachen Proteine. Die Gruppe der Peptide läßt sich gegenüber den Proteinen nicht scharf abgrenzen, die als Makropeptide aufgefaßt werden können und oft aus mehreren Peptidketten aufgebaut sind. Die Eigenschaften der Peptide leiten sich aus den Eigenschaften ihrer Aminosäurebausteine (s. S. 52ff.) ab und ähneln mit zunehmender Zahl der enthaltenen Aminosäuremolekülreste immer mehr denen der Proteine (s. S. 61). Nach der Anzahl der Aminosäuremolekülreste, die in einem Peptid vereinigt sind, unterscheidet man zwischen Di-, Tri-, Tetra- und Polypeptiden, welche zwei, drei, vier oder viele Aminosäuremolekülreste enthalten.

Eines der bekanntesten natürlichen Tripeptide ist das Glutathion. Es besteht aus Glutaminsäure, Zystein und Glyzin in Peptidbindung. Glutathion kann in den Zellen

in oxydierter und reduzierter Form auftreten. Die reduzierte Form besitzt eine freie SH-Gruppe, während die oxydierte Form dadurch entsteht, daß sich zwei Moleküle Glutathion über eine Disulfidbrücke verbinden. Im Stoffwechsel hat es daher Bedeutung bei Redoxvorgängen. Die Eigenschaft des Glutathions, Disulfidbrücken zu bilden, beruht darauf, daß es die Aminosäure Zystein enthält, die ebenfalls eine derartige oxydierte Form besitzt. Sie wird als Zystin bezeichnet und wurde schon im Zusammenhang mit den Merkaptoaminosäuren erwähnt (s. S. 55).

Häufigkeit und Reihenfolge der einzelnen Aminosäuren in einem Peptid bestimmen die Unterschiede zwischen den verschiedenen Peptiden (s. S. 57f.).



Die Peptide werden analytisch untersucht, indem man sie durch natürliche Enzyme des Peptidabbaus, die Peptidasen, oder durch Hydrolyse mit anorganischen Säuren in ihre Bausteine zerlegt. Die Isolierung der Aminosäuren geschieht dann durch moderne Methoden der chemischen Analyse, die sich durch große Trennleistung und hohe Empfindlichkeit auszeichnen. Dazu gehören die Gaschromatographie, die Papierchromatographie, die Dünnschichtchromatographie und die Anwendung von Ionenaustauschern. Auf diese Verfahren wird in einem späteren Abschnitt besonders eingegangen (s. S. 114ff.).

Eine der bedeutendsten Leistungen der modernen Biochemie ist die sogenannte Sequenzanalyse zahlreicher Polypeptide. Unter der Sequenz versteht man die Reihenfolge der Aminosäuren in einem Polypeptid.

Das erste Polypeptid, dessen Sequenz vollständig analysiert werden konnte, war das Insulin (s. S. 60).

Insulin ist in den Langerhans'schen Inseln der Bauchspeicheldrüse enthalten. Als Hormon regelt es neben Adrenalin den Blutzuckerspiegel. Es hat große medizinische Bedeutung im Zusammenhang mit der Bekämpfung des Diabetes (Zuckerkrankheit). Seine Aminosäuresequenz wurde in den Jahren 1949 bis 1954 von SANGER aufgeklärt.

Die Zahl der Peptide, deren Sequenzen bisher aufgeklärt werden konnten, wird heute mit etwa 10000 angegeben, darunter Makropeptide mit hoher biologischer Aktivität, z. B. Lysozym, Ribonuklease A, Globulinketten des Hämaglobins (s. S. 64), Myoglobin, Zytochrom c.

Bei der Sequenzanalyse geht man folgendermaßen vor: Zunächst muß das Makromolekül in niedere Peptide zerlegt werden, da die heute bekannten Methoden (schrittweiser Abbau mit chemischen Methoden von den Molekülenden her, sogenannte Endgruppenanalyse, oder massenspektrometrische Sequenzanalyse) nur für Peptide mit weniger als 50 Aminosäuremolekülresten geeignet sind. Man verwendet zur spezifischen Hydrolyse der Polypeptide verschiedene Enzyme oder chemische Verfahren. Zerlegt man dasselbe Protein, indem man es mit Enzymen unterschiedlicher Spezifität behandelt, so gewinnt man niedere Peptide, deren Endgruppen sich überlappen. Auf diese Weise kann man sie in die richtige Reihenfolge bringen, nachdem ihre Aminosäuresequenzen ermittelt worden sind. Für den sukzessiven Abbau und die nachfolgende Bestimmung der Peptide von den Molekülenden her gibt es bereits automatische Geräte, die Sequinatoren nach EDMAN.

Das Formelbild der Aminosäuresequenz im Insulin zeigt, daß einige Aminosäuren häufiger vorkommen, während andere, z. B. Threonin, Prolin und Lysin, nur einmal in dem Polypeptid enthalten sind. Besonders häufig kommen Glutamin- und Asparaginsäure sowie deren Säureamide vor. Auch die besondere Funktion des Zysteins ist sichtbar.

Die natürlichen Polypeptide besitzen eine bestimmte räumliche Struktur, die sich auf folgende Eigenschaften der Peptidketten gründet:

a) Die Atome, welche im „Rückgrat" der eigentlichen Peptidkette liegen, befinden sich in einer Ebene. In der gleichen Ebene liegen auch die Sauerstoff- und Wasserstoffatome, die an die 1. und 2. C-Atome der einzelnen Aminosäuren gebunden sind. Die Reste der Aminosäuren ragen aus dieser Ebene heraus. Außerdem befinden sich die O- und H-Atome der ehemaligen COOH- und NH_2-Gruppen, die nun durch Peptidbindungen vereinigt sind, in Transstellung zueinander. Auf diese Weise wird durch die Peptidbindung die sogenannte primäre Struktur der Eiweiße und Peptide geschaffen.

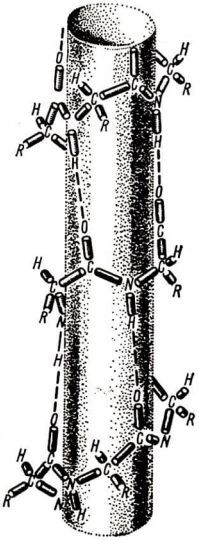
b) Die Atomgruppierungen der Peptidkette, welche in einer Ebene liegen, bilden einen „Streifen", der schraubig gewunden sein kann oder eine sogenannte „plissierte" Form aufweist (Abb. 60/1 u. 61/2). Dabei sind die Aminosäuren der Peptidkette in der Schraubenlinie (α-Helix) übereinander angeordnet, während in den „plissierten" Schichten mehrere Ketten in gleicher Faltung nebeneinander liegen. In beiden Fällen sind die ehemaligen Karboxyl- und Aminogruppen verschiedener Aminosäuren einander genähert. So ist es möglich, daß zwischen ihnen Wasserstoffbrücken (s. S. 60) ausgebildet werden.

Dadurch werden die Schraubenwindungen und die Ketten in der plissierten Schicht in einer bestimmten räumlichen Lage fixiert. Die Wasserstoffbrücken bewirken eine weitere strukturelle Fixierung der Peptide. Man spricht von der sekundären Struktur der Polypeptide.

Die Helix-Struktur ist für globuläre Proteine typisch. Sie beherrscht z. B. große Teile der Polypeptidketten des Hämo- und Myoglobins. „Plissierte" Strukturen finden wir bei den fibrillären Proteinen β-Keratin und Seidenfibroin (Abb. 61/2).

c) Während primäre und sekundäre Struktur der Polypeptide durch die Karboxyl- und Aminogruppen bestimmt werden, die an der Ausbildung der säureamidartigen Peptidbindung beteiligt sind, bewirken die freien Seitenketten der Aminosäuren die tertiäre Struktur der Peptidketten. So können z. B. zwischen den freien Karboxylseitenketten der sauren Aminosäuren und den freien Aminogruppen der basischen Aminosäuren Wasserstoffbrücken gebildet werden, die zur Fixierung der tertiären

Abb. 60/1 Schraubig gewundene Form der Peptidketten



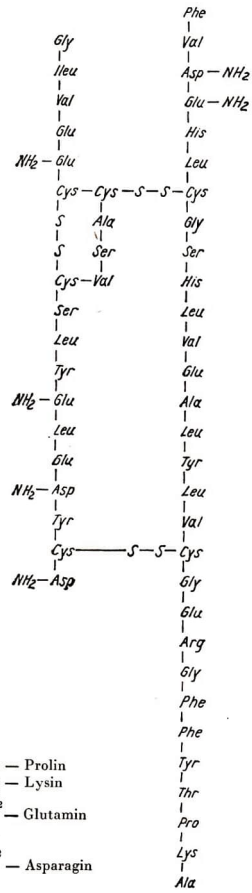


Abb. 60/2
Aminosäuresequenz des Insulins nach SANGER

Erklärung der Abkürzungen:

Gly — Glyzin
Ile — Isoleuzin
Val — Valin
Cys — Zystein
Ala — Alanin
Ser — Serin
Leu — Leuzin
Tyr — Tyrosin
Asp — Asparaginsäure
Glu — Glutaminsäure
Phe — Phenylalanin
His — Histidin
Arg — Arginin
Thr — Threonin
Pro — Prolin
Lys — Lysin
$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ Glu \end{matrix}$ — Glutamin
$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ Asp \end{matrix}$ — Asparagin

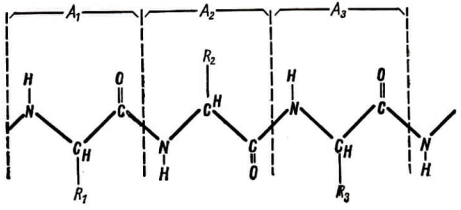


Abb. 61/1 Primäre Struktur eines Proteinmoleküls. A_1, A_2 und A_3 kennzeichnen die einzelnen Aminosäurebausteine und R_1, R_2 bzw. R_3 die Molekülreste dieser Aminosäuren.

Struktur beitragen. In anderen Fällen können die Sulfhydrylgruppen der Merkaptoaminosäuren durch einen Oxydationsvorgang in die Disulfidform übergehen und auf diese Weise verschiedene Peptidketten miteinander verbinden. Das ist auch bei den beiden Polypeptidketten des Insulins der Fall. Die tertiäre Struktur bestimmt die räumliche Anordnung der Peptidketten des Proteins (Konformation eines Eiweißes).

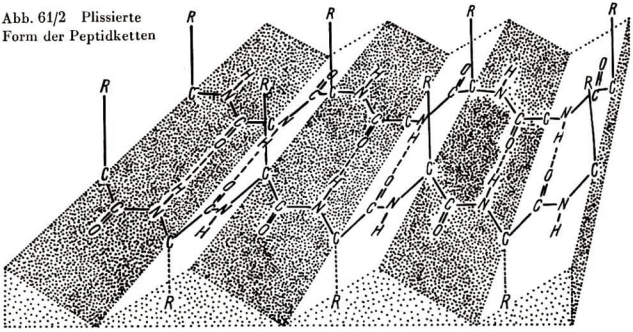


Abb. 61/2 Plissierte Form der Peptidketten

Eiweiße

Eiweiße sind aus 2-Aminosäuren aufgebaute makromolekulare Verbindungen. Die Aminosäurereste sind durch Peptidbindungen untereinander verbunden. Die Eiweiße bilden die Grundsubstanz des Protoplasmas in den Organismen. Die Existenz des Lebens ist an die Strukturen und Funktionen der Eiweiße gebunden.

Obwohl die Eiweiße zusammen mit den Nukleinsäuren die wichtigste Stoffgruppe der Lebewesen sind, war über ihren Bau lange Zeit hindurch wenig bekannt. Die Ursache dafür liegt in dem sehr komplizierten Aufbau und ihrer hohen Empfindlichkeit gegen-

über allen chemischen Prozeduren, die der Isolierung von Eiweißen dienen. Die genaue Bestimmung der relativen Molekülmasse der Eiweißmakromoleküle bereitet auch heute noch große Schwierigkeiten. Es bedarf stets umfangreicher Analysen, um nachzuweisen, daß es sich bei der untersuchten Substanz nicht um einzelne Polypeptidketten eines Proteins oder um einen Komplex mehrerer natürlicher Eiweiße handelt, sondern um ein natives Protein. Auf dem Gebiet der Eiweißanalytik wurden in den letzten zehn Jahren außerordentliche Fortschritte durch Anwendung moderner chemischer, physikochemischer und physikalischer Methoden erzielt (Sequenzanalyse, Peptidsynthese, Ultrazentrifugation, Elektrophorese, Gelfiltration, Ionenaustauscherchromatographie, Röntgenbeugungsspektroskopie, andere moderne spektroskopische Methoden).

Für die Bestimmung der **relativen Molekülmasse** von Eiweißen werden gegenwärtig vorwiegend folgende Methoden angewandt:

1. Bestimmung der relativen Molekülmasse mit Hilfe des Osmometers (Prinzipien der Methode s. S. 171 f.).
2. Bestimmung der relativen Molekülmasse mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge. — Alle mehr oder weniger großen Teilchen unterliegen der Wirkung der Erdanziehung. Sie setzen sich daher mit unterschiedlicher Geschwindigkeit am Boden eines Gefäßes ab, in dem sich eine Suspension der Teilchen befindet. Die Sedimentation erfolgt um so schneller, je größer die Teilchen sind und je größer ihre Dichte ist. Bei den Makromolekülen der Eiweiße dauert die natürliche Sedimentation praktisch unendlich lange. Die Diffusion wirkt ihr ständig entgegen. Die Sedimentation kann jedoch beschleunigt werden, wenn man ein Vielfaches der Erdschwerkraft auf die suspendierten Partikel einwirken läßt. Das ist in einer Ultrazentrifuge (s. S. 130) möglich. Man bestimmt damit Sedimentations- und Diffusionskonstante eines Eiweißes unter dem Einfluß eines bestimmten genau bekannten Schwerefeldes und in einem Medium genau bekannter Zusammensetzung und Dichte. Aus diesen Konstanten läßt sich die relative Molekülmasse des Eiweißes berechnen.
3. Bestimmung der relativen Molekülmasse mit Hilfe der Gelfiltration und der Gelelektrophorese. — In beiden Fällen handelt es sich um Bestimmungen auf der Grundlage von Molekularsiebwirkungen. Als Molekularsiebe dienen natürliche oder künstliche Hochpolymere mit geeignetem Vernetzungsgrad. Die betreffenden Molekularsiebe müssen mit Hilfe einer Reihe von Makromolekülen bekannter relativer Molekülmasse zunächst geeicht werden, ehe die relativen Molekülmassen unbekannter Eiweiße bestimmt werden können. Das Verfahren hat in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit der Korngrößenbestimmung in standardisierten Siebsätzen, wie sie in der Bodenkunde angewandt werden.
4. Bestimmung auf rechnerischem Wege auf der Grundlage der Aminosäurezusammensetzung. — Kennt man alle am Aufbau eines Eiweißes beteiligten Aminosäuren sowie deren mengenmäßige Anteile in dem betreffenden Protein, so kann man aus den relativen Molekülmassen dieser Aminosäuren und unter Berücksichtigung der die Aminosäuren verknüpfenden Peptidbindungen die relative Molekülmasse auf rechnerischem Wege ermitteln.

In den meisten Fällen wendet man gleichzeitig zwei oder drei verschiedene Verfahren an. Erst wenn alle diese Verfahren übereinstimmende Werte ergeben, kann angenommen werden, daß man einen guten Näherungswert gefunden hat.

Aus Versuchen mit verschiedenen Eiweißen ergaben sich 10000 als untere und 6650000 als obere Grenze der relativen Molekülmassen bei bisher bekannten und analysierten Eiweißen.

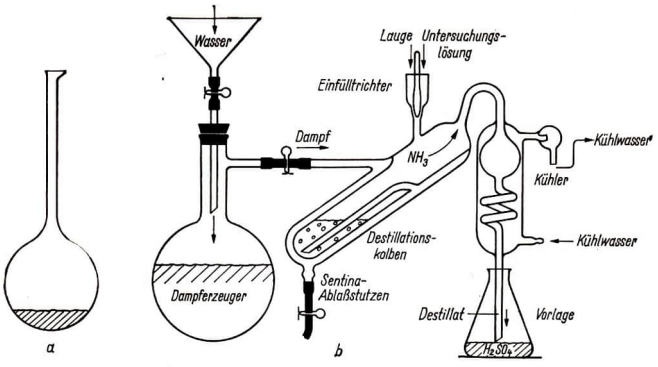


Abb. 63/1 Kjeldahl-Apparat
a Enghalsiges Aufschlußkölbchen zum Veraschen des Untersuchungsmaterials, b Apparat zur Wasserdampfdestillation zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff. Nachdem durch die feuchte Veraschung mit konzentrierter Schwefelsäure alle Stickstoffverbindungen im Untersuchungsmaterial — außer Nitrat und Nitrit — in Ammoniumsulfat übergeführt worden sind, wird das Untersuchungsgut in den Destillationskolben gefüllt. Durch den Einfülltrichter gibt man zum Untersuchungsgut konzentrierte Lauge. Das freigesetzte Ammoniak wird durch heißen Wasserdampf in eine Vorlage mit Schwefelsäure destilliert und dann durch Titration bestimmt. Die Schlauchklemmen an den Stellen des Apparates, die Gummischlauchverbindungen besitzen, symbolisieren jene Teile, die während der Bestimmung abwechselnd geschlossen oder geöffnet werden müssen.

Die elementare Zusammensetzung der Eiweiße schwankt nur wenig. Eiweiße bestehen aus folgenden Elementen:

Kohlenstoff (C) 50—55%, Wasserstoff (H) 6,5—7,5%, Sauerstoff (O) 21—24%, Stickstoff (N) 15—18% und Schwefel (S) 0—2,4%. Bei der Verbrennung der Eiweiße bleibt ein geringer Rest als Asche zurück. Die Asche setzt sich aus verschiedenen Elementen zusammen.

Die verhältnismäßig geringen Schwankungen in der Elementarzusammensetzung der Eiweiße gestatten es, aus dem Gesamtstickstoffgehalt einer Eiweißprobe, der mit der KJELDAHL-Methode bestimmt werden kann, die Eiweißmenge zu berechnen. Man multipliziert dazu den Gesamtstickstoffgehalt mit dem Faktor 6,25. Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, daß Eiweiße durchschnittlich 16% Stickstoff enthalten (Abb. 63/1).

Die Aminosäurezusammensetzung wird bei den Eiweißen auf die gleiche Weise bestimmt wie bei den Peptiden (s. S. 57). Durch die Säurehydrolyse werden allerdings nicht nur die Peptidbindungen zwischen den Aminosäuremolekülen gespalten. Auch die Säureamidgruppen werden abgetrennt. Daher entweicht bei Hydrolyseversuchen meist auch Ammoniak.

Aus Mangel an genauerer Kenntnis über den Aufbau der meisten Eiweiße gibt es heute noch kein Klassifikationssystem, das sich nach der chemischen Struktur richtet. Als Ersatz dafür teilt man die Proteine nach praktischen Gesichtspunkten ein.

In der Chemie unterscheidet man zwischen **Proteinen** (einfache Eiweiße, die nur aus Aminosäuren zusammengesetzt sind) und **Proteiden** (zusammengesetzte Eiweiße, die neben dem einfachen Eiweiß noch eine Nichteiweißverbindung enthalten).

Wichtige Proteingruppen

Die Proteine werden nach ihrer Löslichkeit klassifiziert. Man unterscheidet: Albumine, Globuline, Prolamine, Histone, Gluteline und Protamine.

Albumine: Neutrale Eiweiße, wasserlöslich, aus wäßriger Lösung durch 70 bis 100% gesättigte Neutralsalzlösungen ausfällbar, enthalten kein Glyzin, sind meist reich an Merkaptoaminosäuren. Beispiele: Tierreich — Eialbumin (Hauptteil des Eiklars), Albumin der Milch; Pflanzenreich — Leukosin der Getreidesamen, Legumelin der Erbsensamen.

Globuline: Wasserunlöslich, können in verdünnten Säuren, Basen oder Salzlösungen gelöst werden; mit halbgesättigten Neutralsalzlösungen wieder ausfällbar. Beispiele: Tierreich — Fibrinogen des Blutes (bei der Blutgerinnung wirksam), Globuline des Hämoglobins.

Das Proteid des roten Blutfarbstoffes wurde besonders intensiv untersucht. Die Proteinkomponente besteht aus 4 Polypeptidketten. Das normale Globulin des Hämoglobins eines erwachsenen Menschen enthält 2 α-Ketten mit je 141 und 2 β-Ketten mit je 146 Aminosäuren. Die relative Molekülmasse beträgt 64000. PERUTZ führte die Strukturanalyse durch und stellte ein Strukturmodell auf. Wird die Zusammensetzung einer der vier Peptidketten nur geringfügig verändert, so können schon typische Krankheiten auftreten. Die Sichelzellanämie entsteht z. B. dadurch, daß in der einen der beiden β-Ketten ein Molekül Glutaminsäure durch ein Molekül Valin ersetzt wird.

Pflanzenreich: Globuline der Getreidesamen, Legumin in Leguminosensamen.

Prolamine: Enthalten relativ viel Prolin und Glutaminsäure. Sie sind in 70 bis 80%-igem Äthanol gut löslich. Beispiele: Pflanzenreich — Gliadin in Weizen-, Zein in Mais- und Hordein in Gerstenkörnern.

Histone: Können bis zu 30% basische Aminosäuren enthalten. Löslich in Wasser bei hohem *p*H-Wert, daraus fällbar durch Ammoniak. Beispiele: Proteinkomponente in den Nukleoproteiden (s. S. 67) der Zellkerne, wahrscheinlich mit Regulationsfunktion bei der Realisierung der Erbanlagen (s. S. 400 f.).

Gluteline: Ähnlichkeit mit Globulinen, jedoch nicht in verdünnten Lösungen der Neutralsalze, sondern in verdünnten Säuren und Basen löslich. Beispiele: Pflanzenreich — Gluteline der Getreidesamen, Hauptbestandteil der Klebereiweiße, die für die Backeigenschaften des Mehls wichtig sind.

Protamine: Stark basische Eiweiße, welche mit Säuren Salze bilden können. Enthalten viel Arginin. Wasserlöslich, nicht durch Hitze koagulierbar; verhältnismäßig geringe relative Molekülmasse. Beispiele: Tierreich — Salmin des Lachses und Clupein des Herings; andere Protamine ebenfalls Bestandteile der Nukleoproteide bei Fischen.

Man verwendet allgemein Ammoniumsulfatlösungen in verschiedenen Konzentrationen, um Proteine zu fällen. Die Ammoniumsulfatfällung ist weitgehend reversibel.

Ebenso können Eiweiße nach Alkoholfällung wieder in Lösung überführt werden. Andere Fällungsmittel führen zu irreversibler Ausscheidung der Eiweiße aus den Lösungen, z. B. Hitze, anorganische Säuren und Gerbstoffe. Das Gerben dient der Konservierung tierischer Häute und beruht auf der irreversiblen Ausfällung der Eiweiße.

Eiweiße besitzen elektrische Ladungen, die ein Potential um das Riesenmolekül erzeugen. Die Art dieses Potentials hängt von der Zusammensetzung der Eiweiße aus verschiedenen Aminosäuren ab. Alle Einflüsse, die das Potential verringern, können eine Ausfällung der Eiweißmoleküle hervorrufen. Das oben beschriebene Schema einer fraktionierten Fällung von Proteinen beruht auf den Ladungsunterschieden und den unterschiedlichen Einflüssen, die verschiedene Fällungsmittel darauf ausüben.

Nach ihrer Struktur lassen sich zwei Gruppen von Eiweißen unterscheiden, von denen die Proteine der einen Gruppe annähernd kugelförmige, die der anderen Gruppe fadenförmige Moleküle besitzen. Danach nennt man die beiden Gruppen „globuläre" und „fibrilläre" Proteine. Zu den globulären Eiweißen gehören z. B. die Globuline des Hämoglobins. Vertreter der fibrillären Eiweiße sind das Fibrinogen des Blutes, das Myosin der Muskeln und das Kollagen der Knochen.

Besteht das Protein aus mehreren Polypeptidketten, so kommt zu Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur der Polypeptide (s. S. 59) noch eine weitere Strukturebene durch die Art der räumlichen Zuordnung und Verknüpfung (Konformation) dieser Polypeptidketten hinzu, die als Quartärstruktur bezeichnet wird.

Wichtige Eigenschaften der Eiweiße

Molekülmassen und -größen stellen die Eiweiße in die Größenordnung jener Verbindungen, die kolloidale Lösungen bilden können. Darunter versteht man Lösungen von Stoffen, deren Teilchen 1 nm bis 100 nm groß sind. Diese Teilchen können einzelne Moleküle sein, es kann sich dabei aber auch um Molekülaggregate handeln. Eiweiße gehen als einzelne Moleküle in Lösung. Kolloidale Lösungen unterscheiden sich durch eine Reihe von Eigenschaften von echten Lösungen kleinerer Moleküle, z. B. von Salzen, und von den Suspensionen verhältnismäßig großer Partikel. Kolloide lassen sich mit normalen Filtern nicht vom Lösungsmittel trennen. Man benötigt dazu Ultrafilter. Kolloidale Lösungen können dialysiert werden. Man verwendet dazu Dialysierschlauch aus Zellulose oder ähnlichen Membranen, deren Porengröße so gering ist, daß die Teilchen von der Größe der Kolloide nicht hindurch diffundieren können, während die kleineren Moleküle des Wassers und der niedermolekularen Verbindungen ungehindert durchtreten können. Füllt man nun die kolloidale Lösung in eine derartige Dialysierhülle und taucht sie in ein Bad mit destilliertem Wasser, so werden auf osmotischem Wege die niedermolekularen Verbindungen aus dem Dialysierschlauch hinausdiffundieren, während das Kolloid in der Hülle gereinigt und bei entsprechender Anordnung auch angereichert zurückbleibt. Mit dieser Methode ist eine Reinigung von Eiweißpräparaten möglich. Sie findet vielfach in der Eiweiß-, besonders in der Enzymforschung Anwendung.

Kolloide können meist durch Filtrieren und Dialyse von suspendierten und niedermolekularen gelösten Teilchen getrennt werden.

Da die Grenzen zwischen Lösungen von niedermolekularen Stoffen (kleiner als 1 nm), Kolloiden und suspendierten Teilchen (größer als 100 nm) nicht scharf sind, sondern

fließende Übergänge bestehen, lassen sich die Stoffe mit den genannten Methoden auch nur größenordnungsmäßig trennen.

Eiweiße lassen sich in den üblichen Laboratoriumszentrifugen nicht sedimentieren. Das ist in Ultrazentrifugen mit mehr als 100000facher Erdbeschleunigung möglich. Man macht von dieser Eigenschaft bei der Bestimmung der Molekülmassen von Eiweißen Gebrauch (s. S. 62).

Eiweiße können quellen. Diese Eigenschaft beruht auf den positiven und negativen Ladungen der Proteinmoleküle. Durch diese geladenen Gruppen werden Ionen mit entgegengesetzten Ladungen angezogen. Sie bringen eine Hydrathülle mit, denn die Wassermoleküle sind Dipole und unterliegen der elektrischen Anziehung. Ebenso können auf Grund dieser Eigenschaft der Wassermoleküle auch direkt an den geladenen Gruppen der Eiweiße Hydrathüllen gebildet werden. Der **Quellungszustand** eines Eiweißmoleküls hängt also unmittelbar vom Ladungszustand ab. Der Quellungsgrad der Eiweiße des Protoplasmas in den Zellen bestimmt neben anderen Faktoren die Stoffwechselaktivität in der Zelle. In ruhenden Organen ist das Plasmaeiweiß weitgehend entquollen, während es in besonders aktiven Organen, z. B. in Keimwurzeln und Vegetationspunkten der Pflanzen, stark gequollen ist. Auch die Widerstandsfähigkeit der Lebewesen gegenüber extremen Belastungen durch die Umwelt, wie Kälte, Hitze und Dürre, hängt eng mit dem Quellungszustand der Plasmaeiweiße zusammen.

Tabelle 4

Name des Proteins	*p*H-Wert des IEP
Edestin aus Hanfsamen	5,5 bis 6,0
α-Globulin aus Gerste	5,0
β-Globulin aus Gerste	4,9
γ-Globulin aus Gerste	5,7
Albumin aus Gerste	5,8
Gliadin aus Weizen	6,5
Urease aus Jackbohne (Enzym)	5,0 bis 5,1
Peroxydase aus Meerrettich (Enzym)	7,2
Karboxylase aus Hefe (Enzym)	5,1

Isoelektrische Punkte (IEP) einiger Eiweiße aus Pflanzen. (Die Werte wurden einer Tabelle aus dem Handbuch der Pflanzenphysiologie Bd. VIII, S. 286, 1958, entnommen.)

Die Quellung eines Proteinmoleküls ist am isoelektrischen Punkt des Eiweißes am geringsten, da am wenigsten Ladungen zur Ausbildung der Hydrathüllen zur Verfügung stehen. Am IEP gleicht die Anzahl der positiven Ladungen der Anzahl der negativen Ladungen des Moleküls, so daß das Molekül nach außen neutral erscheint. Tabelle 4 enthält einige *p*H-Wert-Angaben für IEP pflanzlicher Proteine. Die IEP lassen sich durch den *p*H-Wert charakterisieren, da die Ladung der Eiweißmoleküle vom *p*H-Wert abhängig ist. Alle *p*H-Wert-Änderungen verändern auch den Ladungszustand der Kolloide und damit ihren Quellungsgrad. Der Stoffwechsel bewirkt, daß ständig gewisse Schwankungen in der stofflichen Zusammensetzung der Zellen vor sich gehen. Daher ist auch der *p*H-Wert innerhalb einer Zelle nicht immer konstant. Deshalb ändern auch die Plasmaeiweiße ihren Ladungszustand in gewissen Grenzen. Teilweise haben die Veränderungen im Ladungszustand und Quellungsgrad physiologische Funktionen.

Im IEP sind die Eiweißmoleküle am wenigsten löslich. Die Neigung zur **Koagulation** und zur **Denaturierung** ist am größten. Unter Koagulation versteht man eine Zusammenballung der Eiweißmoleküle, die zur Ausfällung führt. Häufig ist damit eine Denaturierung verbunden. Als Denaturierung bezeichnet man eine Zerstörung der räumlichen Ordnung (Konformation) im Proteinmolekül, die auf den tertiären und quartären Strukturen des Eiweißes beruht. Die Moleküle des Eiweißes werden dabei meist gestreckt.

Eiweiße lassen sich mit verschiedenen Mitteln denaturieren oder koagulieren. Physikalische Methoden beruhen auf Hitze- oder Strahlungseinwirkungen, chemische Methoden bedienen sich des Einflusses von Säuren, Laugen, Neutralsalzlösungen, Alkoholen, Gerbstoffen.

Chemische Reaktionen zum Nachweis von Eiweißstoffen

Die meisten dieser Reaktionen beruhen darauf, daß das Reagens sich mit einer oder mehreren Aminosäuren des Eiweißmoleküls umsetzt. Dadurch können gleichzeitig in bestimmten Grenzen Hinweise auf die Anwesenheit der betreffenden Aminosäure erhalten werden.

Eine derartige spezifische Reaktion ist die Nitrierung der aromatischen Aminosäuren durch konzentrierte Salpetersäure. Es tritt eine Gelbfärbung auf, die zu der Bezeichnung **Xanthoproteinreaktion** geführt hat. Sie weist auf Tyrosin, Phenylalanin und Tryptophan hin.

Auch die bekannte **Millonsche Probe** ist ein Nachweis für Tyrosin, das mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, die ein wenig salpetrige Säure enthält, einen rotbraunen Niederschlag ergibt.

Die **Biuretreaktion** ist im Gegensatz zu den zuerst angeführten Proben nicht für eine Aminosäure spezifisch. Sie dient zum Nachweis von Peptidbindungen. Man erhitzt dazu die Eiweißproben mit ein wenig Kupfersulfat und einem Überschuß an Natriumhydroxidlösung, wodurch eine violette Farbe auftritt.

Mit allen Aminosäuren und Oligopeptiden reagiert das **Ninhydrin** in der Hitze und in saurem Milieu. Charakteristisch ist die blaue bis violette Färbung bei der Ninhydrin-Reaktion. Das Verfahren wird auch zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuren verwendet (s. S. 52).

Proteide

Proteide sind zusammengesetzte Eiweiße. Sie bestehen stets aus einer Eiweiß- und einer Nichteiweißkomponente. Die wichtigsten biologischen Proteide sind: Nukleoproteide, Chromoproteide, Lipoproteide, Phosphorproteide und Glykoproteide.

Nukleoproteide bestehen aus Eiweiß und Nukleinsäuren als Nichteiweißkomponente. Sie sind vorwiegend in den Zellkernen und in den Ribosomen zu finden. Die biologische Funktion der Vererbung ist an die Nukleoproteide gebunden.

Die wichtigsten bisher bekannten Proteinkomponenten aus Nukleoproteiden sind die Histone und Protamine (s. S. 64). Als Nichteiweißkomponenten treten zwei verschiedene Nukleinsäuren auf, die Desoxyribonukleinsäure (DNS, vorwiegend im Zellkern, aber auch in den Chloroplasten und Mitochondrien) und die Ribonukleinsäure (RNS,

kleinere Mengen auch im Zellkern, vorwiegend in Ribosomen). DNS wurde zuerst aus Thymusdrüsen isoliert, weshalb sie früher auch als Thymonukleinsäure bezeichnet wurde. Aus ähnlichen Gründen nannte man die Ribonukleinsäure auch Hefenukleinsäure. Heute verwendet man die Abkürzungen DNS und RNS (oder nach den englischen Bezeichnungen DNA und RNA).

Chromoproteide bestehen aus einem Eiweiß und einem Farbstoff. Am bekanntesten ist das Hämoglobin. Als Farbstoffkomponente ist das Häm enthalten, eine Eisenporphyrinverbindung (s. S. 80). Durch das Eisen ist der Farbstoff an das Protein gebunden. — Auch das Chlorophyll liegt in den Chloroplasten in enger Verbindung mit Eiweißen vor. Es gibt Hinweise darauf, daß das Chlorophyll nur in bestimmten Chromoproteidverbindungen wirksam ist.

Lipoproteide haben für den Aufbau plasmatischer Membranen und lamellarer Strukturen in den Plasmaorganellen besondere Bedeutung (s. S. 410). Lipoproteide sind komplexe Verbindungen aus Lipiden (besonders Phospholipide und Cholesterin, s. S. 50) und Eiweißkomponenten.

Phosphorproteide enthalten als Nichteiweißgruppe Phosphorsäure. Zu den Phosphorproteiden gehört das Kasein aus der Milch der Säugetiere.

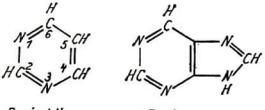
Glykoproteide sind Verbindungen zwischen Zuckern und Eiweißen. Sie sind als Bausteine der Bakterienzellwände und Bestandteile der Plasmamembranen (besonders in Blättern) von Bedeutung.

Metallproteide enthalten neben dem Protein Metallatome. Zur Gruppe dieser Eiweißverbindungen gehören zum Beispiel das Ferredoxin und das Plastozyanin. Beide Verbindungen sind wichtige Glieder der photosynthetischen Elektronentransportkette. Ferredoxin enthält Eisen, Plastozyanin Kupfer als Metallkomponente.

Eine wichtige Gruppe der Proteide sind **Enzyme**, auch **Fermente** genannt, die oft aus einer Eiweiß- und einer Nichteiweißkomponente bestehen. Man bezeichnet diese Teile auch als Apoenzym (Eiweiß) und Koenzym (Nichteiweiß). Die Enzyme werden auf Seite 89f eingehender behandelt.

Purin- und Pyrimidinderivate

Purin und Pyrimidin sind heterozyklische Verbindungen. Pyrimidin enthält zwei Atome Stickstoff in einem hexazyklischen Ring, während Purin ein kondensiertes Ringsystem mit einem hexa- und einem pentazyklischen Ring darstellt. Darin gleicht der hexazyklische Ring dem des Pyrimidins, während der pentazyklische Ring dem Imidazol entspricht.

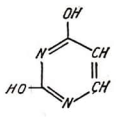


Pyrimidin *Purin*

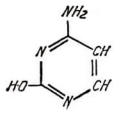
Von den Pyrimidin- und Purinringen leiten sich die heterozyklischen Basen in den Nukleinsäuren ab. Zu den Purinderivaten gehören aber auch Alkaloide wie Koffein, Theobromin und Theophyllin (s. S. 449f.). Auch Nukleotide, die an wichtigen Enzymreaktionen in Stoffwechsel teilnehmen (z. B. an der Übertragung von Wasserstoff, Azetylresten und Phosphorsäureresten), sind Purin- und Pyrimidinabkömmlinge.

Die wichtigsten Purin- und Pyrimidinbasen in Pflanzen und Tieren

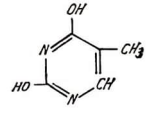
Pyrimidinbasen: In den Nukleotiden und in den Nukleinsäuren findet man vorwiegend folgende Pyrimidinbasen: Urazil (2,6-Dioxypyrimidin), Zytosin (2-Oxy-6-Aminopyrimidin), Thymin (2,6-Dioxy-5-Methylpyrimidin oder 5-Methylurazil). Das Vorkommen von Thymin ist auf die DNS und das von Urazil auf die RNS beschränkt. Zytosin ist in beiden Nukleinsäuren enthalten. Von allen drei Pyrimidinbasen gibt es auch freie Nukleotide (s. u.). Neben den genannten, mengenmäßig in den Lebewesen bei weitem überwiegenden Pyrimidinbasen kommen insbesondere in den Transfer-Ribonukleinsäuren



Urazil



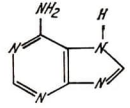
Zytosin



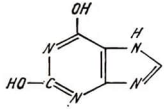
Thymin

(s. S. 77), in pflanzlichen Zellkernen und bei einigen Bakteriophagen (s. S. 400) von den Pyrimidinbasen abgeleitete „seltene" Basen vor, z. B. 5-Methylzytosin, 5-Hydroxymethylzytosin.

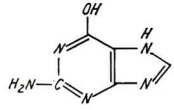
Purinbasen: In den natürlichen Nukleotiden und Nukleinsäuren kommen folgende Purinbasen vor: Adenin (6-Aminopurin), Guanin (2-Amino-6-oxypurin) und Hypoxan-



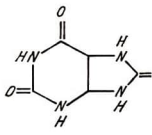
Adenin



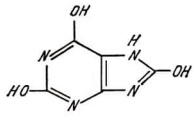
Xanthin



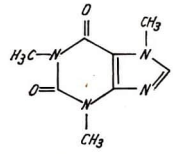
Guanin



Harnsäure (Oxoform)



Harnsäure (Hydroxyform)



Koffein (1,3,-Dimethylxanthin)

thin (6-Oxypurin). Koffein und andere koffeinartige Alkaloide sind Xanthinderivate (s. S. 449). Ein Oxydationsprodukt des Purins ist die Harnsäure (2,6,8-Trioxypurin), die als Abbauprodukt des Nukleinsäurestoffwechsels in geringen Mengen im Säugetierblut und -harn enthalten ist. Auch das schon erwähnte Allantoin (s. S. 57) gehört zu den Abbauprodukten des Purinstoffwechsels.

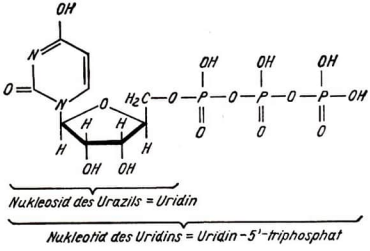
Nukleoside und Nukleotide

Verbindungen zwischen Purin- oder Pyrimidinbasen und Ribose oder Desoxyribose bezeichnet man als Nukleoside oder Riboside bzw. Desoxyriboside. Ist die Pentose auch noch mit Phosphorsäure verestert, dann spricht man von Nukleotiden oder Ribotiden bzw. Desoxyribotiden.

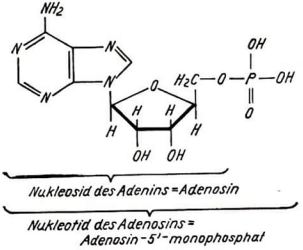
Während die Basen und die Nukleoside nur beim Ab- und Umbau der Nukleotide in den Zellen der Lebewesen vorkommen, spielen die Nukleotide eine große Rolle im Stoffwechsel. Sie nehmen an wichtigen enzymatischen Umsetzungen teil und sind die Bausteine der Nukleinsäuren, welche die stoffliche Grundlage für die Vererbung darstellen. Harnsäure, Purinalkaloide und Allantoin sind nicht an Verbindungen mit derartigen Funktionen beteiligt. Daher findet man in den Nukleotiden und Nukleosiden fast ausschließlich Adenin, Guanin, Hypoxanthin, Xanthin, Urazil, Zytosin und Thymin. Als Beispiele sind hier die Strukturformeln der Nukleoside und Nukleotide des Adenins und des Urazils dargestellt. Einzelne Nukleotide bezeichnet man auch als Mononukleotide. Verbindungen aus einer geringen Anzahl bzw. von vielen Mononukleotiden werden Di-, Tri-, Oligo- oder Polynukleotide genannt. Enthalten Polynukleotide unterschiedliche Bausteine, so spricht man von gemischten Nukleotiden. Nukleinsäuren sind Nukleotidpolymere mit sehr hohem Polymerisationsgrad (s. S. 74).

Mononukleotide können auch mit mehr als einem Phosphorsäurerest verbunden sein. Während der erste Rest mit einer Hydroxylgruppe der Pentose verestert ist, ist der zweite mit dem dritten und mit dem ersten Phosphatmolekül durch Pyrophosphatbindungen verknüpft. Man unterscheidet je nach der Anzahl der Phosphatreste in einem Mononukleotid zwischen Mono-, Di- und Triphosphaten.

Nukleosiddi- und -triphosphate spielen als Energieüberträger und -speicher eine besonders wichtige Rolle im Stoffwechsel. Die Bildung von Nukleosiddiphosphat aus Nukleosidmonophosphat und Orthophosphat ist eine stark endergone Reaktion (s.



S. 85 f.) und erfordert mindestens 7000 cal je Mol. Die gleiche Energiemenge muß aufgewendet werden, um das Diphosphat in ein Nukleosidtriphosphat zu verwandeln. Der Aufbau der Nukleosiddi- und -triphosphate geschieht also unter Energieaufnahme. Werden die Phosphatreste in anderen Reaktionen auf andere Verbindungen, z. B. Monosaccharide, übertragen, so wird der Energiebedarf dieser endergonen Reaktionen aus dem Energiegehalt der Nukleosiddi- und -triphosphate gedeckt. Man bezeichnet diese Verbindungen daher auch als energiereiche Phosphate und die Bindungen zwischen dem zweiten und ersten sowie zweiten und dritten Phosphatrest als energiereiche Bindungen. Derartige „energiereiche" Bindungen werden häufig in Formeln mit einer Wellenlinie gekennzeichnet. Aufbau der energiereichen Verbindungen und ihr Abbau in anderen Reaktionen stellen eine Verknüpfung zwischen energieliefernden und energieverbrauchenden Umsetzungen dar. Die Bezeichnungen für die Nukleoside und Nukleotide werden bei den Purin- und Pyrimidinderivaten auf ähnliche Weise gebildet.



Bei den Purinen werden die Nukleoside mit der Endung -osin bezeichnet, die an den Stamm des Namens der betreffenden Base angehängt wird. Für die Pyrimidinnukleoside verwendet man die Endung -idin. Das Nukleosid des Adenins heißt daher Adenosin, das des Urazils Uridin. — Je nach der Anzahl der Phosphatreste im Nukleotid wird die Bezeichnung -mono-, -di- oder -triphosphat an den Namen des betreffenden Nukleosids angehängt. Zwischen Nukleosidbezeichnung und Phosphatangabe wird die Nummer des C-Atoms der Pentose gestellt, mit dem der erste Phosphatrest verknüpft ist. Neben den 5'-Phosphaten gibt es z. B. auch noch 2'-, 3'-Phosphate, die zyklischen 2'-, 3'-Diester der Ribose mit einem Molekül Phosphorsäure. Diese können ebenso wie 2'-Phosphate mit Desoxyribose nicht gebildet werden.

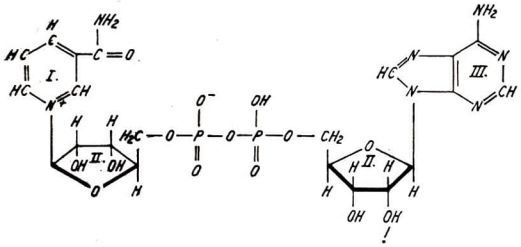
Tabelle 5

Nr.	Base	Nukleosid	Nukleotid
1.	Adenin	Adenosin	Adenosin-5'-monophosphat
2.	Guanin	Guanosin	Guanosin-5'-monophosphat
3.	Hypoxanthin	Inosin	Inosin-5'-monophosphat
4.	Xanthin	Xanthosin	Xanthosin-5'-monophosphat
5.	Urazil	Uridin	Uridin-5'-monophosphat
6.	Zytosin	Zytidin	Zytidin-5'-monophosphat
7.	Thymin	Thymidin	Thymidin-5'-monophosphat

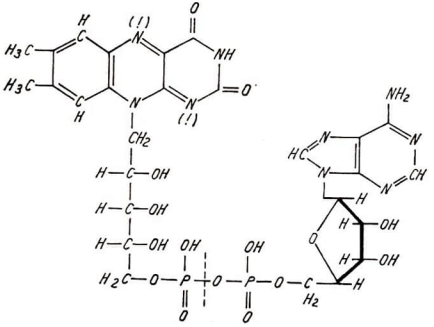
Beispiele für Purin- und Pyrimidinbasen und ihre Nukleoside und Nukleotide

Für die **Phosphatgruppenübertragungen** im Stoffwechsel sind die Nukleosiddi- und -triphosphate entscheidend (s. S. 393).

An den **Wasserstoffübertragungen** sind verschiedene Nukleotide beteiligt. Darunter befinden sich auch Dinukleotide, die aus zwei Molekülteilen bestehen, von denen jeder einem Nukleotid entspricht. Die wichtigsten Verbindungen dieser gemischten Nukleotide sind Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD, früher Diphosphopyridinnukleotid = DPN), Nikotinamid-Adenin-Dinukleotidphosphat (NADP, früher Triphosphopyridinnukleotid = TPN), Flavinmononukleotid (FMN) und Flavin-Adenin-Dinukleotid



Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD) — früher: Diphosphopyridinnukleotid. An der mit ! bezeichneten Stelle befindet sich beim Nikotinamid-Adenin-Dinukleotidphosphat (NADP) — früher: Triphosphopyridinnukleotid — der 3. Phosphatrest.

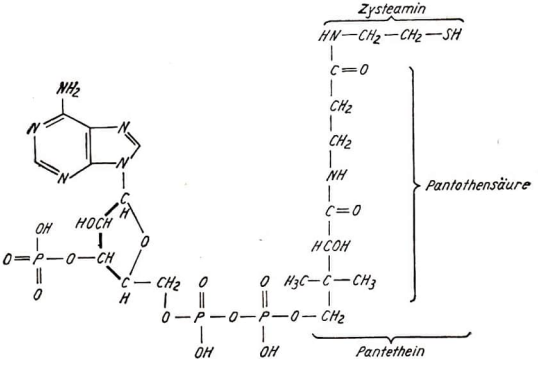


Flavinmononukleotid (FMN)

Adenosin-5′-monophosphat (AMP)

Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD)

(FAD). NAD enthält Adenosin-5'-monophosphat und ein zweites Nukleotid, das als N-haltige Base Nikotinsäureamid besitzt. — In den Flavinnukleotiden ist die zweite N-haltige Base ein Alloxazinderivat (Flavin = Verbindung von Isoalloxazin mit Ribitol). Teile beider Verbindungen dienen den Tieren als Vitamine. Sie können im tierischen Organismus nicht synthetisiert werden und müssen daher in geringer Menge mit der Nahrung aufgenommen werden. Vitamine sind schon in sehr geringen Konzentrationen wirksam, da sie, ähnlich den Katalysatoren, im Stoffwechsel immer wieder zurückgewonnen werden. Die Abbildung zeigt den oxydierten Zustand. Bei der Reduktion nehmen die mit (!) gekennzeichneten Stickstoffatome je ein Wasserstoffatom auf.



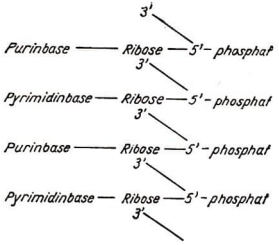
Koenzym A (Co ASH), das Koenzym der Azylierungen. Über die SH-Gruppe des Zysteamins erfolgt die Verknüpfung mit dem Azylrest.

Die **Übertragung der Azylreste** vollzieht sich im Stoffwechsel unter Mitwirkung eines Nukleotids, das den Namen Koenzym A (Azylierung, s. S. 301, 422) trägt. Es besteht ebenfalls aus einem Molekül Adenosin-5'-diphosphat und enthält als zweiten Teil des Moleküls Pantothensäure, die ebenfalls ein Vitamin ist. Der tierische Organismus benötigt Pantothensäure zum Aufbau des Koenzyms A.

Nukleinsäuren

Die Nukleinsäuren sind aus Nukleotiden aufgebaut. Sie werden untereinander durch die Phosphatreste verknüpft. Der Phosphatrest am 5'-C-Atom der Pentose des einen Nukleotids ist mit dem 3'-C-Atom der Pentose des anderen Nukleotids verbunden.

Mit der OH-Gruppe des 5'-C-Atoms dieser Pentose ist dann ein zweites Molekül Phosphorsäure verestert, das außerdem mit der Hydroxylgruppe des 3'-C-Atoms vom



Beispiel für die Verknüpfung von verschiedenen Nukleotiden in einer Nukleinsäure (Reihenfolge der Basen willkürlich gewählt)

nächsten Nukleotid einen Ester bildet. So kann eine ganze Reihe verschiedener Nukleotide miteinander verbunden werden. Ein solches Makromolekül aus vielen Nukleotiden wird Nukleinsäure genannt. — Sind die Bausteine Nukleotide, die als Pentose Ribose enthalten, dann spricht man von Ribonukleinsäure (RNS). Handelt es sich bei der Pentose um eine Desoxyribose, so wird die Nukleinsäure als Desoxyribonukleinsäure (DNS) bezeichnet. Beide sind an Vererbungsvorgängen beteiligt. Sie sind jedoch in unterschiedlichen Mengen in den verschiedenen Zellorganellen enthalten.

Die Ribonukleinsäure und die Desoxyribonukleinsäure unterscheiden sich nicht nur in ihren Pentosen. Während beide die gleichen Purinnukleotide enthalten, weichen sie in den Pyrimidinbasen voneinander ab. Ribonukleinsäure enthält Urazil und kein Thymin, Desoxyribonukleinsäure dagegen besitzt kein Urazil, wohl aber Thymin. Tabelle 6 zeigt die wichtigsten Basen, Pentosen und Phosphorsäurereste der beiden Nukleinsäuren im Vergleich.

Tabelle 6

	RNS	DNS
Purinbasen	Adenin, Guanin	Adenin, Guanin
Pyrimidinbasen	Zytosin, Urazil	Zytosin, Thymin
Pentose	Ribose	Desoxyribose
Phosphorsäure	Orthophosphorsäure	Orthophosphorsäure

Zusammensetzung der Nukleinsäuren aus Basen, Pentosen und Phosphorsäure

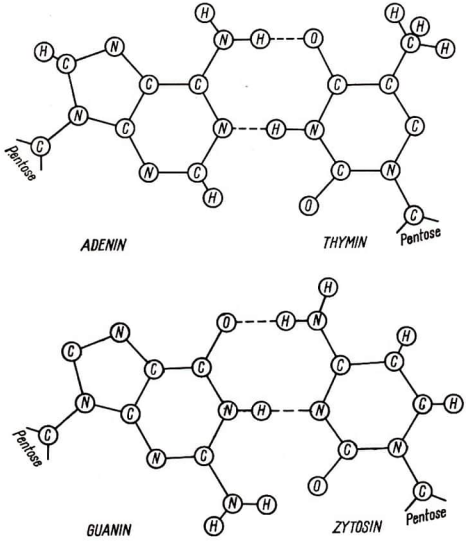
Bei der Untersuchung der Basenzusammensetzung der Nukleinsäuremoleküle stellten sich bei der DNS bestimmte mengenmäßige Übereinstimmungen zwischen je einer Purin- und einer Pyrimidinbase heraus. Die Erklärung dafür fand man, als sich ergab, daß in den Chromatiden der Zellkerne je 2 DNS-Moleküle gepaart vorkommen. Jedes dieser Moleküle stellt eine lange Kette aus Nukleotiden dar. Beide Ketten verlaufen antiparallel und sind untereinander über Wasserstoffbrücken zwischen NH_2- und OH-Gruppen der Basen verbunden. So liegen sich in den Ketten Adenin (6-Aminopurin) und Thymin (2,6-Dioxy-5-Methylpyrimidin) sowie Guanin (2-Amino-6-Oxypurin) und Zytosin (2-Oxy-6-Aminopyrimidin) gegenüber. Die Mengen der zusammengehörigen Basen verhalten sich daher wie 1:1.

Diese Basenpaarung ist eine der entscheidenden Grundlagen für die identische Verdoppelung der Nukleinsäuremoleküle vor der Kernteilung. Ist in einem vorhandenen

DNS-Molekül eine bestimmte Base enthalten, dann wird sie in dem neu zu bildenden Molekül durch die „komplementäre" Base des betreffenden Paares ergänzt. Das vorhandene DNS-Molekül bestimmt also die Zusammensetzung des entstehenden Fadens und die Reihenfolge der darin enthaltenen Nukleotide (s. Abb. 76/1), welche auf Grund dieses Vorganges zu der des „Matrizenfadens" immer komplementär sein muß.

Die beiden gepaarten DNS-Ketten bilden gemeinsam ein „Band", das ähnlich wie in den Eiweißen zu einer Doppelhelix um eine gemeinsame gedachte Achse gewunden ist. Auf eine Windung kommen 10 (B-Form) oder 11 (A-Form) Nukleotide. Die Längsachse des gewundenen Bandes bilden die Desoxyribosemoleküle, die durch Phosphatreste untereinander verknüpft sind, während die Basen im rechten Winkel zur Längsachse herausragen. Abbildung 76/2 zeigt ein Modell der DNS-Doppelhelix. Es wurde erstmalig von WATSON und CRICK (1953) entwickelt.

Die DNS unterscheidet sich von den RNS nicht nur in ihren Basen- und Pentosenzusammensetzungen, sondern auch in der Molekülmasse und im Polymerisationsgrad. DNS besitzt einen höheren Polymerisationsgrad als RNS. Man hat bei Säugetieren eine mittlere DNS-Molekülmasse von 10^7 bis $10^8 \triangleq 15000$ Nukleotidpaare ermittelt. Für DNS aus Bakteriophagen konnten sogar Molekülmassen von $1{,}2 \cdot 10^8 \triangleq 200000$ Nukleotidpaare gemessen werden.



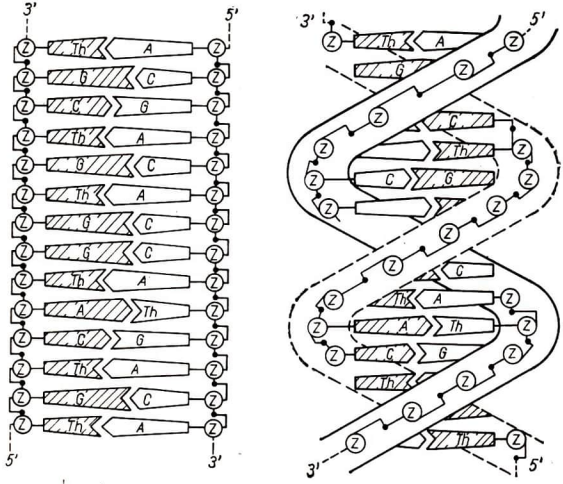


Abb. 76/1 Basenpaarung im DNS-Modell
Links Paarung mehrerer Nukleotide (schematisch)
rechts Basenpaarung in einer DNS-Doppelschraube
Die Abbildungen auf Seite 75 zeigen die beiden Nukleotidpaare in einem DNS-Doppelstrang

Die RNS tritt in verschiedenen Formen in den Zellen auf, die alle an der Biosynthese der Eiweiße beteiligt sind, dabei aber unterschiedliche Funktionen haben. So gibt es eine Gruppe mit einer relativen Molekülmasse von 25000 bis 30000 und 70 bis 80 Nukleotiden (lösliche RNS, dazu gehören auch die tRNS; s. S. 403f.). Eine zweite Gruppe, die messenger-RNS (Boten-RNS, Kurzform: mRNS; s. S. 404f.), weist die größte Variabilität der relativen Molekülmassen auf. Bei einer Anzahl von 1500 bis 15000 Nukleotidbausteinen ergeben sich relative Molekülmassen zwischen $5 \cdot 10^5$ und $50 \cdot 10^5$. Über-

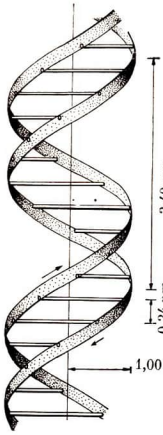


Abb. 76/2 DNS-Doppelschraube nach dem Modell von WATSON und CRICK

wiegend hohe und verhältnismäßig konstante relative Molekülmassen findet man bei der 3. Gruppe von RNS, der ribosomalen RNS (rRNS, s. S. 142). Mit rund 4000 Nukleotidbausteinen ergeben sich relative Molekülmassen zwischen $0{,}6 \cdot 10^6$ und $1{,}6 \cdot 10^6$. Die relativen Molekülmassen der RNS von RNS-Viren liegen über 10^6 (Tabakmosaikvirus $2{,}4 \cdot 10^6 \triangleq$ etwa 6600 Nukleotide).

Besonders reich an Nukleinsäuren sind die Zellkerne und die submikroskopisch kleinen Ribosomen in den Zellen. Auch in den Chloroplasten und Mitochondrien konnte DNS nachgewiesen werden. Viren und Bakteriophagen bestehen fast vollständig aus Nukleoproteiden und enthalten daher besonders große Nukleinsäuremengen. Auch deshalb sind sie bevorzugte Untersuchungsobjekte für die Nukleinsäureforschung.

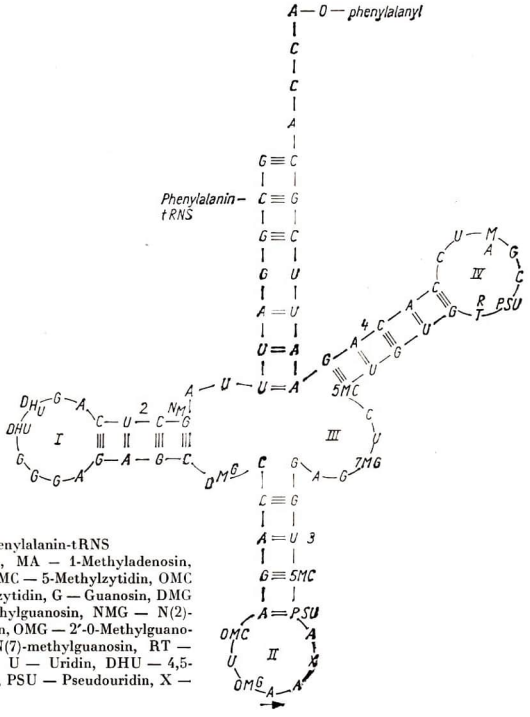


Abb. 77/1 Phenylalanin-tRNS
A — Adenosin, MA — 1-Methyladenosin, C — Zytidin, 5MC — 5-Methylzytidin, OMC — 2′-0-Methylzytidin, G — Guanosin, DMG — N(2)-Dimethylguanosin, NMG — N(2)-Methylguanosin, OMG — 2′-0-Methylguanosin, 7MG — N(7)-methylguanosin, RT — Ribothymidin, U — Uridin, DHU — 4,5-Dihydrouridin, PSU — Pseudouridin, X — unbekannt

Ebenso wie bei den Proteinen kennt man heute schon die Nukleotidsequenz einiger Nukleinsäuren. Vollständig konnte sie für einige zu den löslichen Ribonukleinsäuren gehörenden Transfer-RNS (tRNS, s. S. 403f.) aufgeklärt werden. Die Nukleotidketten enden einheitlich mit der Nukleotidfolge -pC-pC-pA, d. h. mit den 5'-Monophosphaten des Zytosins und des Adenosins. An das Adenosin wird die zu übertragende Aminosäure im Verlauf der Proteinbiosynthese gebunden. Der übrige Teil des Moleküls ist kleeblattartig geformt, wodurch es Zonen mit Einzelstrang- und andere mit Doppelstrangstruktur gibt. Besonders wichtig ist diejenige Dreierfolge in der Nukleotidsequenz, die als Verschlüsselung (Kode) für die jeweils spezifisch übertragene Aminosäure dient (Näheres hierzu s. S. 404f.).

Wichtige Pyrrolabkömmlinge

Pyrrol ist eine heterozyklische Verbindung mit vier C-Atomen und einem N-Atom im Ring. Pyrrol bildet den Baustein für eine Gruppe von Naturstoffen, die sowohl im Pflanzen- als auch im Tierreich besondere Bedeutung haben. Dazu gehören der rote Blutfarbstoff der Säugetiere, das Blattgrün (Chlorophyll) der Pflanzen, die Gallenfarbstoffe der Tiere, die besonderen Farbstoffe der Blau- und Rotalgen, Phykozyanobilin und Phykoerythrobilin, die Zytochrome, Katalase und Peroxydase. Die drei zuletzt genannten Verbindungen sind an Oxydations-Reduktions-Reaktionen im Stoffwechsel fast aller Lebewesen beteiligt, Katalase und Peroxydase sind Enzyme (s. S. 89ff.). Die übrigen Stoffe dieser Gruppe sind streng auf das Tier- und Pflanzenreich aufgeteilt. Sie scheinen sich gegenseitig auszuschließen. So gibt es nach bisherigem Wissen nirgends im Tierreich Chlorophyll, umgekehrt kommt im Pflanzenreich mit einer einzigen Ausnahme kein roter Blutfarbstoff vor. Die Ausnahme ist das Leghämoglobin, das in den Knöllchen der Leguminosen zu finden ist und dort eine gut sichtbare Rotfärbung hervorruft.

Die bekanntesten Vertreter der Pyrrolderivate in den Lebewesen sind ohne Zweifel der rote Blutfarbstoff (Häm) und das Blattgrün (Chlorophyll). Mit diesen Verbindungen sind im Tier- und Pflanzenreich grundlegende Stoffwechselvorgänge verbunden, der Transport des Sauerstoffs im Blut der Wirbeltiere und die Photosynthese aller grünen Pflanzen. Beide Verbindungen besitzen gleiche Grundstruktur, beide enthalten den sogenannten Porphinring, ein Polykondensat aus vier Pyrrolringen, die so miteinander verbunden sind, daß sie ein eigenes Ringsystem bilden. Die Stickstoffatome der vier Pyrrolringe sind alle zum Zentrum des Porphinsystems gerichtet. Beim Häm sind sie über Haupt- und Nebenvalenzen mit einem Eisen-II-atom verbunden, während beim Chlorophyll nicht Eisen, sondern Magnesium im Zentrum des Porphinsystems sitzt. Die geringen Unterschiede im Bau dieses Grundkörpers befähigen die beiden Verbindungen, zwei verschiedene Vorgänge von elementarer Bedeutung für die Existenz des Lebens durchzuführen. Dabei ist der rote Blutfarbstoff an eine Eiweißverbindung vom Globulintyp gebunden (Hämoglobin). Auch Chlorophyll ist in den Chloroplasten an Eiweiß gebunden. Chlorophyll, Eiweiße und Lipide bilden in den Chloroplasten einen Komplex mit gemeinsamer Funktion.

Neben den Hämfarbstoffen enthalten auch Zytochrome, Katalase und Peroxidasen Eisenatome im Zentrum ihres Porphinrings. Die verschiedenen Eisenporphyrinverbindungen können nach der Wertigkeit des Eisens eingeteilt werden:

Hämoglobin enthält zweiwertiges Eisen, das auch im Verlaufe der Stoffwechselvorgänge, an denen es beteiligt ist, seine Wertigkeit nicht ändert;

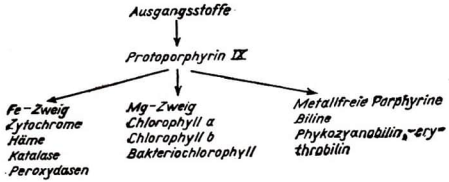
die **Zytochrome** enthalten Eisen, das bei Oxydations-Reduktions-Reaktionen einem Wertigkeitswechsel unterliegt;

Katalase und **Peroxydasen** enthalten dreiwertiges Eisen, das im Verlaufe der Stoffwechselreaktionen, an denen sie beteiligt sind, keinen Wertigkeitswechsel durchmacht.

Die Gallenfarbstoffe sind Abbauprodukte der Porphyrinverbindungen in den Säugetieren. Sie enthalten kein Metall. Der Porphinring ist geöffnet, so daß sich die vier Pyrrolringe in gestreckter Lage befinden. Diese Struktur ist auch bei den Farbstoffen der Blau- und Rotalgen vorhanden.

Bei allen erwähnten Porphyrinverbindungen handelt es sich um Proteide, d. h., die Porphyrine sind prosthetische Gruppen, die mit einem Protein verbunden sind. Die Eiweißkomponenten der Proteide können bei gleichem Porphyrin sehr verschieden sein. Die Verbindung zwischen Eiweißkomponente und Porphyrin wird meist durch das Metall im Zentrum des Porphinrings hergestellt. Daneben sind häufig auch Seitenketten der Pyrrolringe an der Verbindung zum Protein beteiligt (Zytochrom c, s. S. 82).

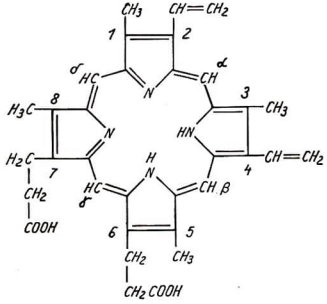
Die Biosynthese der Porphyrinverbindungen in den Organismen verläuft in allen Fällen auf dem gleichen Wege. Dabei nimmt eine metallfreie Porphyrinverbindung, das Protoporphyrin IX, eine zentrale Stellung ein. Von hier aus führen dann die Wege zu den verschiedenen Porphyrinverbindungen getrennt weiter. Im sogenannten Eisenzweig werden die Eisenporphyrine, Zytochrome, Häme, Katalase und Peroxydasen synthesiert, während die Chlorophylle im Magnesiumzweig gebildet werden (s. S. 81).



Protoporphyrin IX

In dieser Verbindung sind vier Pyrrolringe über Methenbrücken untereinander zu einem Ringgebilde verknüpft, das durch einen häufigen Wechsel von Doppel- und Einfachbindungen im Molekül ausgezeichnet ist. Wie beim Benzolring lassen sich die Lagen dieser Bindungen nicht fest fixieren. Die vier dem Zentrum des Moleküls zugewandten Stickstoffatome der Pyrrolringe sind chemisch praktisch gleichwertig. Die Atome des Protoporphyrin IX liegen annähernd in einer Ebene. Aus diesem Grundtyp des Porphingerüstes leiten sich alle anderen Porphyrinderivate, die als Naturstoffe von Bedeutung sind, dadurch ab, daß im Zentrum des Moleküls verschiedene Metalle eingelagert werden, oder daß die acht nach außen weisenden C-Atome der vier Pyrrolringe verschiedene Seitenketten tragen. Die Metalle werden gebunden. Sie dienen in irgendeiner Weise dem spezifischen Reaktionsgeschehen, an dem die betreffende Verbindung beteiligt ist.

Pyrrol



Protoporphyrin IX

Die wichtigsten C-Atome im Porphinsystem werden numeriert, wenn sie den Pyrrolringen angehören, und mit griechischen Buchstaben bezeichnet, wenn es sich um die Methenbrücken handelt. Die Art der Kennzeichnung geht aus der Abbildung des Protoporphyrins IX hervor.

Der rote Blutfarbstoff, das Hämoglobin, ist ein Eiweißkomplex des Eisen-Protoporphyrin IX mit dem Globin (Proteide, s. S. 67).

Das Chlorophyll entsteht aus dem Protoporphyrin IX, indem Magnesium ins Zentrum des Porphinrings eingebaut wird. An einigen der Seitenketten der Pyrrolringe treten Veränderungen auf. Der Propionsäurerest am C_7 wird mit einem Terpenalkohol von 20 C-Atomen Kettenlänge verestert.

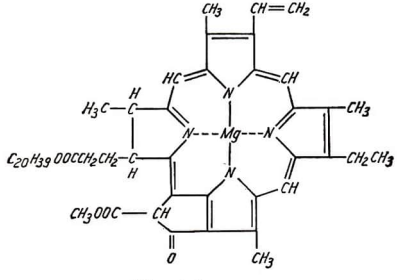
Hämfarbstoffe

Im Häm, dem hauptsächlichen roten Blutfarbstoff, ist Fe^{2+} im Zentrum des Porphinrings enthalten. Obwohl es beim Transport des Sauerstoffs im Blut zur Bindung des Gases dient, unterliegt das Eisen dabei keiner Oxydoreduktion. Diese Form des Eisenporphyrins bildet mit dem Globulin-Eiweiß des Blutes das Hämoglobin. Wird das Hämoglobin oxydiert, dann geht des Fe^{2+} in Fe^{3+} über. Das entstandene Proteid wird als Methämoglobin bezeichnet und ist neben dem Hämoglobin in geringer Menge im Blut auch natürlich enthalten. Steigt der Methämoglobingehalt im Blut, so ist dies allgemein ein Zeichen für krankhafte Veränderungen des Blutes. Die Porphyrinkomponente des Methämoglobins wird als Hämatin bezeichnet, dessen Chlorid als Hämin.

Chlorophylle

Die Formel zeigt die Struktur des Chlorophylls a. Daneben kommt in höheren Pflanzen und Grünalgen noch das Chlorophyll b vor, das sich vom Chlorophyll a durch eine Formylgruppe anstelle der Methylgruppe in Position 3 unterscheidet. Beide Chloro-

phylle besitzen einen Propionsäurerest am C_7-Atom, der mit dem Diterpenalkohol Phytol verestert ist. Das Chlorophyllmolekül besteht daher aus dem „Porphinkopf" und einem sogenannten „Phytolschweif". Beide haben unterschiedliche Eigenschaften. So ist der Phytolschweif für die lipophilen Eigenschaften des Chlorophylls verantwortlich. Diese sind wiederum eine Voraussetzung für die geordnete Lage der Chlorophyllmoleküle in den Chloroplasten (s. S. 150 f.). Der Phytolschweif kann durch das Enzym Chlorophyllase vom Porphinring getrennt werden. Der freie Porphinring wird dann als Chlorophyllid a oder b bezeichnet. Mit schwachen Säuren läßt sich aus dem Chlorophyllid auch noch das Magnesiumatom entfernen. Das Chlorophyllid wird braun und der Porphinkopf verliert eine seiner typischen Eigenschaften, die Rotfluoreszenz. Wird das Magnesium durch ein anderes zweiwertiges Metallatom, z. B. Kupfer, ersetzt, dann nimmt das Chlorophyllid wieder seine grüne Farbe an. Die Rotfluoreszenz wird jedoch nur in Anwesenheit von Magnesium wiederhergestellt. Magnesiumfreies Chlorophyllid bezeichnet man als Phaeophorbid.



Chlorophyll a

Löst man das Magnesiumatom dagegen schon aus dem Chlorophyllmolekül, ehe der Phytolschweif entfernt wird, dann entsteht ein Mg-freies Chlorophyll, das die Bezeichnung Phaeophytin trägt. Der Phytolschweif kann dann noch mit einer starken Säure abgetrennt werden. Schließlich wird auch auf diesem Wege Phaeophorbid gebildet.

Alle Mg-freien Abbauprodukte des Chlorophylls sehen braun aus, was schon in den Bezeichnungen ausgedrückt wird. Alle Mg-haltigen Derivate bleiben grün und behalten auch die Eigenschaft der Rotfluoreszenz, solange das Mg-Atom nicht durch ein anderes zweiwertiges Metallatom ersetzt wird.

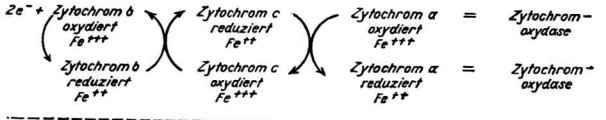
Chlorophyll ist ein entscheidender Faktor bei der Umwandlung von Strahlungsenergie in chemische Energie im Photosyntheseprozeß. Den eigentlichen Reaktionsmechanismus konnte man bisher noch nicht aufklären. Die besonderen Eigenschaften, die das Chlorophyll bei der Photosynthese zeigt, werden im Zusammenhang mit der Assimilation des Kohlenstoffs behandelt (s. S. 244 f.).

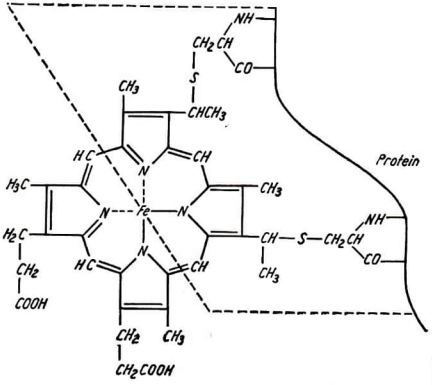
Zytochrome

Diese Verbindungen wurden bei Untersuchungen über die oxydativen Vorgänge im Herzmuskel gefunden. Es stellte sich dabei heraus, daß bei spektroskopischen Untersuchungen bestimmte zusammengehörige Absorptionsbanden auftreten, die Eisenporphyrinproteiden zuzuschreiben waren. Im Verlaufe der weiteren Experimente fand man eine Reihe derartiger Verbindungen, welche die Bezeichnung Zytochrome erhielten und mit kleinen Buchstaben gekennzeichnet wurden. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Zytochrome a, b und c.

Die Zytochrome haben von allen Porphyrinderivaten die größte Verbreitung in den Lebewesen. Sie sind an der Atmung beteiligt und unterliegen dort einem ständigen Wechsel ihres Oxydationszustandes. Die Redoxprozesse an den Zytochromen erfolgen durch Elektronenaufnahme oder -abgabe. Am besten ist das Zytochrom c untersucht worden. Es kann von allen Zytochromen am leichtesten aus den Lebewesen isoliert werden. Das Eisenatom ist im Zytochrom c mit allen Valenzen an den Porphinkörper und das Protein geknüpft, so daß keine Bindung von Luftsauerstoff stattfinden kann.

Bei den Oxydationsvorgängen in den Zellen werden Elektronen von einem Donator übernommen. Das Zytochrom c geht dadurch in den reduzierten Zustand über. Werden die Elektronen an einen Akzeptor abgegeben, so wird der oxydierte Zustand des Zytochroms c wieder hergestellt. Der Redoxprozeß kann nun von vorn beginnen. Als Elektronendonator fungiert im Stoffwechsel gegenüber dem Zytochrom c häufig das Zyto-





Eisen-Porphyrin-Eiweiß-verbindung des Zytochroms c (nach FRUTON 1959)

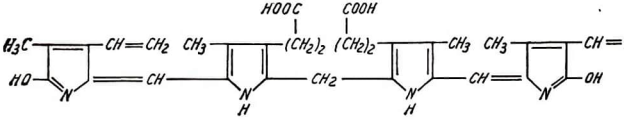
chrom b, als Elektronenakzeptor dient meist Zytochrom a. So wandern die Elektronen an einer Reihe von sehr ähnlichen Eisenporphyrinverbindungen entlang, die dabei Redoxvorgängen unterliegen. Alle Zytochromverbindungen reagieren also in bestimmter Reihenfolge und gehören zu jenem komplizierten Mechanismus, der es den Lebewesen ermöglicht, unter physiologischen Bedingungen Oxydationsprozesse zu vollziehen, die unter Laboratoriumsbedingungen nur mit unphysiologischen Methoden zu erreichen sind (s. S. 316). Die Aminosäuresequenz der Proteinkomponente des Zytochroms c konnte bereits aufgeklärt werden (s. S. 59).

Katalase und Peroxydasen

In beiden Fällen handelt es sich um Enzyme (s. S. 89 f.), die Wasserstoffperoxid bzw. andere peroxidische Verbindungen zerlegen. Peroxydasen kommen bei Pflanzen und Tieren vor. Beide Enzyme sind Eisenporphyrinverbindungen.

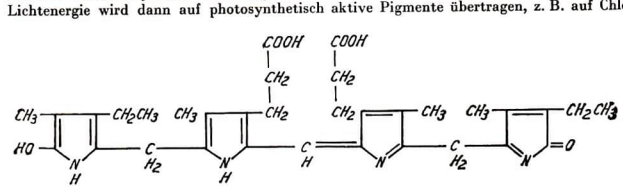
Gallenfarbstoffe

Wird der Porphinring zwischen dem 1. und 2. Pyrrolring oxydiert und geöffnet, so entstehen beim Abbau der Hämverbindungen die Gallenfarbstoffe. Ihre Herkunft ist an den Seitenketten jener C-Atome deutlich zu erkennen, die im Porphinkörper mit den Zahlen von 1 bis 8 belegt werden. Die Gallenfarbstoffe sind rotbraun bis grünlich gefärbt. Ihr bekanntester Vertreter ist das Bilirubin. Es besitzt folgende Strukturformel:

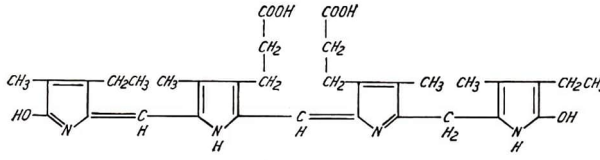


Phykoerythrin und Phykozyanin

Beide Farbstoffe kommen nur in Pflanzen vor und sind hier auf *Cyanophyta* und *Rhodophyta* beschränkt. Sie sind als akzessorische Pigmente an der Photosynthese beteiligt. Darunter versteht man Farbstoffe, die keine unmittelbare katalytische Wirksamkeit bei der Lichtreaktion der Photosynthese besitzen, jedoch als Lichtrezeptoren fungieren. Die aufgenommene Lichtenergie wird dann auf photosynthetisch aktive Pigmente übertragen, z. B. auf Chloro-



Mesobilierythrin



Mesobiliviolin

phyll a. Beide Farbstoffe sind Proteide. Ihre prosthetischen Gruppen gehören zu den Porphinderivaten. Der Porphinring ist geöffnet. Einige Methanbrücken sind vollständig hydriert, so daß das System der konjugierten Doppelbindungen aufgehoben ist. Auch die Vinylseitenketten (Äthenyl-) sind in die gesättigte Äthanform überführt worden. — Die prosthetische Gruppe des Phykozyans wird als Mesobiliviolin, die des Phykoerythrins als Mesobilierythrin bezeichnet. Am Namen ist die strukturelle Ähnlichkeit mit den Gallenfarbstoffen erkennbar.

Andere Pyrrolverbindungen

Neben den schon genannten und recht gut erforschten Pyrrolverbindungen mit großer physiologischer Bedeutung gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Pyrrolderivate, die in den Lebewesen vorkommen.

Zu den wichtigsten Pyrrolderivaten gehören die Hämverwandten der wirbellosen Tiere, die dort in den blutartigen Körperflüssigkeiten enthalten sind und die gleiche Funktion haben wie das Häm bei den Wirbeltieren. Auch diese Verbindungen sind Eisen-Porphyrin-Komplexe.

Das Myoglobin gehört ebenfalls zu den Porphyrin-Eisen-Verbindungen. Es wurde aus Muskeln von Wirbeltieren und von Wirbellosen isoliert. Myoglobin kann wie Hämoglobin reversibel mit Sauerstoff verbunden werden und dient ebenso wie Hämoglobin dem Sauerstofftransport. Myoglobin gehört zu den Proteiden, deren Aminosäuresequenz und räumliche Struktur bereits aufgeklärt worden sind.

In den Federn von *Tauraco corythaix* (Riesenturako, papageienartiger Vogel Westafrikas) wurde ein Kupferporphyrin von roter Farbe gefunden.

Grundlagen energetischer Vorgänge in den Lebewesen

In einem lebenden Organismus besitzt die Materie einen außerordentlich hohen Grad der Ordnung. Dieser läßt sich nur aufrechterhalten, indem von außen ständig Energie zugeführt wird. Die zur Stabilisierung des Lebenszustandes notwendige Energie wird durch Photo- und Chemosynthese in die Organismenwelt eingeführt. Mit der Nahrung der heterotrophen Organismen und Organe verteilt sich die Energie auf alle Lebewesen bis in die einzelnen chemischen Umsetzungen des Stoffwechsels.

Alle nichtlebenden organischen und darauf aufbauenden biologischen Strukturen müssen unter Energieaufwand aus einfachen anorganischen Verbindungen durch Lebewesen synthetisiert werden.

Die Energie mündet in die in allen chemischen Verbindungen enthaltene chemische Energie und jenen Teil, der nach dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre, dem Entropiesatz, als arbeitsunfähige Energie verloren geht. Die Summe aller Stoffwechselvorgänge äußert sich in Wachstum und Entwicklung jedes einzelnen Organismus.

Alle chemischen Umsetzungen sind mit Veränderungen der Energie der reagierenden Systeme verbunden. Als System bezeichnet man in diesem Zusammenhang den isoliert betrachteten Materieteil, welcher in Wechselbeziehung mit der ihn umgebenden übrigen Materie, der Umwelt oder Umgebung, steht (LEHNINGER 1969). Der Zustand eines derartigen Systems läßt sich unter bekannten Bedingungen (Temperatur, Druck und Konzentration) beschreiben. Infolge einer Änderung des energetischen Zustands eines Systems kann es Änderungen in den Bedingungen geben. Für biologische Systeme kann angenommen werden, daß sich alle Reaktionen unter natürlichen Bedingungen bei konstantem Druck vollziehen.

Bei chemischen Umsetzungen interessiert in den meisten Fällen nicht die Veränderung des Wärmeinhaltes (ΔU, unter Bedingungen des konstanten Druckes als Enthalpie H, Enthalpieänderung als ΔH bezeichnet; thalpien — aus dem Griechischen „erwärmen"), sondern die Änderung der sogenannten arbeitsfähigen Energie, ΔG (häufig in unkorrekter Weise der freien Energie F gleichgesetzt). G wird auch als thermodynamisches Potential oder freie Enthalpie bezeichnet. Die arbeitsfähige Energie ist ein Maß für die Potenz eines Systems, bei einer Änderung seines Energiegehaltes Arbeit zu leisten. Von dieser Potenz hängt in den Lebewesen z. B. die Stellung einer Reaktion bzw. eines Systems im Stoffwechsel ab. Die arbeitsfähige Energie gibt außerdem Auskunft darüber, in welcher Richtung eine Umsetzung ablaufen kann.

Es ist schwierig, die absoluten Energiewerte der einzelnen Systeme am Anfang und Ende eines betrachteten Prozesses zu bestimmen. Daher mißt man die leichter erfaßbaren Änderungen dieser Größen während der Umsetzungen und kennzeichnet sie mit Δ, denn es handelt sich um die Differenzen zwischen den Energiewerten der betreffenden Systeme vor und nach Ablauf des Prozesses. Die Änderung der arbeitsfähigen Energie (ΔG) läßt sich für den Zustand konstanten Druckes aus der Differenz zwischen der Änderung der Enthalpie und der von der absoluten Temperatur (T) abhängigen Änderung der Entropie (ΔS) berechnen: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.
Die arbeitsfähige Energie wird in cal/Mol gemessen.

Nach dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre ist die Entropie ein Maß für den Ordnungszustand eines Systems. Er tendiert stets dazu, sich freiwillig zu verringern, d. h., die Entropie des Systems nimmt dann zu. Innerhalb der Gleichung werden arbeitsfähige Energie, Enthalpie und Entropie mit den gleichen Dimensionen verwendet. Die Gleichung gilt für alle chemischen Reaktionen, also auch für die Umsetzungen im Stoffwechsel der Lebewesen.

Um die Änderungen in der arbeitsfähigen Energie verschiedener Systeme miteinander vergleichen zu können, rechnet man sie stets auf die Verhältnisse unter Normalbedingungen um. Darunter versteht man Normalbedingungen des Druckes (1 atm), der Temperatur (25 °C), der Konzentration (1 Mol/l) und den *p*H-Wert 0. Änderungen der arbeitsfähigen Energie, die unter diesen Bedingungen gemessen wurden, kennzeichnet man durch den Index o, also ΔG_0. Mißt man anstatt beim *p*H-Wert 0 bei dem versuchstechnisch günstigeren *p*H-Wert 7, so wird das durch einen hochgestellten kleinen Strich kenntlich gemacht, $\Delta G_0'$. Werden die entsprechenden Werte nicht bei konstantem Druck, sondern bei konstantem Volumen und veränderlichem Druck bestimmt, so tritt in den Symbolen für die Enthalpieänderungen ein E anstelle des H, also ΔE anstelle von ΔH.

Nach der Art der Änderungen in ihrer arbeitsfähigen Energie lassen sich die chemischen Reaktionen in drei Gruppen einteilen, denn ΔG_0 kann entweder negative Werte, positive Werte oder den Wert 0 annehmen.

1. Ist ΔG_0 negativ, dann wird bei der Umsetzung arbeitsfähige Energie abgegeben. Sie kann Arbeit leisten. Unter diesen Umständen verläuft die Reaktion freiwillig, ohne daß Energie zugeführt werden muß. In umgekehrter Richtung benötigt diese Reaktion Energiezufuhr (Fall 2).
2. Ist ΔG_0 positiv, dann verbraucht die Reaktion Energie. Sie läuft nur unter Energiezufuhr und nicht freiwillig ab. In umgekehrter Richtung würde die Reaktion mit negativer arbeitsfähiger Energie vor sich gehen und freiwillig ablaufen (Fall 1).
3. Ist $\Delta G_0 = 0$, dann befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht, d. h., sie verläuft in beiden Richtungen gleich stark, so daß nach außen keine Umsetzung sichtbar ist.

Offensichtlich ist die Änderung der arbeitsfähigen Energie konzentrationsabhängig, denn die Gleichgewichtslage einer Reaktion kann verändert werden, wenn die Konzentration eines Reaktionspartners geändert wird. Die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Reaktionspartner und der Gleichgewichtslage werden nach dem Massenwirkungsgesetz in der Konstanten K ausgedrückt. Tatsächlich hat man auch die Beziehungen zwischen der Gleichgewichtskonstanten K und der Änderung der arbeitsfähigen Energie ΔG_0 mathematisch formulieren können.

Allgemeine Reaktionsgleichung: $A + B \leftrightharpoons C + D$

Massenwirkungsgesetz: $\dfrac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$

Beziehungen zwischen ΔG_0 und K: $\Delta G_0 = -R \cdot T \cdot \ln K$
(R = universelle Gaskonstante = 1,987 cal · Mol^{-1} · Grad^{-1}, T = absolute Temperatur, ln K = logarithmus naturalis von K bei T).

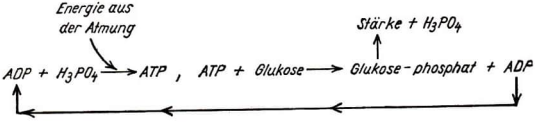
Im Stoffwechsel der Lebewesen sind energieliefernde (exergone) Reaktionen (ΔG_0 ist negativ) stets mit energieverbrauchenden (endergonen) Umsetzungen (ΔG_0 ist positiv) gekoppelt. Die Größe der Änderung in der arbeitsfähigen Energie gibt Auskunft darüber, ob eine exergone Umsetzung in der Lage ist, eine endergone Reaktion zu „speisen".

Ein Beispiel für derartige Reaktionskoppelungen ist die Bildung des Phosphatesters der Glukose mit Hilfe eines Nukleosidtriphosphats (s. S. 71). Die Hydrolyse des dritten Phosphorsäurerestes aus dem Nukleosidtriphosphat verläuft exergon mit einer Änderung der freien Energie um $\Delta G_0 = -7000$ cal/Mol. Die Veresterung des Traubenzuckers mit der Orthophosphorsäure erfordert einen Energieaufwand von $\Delta G_0 = +3000$ cal/Mol, ist also endergon. Die Reaktion verläuft theoretisch freiwillig, denn sie besitzt insgesamt eine negative Änderung der arbeitsfähigen Energie. Die Umkehrung der gleichen Reaktion dagegen kann nur unter Energiezufuhr vor sich gehen.

Durch die Phosphorylierung wird die Glukose „aktiviert". Ihr Energiegehalt hat sich durch die Veresterung erhöht. Damit ist auch die Reaktionsbereitschaft des Esters größer als die der freien Glukose. Deshalb kann die glykosidische Bindung zwischen den Glukosemolekülen in der Stärke in vitro auch von den Glukosephosphatestern ausgehend aufgebaut werden (in vivo-Synthese der Stärke s. S. 345), jedoch nicht mit freier Glukose als Ausgangsstoff. Die Hydrolyse der Esterbindung zwischen Glukose und Orthophosphat verläuft exergon und liefert genügend Energie, um die endergone Reaktion zum Aufbau der glykosidischen Bindung zwischen den Glukosemolekülen zu „speisen".

Bei der beschriebenen Reaktion zur Aktivierung einer Hexose handelt es sich im Grunde genommen um die Übertragung einer Phosphatgruppe vom ATP auf das Glu-

kosemolekül. Man bezeichnet daher die umgesetzte Menge an arbeitsfähiger Energie ΔG auch als Gruppenübertragungsenergie. Um die Energieumsetzungen verschiedener Reaktionen miteinander vergleichen zu können, verwendet man als Maß diejenige Energiemenge, welche bei der Übertragung einer bestimmten Gruppe auf Wasser als Akzeptor umgesetzt wird. In unserem Beispiel sind wir bereits so vorgegangen, als wir die Energie der Hydrolyse der letzten Phosphatgruppe im ATP $\Delta G_0 = -7000$ cal/Mol setzten und mit der „Gruppenübertragungsenergie" der Phosphatgruppenübertragung von Wasser auf Glukose $\Delta G_0 = +3000$ cal/Mol verglichen. Die Gruppenübertragungsenergie wird in vielen Fällen auch als Energiegehalt der „energiereichen Bindung" bezeichnet, wie wir sie in Form der Pyrophosphatbindung zwischen dem zweiten und dritten Phosphatrest im ATP kennengelernt haben.



Schematische Darstellung der Energiespeicherung und -übertragung durch Nukleosiddi- und -triphosphate. Mit Hilfe der Atmungsenergie wird in einer endergonen Reaktion aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphorsäure das Adenosintriphosphat aufgebaut. Der dritte Phosphatrest des ATP wird in einer zweiten Reaktion auf Glukose übertragen, die in dieser „aktivierten Form" als Baustein für die Stärke dient. Die glykosidischen Bindungen zwischen den Glukosemolekülen in der Stärke werden unter Hydrolyse des Zuckerphosphatesters aufgebaut.

Das Vorzeichen der arbeitsfähigen Energie einer chemischen Umsetzung gibt auch Auskunft darüber, ob eine Reaktion unter physiologischen Bedingungen umkehrbar ist oder nicht, obwohl theoretisch alle Umsetzungen reversibel verlaufen können. So ist das Gleichgewicht der Amylasereaktion bei der hydrolytischen Stärkespaltung so stark zugunsten der Hydrolyse verschoben, daß diese Reaktion in den Zellen der Lebewesen nicht zum Aufbau der Stärke dienen kann. Die Stärkehydrolyse durch das Enzym Amylase verläuft stark exergon (s. S. 347).

Viele Stoffwechselreaktionen laufen jedoch nicht freiwillig ab, obwohl die Änderung der arbeitsfähigen Energie in der betreffenden Umsetzung ein negatives Vorzeichen besitzt. Erst durch die Enzymwirkung (s. S. 89 f.) werden diese Reaktionen in Gang gebracht.

Das Redoxpotential

Photosynthese und Atmung umfassen eine große Anzahl von Reaktionen, in denen Energie durch Reduktions-Oxydations-Prozesse umgesetzt wird. Daher ist es wichtig zu wissen, welcher Partner aus einem Paar von Verbindungen in einem Reduktions-Oxydations-Prozeß (kurz Redoxprozeß) reduziert und welcher dabei oxydiert wird. Als Maß für die reduzierende oder oxydierende Wirkung eines Stoffes gegenüber einem anderen dient das Redoxpotential. Es gestattet gleichzeitig, die Änderungen der arbeitsfähigen Energie in einer Redoxreaktion zu messen.

Verbindungen, welche leicht Elektronen aufnehmen, wobei sie in einen reduzierten Zustand übergehen, sind gute Oxydationsmittel. Umgekehrt wirken Stoffe, die leicht Elektronen abgeben, auf andere Verbindungen reduzierend, wobei sie selbst oxydiert werden. Man nennt derartige Substanzen gute Reduktionsmittel. Ein sehr gutes Reduktionsmittel ist der Wasserstoff, ein sehr gutes Oxydationsmittel der Sauerstoff. Man kann ihre Affinität zu den Elektronen messen, indem man sie mit der Elektronenaffinität einer Wasserstoffnormalelektrode vergleicht. Gleichzeitig mißt man auf diese Weise das Redoxpotential.

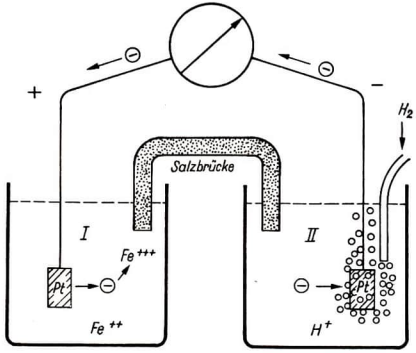


Abb. 88/1 Meßanordnung für die Bestimmung des Redoxpotentials: Links Reduktion des Fe^{3+}, rechts Normalwasserstoffelektrode zur Oxydation des Wasserstoffs. Die beiden Zellen sind über ein Voltmeter leitend verbunden.

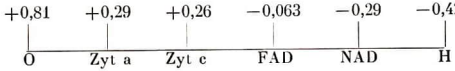
Unter einer Wasserstoffnormalelektrode versteht man eine von Wasserstoff umspülte blanke Platinelektrode, an der sich das Redoxsystem $H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$ (Halbelement I) bildet. Sie wird mit einer zweiten Platinelektrode verbunden. Diese taucht in eine Lösung, welche ein zweites Redoxsystem, z. B. Fe^{II}/Fe^{III} (Halbelement II), enthält. Die Differenz der Redoxpotentiale wird mit einem Meßinstrument bestimmt, das in die Verbindung zwischen den beiden Elektroden eingeschaltet ist. Man führt die Messung unter Standardbedingungen durch, das heißt bei einer Temperatur von +25 °C, 1 atm Druck, 1 molarer Konzentration und pH 0.

Zwischen reinem ionisiertem Wasserstoff und reinem ionisiertem Sauerstoff beträgt die Differenz der Redoxpotentiale 1,23 V. Durch Konvention wird das Redoxpotential des ionisierten Sauerstoffs gegenüber dem ionisierten Wasserstoff mit positivem Vorzeichen versehen (Elektronenfluß von H zu O, H reduziert O).

In biologischen Systemen ist die Messung mit der Wasserstoffelektrode bei pH 0 (H^+-Ionenkonzentration = 0) praktisch nicht möglich. Daher bezieht man sich auf Messungen bei einem pH-Wert von 7. Die Wasserstoffelektrode hat bei pH 7 gegenüber der Wasserstoffelektrode bei pH 0 eine Potentialdifferenz von −0,42 V. Demnach

kommt dem Sauerstoff bei pH 7 gegenüber der Wasserstoffelektrode ein Redoxpotential von +0,81 V zu. Diese beiden Werte bilden Bezugspunkte der praktisch benutzten Redoxskala. Die Redoxpotentiale aller anderen Verbindungen werden ebenfalls bei pH 7 bestimmt und in diese Skala eingeordnet.

Ordnet man die Werte auf einer horizontalen Strecke an, deren Bezugspunkte Wasserstoff (−0,42 V) und Sauerstoff (+0,81 V) bilden, so werden alle Stoffe, die links von einer bestimmten Verbindung stehen, von dieser reduziert. Umgekehrt oxydiert die betreffende Verbindung alle Stoffe, die rechts von ihr in der Redoxskala stehen.



Schema einer Redoxskala

Aus der Potentialdifferenz zwischen Redoxsystemen kann die Änderung der arbeitsfähigen Energie berechnet werden, welche mit dem entsprechenden Redoxvorgang verbunden ist. Das geschieht mit der Formel

$$\Delta G_0' = - n \cdot F \cdot \Delta E_0'$$

Darin bedeuten: n = Zahl der übertragenen Elektronen, F = Ladungsmenge je Mol ≈96500 Coulomb. $\Delta E_0'$ = die Differenz der Redoxpotentiale bei Normalbedingungen der Konzentration, des Drucks, der Temperatur und bei pH 7 (E_0').

Bei der Energieübertragung in der Lichtreaktion der Photosynthese (s. S. 244) und bei der Endoxydation in der Atmung (vgl. S. 317 f.) reagieren die Redoxenzyme in einer Reihenfolge, die durch die Redoxpotentiale bestimmt wird. Eine solche Redoxkette wird im Zusammenhang mit der Atmung ausführlicher beschrieben.

Tabelle 7

Reduzierte Form	Oxydationsprodukt	Redoxpotential	T °C
H_2O	$1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e$	+0,815 V	25
Zytochrom a, Fe^{II}	Zytochrom a — $Fe^{III} + e$	+0,29 V	25
Zytochrom c, Fe^{II}	Zytochrom c — $Fe^{III} + e$	+0,26 V	25
Flavinenzym reduziert	Flavinenzym oxyd. + 2 e	−0,063 V	38
Nikotinamid-Adenosin-Dinukleotid, reduziert	Nikotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid, oxydiert	−0,29 V	30
H_2	$+ 2\ H^+ + 2\ e$		
	$2\ H^+ + 2\ e$	−0,414 V	25

Redoxpotentiale einiger Stoffe mit besonderer biologischer Bedeutung

Enzyme und enzymatische Katalyse

Die wenigsten Vorgänge des Stoffwechsels in den Organismen laufen unter den Bedingungen, die in den Lebewesen herrschen, von selbst mit der notwendigen Geschwindigkeit ab. Die meisten Naturstoffe sind reaktionsträge. Daher sind viele biochemische

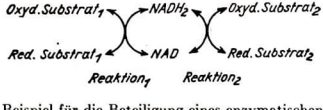
Reaktionen katalysierte Prozesse. Wie bei den Katalysevorgängen in der anorganischen und organischen Chemie wird auch bei der biologischen Katalyse das Reaktionsgleichgewicht nicht verschoben. Allerdings werden die chemischen Umsetzungen erheblich beschleunigt. Als biologische Katalysatoren wirken Eiweißverbindungen, die als **Enzyme** oder Fermente bezeichnet werden. Wie alle anderen Katalysatoren werden die Enzyme im Verlauf der Reaktionen, an denen sie beteiligt sind, nicht verbraucht. Sie wirken schon in geringen Mengen sehr stark reaktionsbeschleunigend.

Enzyme sind in verschiedenem Grade für die Reaktionen, welche sie katalysieren, spezifisch. Neben der Reaktionspezifität besitzen die Enzyme auch ein Wahlvermögen gegenüber den Stoffen, an denen sie die betreffende Reaktion vollziehen. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Substratspezifität. Reaktions- und Substratspezifität bedingen, daß die Enzyme nicht allein dadurch für den Stoffwechsel wichtig sind, daß sie eine notwendige Reaktionsbeschleunigung hervorrufen. Sie sind auch in der Lage, aus einer Reihe von möglichen Reaktionen an einem Substrat nur eine bestimmte Umsetzung durchzuführen. Sie wirken daher steuernd in den Stoffwechselprozessen.

Alle bisher bekannten Enzyme sind Eiweißverbindungen, viele davon gehören zu den Proteiden. Sie besitzen dann neben der Eiweißkomponente noch einen nicht zu den Eiweißen gehörenden Bestandteil. Man bezeichnet diesen Anteil auch als prosthetische Gruppe. Sie muß nicht unbedingt an dem Katalysevorgang beteiligt sein. Ist sie aber ein funktioneller Bestandteil des Katalysators, dann nennt man die prosthetische Gruppe Koferment oder **Koenzym**. Für die Eiweißkomponente ist der Name **Apoenzym** oder Apoferment üblich. Ein Enzym besteht oft aus einem Apoenzym und einem Koenzym. Das ganze Enzym wird **Holoenzym** genannt (Apoenzym + Koenzym = Holoenzym).

Bei den zusammengesetzten Enzymen dieser Art ist das Apoenzym Träger der Substratspezifität, während Koenzym und Apoenzym gemeinsam für die Reaktionsspezifität verantwortlich sind. Verschiedene Apoenzyme können daher zusammen mit dem gleichen Koenzym die gleiche Reaktion an unterschiedlichen Substraten vollziehen.

Häufig sind an den enzymatischen Umsetzungen noch Stoffe beteiligt, welche (wie die Enzyme selbst) nicht verbraucht werden und eine ständige reversible Umwandlung durchmachen. Nach HOFFMANN-OSTENHOF bezeichnet man diese Verbindungen als **enzymatische Komplemente**, d. h. Stoffe, welche die Enzyme ergänzen und die für bestimmte Reaktionen bei der enzymatischen Katalyse unbedingt erforderlich sind. Derartige Komplemente sind u. a. die wasserstoffübertragenden Nukleotide NAD und NADP (s. S. 72 f.). Das Enzym katalysiert eine Oxydations-Reduktions-Reaktion. Vom Substrat, das sich im reduzierten Zustand befindet, wird mit Hilfe des Enzyms Wasserstoff auf das NAD übertragen. Dabei wird das Substrat oxydiert, während NAD reduziert wird und in die Form $NADH_2$ übergeht. Das reduzierte NAD wird nun in einer anderen Reaktion oxydiert und kann dann wieder an der ersten Reaktion teilnehmen. NAD wechselt also ständig seinen Oxydationszustand und ist notwendig, wenn die Oxydation des betreffenden Substrates ständig vor sich gehen soll.



Beispiel für die Beteiligung eines enzymatischen Komplements am Katalysevorgang

Alle bisher genannten Komponenten der Enzyme oder des enzymatisch katalysierten Vorganges sind organische Verbindungen. Daneben können aber auch noch **anorganische Komplemente** an den Enzymreaktionen beteiligt sein. Ihre Wirkung kann auf zweierlei Weise zustande kommen: 1. dadurch, daß die anorganische Komponente selbst ein Bestandteil des Enzyms ist; 2. dadurch, daß die Anwesenheit des betreffenden anorganischen Stoffes die Enzymreaktion beeinflußt, ohne jedoch selbst am Katalysevorgang teilzunehmen. Anorganische Stoffe der letzten Gruppe werden **Effektoren** genannt. Nur die Stoffe der ersten Gruppe sind echte anorganische Komplemente der Enzyme. Anorganische enzymatische Komplemente sind meist Ionen, wobei die Kationen unter ihnen überwiegen. Sie können, wie z. B. das Eisen in der Zytochromoxydase, in Peroxydasen und Katalase (s. S. 82 f.), ein Bestandteil der Koenzyme sein. Bei anderen Enzymen sind die enzymatischen anorganischen Komplemente undissoziierbar direkt an das Apoenzym gebunden. Das ist bei den Phenoloxydasen und bei der Askorbatoxydase der Fall. In einer anderen Gruppe von Enzymen sind diese Komplemente ebenfalls an das Apoenzym gekoppelt, sie sind jedoch dissoziierbar. Hier findet man häufig zweiwertige Metallkationen, wie Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+} und Fe^{2+}.

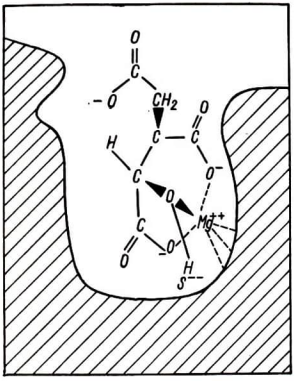


Abb. 91/1 Beispiel für die Wirkung eines zweiwertigen Metallkations bei der enzymatischen Katalyse. Das Magnesiumkation fixiert das Substrat der Isozitritase am Enzym (schraffierte Fläche).

In vielen Fällen koppeln diese Ionen Enzym und Substrat und halten sie in einer solchen Lage zueinander, daß die Reaktion ermöglicht wird. Das ist z. B. mit dem Zinkion bei der Aldehydreduktase der Fall, die bei der alkoholischen Gärung den Azetaldehyd zu Äthanol reduziert (s. S. 299). Die gleiche Funktion soll auch das Magnesium bei der Isozitritase (auch Isozitratlyase, s. S. 310) haben. Dieses Enzym spaltet Isozitronensäure in Bernstein- und Glyoxylsäure (s. Abb. 91/1).

Das träge Verhalten vieler Naturstoffe gegenüber chemischen Veränderungen ist eine Voraussetzung für Stabilität und Existenz des Lebens. Die Umsetzungen, an denen die Naturstoffe beteiligt sind, verlaufen ohne Katalyse meist außerordentlich langsam. Die enzymatische Katalyse beschleunigt die Reaktionen so stark, daß die Stoffwechselvorgänge mit großer Geschwindigkeit ablaufen. Worauf beruht diese Wirkung der Enzyme?

Den meisten Verbindungen, die in den Organismen vorkommen, muß ein bestimmter Energiebetrag zugeführt werden, damit sie reagieren können. Die Naturstoffe werden „aktiviert"; die dazu notwendige Energiemenge bezeichnet man als Aktivierungsenergie. Unter normalen Temperatur- und Druckverhältnissen, wie sie für Lebewesen herrschen, ist die Energiezufuhr aus der Umgebung zu gering, um die Aktivierungsenergie für die meisten Naturstoffe zu liefern. Die Enzyme vermindern als Katalysatoren die Größe der Aktivierungsenergie. So braucht die Reduktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2-Zersetzung) ohne Katalysator 18000 cal/Mol. Wird ein anorganischer Katalysator zugegeben, z. B. kolloidales Platin, dann sinkt die Aktivierungsenergie auf 11700 cal/Mol. In Anwesenheit eines biologischen Katalysators, des Enzyms Katalase, beträgt die Aktivierungsenergie nur 5500 cal/Mol (Abb. 92/1).

Die Senkung der Aktivierungsenergie durch Enzyme wird damit erklärt, daß sie mit den Substraten, an denen sich die betreffende chemische Umsetzung vollziehen soll, eine Zwischenverbindung bilden. Deren Aktivierungsenergie ist nun wesentlich geringer als die des reinen Substrates der Reaktion. Wenn die chemischen Veränderungen

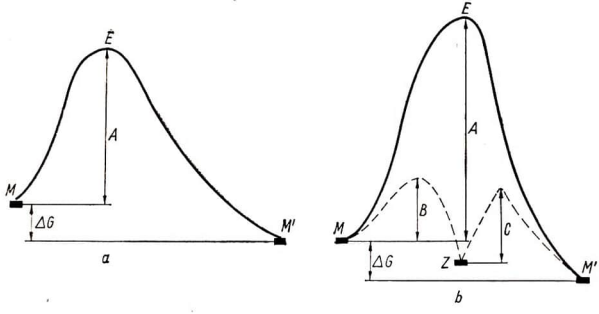


Abb. 92/1 Schema für die Verminderung der Aktivierungsenergie bei der enzymatischen Katalyse
a Energetische Verhältnisse bei der Umwandlung eines Stoffes M in einen Stoff M'. A Aktivierungsenergie, E Gipfel des Energieberges, der überwunden werden muß, damit die Umwandlung M — M' ablaufen kann, ΔG Reaktionswärme des Vorgangs; b katalytische Wirkung eines Enzyms durch Abbau des „Energieberges". Die Bildung des Enzym-Substrat-Zwischenkomplexes (Z) benötigt die Aktivierungsenergie B, die Trennung von Enzym und verändertem Substrat die Aktivierungsenergie C; B und C sind zusammen kleiner als A.

an der betreffenden Verbindung beendet sind, wird der Enzym-Substrat-Komplex wieder getrennt. Das Enzym geht aus der Reaktion wie jeder andere Katalysator unverändert neben dem Reaktionsprodukt hervor. Das Enzym kann erneut den gleichen Vorgang katalysieren. Gibt man dem Enzym das Symbol E, dem Substrat das Symbol S und dem Reaktionsprodukt P, dann kann man den gesamten Vorgang in einer einfachen Gleichung ausdrücken:

$$E + S \underset{-k_1}{\overset{+k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{-k_2}{\overset{+k_2}{\rightleftharpoons}} EP \underset{-k_3}{\overset{+k_3}{\rightleftharpoons}} E + P$$

Die Reaktion besteht also aus drei Teilreaktionen: 1. Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes ($E + S \rightleftharpoons ES$), 2. Veränderung am Substrat und Bildung des Produktes ($ES \rightleftharpoons EP$) und 3. Trennung von Enzym und Produkt nach vollzogener Reaktion ($EP \rightleftharpoons E + P$). Für jede der drei Reaktionen gilt das Massenwirkungsgesetz. Es gibt demnach drei Gleichgewichtskonstanten K_1, K_2 und K_3 sowie sechs Geschwindigkeitskonstanten, die nach internationaler Übereinkunft mit k_1, k_2 und k_3 bezeichnet und für Hin- und Rückreaktion mit + und − Zeichen versehen werden. Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Teilreaktion mit der geringsten Umsetzungsgeschwindigkeit bestimmt. Die Gleichgewichtslage in den einzelnen Reaktionen hängt von den Konzentrationsverhältnissen zwischen den Reaktionspartnern ab. Die Gleichgewichtslage der gesamten Reaktion wird wieder durch eine der drei Reaktionen reguliert.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird besonders durch die Mengenverhältnisse zwischen Substrat und Enzym beeinflußt. Ist die Substratkonzentration so gering, daß nicht alle vorhandenen Enzymmoleküle abgesättigt werden, dann erreicht die Reaktion ihre maximal mögliche Umsetzungsgeschwindigkeit nicht. Die Substratkonzentration ist in diesem Falle der begrenzende Faktor. Umgekehrt wirkt die Enzymkonzentration begrenzend, wenn mehr Substratmoleküle vorliegen als zur Sättigung der Enzymmoleküle nötig sind. Die Konzentrationsbeziehungen zwischen Enzym und Substrat ergeben eine

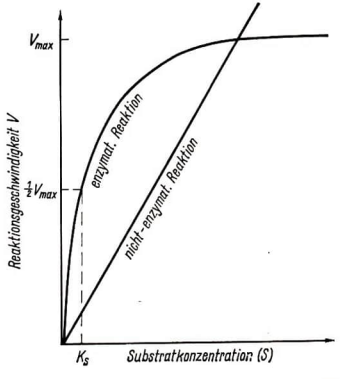


Abb. 93/1 Beziehungen zwischen Substrat- und Enzymkonzentration nach der Theorie von MICHAELIS und MENTEN
K_S Substratkonzentration, bei welcher die Hälfte der maximalen Umsetzungsgeschwindigkeit erreicht wird ($1/2\ V_{max}$). Zum Vergleich ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration bei Reaktionen ohne enzymatische Katalyse eingetragen.

charakteristische Kurve, wenn man die Umsetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Substratkonzentration für ein bestimmtes Enzym graphisch darstellt. Die Kurve besitzt einen steilen Anfangsanstieg bei Substratkonzentrationen, die nicht zur Sättigung des Enzyms ausreichen. Nähert sie sich dem Sättigungspunkt des Enzyms, so verringert sich der Kurvenanstieg. Nachdem der Sättigungspunkt erreicht ist, geht die Kurve in einen Ast über, der parallel zur Abszisse verläuft (Abb. 93/1).

Um zu quantitativen Aussagen über die Mengenbeziehungen zwischen Substrat und Enzym zu gelangen, hat man jene Substratkonzentration als Konstante gewählt, bei der die Umsetzungsgeschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion die Hälfte des maximalen Wertes beträgt. Diese Konstante ist für jedes Enzym charakteristisch und wird als MICHAELIS-Konstante bezeichnet. Sie besitzt das Symbol K_m und ist nach MICHAELIS benannt, der zusammen mit MENTEN (1913) die Zwischenstofftheorie der enzymatischen Katalyse entwickelte.

Maßeinheiten in der Enzymologie

Absolute Mengenangaben sind für die Enzyme aus den bereits erwähnten Gründen gegenwärtig noch nicht möglich. So mißt man die Menge eines Enzyms nach internationaler Übereinkunft in Enzymeinheiten. Eine Enzymeinheit ist jene Menge eines Enzyms, die 1 Mikromol eines Substrates während 1 Minute unter genau definierten Bedingungen umsetzt. Sie besitzt U als Symbol.

Die Einheit soll unter sogenannten Normalbedingungen ermittelt werden. Darunter versteht man in der Enzymologie eine Temperatur von +25 °C, das *p*H-Optimum des betreffenden Enzyms (s. S. 95), eine Konzentration des Substrates, bei der das Enzym abgesättigt ist und als Zeitraum für die Messung die Anfangsphase der Umsetzung. In Fällen, bei denen es sich um Reaktionen an makromolekularen Verbindungen handelt, z. B. Polysacchariden oder Proteinen, wird die Einheit nicht als umgesetzte Substratmenge, sondern in Mikroäquivalenten der umgesetzten Gruppen angegeben. Da sehr große Unterschiede in den Aktivitäten der verschiedenen Enzyme zu erwarten sind, gelten auch für die Enzymeinheiten die Präfixe des metrischen Systems: mU = Millieinheiten, kU = Kiloeinheiten usw.

Von der Enzymeinheit leitet man andere Maßeinheiten der Enzymologie ab, die ebenfalls in internationaler Übereinkunft festgelegt worden sind. Als Maß für jene Menge eines Enzyms, die in einer Untersuchungslösung enthalten ist, dient die Konzentration. Sie wird in Einheiten je Milliliter angegeben. — Stellt man ein Enzympräparat her, dann wird seine spezifische Aktivität in Einheiten je mg Protein gemessen. — Der Reinheitsgrad des Präparates ergibt sich aus dem Quotienten der spezifischen Aktivität des vorliegenden Präparates und der spezifischen Aktivität des reinen Enzyms.

Einige der Maßeinheiten für die Enzymkinetik wurden bereits im Zusammenhang mit der Theorie von den Enzym-Substrat-Zwischenverbindungen erwähnt. Dazu gehören MICHAELIS-Konstante K_m, Geschwindigkeitskonstanten k_{-n}, k_{+n}, Reaktionsgeschwindigkeit v und V als Geschwindigkeitsmaximum.

Einfluß verschiedener Faktoren auf die Enzymaktivität

Die Wirkung der Enzyme hängt von verschiedenen äußeren und inneren Bedingungen ab. Temperatur und *p*H-Wert sind zwei der wichtigsten äußeren Faktoren, welche die Enzymaktivität beeinflussen. Das ist leicht verständlich, denn bei den Enzymen handelt es sich um einfache oder zusammengesetzte Eiweißkörper. Die Stabilität dieser

Eiweiße hängt von den Ladungsverhältnissen ab. Diese werden teilweise durch die Aminosäuren bestimmt, die am Aufbau des betreffenden Proteins oder Proteids beteiligt sind. Der *p*H-Wert beeinflußt die Ladungsverhältnisse der Eiweiße und dadurch auch die Enzymaktivität. Jedes Enzym besitzt einen bestimmten *p*H-Wert, bei dem es seine maximale Aktivität entfalten kann. Man bezeichnet diesen *p*H-Wert als das *p*H-Optimum des Enzyms. Daher soll die Enzymeinheit auch bei diesem enzymspezifischen Wert der Wasserstoffionenkonzentration bestimmt werden. Bei *p*H-Werten unter oder über dem *p*H-Optimum verringert sich die enzymatische Aktivität — Abbildung 95/1 zeigt die Kurven der Aktivitätsabhängigkeit vom *p*H-Wert für verschiedene Enzyme.

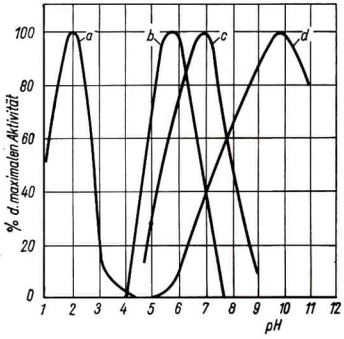


Abb. 95/1 Abhängigkeit der Enzymaktivität vom *p*H-Wert bei verschiedenen Enzymen
a Pepsin, b Glutaminsäuredekarboxylase, c Speicheldrüsenamylase, d Arginase

Erhöht man bei einer chemischen Reaktion die Temperatur um 10 °C, so wird nach der van't Hoffschen Regel eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Das gilt für die Enzyme nur in beschränktem Maße, denn oberhalb einer bestimmten Temperatur beginnt die Inaktivierung der Enzymeiweiße. Wird die Temperatur weiter gesteigert, dann sinkt die Enzymaktivität wieder. Infolgedessen besitzt jedes Enzym auch ein Temperaturoptimum, bei dem es seine Maximalaktivität erreicht. Bei Enzymproteiden ergibt sich dieses Optimum aus der Temperaturwirkung auf Enzymeiweiß und prosthetische Gruppe(n). Abbildung 96/1 zeigt ein Beispiel für die Temperaturwirkung auf die Enzymaktivität.

Von den inneren Faktoren, welche die Enzymaktivität beeinflussen, sind Substrat- und Produktkonzentration besonders wichtig. Auf die Bedeutung der Mengenverhältnisse zwischen Enzym und Substrat wurde bereits im Zusammenhang mit der Theorie über die Enzym-Substrat-Zwischenverbindungen hingewiesen. Aber auch das Reaktionsprodukt beeinflußt die Umsetzungen des enzymatisch katalysierten Vorganges. Unter normalen Bedingungen wird das Produkt einer Stoffwechselreaktion meist als Substrat einer anschließenden Umsetzung in dem Maße verbraucht, wie es entsteht. Viele Lebensvorgänge bestehen aus einer Kette derartiger Reaktionen, die von verschiedenen Enzymen katalysiert werden.

Wird das Produkt einer Reaktion durch Veränderungen im Stoffwechsel angehäuft,

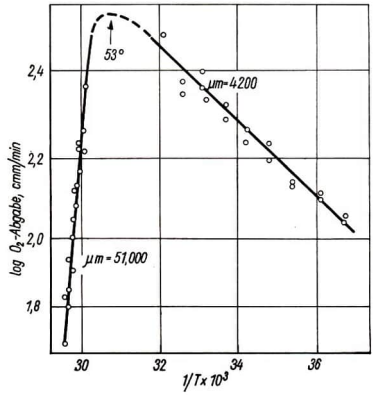


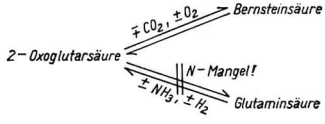
Abb. 96/1 Abhängigkeit der Enzymaktivität von der Temperatur bei Wasserstoffperoxidzersetzung durch Katalase

so verändert sich nach dem Massenwirkungsgesetz auch die Gleichgewichtslage der betreffenden Reaktion. Im Extremfall kann sie ins Gleichgewicht kommen oder sogar umgekehrt ablaufen. Häufig sind Änderungen in der Aktivität eines Enzyms die Ursache für den Stau eines bestimmten Reaktionsproduktes.

Fällt in einer Reaktionsfolge eines der Enzyme aus oder arbeitet es nur mit verminderter Aktivität, dann häuft sich das Produkt der vorhergehenden Reaktion an, und die angestauten Verbindungen können in andere Stoffwechselprozesse „umgeleitet" werden.

Zum Beispiel steigt in den Zellen der Grünalge *Chlorella* die Menge an Ketosäuren an, wenn Stickstoffmangel herrscht, da die Ketosäuren nicht in einer weiteren Reaktion aminiert werden. Der Stau an Ketosäuren wirkt sich dann sowohl auf die Umsetzungen aus, in denen sie selbst gebildet werden, als auch auf die Reaktionen, welche Ketosäuren als Substrate verwenden können. Sie werden durch die erhöhte Substratzufuhr teilweise begünstigt. Deshalb wird in den Algenzellen bei Mangel an Ammoniumstickstoff 2-Oxoglutarsäure angestaut. Diese wird verstärkt über Bernsteinsäure weiter umgesetzt. Fügt man den Stickstoffmangelzellen eine Stickstoffquelle hinzu, so vermindert sich die Konzentration der Ketosäuren wieder, da die Aminierungsenzyme nun mit erhöhter Aktivität arbeiten können. Das folgende Schema erläutert diese Verhältnisse am Beispiel der Beziehungen zwischen 2-Oxoglutarsäure, Bernsteinsäure und Glutaminsäure.

Die Mengenverhältnisse zwischen Enzym und Reaktionsprodukt wirken in gewisser Weise steuernd auf die Stoffwechselvorgänge ein.



Neben den bisher erwähnten Faktoren wirken oft unter natürlichen Bedingungen oder auch infolge eines Eingriffes durch den experimentierenden Menschen sogenannte **Effektoren** bei den enzymatischen Umsetzungen mit. Sie können die Reaktion fördern und werden dann als **Aktivatoren** bezeichnet, oder sie hemmen den enzymatisch katalysierten Vorgang und tragen dann die Bezeichnung **Inhibitoren.**

Eine enzymatisch katalysierte Reaktion kann auf verschiedene Weise aktiviert werden. Entweder das Enzym bzw. der Enzym-Substrat-Zwischenkomplex werden begünstigt, oder die Substrat- bzw. Produktverhältnisse werden verbessert. Wird eine Inaktivierung verhindert, so bedeutet das relativ eine Aktivierung.

Die Enzymhemmung kann ebenfalls auf verschiedene Weise zustande kommen. Häufig werden die aktiven Teile des Enzyms direkt betroffen, was z. B. dadurch geschehen kann, daß eine der wichtigsten Sulfhydrylgruppen durch p-Chlormerkuribenzoat blockiert und damit funktionsunfähig wird. Die Hemmung kann auch durch Konkurrenz (Kompetition) verschiedener Substrate um das Enzym bewirkt werden. Man wählt das „Pseudosubstrat" so, daß es die größere Affinität zum Enzym besitzt, aber infolge abweichender Struktur, verglichen mit dem natürlichen Substrat, nicht mehr weiter reagieren kann. Die erste Art der Enzymhemmung nennt man nichtkompetitiv, während die zweite als kompetitiv bezeichnet wird.

Beide Typen von Effektoren werden in der Forschung mit großem Erfolg verwendet. Der erste kompetitive Inhibitor, der erkannt und angewendet wurde, war die Malonsäure (Propandisäure). Sie ist der Bernsteinsäure (Butandisäure) strukturell ähnlich und bildet mit der Bernsteinsäurehydrogenase, einem Enzym, das die Bernsteinsäure zu Fumarsäure oxydiert, eine Zwischenverbindung. Die Wasserstoffabspaltung kann jedoch nicht stattfinden, weshalb die Oxydation unterbleibt. Durch die Anwendung dieses Hemmstoffs konnte man den Atmungsstoffwechsel bei einer Reihe von Lebewesen wirksam beeinflussen und neue Erkenntnisse über den Atmungsmechanismus gewinnen. Heute kennt man eine ganze Reihe anderer kompetitiver Inhibitoren.

Ganz besondere Bedeutung hat in der biologischen Forschung und in der praktischen Medizin eine Gruppe von Hemmstoffen erlangt, die unter dem Namen Antibiotika bekannt sind und vorwiegend von Strahlenpilzen (Streptomyzeten) gebildet werden. Ihre medizinische Anwendung verdanken diese Hemmstoffe ihrer inhibierenden Wirkung auf spezielle biochemische Reaktionen krankheitserregender Bakterien. Die spezifische Wirkung der Antibiotika ist jedoch nur in seltenen Fällen auf Bakterien beschränkt, so daß sie als Mittel der Forschung auch in Untersuchungen mit anderen Lebewesen sehr erfolgreich eingesetzt werden konnten. Für die Anwendung von Antibiotika in der Forschung seien hier drei Beispiele erwähnt, die in der molekularbiologischen Forschung besondere Bedeutung erlangt haben: Aktinomyzine (Hemmung der RNS-Synthese auf der Ebene der Transkription), Puromyzin (Hemmung der Proteinbiosynthese, da es anstelle einer Aminoazyl-tRNS in den Syntheseprozeß eintreten kann, diesen jedoch unterbricht, da Puromyzin nicht die volle Funktionsfähigkeit einer tRNS besitzt) und Chloramphenicol (Hemmung der Proteinbiosynthese durch Wirkung auf die 50 S-Untereinheit des Ribosoms); zum eingehenderen Verständnis dieser Wirkungen lese man auf S. 402 ff. nach.

Die Anwendung von Aktivatoren und besonders von Hemmstoffen ist heute eine weit verbreitete und wertvolle Methode in der physiologischen Forschung zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen verschiedener Stoffwechselvorgänge.

Benennung und Einteilung der Enzyme

In den ersten sechs Jahrzehnten unseres Jahrhunderts sind ungefähr 700 Enzyme entdeckt und mehr oder weniger genau untersucht worden. Dabei haben sich im Verlaufe der Zeit gewisse Regeln für die Benennung eingebürgert, die jedoch nicht verhindern konnten, daß viele synonyme Bezeichnungen oder gleiche Namen für verschiedene Enzyme vorkamen. Daher wurden von einer Kommission bedeutender Enzymforscher

im Auftrag der Internationalen Union für Biochemie 1961 einheitliche Regeln für die Namensgebung bei Enzymen erarbeitet, die nun verbindlich für alle Enzymbenennungen sein sollen.

Die Regeln sind so abgefaßt worden, daß auch neu entdeckte Enzyme gut eingeordnet werden können und schon am Namen die Funktion des betreffenden Enzyms erkennbar ist. Da es jedoch wenig aussichtsreich ist, die alten Namen der vielen schon bekannten Enzyme aus dem Verkehr zu ziehen und außerdem die neuen systematischen Namen häufig für den täglichen Gebrauch in der Forschung wenig rationell sind, hat man zwei parallele Nomenklaturen vorgeschlagen: Eine umfaßt die sogenannten Trivialnamen, die meist mit den bisher gebräuchlichen Namen übereinstimmen; die andere enthält die systematischen Namen. Sie geben Auskunft über Art der Reaktion und beteiligte Substrate, Produkte oder Komplemente besonderer Art. Jedes Enzym wird außerdem mit vier Ziffern gekennzeichnet, die durch Punkte getrennt geschrieben werden. Die Ziffern entsprechen einem Schlüssel und ordnen das Enzym in die sechs Hauptgruppen nach den wichtigsten Reaktionstypen (erste Ziffer), in die Subgruppen oder Subklassen nach den spezielleren Reaktionen (zweite Ziffer), in die Sub-Sub-Klassen nach der Natur des Substrates, des Produktes, der übertragenen Gruppe oder ähnlichen Merkmalen (dritte Ziffer) und nach der Reihennummer in den Sub-Sub-Klassen (vierte Ziffer) ein.

Auf der Basis dieser Regelung ist eine sichere internationale Verständigung über die Enzyme möglich.

Der Schlüssel für die Ziffern ergibt gleichzeitig die Einteilung der Enzyme. Hier soll nur die Bedeutung der ersten Ziffer erläutert werden, da sie die wichtigsten Enzymgruppen nach dem Reaktionssystem kennzeichnet. Wie bei allen Enzymnamen wird die Gruppenbezeichnung dadurch gebildet, daß die Silbe -ase an den Namen der betreffenden Reaktion angehängt wird. Man unterscheidet:

Oxydoreduktasen — sie katalysieren jede Art von Oxydations- oder Reduktionsreaktionen (1).

Transferasen — sie katalysieren die Gruppenübertragung in den Stoffwechselreaktionen, z. B. Orthophosphat, Azetylgruppe, Aminogruppe u. a. (2).

Hydrolasen — sie katalysieren hydrolytische Spaltungen oder deren Umkehrungen, die Kondensationsreaktionen (3).

Lyasen — sie katalysieren Spaltungen oder Aufbau von Bindungen ohne Hydrolyse, es entstehen dabei Doppelbindungen oder sie werden aufgelöst (4).

Isomerasen — sie katalysieren die Umwandlung einer Verbindung in ihre isomere(n) Form(en) (5).

Ligasen (Synthetasen) — sie katalysieren die Kopplung zweier Moleküle unter Abbau einer Pyrophosphatbindung im Adenosintriphosphat oder in einem entsprechenden Nukleosidtriphosphat. Diese Enzyme werden auch als Synthetasen bezeichnet (6).

Bei der Namensbildung gehen die Bezeichnungen der Hauptgruppen mit in die Benennung der Enzyme ein (s. u.). So besagt der Name Hexosephosphatisomerase, daß durch das Enzym eine phosphorylierte Hexose in ihre isomere Form überführt wird.

Beispiele für Enzyme der sechs Hauptgruppen und ihre Reaktionen

Oxydoreduktasen

Nr. 1.1.1.1. systematischer Name: Alkohol: NAD-Oxydoreduktase
Trivialname: Alkoholdehydrogenase

Katalysierte Reaktion: Alkohol + NAD ⇌ Aldehyd oder Keton + $NADH_2$

Dieses Enzym reagiert also mit primären oder sekundären Alkoholen, weshalb Aldehyde oder Ketone entstehen können. Die rückläufige Reaktion ist bei der alkoholischen Gärung von besonderer Bedeutung. Dabei wird Azetaldehyd (Äthanal) durch Reduktion mit $NADH_2$ als Wasserstoffdonator unter Beteiligung des Enzyms Alkoholdehydrogenase zu Äthanol reduziert (alkoholische Gärung, s. S. 299f.). Diese Reaktion ist ein Beispiel für einen Redoxvorgang durch Wasserstoffübertragung.

Nr. 1.9.3.1. systematischer Name: Zytochrom c: O_2-Oxydoreduktase
Trivialname: Zytochromoxydase

Katalysierte Reaktion: Zytochrome sind Eisenporphyrinverbindungen und ähneln in der Struktur dem roten Blutfarbstoff (s. S. 82). Bei Redoxvorgängen ändert das Eisen reversibel seinen Oxydationszustand, d. h., bei Oxydation wechselt das Eisen vom Fe^{2+} in Fe^{3+} durch Abgabe von Elektronen, während bei der Reduktion Fe^{3+} in Fe^{2+} übergeht, was mit einer Elektronenaufnahme verbunden ist. Im reduzierten Zytochrom c liegt also Fe^{2+} vor. Bei der Oxydation von reduziertem Zytochrom c werden Elektronen abgegeben. Diese Elektronen werden vom Sauerstoff aufgenommen, wodurch der Sauerstoff ionisiert wird und mit ionisiertem Wasserstoff zu Wasser reagieren kann. Auf diese Weise wird bei der Atmung das Wasser gebildet (Endoxydation der Atmung, s. S. 316f.). Die Gleichung der Reaktion, an der Zytochromoxydase beteiligt ist, muß daher folgende Form haben:

$$\underset{(Fe^{2+})}{4 \text{ reduzierte Zytochrom c}} + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow \underset{(Fe^{3+})}{4 \text{ oxydierte Zytochrom c}} + 2\,H_2O$$

In diesem Vorgang sind Redoxvorgänge unter Beteiligung von Sauerstoff und Elektronen vereinigt.

Transferasen

Nr. 2.3.1.9. systematischer Name: Azetyl-CoA: Azetyl-CoA-Azetyltransferase
Trivialname: Azetyl-CoA-Azetyltransferase oder Azetoazetyl-CoA-Thiolase

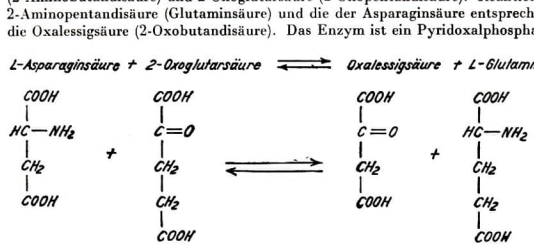
Katalysierte Reaktion: Es handelt sich um ein Enzym, das Azetylreste auf andere Azetylreste überträgt, wobei beide Essigsäurereste dadurch aktiviert werden, daß sie an das Koenzym der Azylierungen (s. S. 73) gebunden sind. Durch Vereinigung der beiden Essigsäurereste entsteht eine Verbindung mit 4 C-Atomen. Diese Reaktion ist der Grundtyp der Umsetzungen, welche bei der Biosynthese der Fettsäuren stattfinden (s. S. 422f.). Die Reaktionsgleichung lautet:

$$\text{Azetyl-CoA} + \text{Azetyl-CoA} \rightleftharpoons \text{Azetazetyl-CoA} + \text{CoA}$$
$$CH_3CO\text{–}S\text{–CoA} + CH_3CO\text{–}S\text{–CoA} \rightleftharpoons CH_3CO \cdot CH_2CO\text{–}S\text{–CoA} + \text{CoASH}$$

Durch das Symbol S (Schwefel) wird angezeigt, daß die Bindung des Azetylrestes an das Koenzym über Schwefel erfolgt. Bei der Trennung des einen Azetylrestes vom Koenzym wird die Sulfhydrylgruppe (SH) des CoA wieder frei.

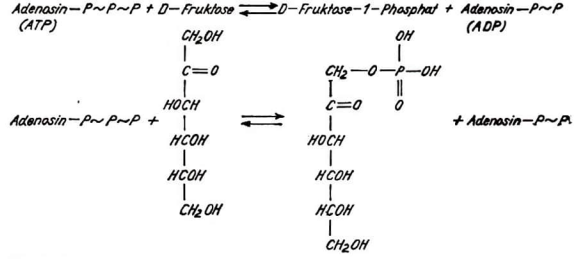
Nr. 2.6.1.1. systematischer Name: L-Aspartat: 2-Oxoglutarat-Aminotransferase
Trivialname: Aspartat-Aminotransferase

Katalysierte Reaktion: Die Übertragung von Aminogruppen von einer Aminosäure auf eine Oxosäure, wobei die erste Aminosäure in eine Oxosäure übergeht, während die Oxosäure in eine Aminosäure verwandelt wird, ist ein grundlegender Stoffwechselvorgang. Fast alle Aminosäuren entstehen dadurch, daß von einer schon vorhandenen Aminosäure die Aminogruppe auf die entsprechende Oxosäure übertragen wird. Man bezeichnet diesen Vorgang als Transaminierung. Die Enzyme, welche die Transaminierungen katalysieren, heißen Aminotransferasen. Das angeführte Enzym katalysiert die Transaminierung zwischen Asparaginsäure (2-Aminobutandisäure) und 2-Oxoglutarsäure (2-Oxopentandisäure). Reaktionsprodukte sind 2-Aminopentandisäure (Glutaminsäure) und die der Asparaginsäure entsprechende Oxosäure, die Oxalessigsäure (2-Oxobutandisäure). Das Enzym ist ein Pyridoxalphosphatproteid.



Nr. 2.7.1.3. systematischer Name: ATP: D-Fruktose-l-Phosphotransferase
Trivalname: Ketohexokinase

Katalysierte Reaktion: Ein Phosphatrest wird aus dem energiereichen Nukleotid Adenosintriphosphat (Abkürzung: ATP) auf eine Hexose übertragen und dient der Aktivierung der Hexose. Es handelt sich um eine häufige und wichtige Reaktion des Stoffwechsels (s. S. 294). Dabei geht das ATP in das Adenosindiphosphat (ADP) über, das um einen Phosphatrest ärmer ist.



Hydrolasen

Nr. 3.1.1.3. systematischer Name: Glyzerinesterhydrolase
Trivialname: Lipase

Katalysierte Reaktion: Verseifung der Esterbindung in einem Fett, wodurch aus einem Triglyzerid ein Diglyzerid entsteht, bzw. aus einem Diglyzerid ein Monoglyzerid. Die Fettsäuren und das Glyzerin werden dann getrennt in den Atmungsstoffwechsel einbezogen. Die

umgekehrte Reaktion führt theoretisch zum Aufbau der Esterbindung zwischen den Hydroxylgruppen des Glyzerins (Propantriol) und den Karboxylgruppen der Fettsäuren. Lipase hat jedoch für die Fettsynthese keine Bedeutung, da das Reaktionsgleichgewicht zu weit nach der Seite der Hydrolyse verschoben ist.

$$\text{Triglyzerid} + H_2O \rightleftharpoons \text{Diglyzerid} + \text{Fettsäure}\,.$$

Nr. 3.1.2.1. systematischer Name: Azetyl-CoA-Hydrolase
Trivialname: Azetyl-CoA-Hydrolase

Katalysierte Reaktion: Die Bindung zwischen Koenzym A und Essigsäurerest wird auf hydrolytischem Wege gespalten. Es entstehen freie Essigsäure und freies Koenzym A.

$$\text{Azetyl-CoA} + H_2O \rightleftharpoons \text{CoASH} + \text{Essigsäure}$$

Nr. 3.2.1.1. systematischer Name: α-1,4-Glukan-4-Glukan-Hydrolase
Trivialname: α-Amylase

Katalysierte Reaktion: Hydrolytische Spaltung der glykosidischen Bindung zwischen Glukosemolekülen in Polysacchariden aus wenigstens drei Glukosebausteinen (Glukane). Das Enzym hydrolysiert nur 1,4-α-glykosidische Bindungen.

$$\text{-1,4-Glukose-1,4-Glukose-1,4-} + H_2O \rightleftharpoons \text{-1,4-Glukose-1,4-} + \text{D-Glukose}\,.$$

Die Amylasereaktion ist an der schnellen Mobilisierung der Samenstärke im Keimprozeß beteiligt. Amylase nimmt praktisch nicht an der Stärkesynthese teil, da das Reaktionsgleichgewicht die Hydrolyse stark begünstigt.

Nr. 3.4.4.1. systematischer Name: fehlt noch
Trivialname: Pepsin

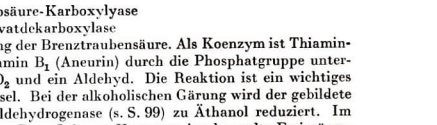
Katalysierte Reaktion: Hydrolytische Spaltung der Peptidbindungen in Polypeptiden. Das Enzym wird aus einer Vorstufe, dem Pepsinogen, von der Magenschleimhaut gebildet und dient der Eiweißverdauung.

Lyasen

Nr. 4.1.1.1. systematischer Name: 2-Oxosäure-Karboxylyase
Trivialname: Pyruvatdekarboxylase

Katalysierte Reaktion: Dekarboxylierung der Brenztraubensäure. Als Koenzym ist Thiaminpyrophosphat beteiligt, das sich vom Vitamin B_1 (Aneurin) durch die Phosphatgruppe unterscheidet. Die Reaktionsprodukte sind CO_2 und ein Aldehyd. Die Reaktion ist ein wichtiges Glied im Atmungs- und Gärungsstoffwechsel. Bei der alkoholischen Gärung wird der gebildete Azetaldehyd (Äthanal) durch die Alkoholdehydrogenase (s. S. 99) zu Äthanol reduziert. Im Atmungsvorgang wird in einem komplexen Prozeß der an Koenzym A gekoppelte Essigsäurerest gebildet, der dann weiter oxydiert werden kann. (Als Pyruvate bezeichnet man die Salze der Brenztraubensäure).

Nr. 4.1.3.1. systematischer Name: L-Isozitrat-Glyoxylat-Lyase
Trivialname: Isozitratlyase



Katalysierte Reaktion: Das Enzym katalysierte die Spaltung von Isozitrat in Sukzinat (Salz der Bernsteinsäure) und Glyoxylat (Salz der Glyoxylsäure). Diese Reaktion findet im Atmungsstoffwechsel statt.

Isomerasen

Nr. 5.3.1.1. systematischer Name: D-Glyzerinaldehyd-3-Phosphat-Ketoisomerase
Trivialname: Triosephosphatisomerase

Katalysierte Reaktion: Durch intramolekulare Oxydoreduktion wird eine Triose aus der Aldehyd- in die Ketoform verwandelt und umgekehrt. Die Formeln der beiden Verbindungen wurden bereits im Abschnitt über die Monosaccharide (s. S. 28 f.) erläutert.

D-Glyzerinaldehyd-3-Phosphat ⇌ Dioxyazetonphosphat

Nr. 5.3.1.9. systematischer Name: D-Glukose-6-Phosphat-Ketoisomerase
Trivialname: Glukosephosphatisomerase

Katalysierte Reaktion: Umwandlung der Glukose in die isomere Ketoform Fruktose (Formeln s. Abschnitt über Monosaccharide, S. 31).

D-Glukose-6-Phosphat ⇌ D-Fruktose-6-Phosphat

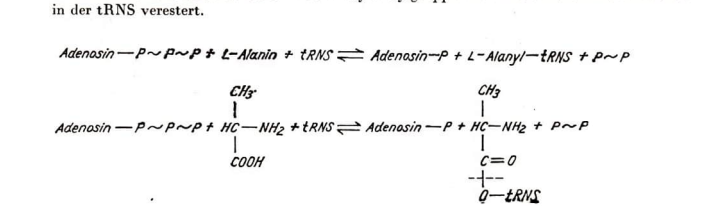
Sowohl Triosephosphat- als auch Hexosephosphatisomerasen sind im Atmungs- und Gärungsstoffwechsel von großer Bedeutung.

Ligasen (Synthetasen)

Nr. 6.1.1.7. systematischer Name: L-Alanin: tRNS-Ligase (AMP)
Trivialname: Alanyl-tRNS-Synthetase

Katalysierte Reaktion: Unter Verwendung der Energie aus dem Nukleosidtriphosphat ATP wird die Aminosäure L-Alanin (2-Aminopropansäure, Strukturformel s. S. 54) an die lösliche Ribonukleinsäure (s. S. 77) gebunden. Reaktionen dieses Typs sind an der Biosynthese der Eiweiße beteiligt (s. S. 403). (Die Abkürzung tRNS stammt aus dem Englischen — t = transfer = Übertragung.) Bei der Umsetzung wird vom ATP ein Molekül Pyrophosphat abgespalten, so daß von den drei Phosphatresten nur einer erhalten bleibt. Die Abkürzung für die entstandene Adenosinmonophosphorsäure ist AMP.

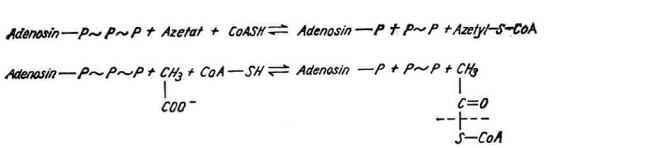
Die Aminosäure wird mit der 2'- oder 3'-Hydroxylgruppe der Ribose des letzten Nukleotids in der tRNS verestert.



Nr. 6.2.1.1. systematischer Name: Azetat: CoA-Ligase (AMP)
Trivialname: Azetyl-CoA-Synthetase

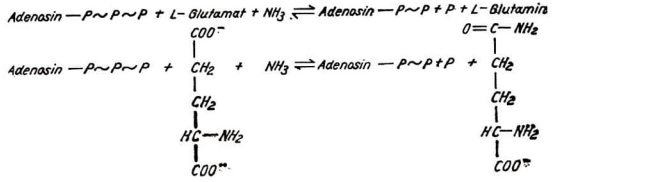
Katalysierte Reaktion: Aktivierung von Essigsäure durch Koppelung an das Koenzym der Azylierungen (A). Dazu wird die Energie aus dem energiereichen Nukleotid ATP verwendet, das zu AMP und Pyrophosphat abgebaut wird.

Das Azetylkoenzym A, die sogenannte „aktivierte Essigsäure", nimmt eine zentrale Position im Stoffwechsel ein (s. S. 305, 422).



Nr. 6.3.1.2. systematischer Name: L-Glutamat: Ammoniak-Ligase (ADP)
Trivialname: Glutaminsynthetase

Katalysierte Reaktion: Durch die Wirkung dieses Enzyms wird die Säureamidbindung in der Glutaminsäure aufgebaut. Es entsteht Glutamin, ein wichtiges Amid in Pflanzen und Tieren. Auf dem gleichen Wege wird auch das Asparagin synthetisiert. Als Energielieferant dient auch in dieser Reaktion das ATP, das hier aber nicht bis zum AMP, sondern nur bis zum Adenosindiphosphat abgebaut wird (ADP).



Nr. 6.4.1.1. systematischer Name: Pyruvat: CO_2-Ligase (ADP)
Trivialname: Pyruvatkarboxylase

Katalysierte Reaktion: Brenztraubensäure wird zu Oxalessigsäure karboxyliert. Die Reaktion dient der Dunkelfixierung von Kohlendioxid. Obwohl der Hauptweg der Kohlendioxidassimilation über die Photosynthese verläuft, besitzen die Lebewesen noch ein anderes System, durch das Kohlendioxid organisch gebunden werden kann. Der Vorgang beruht auf der Karboxylierung verschiedener Säuren des Atmungsstoffwechsels. Wiederum dient ATP als Energiespender. Es wird zum ADP abgebaut.

Konstitutive und induzierbare Enzyme

Nicht alle Enzyme, die in einem Lebewesen oder einer Zelle enthalten sein können, sind stets dort anwesend. Während ein großer Teil der Enzyme zur notwendigen Grundausrüstung der Zelle gehört, können andere zeitweilig fehlen und unter bestimm-

ten Bedingungen neu gebildet werden. Man bezeichnet die ständig anwesenden Enzyme als konstitutive Enzyme, während jene, die nur unter bestimmten äußeren Bedingungen ausgebildet werden, induzierbare Enzyme heißen. Die Fähigkeit zur Synthese beider Enzymarten ist jedoch genetisch bedingt, d. h. die Anlagen zur Enzymausbildung sind in jedem Fall vorhanden, nur werden diese Anlagen bei den konstitutiven Enzymen zwangsläufig realisiert, während zur Produktion der induzierbaren Enzyme eine induzierende Substanz vorhanden sein muß. Die Zellen besitzen also eine potentielle und eine tatsächliche Enzymgarnitur.

Ein typisches Beispiel für die induzierte Enzymbildung ist die Anpassung der Hefe an die Vergärung von Galaktose. Während Glukose, Fruktose und Saccharose sofort von Hefe vergoren werden können, wird mit Galaktose als Gärsubstrat zunächst kein Kohlendioxid entwickelt. Erst nach einer etwa 24- bis 48stündigen Inkubation von Hefe in Galaktose-Nährlösung, die auch Stickstoff- und Phosphatquellen enthält, zeigt die Entwicklung von Kohlendioxid im Gärversuch an, daß die Hefe nun auch Galaktose vergären kann. Im Verlaufe der Inkubationszeit sind in Anwesenheit des Substrates Galaktose verschiedene Enzyme gebildet worden, welche die Galaktose phosphorylieren und dann in Glukose-l-phosphat überführen können. Die Glukose wird anschließend in der üblichen Weise vergoren.

Das Studium der induktiven Enzymbiosynthese bei der Bildung von β-Galaktosidase durch das Bakterium *Escherichia coli* hat zur genialen Entdeckung der genetischen Steuerung dieses Prozesses und zu einem allgemeinen Modell der möglichen Steuerung der Proteinbiosynthese auf der Ebene der Transkription (s. S. 452) geführt. Dieses Modell ist unter dem Namen Operon-Theorie bekannt und mit dem Namen der beiden französischen Nobelpreisträger JACOB und MONOD verbunden.

Vitamine und ihre Mitwirkung an enzymatischen Reaktionen

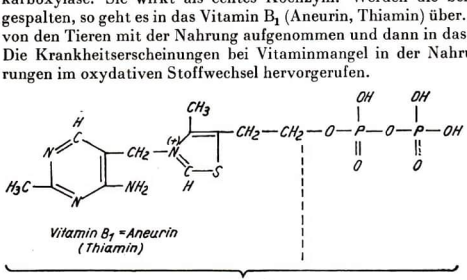
Auf Seite 72 f. lernten wir bereits einige Nukleotidverbindungen kennen, die an enzymatischen Reaktionen teilnehmen und eng mit den Vitaminen verwandt sind. Obwohl eine ganze Reihe von ihnen als Koenzyme bezeichnet werden, stellen sie doch keine Koenzyme im Sinne der früher gegebenen Erklärung für diese Stoffgruppe dar. Die Namensgebung ist aus historischen Gründen beibehalten worden. So stammt die Bezeichnung Koenzym I oder II daher, daß beide aus der Kozymase isoliert worden sind. Diese wurde aus Hefe gewonnen. Es war bekannt, daß sie keine Eiweißverbindung sein konnte, dennoch aber an den enzymatischen Vorgängen bei der alkoholischen Gärung beteiligt sein mußte. Tatsächlich wirken beide Verbindungen als enzymatische Komplemente, denn sie dienen in der reduzierten Form als Wasserstoffdonatoren und in der oxydierten Form als Wasserstoffakzeptoren in verschiedenen Reaktionen. Sie wirken jedoch nicht selbst als Katalysator oder als Bestandteil eines Katalysators, wenn sie auch bei der Wasserstoffübertragung zeitweilig mit Enzymen verbunden sein können. Sinngemäß gilt das gleiche für Nukleosidpolyphosphate, die als Phosphatgruppendonatoren und -akzeptoren dienen.

Unter den uns schon bekannten Nukleotiden gibt es jedoch auch solche, die wirklich als Koenzyme an enzymatischen Umsetzungen beteiligt sind. Das gilt für die Flavinnukleotide Flavinmononukleotid und Flavin-Adenin-Dinukleotid.

Neben den Nukleotid-Kofaktoren der Enzymreaktionen nehmen noch einige Verbindungen anderer Stoffgruppen in ähnlicher Weise an enzymatischen Umsetzungen

teil. Sie sind alle stofflich eng mit den Vitaminen verwandt. Besonders viele Beziehungen bestehen zu den wasserlöslichen Vitaminen.

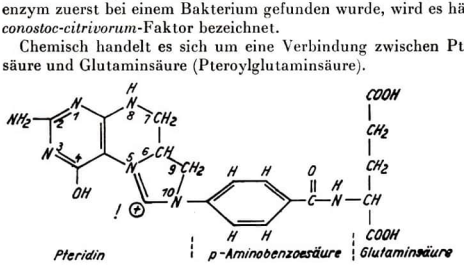
Thiaminpyrophosphat: Diese Verbindung ist an der Dekarboxylierung von Ketosäuren beteiligt. Auf diese Weise wird im Stoffwechsel ein großer Teil des Atmungskohlendioxids gebildet. Thiaminpyrophosphat trägt daher auch die Bezeichnung Kokarboxylase. Sie wirkt als echtes Koenzym. Werden die beiden Phosphatreste abgespalten, so geht es in das Vitamin B_1 (Aneurin, Thiamin) über. In dieser Form wird es von den Tieren mit der Nahrung aufgenommen und dann in das Koenzym übergeführt. Die Krankheitserscheinungen bei Vitaminmangel in der Nahrung werden durch Störungen im oxydativen Stoffwechsel hervorgerufen.



Folsäure: Sie wirkt als Kofaktor der Formiatgruppenübertragung im Stoffwechsel. Da die Salze der Ameisensäure als Formiate bezeichnet werden, spricht man von Transformylierungen. Die Enzyme werden Formiattransferasen genannt.

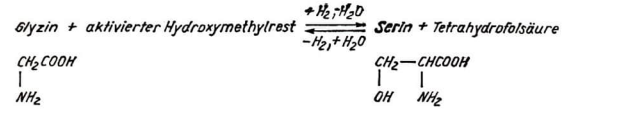
Im Stoffwechsel bedeutet die Übertragung eines Ameisensäurerestes auf eine andere Verbindung, daß die Kohlenstoffkette dieses Stoffes um 1 C-Atom verlängert wird. Derartige Übertragungen finden bei der Biosynthese der Purin- und Pyrimidinbasen statt. Da diese Basen Bausteine der Nukleotide und damit auch der Nukleinsäuren sind, wirkt sich ein Mangel an Folsäure auf weite Bereiche des Stoffwechsels aus. Verschiedene Folsäurederivate wirken ebenfalls als Kofaktoren der Transformylierungen, weshalb von einer ganzen Gruppe von Folsäurevitaminen gesprochen wird. Da dieses Koenzym zuerst bei einem Bakterium gefunden wurde, wird es häufig auch noch als *Leuconostoc-citrivorum*-Faktor bezeichnet.

Chemisch handelt es sich um eine Verbindung zwischen Pteridin, p-Aminobenzoesäure und Glutaminsäure (Pteroylglutaminsäure).



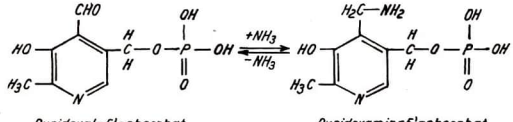
N^5, N^{10}-Anhydroformyl-Tetrahydrofolsäure (Kofaktor der Formiat-Hydroxymethyl- und Methyltransferasen) (! = Formiat-C-Atom)

Folsäure ist auch am Aufbau von Serin aus Glyzin durch Verlängerung der Kohlenstoffkette beteiligt. Dieser Vorgang soll hier als Beispiel für die Transhydroxymethylierungen gelten.



Pyridoxal-5'-Phosphat: Es ist in phosphatfreier Form unter dem Namen Adermin als Vitamin B_6 bekannt. Die phosphorylierte Form wirkt als Koenzym der Aminogruppenübertragung, ist also ein Bestandteil der Transaminasen (Aminotransferasen). Dieses Koenzym ist deshalb von außerordentlicher Bedeutung für die pflanzlichen und tierischen Organismen, weil die meisten Aminosäuren durch Aminogruppenübertragungen aufgebaut werden. Dadurch beeinflußt das Pyridoxalphosphat den gesamten Eiweißstoffwechsel. Die Enzymreaktion der Aminogruppenübertragung unter Beteiligung des Pyridoxalphosphates ist auf Seite 368 f. beschrieben.

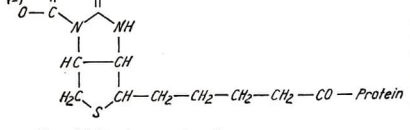
Das Koenzym unterliegt einem regelmäßigen Wechsel zwischen der freien und der aminierten Form.



Pyridoxal-5'-phosphat — Pyridoxamin-5'-phosphat

Askorbinsäure: Die Askorbinsäure gehört zu den Kohlenhydraten. Sie wurde auch im Zusammenhang mit dieser Stoffklasse bereits behandelt (s. S. 33). Askorbinsäure ist an Redoxvorgängen als enzymatisches Komplement beteiligt. Durch Oxydation geht sie in Dehydroaskorbinsäure über, welche wieder zu Askorbinsäure reduziert werden kann.

Biotin: Auch Biotin ist ein Vitamin. Seine Funktion im Stoffwechsel wurde erst vor kurzer Zeit aufgeklärt. Biotin war früher als ein Wuchsstoff des sogenannten Bioskomplexes (Bios II) bekannt. Es wirkt als Koenzym der Karboxylierungen, z. B. bei nichtphotosynthetischer Kohlendioxidfixierung. Meist handelt es sich dabei um Karboxylierungen organischer Säuren. Brenztraubensäure wird z. B. in Anwesenheit von Biotin zu Oxalessigsäure karboxyliert.

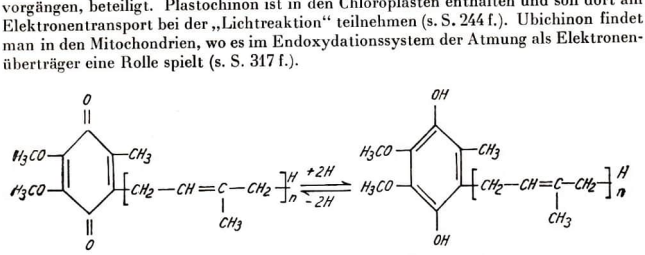


CO_2 – Biotin-Enzym-Komplex

Biotin ist der Donator „aktivierter Kohlensäure" bei der Biosynthese von Malonyl-Koenzym A, die von Azetyl-Koenzym A ausgeht und als Startreaktion bei der Biosynthese von höheren Fettsäuren wichtig ist (s. S. 422).

Die Reaktionsgleichung für die Karboxylierung von Brenztraubensäure befindet sich auf Seite 304.

Zu den fettlöslichen Vitaminen stehen **Plastochinon** und **Ubichinon** (Vitamin Q) in enger Beziehung. Beide Chinone sind am Elektronentransport, das heißt an Redoxvorgängen, beteiligt. Plastochinon ist in den Chloroplasten enthalten und soll dort am Elektronentransport bei der „Lichtreaktion" teilnehmen (s. S. 244 f.). Ubichinon findet man in den Mitochondrien, wo es im Endoxydationssystem der Atmung als Elektronenüberträger eine Rolle spielt (s. S. 317 f.).



Ubichinon *Ubihydrochinon*

Plastochinon ist dem Ubichinon strukturell sehr ähnlich. Beide sind auch mit Phyllochinon (Vitamin K_1) und Tokopherol („Antisterilitätsvitamin" E) verwandt.

Fettlöslich ist auch die **α-Liponsäure**, die zwei Sulfhydrylgruppen besitzt, welche im Atmungsstoffwechsel einem reversiblen Oxydationsvorgang unterliegen. Sie gehen in die Disulfidform über. Durch Reduktion mit Wasserstoff werden die Sulfhydrylgruppen wieder regeneriert. (Strukturformel der α-Liponsäure s. S. 302.)

In Tabelle 8 sind noch einmal alle hier erwähnten Kofaktoren und Koenzyme häufiger und zentraler Stoffwechselreaktionen mit ihren Beziehungen zu den Vitaminen zusammengefaßt.

Tabelle 8

Wirkstoff	Funktion	Vitamin
Thiaminpyrophosphat (TPP)	Kokarboxylase Koenzym der Dekarboxylasen	B_1 (Thiamin, Aneurin)
Flavinmononukleotid (FMN) und Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD)	Koenzyme von Hydrogentransferasen	B_2 (Laktoflavin)
Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD), Nikotinamid-Adenin-Dinukleotidphosphat (NADP)	Enzymatische Komplemente von Hydrogentransferasen	B_3-Komplex (Niazin)

Wirkstoff	Funktion	Vitamin
Koenzym A (CoA)	Enzymatisches Komplement der Azyltransferasen	B_2-Komplex (Pantothensäure)
Tetrahydrofolsäure	Koenzym der Formiattransferasen	B_2-Komplex (Folsäure)
Pyridoxal-5'-phosphat	Koenzym der Aminotransferasen	B_6 (Pyridoxin, Adermin)
Askorbinsäure	Enzymatisches Komplement einer Hydrogentransferase	C (Askorbinsäure)
Biotin	Koenzym der Karboxylasen	H (Biotin, Bios II)
Phyllochinon	(An Redoxvorgängen beteiligt?)	K_1
Ubichinon	An Redoxvorgängen in Mitochondrien beteiligt	Q
Plastochinon	An Redoxvorgängen in Plastiden beteiligt	?
α-Liponsäure	Enzymatisches Komplement von Hydrogentransferasen	α-Liponsäure

Die Vitaminmangelerscheinungen sind Folgen von Störungen im Grundstoffwechsel, die wiederum durch Störungen in wichtigen enzymatisch katalysierten Reaktionen verursacht werden.

Einige moderne Methoden der physiologischen Forschung

Die großen Fortschritte der physiologischen Forschung, die in den letzten fünf Jahrzehnten erzielt worden sind, wurden nicht zuletzt durch die Fortschritte bei der Entwicklung der physiologischen Untersuchungsmethoden ermöglicht. Besonders müssen die Methoden der manometrischen Gaswechselmessungen mit der Warburg-Apparatur, die chromatographischen Methoden, die Elektrophorese, die fraktionierte Zentrifugation mit hochtourigen Zentrifugen, die Polarographie und die Anwendung von Isotopen in der biologischen Forschung erwähnt werden. Sieht man von der Anwendung stabiler und radioaktiver Isotope ab, so handelt es sich bei den anderen genannten Methoden um außerordentliche Verfeinerungen schon länger bekannter Verfahren.

Mit diesen Methoden gelang es, sehr empfindliche Naturstoffe zu isolieren, Verbindungen nachzuweisen, die nur in außerordentlich geringer Konzentration in den Zellen enthalten sind, Gemische sehr ähnlicher Stoffe auf elegante Weise zu trennen und Stoffwechselvorgänge in ihren Teilprozessen in vitro (d. h. im „Reagenzglas") und in vivo (im lebenden Objekt) zu untersuchen. Das Verständnis für die Stoffwechselphysiologie setzt daher voraus, daß man auch Kenntnisse über jene Verfahren besitzt, die zur Aufklärung vieler Stoffwechselvorgänge geführt haben.

Bestimmung des Gasaustausches bei Atmung, Gärung und Photosynthese mit Warburg-Apparat und Ultrarotabsorptionsschreiber

Beide Methoden gestatten es, den Gasaustausch bei grundlegenden Stoffwechselvorgängen, wie Atmung, Gärung und Photosynthese, mit großer Genauigkeit zu verfolgen. Die beiden Verfahren gehen von ganz verschiedenen physikalischen Grundlagen aus.

Im Warburg-Apparat wird der Gasstoffwechsel mit Hilfe von Manometern auf der Basis der Gaszustandsgleichung gemessen. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Messungen an Gewebeschnitten oder Zellsuspensionen, wie sie von Hefen, Bakterien oder einzelligen Algen hergestellt werden können.

Mit dem Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS) kann nur der Austausch solcher Gase gemessen werden, welche Dipolcharakter besitzen. Dazu gehört das Kohlendioxid. Das Verfahren beruht darauf, daß Dipolgase eine starke Ultrarotabsorption zeigen, die zu einer Erwärmung des Gases führt. Die Strahlungsabsorption im Gas wird dann auf elektrischem Wege gemessen.

Manometrische Stoffwechselmessungen mit dem Warburg-Apparat

Hält man Volumen und Temperatur eines bestimmten Gases konstant, dann müssen Mengenänderungen des Gases in Druckveränderungen sichtbar werden. Druckschwankungen können mit Manometern gemessen werden. Aus den Manometerwerten kann man dann unter Anwendung des BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes die Menge des verbrauchten oder abgegebenen Gases im Zusammenhang mit einem Stoffwechselvorgang berechnen.

Von dieser Überlegung ausgehend wurden schon von anderen Forschern vor WARBURG verschiedene Manometertypen konstruiert, um den Gasaustausch bei Stoffwechselprozessen messen zu können. Erst nachdem O. WARBURG diese Verfahren in den zwanziger Jahren genügend verfeinert hatte, konnten genaue Messungen verschiedener Gasaustauschvorgänge angestellt werden.

Als Meßinstrument dient allgemein ein U-förmiges Manometer aus Kapillarrohr, das graduiert ist. Der eine Schenkel des Manometerrohres ist offen, während der andere durch einen Hahn verschlossen werden kann und über ein rechtwinklig abzweigendes Rohr mit einem Gefäß verbunden ist, in dem sich das Untersuchungsmaterial in einer Flüssigkeit befindet (Abb. 110/1). Dieses „Warburg-Gefäß" hat auf seinem Boden meist einen kleinen ringförmigen Einsatz, der eine Flüssigkeit aufnehmen kann, die dazu bestimmt ist, ein Gas aus der Atmosphäre in dem Reaktionsgefäß zu absorbieren, z. B. CO_2 bei Atmungsmessungen. Meist tragen die Warburg-Gefäße seitlich noch einen Ansatz (Birne), der durch einen kleinen Glasschliffstopfen verschlossen werden kann. Die Birne kann vor Versuchsbeginn bereits solche Stoffe enthalten, die im Verlaufe des Versuches zum Untersuchungsmaterial gekippt werden sollen. Derartige Stoffe sind z. B. Atmungssubstrate (Traubenzucker o. ä.) oder auch Hemmstoffe (Effektoren der Enzyme, s. S. 97). Durch besonders geformte Stopfen der seitlichen Birne können auch Gase in das Warburg-Gefäß eingeleitet werden. Abbildung 110/1a zeigt ein Warburg-Manometer und damit verbunden ein einfaches Warburg-Gefäß.

Zu einem Apparat gehören mehrere (meist 14) Manometer mit Reaktionsgefäßen. Sie werden alle so an dem Gerät befestigt, daß die Gefäße in ein Wasserbad tauchen, das

über ein Relais gesteuert, eine möglichst große Temperaturkonstanz garantieren soll. Damit keine Diffusionsbehinderung zwischen Gas und Flüssigkeit im Warburg-Gefäß auftritt, werden die Manometer mit den Gefäßen während des Versuches ständig geschüttelt. Der Einfluß von Temperaturschwankungen, die ebenfalls Druckveränderungen im Gasraum hervorrufen können, wird mit Hilfe von zwei Gefäßen korrigiert, die nicht mit dem Versuchsgut, sondern nur mit Wasser beschickt werden. Die an diesen Manometern abgelesenen Schwankungen berücksichtigt man bei der Ausrechnung.

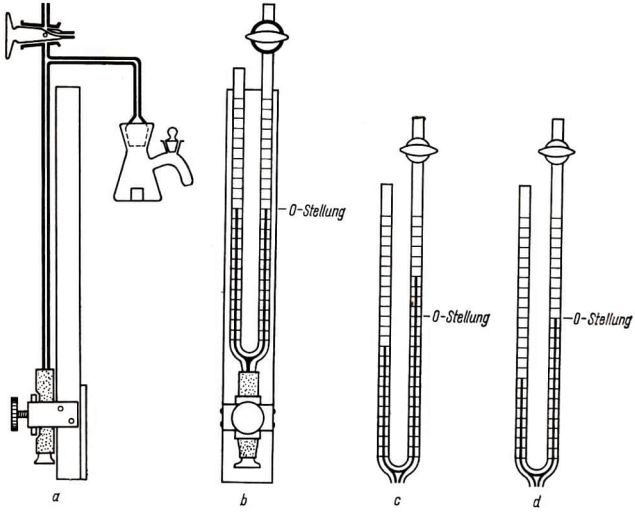


Abb. 110/1 Warburg-Manometer und seine Anwendung zur Messung des Sauerstoffverbrauchs bei der Atmung
a Seitenansicht. Das Manometer ist auf dem Grundbrett montiert. Es besitzt am unteren Ende ein Stück unten verschlossenen Gummischlauches, das als Reservoir für die Sperrflüssigkeit des Manometers dient. Durch die Schraube kann dieses Reservoir zusammengedrückt oder erweitert werden. Auf diese Weise wird der Meniskus der Sperrflüssigkeit auf den Nullpunkt des Manometers eingestellt, der bei der Manometereichung festgelegt wird (b). Durch den Sauerstoffverbrauch bei der Atmung steigt die Sperrflüssigkeit in dem Schenkel des Manometers an, der mit dem Atmungsgefäß (siehe a) verbunden ist (c). Durch Erweiterung des Reservoirs wird das Volumen des Gasraums (Atmungsgefäß und Manometerkapillare bis zur Sperrflüssigkeit) auf den konstanten Wert eingestellt (0-Punkteinstellung) und nun bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur der Wert der Druckänderung am offenen Schenkel des Manometers (d) abgelesen.

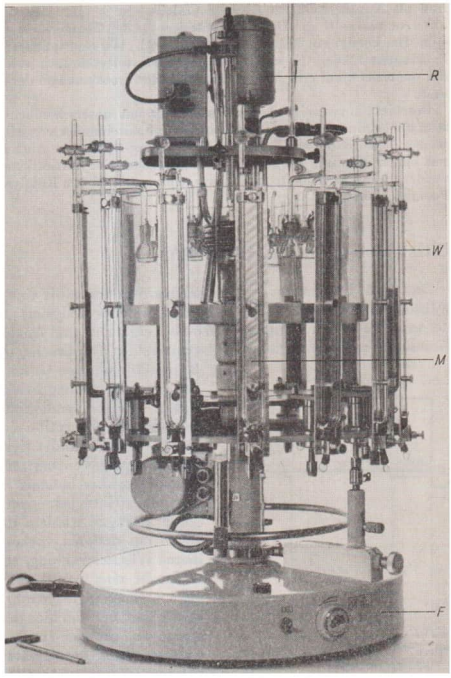


Abb. 111/1 Fertig montierter Warburg-Apparat des VEB Glaswerke Stützerbach (runde Form). Der Apparat besitzt oben ein Wasserbad (W) mit Eintauchthermostat (R). Die Atmungsgefäße tauchen in das Wasserbad, so daß ihre Temperatur konstant gehalten werden kann. Der untere Teil des Apparates dient dem Schütteln der Manometer, damit Flüssigkeit und Gas im Atmungsgefäß in gutem Kontakt sind. M Manometer, F Fuß des Gerätes

Jedes Manometer mit dem zugehörigen Gefäß wird bis zum Nullpunkt der Sperrflüssigkeit im Manometerrohr mit Quecksilber geeicht. Daher ist das Volumen des konstanten Gasraumes genau bekannt. Aus diesem Volumen und dem Absorptionskoeffizienten des betreffenden Gases in der gewählten Suspensionsflüssigkeit wird eine Gefäßkonstante berechnet, die nur noch mit dem jeweils abgelesenen Manometerwert (nach vorhergegangener Temperaturkorrektur) multipliziert zu werden braucht, um den Gasverbrauch oder die Gasentwicklung in Kubikmillimetern zu erhalten.

Beispiel: Messung des Sauerstoffverbrauchs bei der Atmung von einzelligen Algen (*Chlorella pyrenoidosa*). Temperatur des Wasserbades: +27 °C. Messung im Dunkeln, um eine photosynthetische Verarbeitung des Atmungskohlendioxids zu verhindern. Absorption der Atmungskohlensäure durch 20%ige Kalilauge im ringförmigen Einsatz der Warburg-Gefäße. Die Algen befinden sich in einem Medium, das mit Salzen der Phosphorsäure gepuffert ist ($pH = 5{,}8$)

und als Atmungssubstrat Glukose enthält. Nach einer Stunde lesen wir eine Manometerdifferenz von —91 ab. Der Korrekturwert für den Temperatureinfluß auf die Messung beträgt +2. Der korrigierte Manometerwert ist —93. Wir multiplizieren diesen Wert mit der Gefäßkonstanten 1,6336. Es ergibt sich ein Sauerstoffverbrauch von 151,9 mm³ in einer Stunde, der dann noch auf eine Maßeinheit, z. B. die Trockenmasse der Algenzellen, bezogen werden muß.

Beschickt man verschiedene Manometer mit unterschiedlichem Versuchsgut, dann kann man die Atmung der verschiedenen Ansätze miteinander vergleichen. — Die Photosynthesemessung erfordert besonders gebaute Warburg-Apparate. Auch Gärungsvorgänge lassen sich mit einem Warburg-Gerät verfolgen. Einzelne Enzymreaktionen können damit untersucht werden, wenn es gelingt, die Reaktionspartner und den Katalysator in genügend gereinigter Form zu isolieren.

Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS)

Das Gerät besteht aus zwei Kammern, von denen die eine das Vergleichsgas enthält, während die andere jenes Gas aufnimmt, welches analysiert werden soll. Daher bezeichnet man die beiden Kammern auch als Vergleichs- und Analysenkammer. Über beiden Kammern sind gleich starke Infrarotstrahler angebracht, deren Strahlung durch die Kammern mit den Gasen fällt. Da die Vergleichskammer als Füllung Stickstoff enthält, der völlig wasser- und kohlendioxidfrei gehalten wird, erfolgt keine Wärmeabsorption durch das Gas. In der Analysenkammer befindet sich dagegen ein Gasgemisch, das ein Dipolgas enthält, entweder Kohlendioxid oder Wasserdampf. Abhängig davon, welches der beiden genannten Gase gemessen werden soll, muß dafür Sorge getragen werden, daß in dem Gemisch keine Reste des anderen vorkommen. Die Dipole absorbieren Wärmestrahlung, so daß unten aus dem Analysenrohr eine geringere Strahlungsmenge austritt als aus dem Vergleichsrohr. Die Größe dieser Differenz hängt von der Menge des Gases mit Dipoleigenschaft ab, die sich im Analysenrohr befindet. Die weiteren Teile des Gerätes dienen dann der elektrischen Messung dieser Differenz (Abb. 112/1).

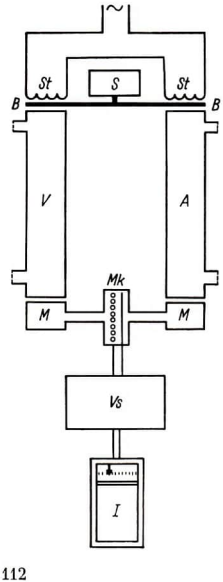
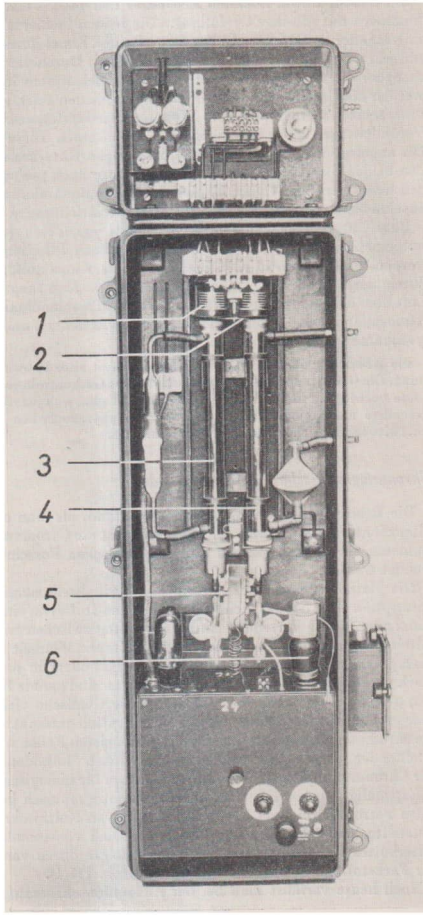


Abb. 112/1 Schematischer Querschnitt durch einen Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS)
ST Wärmestrahler, S Synchromotor zur periodischen Unterbrechung der Wärmestrahlung, B Blendenrand am Motor, V Vergleichskammer, A Analysenkammer, M Meßkammern, Mk Membrankondensator, Vs Verstärker, I Registrierinstrument

Abb. 113/1 Photographie eines geöffneten URAS Neben anderen technischen Einrichtungen sind sichtbar:
1 Strahler, 2 Synchromotor mit Blendenrand, 3 Vergleichskammer, 4 Analysenkammer, 5 Membrankondensator, 6 Verstärker (älteres Modell des VEB Chemische Werke Buna)



Zu diesem Zweck befinden sich unter den beiden Gaskammern gleich große Meßkammern mit gleicher Gasfüllung. Die beiden Meßkammern sind durch einen Kanal miteinander verbunden. In der Mitte ist der Kanal durch einen Membrankondensator unterbrochen, dessen Membran beweglich ist. Durch die unterschiedlichen Strahlungsmengen, die aus den Analysen- und Vergleichsrohren in die Meßkammern gelangen, werden die Gase in den Meßkammern verschieden stark ausgedehnt. Die Temperaturunterschiede werden auf diese Weise in Druckdifferenzen umgewandelt und bewirken Veränderungen in der Kapazität des Kondensators. Diese äußern sich in Schwankungen der angelegten Spannung. Durch periodische Unterbrechung des Strahlenganges aus den beiden Strahlern werden im Kondensator auch periodische Kapazitätsschwankungen hervorgerufen. Daher können die Spannungsänderungen elektrisch verstärkt und abschließend mit entsprechenden Registriereinrichtungen aufgeschrieben werden.

Zum Unterschied vom Warburg-Apparat eignet sich der URAS besonders für Felduntersuchungen und für Messungen an ganzen Pflanzen von geringer Größe. Dazu werden die Pflanzen in eine Umhüllung aus Kunststoffolie gebracht, die hohe Lichtdurchlässigkeit besitzt (Assimilationsküvette). Man saugt nun während des Versuches Luft über die Pflanze und mißt den Verlust an Kohlendioxid gegenüber der umgebenden Atmosphäre. Dazu leitet man abwechselnd Außenluft und Versuchsgas durch die Analysenkammer.

Die Abbildung 113/1 zeigt einen URAS-Apparat alter Bauweise des VEB Chemische Werke Buna. Das Gerät, ursprünglich zur automatischen Gaskontrolle in Betrieben entwickelt, wird auch heute vorwiegend in der Industrie eingesetzt. Es hat sich jedoch in der biologischen Forschung besonders auf ökologischem Gebiet und bei physiologischen Untersuchungen in land- und forstwissenschaftlichen Instituten sehr bewährt.

Chromatographische Analysenmethoden

Die Bezeichnung Chromatographie entstand, als man erstmals mit dieser Methode pflanzliche Farbstoffe trennte. Inzwischen ist die Chromatographie längst auf fast allen Gebieten der physiologischen und biochemischen Forschung mit großem Erfolg verwendet worden.

Die Methode beruht auf bekannten physikalisch-chemischen Gesetzen, die für die Adsorption eines Stoffes, den Austausch eines Stoffes an einer elektrisch geladenen Substanz oder für die Verteilung einer Verbindung zwischen zwei nicht oder nur sehr wenig miteinander mischbaren Phasen gelten. Empfindlichkeit und Trennschärfe der chromatographischen Analysenverfahren sind besonders in den letzten zwei Jahrzehnten stark verbessert worden. Diese Eigenschaften sind gerade für die biologische Forschung von großem Wert, denn hier müssen häufig Gemische vieler oft unbekannter Verbindungen mit teilweise sehr geringer Konzentration getrennt werden. Außerdem arbeiten die chromatographischen Verfahren in den meisten Fällen wesentlich schneller und auch schonender als die herkömmlichen chemischen Methoden. Auch diese Eigenschaften der Chromatographie sind besondere Vorzüge für biologische Untersuchungen.

Erstmalig wurden Blattfarbstoffe chromatographisch getrennt, als TSWETT (1906) einen Petrolätherextrakt über eine Schicht von Kalziumkarbonat filtrierte und dabei feststellte, daß sich die Farbstoffe in deutlich voneinander getrennten Schichten des Filterbettes sammelten. Die Trennung erfolgte durch verschieden starke Adsorption der Farbstoffe an das Kalziumkarbonat (Abb. 115/1).

Noch heute verfährt man bei der **Adsorptionschromatographie in ähnlicher Weise:**

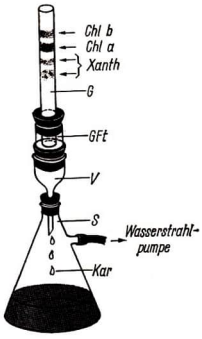


Abb. 115/1 Klassische Säulenchromatographie an einer Stärkesäule
Der Farbstoffextrakt wird langsam in die gleichmäßig gestopfte Stärkesäule gesaugt. Die einzelnen Blattfarbstoffe werden an verschiedenen Stellen in der Säule adsorbiert und auf diese Weise getrennt. Die Säule enthält von oben nach unten: Chlorophyll b (Chl b), Chlorophyll a (Chl a) und verschiedene Xanthophylle (Xanth). Die Karotine laufen durch die Säule hindurch (Kar).
G Glasrohr, GFt Glasfiltertiegel, auf dessen Sinterplatte das Chromatographierrohr aufsitzt, V Vorstoß und S Saugflasche

Ein geeignetes Glasrohr wird mit dem Adsorbens gleichmäßig gefüllt. Anschließend saugt man in diese Säule das Untersuchungsmaterial, das durch unterschiedliche Adsorption am Adsorbens getrennt wird. Die verschiedenen Substanzen der Untersuchungslösung erscheinen dann in verschiedenen Zonen der Säule. Man kann sie einzeln herauslösen, wenn man die Säule aus dem Rohr gelöst hat. Eine andere Möglichkeit, die verschiedenen Verbindungen zu gewinnen, besteht darin, daß man diese mit einem geeigneten Lösungsmittel durch Desorption fraktioniert aus der Säule löst. Die Verbindungen fließen dann nacheinander in kleine Gefäße, die unter der Säule stehen und die man laufend wechseln muß, soll keine erneute Vermischung der Substanzen stattfinden.

Mit der klassischen Methode der Adsorptionschromatographie lassen sich bei weitem nicht alle Verbindungen in der gewünschten Weise trennen. Es gilt die Regel, daß durch Adsorptionschromatographie vorwiegend jene Verbindungen zu trennen sind, die nur in organischen Lösungsmitteln gelöst werden können. Dazu gehören gerade die pflanzlichen Blattfarbstoffe wie Chlorophylle und Karotinoide.

Wasserlösliche Verbindungen, die elektrisch geladen sein können, lassen sich besser mit sogenannten Austauschern analysieren. Austauscher sind meist hochpolymere Verbindungen, die eine große Anzahl positiver oder negativer elektrischer Ladungen besitzen, welche durch Gegenionen kompensiert werden können. Die Gegenionen sind meist wesentlich kleiner als die Austauschermoleküle und werden vom Austauscher festgehalten. Sie können jedoch wieder herausgelöst werden, wenn man den Austauscher mit einem Elektrolyten behandelt, der Ionen enthält, die eine größere Affinität zu dem Austauscher besitzen. Die Gegenionen werden durch die Ionen des Elektrolyten schrittweise verdrängt und können am unteren Ende eines Rohres in einzelnen Fraktionen aufgefangen werden. Die verschiedenen Fraktionen enthalten dann verschiedene Verbindungen aus der Analysenlösung, die ursprünglich in die Austauschersäule gesaugt wurde.

Das beschriebene Verfahren nennt man **Ionenaustauscherchromatographie.** Sie wird immer häufiger in der biologischen Forschung benutzt, da man immer geeignetere Ionenaustauscher künstlich erzeugt hat, mit denen sich auch größere Mengen an Analysenflüssigkeiten mit recht hoher Trennschärfe trennen lassen. Besondere Erfolge wurden

bei der Trennung von Aminosäuren, Peptiden, Nukleotiden und Polynukleotiden mit der Anwendung der Ionenaustauscherchromatographie erzielt. Als Austauscher werden meist speziell präparierte Zellulosen oder Kunstharze verwendet.

Verbindungen, die sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind, kann man durch die **Verteilungschromatographie** mit gutem Erfolg trennen. Sie beruht auf einem einfachen Prinzip, das bei jedem Ausschütteln einer Verbindung im Scheidetrichter mit einer wäßrigen und einer organischen Phase angewendet wird. Je nach der Löslichkeit des betreffenden Stoffes in den beiden Phasen geht beim Ausschütteln ein größerer oder kleinerer Teil in die wäßrige oder die organische Phase über. Wiederholt man den Vorgang und wechselt Ober- oder Unterphase mehrmals aus, dann kann man mit der Zeit eine vollständige Überführung der Substanz in die eine der beiden Phasen erreichen. Sind mehrere Substanzen mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten in der Untersuchungslösung enthalten, dann werden diese durch geeignete Wahl der Bedingungen des Verteilungsvorganges und durch genügend häufigen Wechsel der Ober- und Unterphase getrennt.

Chromatographische Verfahren, die auf den Verteilungsprinzipien beruhen, unterscheiden sich von dem Verteilungsvorgang im Scheidetrichter dadurch, daß eine „festgelegte" wäßrige Phase benutzt wird. Sie ist nicht mehr frei beweglich. Als Trägersubstanz für die chromatographische Trennung wird ein fester Stoff benutzt, welcher in der Lage ist, eine bestimmte Menge Wasser durch Quellung oder andersartige Einlagerung unbeweglich zu fixieren. Dieser Vorgang ist uns vom Filtrierpapier bekannt. Wir können ein Blatt davon mit Wasser anfeuchten, den Wasserüberschuß ablaufen lassen und haben dann wasserhaltiges Filtrierpapier, in welchem das Wasser nicht mehr der Schwerkraft folgt und nach unten läuft, sondern unbeweglich festgehalten wird. Läuft über dieses Papier ein organisches Lösungsmittel, das ein Analysengemisch enthält, dann findet genau wie im Scheidetrichter bei laufender Erneuerung der einen Phase eine Verteilung der verschiedenen Substanzen zwischen den beiden Phasen statt. Da die enthaltenen Verbindungen unterschiedliche Verteilungskoeffizienten besitzen, werden sie an verschiedenen Stellen des Papiers fixiert. Wird das Papier getrocknet, dann kann man durch eine geeignete Farbreaktion oder auf andere Weise die Lage der Verbindungen feststellen.

Wird Papier als Träger verwendet, so spricht man von **Papierchromatographie**. Sie hat sehr weite Verbreitung gefunden, da sie nur einen geringen finanziellen und experimentellen Aufwand voraussetzt. Die Verteilungschromatographie wird aber nicht nur an Papier durchgeführt, sondern auch an Säulen, die mit Zellulosepulver oder anderen Trägerverbindungen gefüllt werden.

Der neueste Zweig dieser sehr vorteilhaften Methode ist die **Dünnschichtchromatographie**. Hier streicht man die Trägersubstanz in sehr dünner Schicht auf Platten aus Spiegelglas, läßt sie antrocknen und verfährt dann wie bei papierchromatographischen Methoden. Während die Papierchromatographie gute Nachweise und Trennungen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-5} g einer Substanz liefert, erreicht man mit der Dünnschichtchromatographie Nachweise und Trennungen bei Substanzmengen von 10^{-7} bis 10^{-6} g einer Verbindung.

Alle drei erwähnten chromatographischen Verfahren kommen selten rein vor, d. h., in fast allen Fällen sind Adsorptions-, Austausch- und Verteilungsprozesse an der Substanztrennung beteiligt, wobei allerdings einer der Vorgänge vorherrscht.

In den letzten Jahren hat die **Gaschromatographie** den Vorrang unter den Chromatographieverfahren gewonnen, da sie sehr schnell arbeitet und mit sehr geringen Substanz-

mengen auskommt (50 µg bis 5 mg). In einem Gaschromatographen können alle verdampfbaren Stoffe quantitativ und auch qualitativ analysiert werden. — Die betreffenden Substanzen werden in den gasförmigen Zustand übergeführt, von einem Trägergasstrom aufgenommen und durch die Trennsäule von beträchtlicher Länge geführt. Die Trennsäule enthält einen Füllstoff, dessen Partikel mit der Trennflüssigkeit benetzt sind. Unterschiedliche Partialdrucke und Verteilung zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase bewirken die Auftrennung der zu analysierenden Substanzen. Die Ergebnisse werden automatisch registriert. Die Fläche unter den Gipfeln der Kurve ergibt dann die Menge der betreffenden Verbindung, die Position des Gipfels ist verbindungstypisch.

Von den chromatographischen Methoden sollen zwei noch eingehender erläutert werden: die Papierchromatographie und die Ionenaustauscherchromatographie.

Papierchromatographie

Als Träger dient bei diesem vorwiegend verteilungschromatographischen Verfahren Spezialpapier von hohem Reinheitsgrad der Zellulose. Diese Papiere werden meist aus Baumwollhaaren hergestellt und heißen Linterspapiere. Man schneidet daraus Streifen oder Bogen passender Größe, zieht mehrere Zentimeter von einer Seite entfernt einen schwachen Bleistiftstrich (Startlinie) und tropft in gleichmäßigen Abständen von etwa 3 cm auf Punkte dieser Startlinie eine geringe, bei quantitativen Versuchen aber genau abgemessene Menge der betreffenden Analysenlösung auf. Sie wird eingetrocknet. Man wiederholt diesen Vorgang so oft, bis die erforderliche Menge appliziert worden ist.

Nachdem das Auftragen abgeschlossen ist, wird das Chromatogramm entwickelt. Dazu bringt man den Papierstreifen oder -bogen in das Entwicklergefäß aus Glas. Das Papier taucht dort mit einem etwa 1 cm breiten Streifen jenes Randes, welcher der Startlinie nahe parallel läuft, in die Entwicklungsflüssigkeit (Laufmittel). Diese ist meist ein Gemisch organischer Lösungsmittel mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung. Das Lösungsmittelgemisch wird vom Papier angesaugt. Ein Teil des Wassers aus dem Laufmittel bleibt im Papier, während das organische Lösungsmittel daran vorbeigleitet. Im Verlaufe der Entwicklung des Chromatogramms findet die Trennung der aufgetragenen Verbindungen statt. Man beendet die Entwicklung des Papierchromatogramms allgemein, ehe das Laufmittel den Rand des Papierbogens oder -streifens erreicht hat. Dann nimmt man das Chromatogramm aus dem Entwicklergefäß, markiert mit einem Bleistift die Lage der Laufmittelfront und trocknet anschließend das Chromatogramm entweder an der Luft oder in einem Trockenschrank. Die Lage der Substanzen auf dem trockenen Chromatogramm wird durch Farbreaktionen oder auf andere geeignete Weise festgestellt (Abb. 118/1). Nachdem das gelungen ist, kann das Verhältnis zwischen der Strecke, welche die betreffende Verbindung von der Startlinie aus zurückgelegt hat, zu jener Strecke, die das Lösungsmittel von der Startlinie aus zurückgelegt hat, berechnet werden. Es ergibt sich ein Wert, der für jede Verbindung unter den verwendeten Bedingungen kennzeichnend ist. Der Quotient aus diesen beiden Entfernungen wird als „retention factor" oder rf-Wert bezeichnet, weil die Verbindungen gegenüber der Laufmittelfront zurückgehalten werden. Er ist für alle Substanzen, die nicht in der Laufmittelfront liegen, kleiner als 1, da die Laufstrecke des Laufmittels im Nenner des Quotienten steht:

$$\text{rf (retention factor)} = \frac{\text{Laufstrecke der Substanz}}{\text{Laufstrecke des Lösungsmittels}}.$$

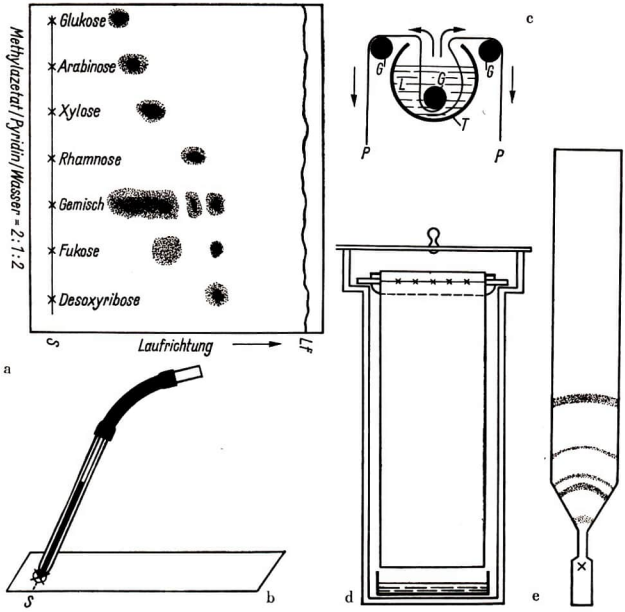


Abb. 118/1 Ausrüstungsteile zur Papierchromatographie
a Papierbogen mit Startlinie (S), Startpunkten auf der Startlinie und Laufmittelfront (Lf). Auf den Startpunkten wurden verschiedene Zucker aufgetragen und durch den aufsteigenden Lösungsmittelstrom getrennt. Die Zusammensetzung des Laufmittels ist angegeben.
b Auftragen einer gelösten Substanz auf den Bogen aus Chromatographierpapier. Die Flüssigkeit wird durch Druck auf den Gummischlauch, der die Blutpipette oben verschließt, portionsweise ausgedrückt. Für präzise Arbeiten sind besondere Mechanismen entwickelt worden.
c Schematischer Schnitt durch einen Lösungsmitteltrog. Das Papier (P) hängt über zwei Glasstäbe (G) in den mit dem Laufmittel (L) gefüllten Trog (T) und wird darin durch einen weiteren Glasstab beschwert. Das Laufmittel wird in Pfeilrichtung durch das Papier gesaugt.
d Schematische Darstellung eines Entwicklergefäßes für Chromatographie. Es enthält unten eine Glasschale mit Laufmittel, um die Atmosphäre innerhalb des Gefäßes mit Laufmitteldampf anzureichern. Der Papierbogen hängt oben im Lösungsmitteltrog. Das Gefäß ist durch einen aufgeschliffenen Deckel verschlossen. Absteigende Entwicklung des Chromatogramms.
e Keilstreifen nach MATTHIAS für aufsteigende Chromatographie, auf dem einige Substanzen getrennt wurden.

In den Abbildungen 118/1a bis e sind die wichtigsten Geräte und Arbeitsvorgänge bei der Papierchromatographie dargestellt. Tabelle 9 enthält die rf-Werte für die auf dem Chromatogramm in Abbildung 118/1 getrennten Substanzen.

Durch viele Variationsmöglichkeiten in der papierchromatographischen Methodik kann dieses empfindliche und schonende Trennungsverfahren den verschiedensten Erfordernissen der Forschung angepaßt werden.

Der qualitative Nachweis verschiedener Verbindungen auf den Chromatogrammen bereitet allgemein wenig Schwierigkeiten. Schwieriger sind dagegen quantitative Bestimmungen von Verbindungen, die mit der Papierchromatographie getrennt worden sind. Dabei lassen sich zwei verschiedene Verfahren unterscheiden: 1. Verfahren zur quantitativen Auswertung, bei denen die Substanzen im Papier bleiben, und 2. Verfahren, bei denen sie aus dem Papier gelöst werden müssen. — Im ersten Falle werden Fleckengröße oder Intensität der Färbung als Maße benutzt. Günstiger sind die Verfahren der 2. Gruppe, denn damit kann höhere Genauigkeit erreicht werden. Die betreffende Verbindung wird mit einem Lösungsmittel aus dem ausgeschnittenen Fleck gelöst und mit einer geeigneten Methode, häufig kolorimetrisch, bestimmt. Die Genauigkeit quantitativer papierchromatographischer Bestimmungsverfahren ist oft nicht so groß wie bei vielen herkömmlichen Methoden. Allerdings können häufig wesentlich geringere Mengen als bei den herkömmlichen Verfahren erfaßt werden.

Besonders erfolgreich konnte die quantitative Auswertung allerdings bei der Papierchromatographie radioaktiver Verbindungen angewendet werden. Diese Verfahren werden im Zusammenhang mit der Anwendung radioaktiver und stabiler Isotope in der biologischen Forschung näher erläutert (s. S. 126 ff.).

Monosaccharide	rf-Werte
Glukose	0,28
Arabinose	0,33
Xylose	0,38
Rhamnose	0,49
Fukose	0,50
Desoxyribose	0,70

Tabelle 9

rf-Werte einiger Monosaccharide nach Chromatographie auf Schleicher- und Schüll-Papier 2043 Mgl mit Äthylazetat-Pyridin-Wasser (2:1:2) als Laufmittel

Ionenaustauscherchromatographie

Unter den Ionenaustauschern gibt es naturgemäß zwei Gruppen, Kationenaustauscher mit sauren Gruppen und Anionenaustauscher mit basischen Gruppen. Nach Art der funktionellen Gruppen in den Austauschern unterscheidet man zwischen starken und schwachen Austauschern. Die Eigenschaften der Austauscher hängen besonders von den funktionellen Gruppen ab, an denen sich der Austauschvorgang vollzieht. Starke Anionenaustauscher besitzen z. B. bei den Kunstharzaustauschern tertiäre Aminogruppen, während die starken Kationenaustauscher Sulfongruppen tragen. Neben den funktionellen Gruppen sind aber auch die hochpolymeren Gerüstsubstanzen, welche die funktionellen Gruppen tragen, für die Eigenschaften des Austauschers bedeutend. Vernetzungsgrad der Makromoleküle und Korngröße des Produktes sind für die Trennwirkung wichtig.

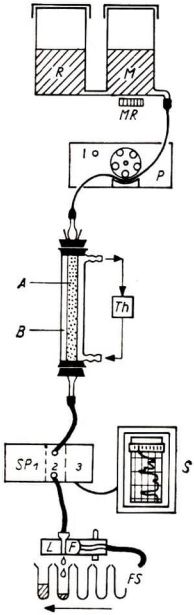


Abb. 120/1 Eine moderne Anlage zur Ionenaustauscherchromatographie besteht aus Reservoir- und Mischgefäß (R und M) zur Herstellung des Elutionsmittels mit veränderlicher Ionenkonzentration oder mit variablem *p*H-Wert. Durch eine peristaltisch arbeitende Pumpe (P) wird das Elutionsmittel mit gleichbleibendem Druck und konstanter Fließgeschwindigkeit durch die Austauschersäule (A) gedrückt, deren Temperatur durch einen Glasmantel (B) in Verbindung mit einem Thermostaten (Th) konstant gehalten werden kann. Das Eluat fließt nach Austritt aus der Säule durch ein Durchflußspektralphotometer (SP_1 — Photozellen-, SP_2 — Durchflußküvetten- und SP_3 — Lichtquellenteil des Photometers), dessen Anzeigewerte auf einem Schreiber automatisch registriert werden (S). Schließlich wird das Eluat in einem Fraktionssammler aufgefangen (FS), der durch eine Lichtquelle (L) und eine Photozelle (F) gesteuert wird, da jeder Tropfen des Eluats den Strahlengang zwischen Lichtquelle und Photozelle unterbricht.

Vor Beginn der Analyse eines Extraktes aus biologischem Untersuchungsgut muß der geeignete Austauscher gewählt und mit Gegenionen beladen werden, die beim Trennungsvorgang ausgetauscht werden können. Dazu überführt man Anionenaustauscher meist in die Chlorid-Form, während Kationenaustauscher meist in Protonen-Form benutzt werden. Jeder Überschuß des Elektrolyten, der zum Beladen verwendet wurde, muß vor Beginn der Analyse ausgewaschen werden. Den vorbereiteten Austauscher füllt man in ein geeignetes Glasrohr und erhält damit die Austauschersäule, die am unteren Ende mit einer Glasfilterplatte oder einem Wattebausch verschlossen ist (Abb. 120/1). Auf diese Säule bringt man das Untersuchungsgut in gelöster Form. Es fließt nun über die Austauscherpartikel, und durch den Ionenaustauschvorgang werden die vorher absorbierten Gegenionen gegen Verbindungen ausgetauscht, die im Analysengang getrennt werden sollen. Das überschüssige Lösungsmittel des Untersuchungsgutes kann wieder ausgewaschen werden. Nachdem die Säule mit dem Analysenmaterial beladen worden ist, beginnt der Elutionsprozeß.

Die verschiedenen Verbindungen des Analysengutes werden unterschiedlich stark

durch den Austauscher festgehalten. Eine fraktionierte Elution kann erreicht werden, wenn man Elutionsmittel mit steigender Ionenkonzentration benutzt.

Im Auslauf am unteren Ende der Säule erscheinen nacheinander verschiedene Fraktionen der Verbindungen, die im Untersuchungsgut enthalten waren. Es kommt nun darauf an, den Auslauf in geeigneten Portionen zu entnehmen, damit die Verbindungen in gewünschter Weise getrennt vorliegen. Zu diesem Zweck werden viele kleine Proben nacheinander entnommen. Zur vollständigen Elution einer Säule werden häufig 1 bis 2 Liter Elutionsflüssigkeit benötigt. Im Auslauf müssen jedoch Proben von vielleicht je 3 ml entnommen werden. Es entstehen außerordentlich viele Fraktionen, die mit einem sogenannten Fraktionssammler aufgefangen werden, der nach vorgewählten Zeiten die Probengläschen wechselt. Bei gleichmäßigem Auslauf garantiert dieser Mechanismus, daß stets Proben von gleichbleibender Größe aufgefangen werden.

Die vielen Vorteile der guten Trennung und der schonenden Behandlung von biologischen Proben haben den Ionenaustauschern gerade in der physiologischen und biochemischen Forschung viele Anwendungsmöglichkeiten verschafft. Überall in der Welt werden ständig neue und bessere Ionenaustauscher entwickelt, welche die methodischen Vorzüge der Ionenaustauscherchromatographie noch weiter erhöhen.

Zur serienmäßigen Analyse von Gemischen der Aminosäuren, die bei der Hydrolyse von Proteinen anfallen oder in Gewebeextrakten enthalten sind, wurden automatisch arbeitende Geräte für die Ionenaustauscherchromatographie konstruiert. Alle für die Abbildung 120/1 geschilderten Arbeitsgänge bei der Chromatographie an Ionenaustauschern werden in diesen Apparaten nach wählbaren Programmen gesteuert, so daß die Ergebnisse schließlich nur aus den Diagrammen des Schreibers errechnet zu werden brauchen. Die weitere Entwicklung der automatischen Analysatoren geht dahin, die Auswertung durch Computer vornehmen zu lassen.

Elektrophorese

Die Wanderung elektrisch geladener Substanzen in einem elektrischen Feld ist schon seit langem zu analytischen Zwecken ausgenutzt worden. So verwendete man die Elektrolyse, um Ionen zu trennen. Der Begriff Elektrophorese bezeichnete ursprünglich die Trennung kolloidaler Substanzen durch elektrischen Transport in einem Spannungsfeld. Der Begriff hat eine Erweiterung erfahren, und man spricht heute auch von Elektrophorese, wenn es sich um die Trennung nicht kolloidaler Verbindungen handelt. Die Wirkung des Elektrophoresevorganges beruht auf der unterschiedlichen Ladung und Größe der verschiedenen Verbindungen, die in einer Untersuchungslösung enthalten sind. Von diesen Größen hängt in erster Linie die Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld ab.

Der Trennvorgang kann in flüssigem Medium, in natürlichen oder synthetischen Gelen (Agar-Agar, Stärkegel, Polyakrylamidgel) oder auch an Papier durchgeführt werden (Papierelektrophorese). Die Medien, in denen die Elektrophorese erfolgt, werden mit einem entsprechenden Puffersystem versehen, um die zu trennenden Verbindungen im geeigneten Ladungszustand zu halten. Bei der Papierelektrophorese tränkt man den Papierstreifen mit einer Pufferlösung, während man Gele gleich mit dem geeigneten Puffer ansetzt. Flüssige Medien oder durch quellende Stoffe verfestigte Flüssigkeiten befinden sich zur Elektrophorese meist in einem U-förmig gebogenen Glasrohr. Die Analysensubstanz wird dann in der Nähe jener Elektrode in das Analysenrohr einge-

bracht, von der sich im Verlaufe des Vorganges die gesuchten Verbindungen entfernen. Enthält das Untersuchungsmaterial Stoffe, die zu beiden Elektroden wandern, dann muß es in der Mitte zwischen beiden Elektroden appliziert werden. Das ist z. B. meist bei Eiweißen der Fall. Bei der Papierelektrophorese wird die Substanz ebenso wie bei der Papierchromatographie auf einer Startlinie aufgetragen. Will man beispielsweise organische Säuren aus dem Stoffwechsel elektrophoretisch trennen, dann müssen sie sich bei Beginn der Analyse in der Nähe der Kathode befinden, denn die Säuren sind durch Dissoziation der Karboxylgruppen bei entsprechendem *p*H-Wert Anionen und wandern im Verlaufe der Elektrophorese zur Anode (Abb. 122/1).

Nachdem das Medium entsprechend präpariert und Untersuchungsmaterial eingebracht worden ist, schaltet man den Strom mit geeigneter Spannung an. Für schnelle Trennungen verwendet man die Hochspannungselektrophorese. Sie erfordert jedoch in den meisten Fällen ein besonderes System zur Kühlung der Anlage. Bei geringeren Spannungen dauert der Trennungsvorgang entsprechend länger, allerdings treten auch die lästigen Nebenerscheinungen der Erwärmung nicht auf.

Die getrennten Verbindungen werden mit den gleichen Verfahren identifiziert wie bei anderen Analysenmethoden. Die Substanzen werden angefärbt, aus dem Medium herausgelöst und dann für qualitative oder quantitative Bestimmungen benutzt. Zur Auswertung der Pherogramme sind besondere Densitometer entwickelt worden, welche die Messung der optischen Dichte automatisch durchführen. Die Pherogramme laufen zwischen einer Lichtquelle und einer Photozelle hindurch. An Stellen mit einer Substanzbande verringert sich der Lichtdurchtritt. Die Größe der Veränderung hängt von der Intensität der Fleckenfärbung ab. Sie ist eine Funktion der Substanzmenge. Die Meßwerte werden automatisch registriert. Man erhält Kurven, aus denen die Substanzmenge berechnet werden kann. Die Anwendungsmöglichkeiten der Elektrophorese liegen hauptsächlich auf dem Gebiet der Eiweißforschung. Daher wurden für diese Zwecke auch zusammengehörige Geräte für elektrophoretische Stofftrennung und optische Auswertung entwickelt. Abbildung 123/1 zeigt ein modernes Gerät für die Polyakrylamidgel-Elektrophorese. Einfache Elektrophoresegeräte lassen sich leicht selbst herstellen.

Die Elektrophorese gestattet schnelle und schonende Trennung empfindlicher biolo-

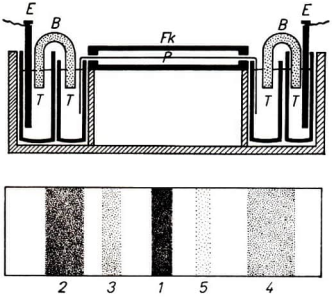


Abb. 122/1 Schema eines einfachen Gerätes zur Papierelektrophorese und Streifen mit getrennten Proteinen

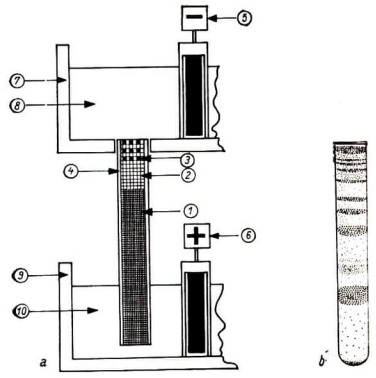


Abb. 123/1 Gelelektrophorese
a Einrichtung zur Elektrophorese mit Polyakrylamidgel als Trägermaterial (schematisch)
1 kleinporiges Trenngel, 2 Sammelgel, 3 Proteinprobe, 4 Gelröhrchen, 5 Kathode, 6 Anode, 7 Kathodenpuffergefäß, 8 Kathodenpuffer, 9 Anodenpuffergefäß, 10 Anodenpuffer
b Beispiel für die elektrophoretische Trennung von Proteinen in Polyakrylamidgel (menschliche Serumproteine)

gischer Substanzen und hat daher vielseitige Anwendung in der biologischen, medizinischen und chemischen Forschung gefunden. Durch entsprechende Variation der äußeren Bedingungen und der technischen Ausrüstung läßt sie sich verschiedenen Zwecken anpassen.

Polarographie

Im Jahre 1959 wurde der Nobelpreis für Chemie an den tschechoslowakischen Forscher Prof. Dr. J. HEYROVSKY für seine Entwicklungsarbeiten an der polarographischen Methode vergeben. Die Polarographie ist ein elektrochemisches Verfahren, das auf der Elektrolyse beruht.

In dem galvanischen Element $Cu/CuSO_4$-$ZnSO_4/Zn$ bildet die Kupferelektrode den positiven, die Zinkelektrode dagegen den negativen Pol. Zwischen den beiden Halbelementen der galvanischen Kette besteht eine Potentialdifferenz. Legt man an die Kupferelektrode den negativen und an die Zinkelektrode den positiven Pol einer Stromquelle, dann kann die Spannungsdifferenz des galvanischen Elementes durch eine gleichgroße elektromotorische Kraft (EMK) aufgehoben werden. In den meisten Fällen ist die dafür erforderliche EMK jedoch größer als die Potentialdifferenz zwischen den Halbelementen einer galvanischen Kette, da die elektrische Polarisation der Elektroden zusätzlich aufgehoben werden muß. Diese Polarisation bildet die Grundlage für die polarographischen Meßverfahren.

Die Polarisation hat mehrere Ursachen, unter denen die sogenannte Diffusionspolarisation für die Polarographie am wichtigsten ist. Der Ionen- bzw. Elektronenaustausch an einer Elektrode hängt u. a. von der Diffusion dieser Teilchen in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche (Diffusionsschicht) ab. Bei entsprechend hoher Stromdichte

kann diese Schicht so stark an geladenen Teilchen verarmt werden, daß kein Strom mehr fließt. In diesem Zustand ist die Elektrode polarisiert. Die Spannung, bei der die Polarisation auftritt, ist für entsprechende chemische Verbindungen so charakteristisch, daß man den Spannungswert dieses Diffusionsgrenzstromes zu ihrer qualitativen Bestimmung verwenden kann.

Zur polarographischen Analyse benötigt man zwei Elektroden, von denen eine sehr gut, die andere dagegen gar nicht polarisierbar sein muß. Die beiden Elektroden befinden sich in einer Potentiometerschaltung. Als polarisierbare Elektrode verwendet man einen Tropftrichter mit Quecksilber, der unten in eine sehr feine Kapillare ausläuft, aus welcher das Quecksilber in regelmäßigen Zeitabständen abtropft (Abb. 124/1). Die Vorteile der meist als Kathode und Meßelektrode verwendeten Quecksilbertropfelektrode bestehen darin, daß ihre Oberfläche sehr klein und daher sehr gut polarisierbar ist, durch den regelmäßigen Tropfenfall eine gleichbleibende Konvektion der Untersuchungslösung in der Nähe der Elektrodenoberfläche erzeugt und die Elektrodenoberfläche in regelmäßigen Zeitabständen erneuert wird. — Als Gegenelektrode dient eine Quecksilberschicht am Boden des Analysengefäßes, die wegen ihrer großen Oberfläche praktisch nicht polarisiert werden kann. Zur polarographischen Analyse mißt man den Strom, der in Abhängigkeit von der angelegten Spannung durch die Untersuchungslösung fließt, und zeichnet die entsprechende Strom-Spannungskurve auf. Die Stromstärke steigt mit zunehmender Spannung, solange der Diffusionsstrom noch nicht erreicht ist. Die Strom-Spannungskurve zeigt in diesem Fall einen Anstieg (vgl. Abb. 125/1). Wird der Diffusionsstrom erreicht, dann bleibt die Stromstärke trotz zunehmender Spannung annähernd konstant und die Kurve verläuft fast parallel zur Abszisse.

Da der Diffusionsgrenzstrom für verschiedene chemische Verbindungen unterschiedlich ist, verläuft die Strom-Spannungskurve eines Gemisches verschiedener gelöster Stoffe, wie in Abb. 125/1, stufenweise ansteigend. Die Polarographie gestattet die qualitative und quantitative Bestimmung mehrerer Stoffe nebeneinander in derselben Unter-

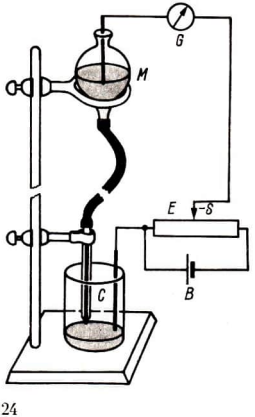


Abb. 124/1 Polarographie
Schematische Darstellung einer polarographischen Meßeinrichtung. M Quecksilberreservoir, C Elektrodengefäß mit kapillarer Tropfelektrode und Gegenelektrode im Quecksilber auf dem Boden des Gefäßes, B Stromquelle, G Galvanometer, E Schiebewiderstand

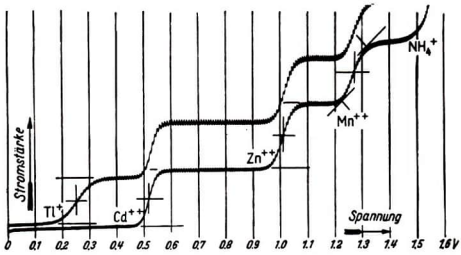


Abb. 125/1 Stromspannungskurve für verschiedene Kationen. Die Kreuze kennzeichnen die Halbstufenpotentiale.

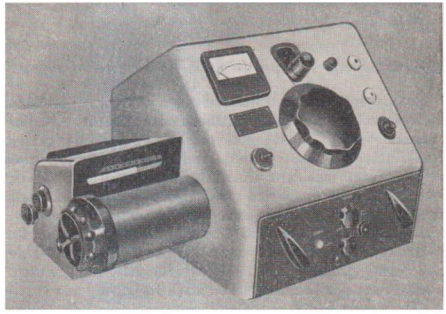
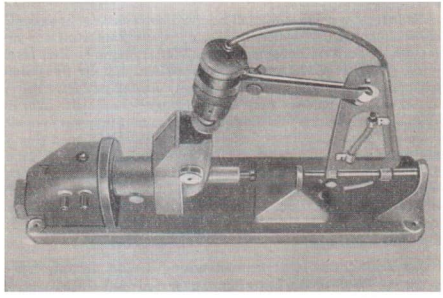


Abb. 125/2
Polarograph
nach HEYROVSKY
Registrierendes
Meßgerät



Konsole mit Galvanometer (hier liegend abgebildet, bei Betrieb des Gerätes aufrecht hängend)

suchungslösung, wobei jeweils nur sehr geringe Mengen dieser Stoffe zersetzt werden, so daß die Lösung praktisch unverändert für wiederholte Analysen zur Verfügung steht.

Als Maß für die Menge eines Stoffes in der Untersuchungslösung dient die Höhe der entsprechenden Stufe in der Strom-Spannungskurve. Die Art der chemischen Verbindung wird durch das sogenannte Halbstufenpotential charakterisiert. Darunter versteht man jene Spannung, bei der die betreffende Stufe in der Kurve ihre halbe Höhe erreicht hat.

Einfache polarographische Apparate lassen sich ohne große Schwierigkeiten herstellen. Für Forschungszwecke sind verschiedene Modelle des Heyrovskyschen Polarographen im Handel. Diese Geräte ersparen das zeitraubende Ablesen der einzelnen Werte am Galvanometer und registrieren die Resultate selbsttätig. Die Skizze einer einfachen Polarographeneinrichtung ist in Abbildung 124/1 wiedergegeben. Daneben zeigt Abbildung 125/1 eine Strom-Spannungskurve mit einem charakteristischen Anstieg. Zur Charakterisierung der Verbindung dient das Halbstufenpotential, $E_{1/2}$, d. h. das Depolarisationspotential der halben Stufe (Anstiegsteil der Kurve). Ein handelsüblicher Polarograph ist in Abbildung 125/2 zu sehen.

Anwendung von Isotopen in der biologischen Forschung

Isotope eines Elements unterscheiden sich durch ihre Atommassen. Zeigen sie keinen radioaktiven Kernzerfall (natürliche oder künstliche Radioaktivität), dann können sie auf dem Wege der Massenspektroskopie voneinander getrennt und unterschieden werden. Radioaktive Isotope sind durch die ausgesandte Strahlung von den inaktiven Isotopen zu unterscheiden. Diese Strahlung kann durch Zählrohre oder die Schwärzung von Röntgenfilm gemessen werden. Beide Methoden werden auch zur quantitativen Bestimmung radioaktiver Isotope verwendet. Bei geschwärzten Filmen mißt man die Lichtdurchlässigkeit auf die gleiche Weise, wie sie schon für Pherogramme oder Chromatogramme beschrieben wurde. In den Zählrohren werden durch die eindringenden elektrisch geladenen Teilchen Entladungen hervorgerufen, die nach entsprechender Verstärkung der Impulse elektronisch registriert und summiert werden. Der Einsatz von Isotopen erschloß neue Möglichkeiten für die Erforschung der Stoffwechselvorgänge in den Lebewesen.

Seit langem war bekannt, daß bei der Photosynthese Sauerstoff entwickelt wird. Es konnte jedoch nicht unterschieden werden, ob dieser Sauerstoff aus dem aufgenommenen Kohlendioxid oder aus dem aufgenommenen Wasser stammt. Erst als markiertes Wasser eingesetzt wurde, gelang es 1941 (RUBEN) nachzuweisen, daß der Sauerstoff, der bei der Photosynthese freigesetzt wird, aus dem Wasser stammt. RUBEN und Mitarbeiter setzten für diesen Nachweis Wasser ein, das anstelle des ^{16}O das Isotop ^{18}O enthielt. War der entwickelte Sauerstoff bei der Photosynthese frei von diesem Isotop, so mußte er aus dem nicht markierten Kohlendioxid stammen. Trat markierter Sauerstoff im ausgeschiedenen Gas auf, dann mußte er aus dem aufgenommenen markierten Wasser kommen. Tatsächlich fanden RUBEN und Mitarbeiter ^{18}O in entsprechender Menge im abgegebenen Gas. Damit war der Nachweis gelungen, daß bei der Photosynthese Wasser zerlegt wird. Mit dieser Entdeckung begann eine Periode großer Erfolge in der Photosyntheseforschung. Gleichzeitig bot diese Untersuchung ein Modellbeispiel dafür, wie radioaktiv markierte Verbindungen für die Erforschung des Stoffwechsels eingesetzt werden können.

Das Prinzip der Isotopenanwendung beruht darauf, daß man eine Verbindung, die in den Stoffwechsel des betreffenden Organismus einbezogen wird, mit einem Isotop mar-

kiert und nun den Weg dieses Stoffes verfolgt. Dazu ermittelt man zu verschiedenen Zeiten nach Zugabe der markierten Verbindung die Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials und stellt fest, in welchen Verbindungen sich die Isotope zu diesem Zeitpunkt befinden. Andererseits ist es damit auch möglich, den ursächlichen Zusammenhang zwischen einem Nährstoff und einer gebildeten Verbindung zu ermitteln.

Durch den Einsatz des Isotops ^{14}C konnte z. B. der Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese weitgehend aufgeklärt werden. Anstelle des üblichen $^{12}CO_2$ verwendete man $^{14}CO_2$. Bereits nach wenigen Sekunden wurde ein Extrakt aus dem Untersuchungsobjekt hergestellt und die Verteilung des ^{14}C auf die extrahierten Verbindungen ermittelt. Den gleichen Vorgang wiederholte man in weiteren Zeitabständen von wenigen Sekunden. Befand sich bei der 1. Bestimmung der Hauptteil der Aktivität in einer Verbindung A, bei der 2. Bestimmung jedoch in einer Verbindung B, so mußte Verbindung B aus Verbindung A gebildet worden sein. Nachdem auf diese Weise der Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese zum ersten Male verfolgt worden war, versuchte man mit Erfolg, die betreffenden Teilreaktionen im Laborexperiment mit extrahierten Enzymen zu katalysieren. Durch den Einsatz markierten Kohlendioxids gewann man Einsicht in ganze Reaktionsfolgen und konnte ihre Dynamik studieren.

Inzwischen gelang es mit dieser Methode, auch andere Grundvorgänge des Lebens weiter aufzuklären. Bei der Behandlung der einzelnen Stoffwechselprozesse wird an geeigneter Stelle näher darauf eingegangen werden.

Der Einsatz markierter Verbindungen gestattet auch quantitative Analysen mit weit größerer Empfindlichkeit als andere Bestimmungsverfahren. Die Trennungsmethoden sind die gleichen wie bei nicht markierten Verbindungen. Markierte Substanzen werden chromatographisch, elektrophoretisch und auf andere Weise analytisch getrennt und gewonnen. Werden Papierchromatographie oder Papierelektrophorese angewendet, so kann die Lage von radioaktiven Verbindungen durch Kontaktkopien (Radioautographie) auf einem Röntgenfilm bestimmt werden. Der Film wird an den Stellen ge-

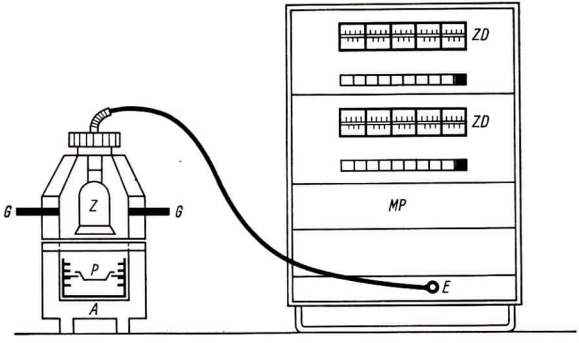


Abb. 127/1 Anwendung radioaktiver Isotope in der Biologie. Einfache Meßeinrichtung mit Präparat (P) in Abschirmkammer (A), Geiger-Müller-Zählrohr (Z) und Meßplatz (MP), G Tragegriffe, ZD Zählekaden, E „Eingang" vom Zählrohr

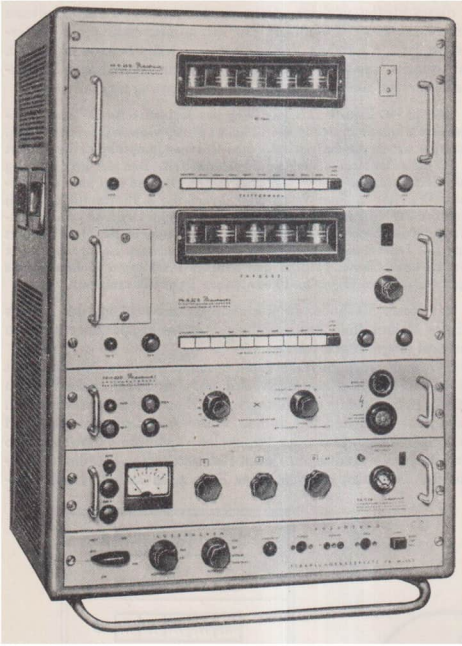
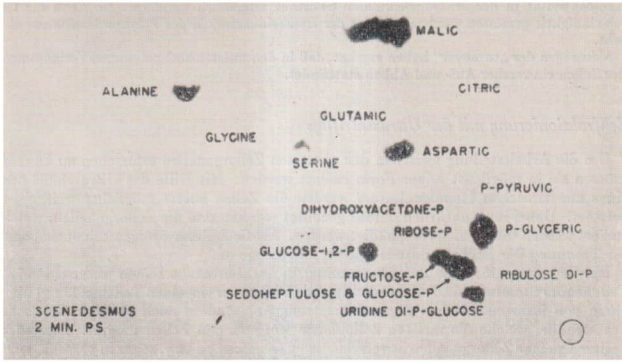


Abb. 128/1 Anwendung radioaktiver Isotope in der Biologie
Großer Meßplatz des VEB Vakutronik Dresden
Vier Etagen des Gerätes: 1 Elektronisch stabilisierte Hochspannungsquelle, 2 Verstärker, 3 elektronischer Zähler, 4 elektronischer Zeitmesser. In 3 und 4 befinden sich je 5 Elektronenröhren zur Anzeige der Impulszahl (3) bei konstanter Meßzeit und zur Anzeige der Meßzeit (4) bei Vorwahl konstanter Impulszahlen (Etagen von unten nach oben).

schwärzt, an denen sich auf dem Papier radioaktive Verbindungen befinden. Die entsprechenden Stellen werden auf dem Chromatogramm oder Pherogramm markiert. Die Aktivität des Fleckes kann dann direkt am Papier gemessen werden, wobei das Zählrohr möglichst dicht an das Papier heranreichen muß. — Eine andere Möglichkeit zur quantitativen Auswertung besteht darin, daß der Fleck eluiert und die Radioaktivität des Eluates gemessen wird.

Die Anwendung der Radioautographie ist nicht auf die Chromatographie markierter Verbindungen beschränkt. Transport und Verteilung von Stoffen in pflanzlichen oder tierischen Organen können dadurch verfolgt werden, daß man die betreffenden Organe, z. B. Blätter, mit radioaktiv markierten Verbindungen füttert und dann Radioautogramme davon herstellt. Schwarze Stellen auf den Kopien zeigen dann Transportwege und Verteilung an. Auch Transportgeschwindigkeiten lassen sich auf diese Weise ermitteln.



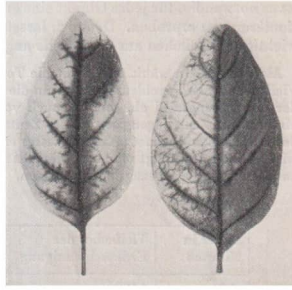


Abb. 129/1 Radioautogramme
Oben Radioautographie eines Chromatogramms mit markierten Verbindungen, unten markierte Verbindungen in einem Blatt, sichtbar gemacht durch ein Radioautogramm. Rechts oben wurde auf ein alterndes Blatt radioaktives Glyzin aufgetragen, das sich dann durch die Leitbündel im Blatt verteilte.

Vielfach werden Präparate radioaktiv markierter Verbindungen oder Elemente in der Medizin zur Behandlung von Geschwülsten benutzt.

In der Limnologie wurden radioaktive Isotope eingesetzt, um die photosynthetische Produktion des Phytoplanktons zu messen.

Sehr wichtige Ergebnisse lieferten Versuche mit radioaktiven Isotopen zur Ermittlung des sogenannten „turnover" wichtiger Verbindungen in den Zellen. Unter dem „turnover" versteht man das laufende Auswechseln von Bausteinen makromolekularer Verbindungen, z. B. von Eiweißen. Füttert man Zellen oder Gewebe kurzzeitig mit einer radioaktiven Verbindung, von der bekannt ist, wie sie in eine makromolekulare Substanz der Zelle eingebaut ist, dann kann man die Geschwindigkeit des Einbaus bestimmen, indem man die Zunahme der Radioaktivität mißt. Auf diese Weise kann z. B. der Einbau einer Aminosäure in bestimmte Eiweiße verfolgt werden. Beendet man nun nach kurzer Zeit die Fütterung mit der markierten Verbindung und gibt an deren Stelle jetzt wieder normale nicht markierte Stoffe, dann wird die

Radioaktivität in der makromolekularen Substanz allmählich verdünnt. So kann die Geschwindigkeit gemessen werden, mit der der Bausteinaustausch des Polykondensats vor sich geht.

Messungen des „turnover" haben ergeben, daß in den meisten hochpolymeren Verbindungen der Zellen ein rascher Auf- und Abbau stattfindet.

Zellfraktionierung mit der Ultrazentrifuge

Um die Arbeitsteilung zwischen den einzelnen Zellorganellen erforschen zu können, müssen sie in möglichst reiner Form isoliert werden. Mit Hilfe des Ultraschalls oder eines mechanischen Homogenisators werden die Zellen zuerst möglichst weitgehend zerstört. Dabei muß natürlich darauf geachtet werden, daß die Zellorganellen, welche isoliert werden sollen, nicht beschädigt werden. An die Zellzerstörung schließt sich dann die Trennung der Zellbestandteile mit der Zentrifuge an.

Die Grundlage für eine Teilchentrennung in der Zentrifuge bilden unterschiedliche Teilchendurchmesser und Teilchendichte. Die Dichte der einzelnen Teilchen hängt nicht allein von ihrer chemischen Zusammensetzung ab, sondern auch von der Größe der Wasserhülle, welche die meisten kolloidalen Stoffe in den Zellen umgibt. Außerdem besitzen gleiche Zellorganellen in verschiedenen Organismen bzw. sogar in verschiedenen Geweben desselben Lebewesens unterschiedliche Dichten und Teilchengrößen. Daher ist es notwendig, für jedes Objekt eine geeignete Skala für das Schwerefeld bei der Fraktionierung zu erproben. Dennoch lassen sich gewisse Richtwerte für die Trennung der wichtigsten Teilchen aus einer Zelle angeben.

Als Kennziffern wählt man nicht die Tourenzahlen einer Zentrifuge, sondern das erreichte Vielfache der Erdbeschleunigung, denn die Trennkraft einer Zentrifuge hängt nicht allein von der Umdrehungszahl ab, sondern auch von der Entfernung zwischen Rotorachse und dem Material im Zentrifugenglas. In der Zentrifuge wird grundsätzlich nur eine Beschleunigung des natürlichen Sedimentationsprozesses erreicht, der durch die Erdanziehung hervorgerufen wird. Daher bevorzugt man seit Jahren Angaben über Zentrifugenleistungen, welche die Erdbeschleunigung als Bezugsbasis benutzen.

Tabelle 10

Dauer in Minuten	Vielfaches der Erdbeschleunigung	Sedimentierte Fraktionen
30	1 100	Stärkekörner, Zellwand- und Geweberest., ganze Plastiden, Kernmaterial
30	7 000 bis 10 000	Grana aus Chloroplasten, Mitochondrien
120	105 000	Ribosomen, Viren
	mehr als 105 000	Makromoleküle (Proteine, Nukleinsäuren)

Besondere Bedeutung hat in der modernen Biochemie die Gradientenzentrifugation in der Ultrazentrifuge gewonnen. Man unterscheidet die Rohrzuckergradienten-Zentrifugation, mit der die Makromoleküle nach Molekülvolumen und -gestalt getrennt werden und durch die man die Sedimentationskonstante (S) zur Charakterisierung der Moleküle oder Partikel erhält, und die Zäsiumchlorid-Gradienten-Zentrifugation, bei der die Makromoleküle entsprechend

der Dichte (rho–ϱ) getrennt und charakterisiert werden. Bei beiden Verfahren werden die genannten Lösungen so in die Zentrifugenbecher aus Kunststoff gefüllt, daß ein stufenweiser oder kontinuierlicher Gradient der Konzentration entsteht, nahe der Oberfläche die geringste, am Boden des Gefäßes die größte Konzentration. In einem mehrere Stunden dauernden Zentrifugationsprozeß werden die betreffenden Makromoleküle oder Partikel soweit in diesem Gradienten bewegt, bis im Falle der Rohrzuckerlösungen das Sedimentationsgleichgewicht und in $CsCl_2$-Lösungen das Auftriebsgleichgewicht eingestellt ist. Aus der Lage der Teilchenzone in den Gefäßen, bzw. in dem Gradienten mit bekannter Konzentrationsabstufung, können dann Sedimentationskonstante bzw. Dichte (g/cm^3) berechnet werden. Hat man auf diese Weise Teilchen im Gradienten getrennt, so kann man den Boden des Zentrifugenbechers aus Kunststoff mit einer Kanüle durchstoßen und die Flüssigkeit mit den Teilchen abfließen lassen. Läßt man den Flüssigkeitsstrom wie bei der Ionenaustauscher-Chromatographie durch ein registrierendes Durchflußspektralphotometer rinnen und fängt ihn dann fraktionsweise in einem entsprechenden Sammler auf, so gelingt auf diese Weise die präparative Trennung der betreffenden Makromoleküle und Partikel. — Diese Trennmethoden haben sich für die Nukleinsäure-, Protein- und Ribosomentrennung und -präparation als außerordentlich wertvoll erwiesen (s. S. 142 f.).

Für die Fraktionierung der kleinsten Zellpartikel, die größenmäßig schon mit den größten Makromolekülen übereinstimmen, verwendet man heute oft die sogenannte Gelfiltration. Ihre Wirkung beruht darauf, daß aus einer Suspension von Teilchen diejenigen länger in dem Filtergel zurückgehalten werden, die auf Grund ihrer geringeren Molekülgröße in die Gelteilchen hineindiffundieren. Die makromolekularen Verbindungen können dann fraktioniert herausgelöst werden.

Die Struktur der Zelle als Grundlage ihrer physiologischen Leistung

Die Zelle ist der Grundbaustein aller Lebewesen. Sie kann nicht ohne Verlust der typischen Lebensfunktionen zerstört werden. Sie ist andererseits in der Lage, alle wesentlichen Lebensfunktionen allein auszuführen. In einer Zelle der *Chlorococcales* (einzellige Grünalgen) finden Photosynthese, Atmung, Eiweißauf- und -abbau und viele andere Lebensprozesse statt, welche die einzelne Zelle in die Lage versetzen, zu wachsen, sich zu vermehren und auf Umwelteinflüsse zu reagieren. Auch in den Geweben und Organen der höher entwickelten Lebewesen, ob Pflanzen oder Tiere, bilden die Zellen die Grundeinheiten aller Leistungen. In ihnen laufen auf kleinstem Raum außerordentlich viele verschiedene Vorgänge gleichzeitig und doch geordnet ab. Es herrscht räumliche und zeitliche Ordnung. Beide beruhen besonders auf den Struktureigenarten der Zelle.

Die Pflanzenzelle besteht aus dem Protoplasma, der Zellwand und dem Vakuolensystem. Das Protoplasma umfaßt verschiedene Zellorganellen, wie Zellkern, Plastiden und Mitochondrien. In diesen Organellen laufen bestimmte Lebensfunktionen ab. Die Photosynthese findet in den Chloroplasten statt. Dort hat man bisher jedoch keine Atmungsaktivität gefunden. In den Mitochondrien gibt es keine photosynthetischen Prozesse, dort gehen jedoch wichtige oxydative Stoffwechselreaktionen vor sich, so daß hier die Zentren des Energieumsatzes liegen. Man hat die Mitochondrien daher auch als die Kraftwerke der Zellen bezeichnet. Die Ribosomen sind die strukturelle Basis der Proteinbiosynthese in den Zellen.

In den Kernen findet die Biosynthese der Nukleinsäuren statt, welche die stofflichen Grundlagen für die Vererbungsvorgänge bilden. Zwischen den einzelnen Zentren bestimmter wichtiger Stoffwechselprozesse gehen Transportvorgänge zum Stoffaustausch vor sich. Daher können die bei der Photosynthese produzierten Substanzen schon nach kürzester Zeit wieder im Atmungstoffwechsel erscheinen. An diesen Transportleistungen soll das sogenannte endoplasmatische Retikulum wesentlichen Anteil haben.

Die Zelle ist also in gegeneinander abgegrenzte Reaktionsräume gegliedert, die untereinander durch ein Transportsystem in Verbindung stehen. Dadurch besteht eine räumliche Ordnung der Stoffwechselvorgänge.

Neben der räumlichen Gliederung der Zelle sind die Enzyme mit ihrer Spezifität für den geregelten Ablauf der Stoffwechselreaktionen besonders wichtig. Wir wissen bereits, daß das Apoenzym Träger der Substratspezifität ist, während das Koenzym die Reaktionsspezifität mitbestimmt. Gemeinsam bewirken beide eine spezielle Reaktion an einer bestimmten Substanz. Daher hängt von den Enzymen in hohem Maße ab, welcher Stoffwechselvorgang abläuft. Die Enzyme sind jedoch nicht willkürlich in der Zelle verstreut, sondern viele haben einen „bestimmten Platz" im strukturellen Gefüge des Protoplasmas. In den Chloroplasten finden wir die Komponenten der photosynthetischen Elektronentransportkette (s. S. 244 f.) so angeordnet, daß eine bestimmte Reihen-

folge der Umsetzungen abläuft, die zur Bildung von ATP und $NADH_2$ führt. In den Mitochondrien dagegen finden wir jene Enzyme in bestimmter Ordnung, welche die biologische Oxydation unter Bildung von energiereichen Verbindungen, z. B. Adenosintriphosphat, durchführen.

Im Abschnitt über die Enzyme wurde erwähnt, daß gegenwärtig etwa 700 solcher Biokatalysatoren bekannt sind. Eiweiße bilden den Hauptbestandteil aller Enzyme. Eiweiße sind auch die Grundlage der Leistungen des Protoplasmas und seiner Struktur. Daher hat man versucht, die Eiweißmenge zu berechnen, welche für die normale Ausstattung einer Zelle mit Enzymen notwendig ist, um sie mit dem Proteingehalt der Zellen zu vergleichen. Es ergab sich die Möglichkeit, daß das gesamte protoplasmatische Eiweiß auch Enzymeiweiß sein könnte. Die stoffliche Grundlage der Zellstruktur stellt demnach zum größten Teil gleichzeitig auch die stoffliche Grundlage für die Funktionen dar. Damit besteht ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen struktureller Ordnung und geordnetem, koordiniertem Ablauf der Stoffwechselreaktionen. Auch wenn nicht alles Protoplasmaeiweiß gleichzeitig Enzymeiweiß sein sollte, ist diese Beziehung zwischen struktureller Ordnung der Eiweiße und geordnetem Ablauf der Lebensvorgänge sicher vorhanden.

Allgemein fallen in den Zellen die Perioden des größten Stoff- und Energiegewinns nicht mit den Zeiten des größten Stoff- und Energieverbrauchs zusammen. Die Photosynthese bringt z. B. am Tage soviel Stoff- und Energiegewinn, daß damit der derzeitige Zustand der Zellen stabilisiert werden kann, Stoff- und Energiebedarf der Dunkelperiode gedeckt werden, Reserven für ungünstige Vegetationsperioden geschaffen werden, die Versorgung aller heterotrophen Teile der Pflanze gesichert wird und Stoffe und Energie für Wachstumsleistungen zur Verfügung stehen. Die Zellen können Reservestoffe speichern. Wir finden Stärkekörner und Fetttröpfchen innerhalb des Protoplasmas. Auch die Vakuole dient teilweise der Speicherung von Reservestoffen. Werden Stoffe in Reservesubstanzen überführt, so wird entweder eine räumliche Trennung von den Orten vollzogen, an denen die betreffenden Verbindungen abgebaut werden könnten (Bildung von Fettvakuolen, Überführung von Kohlenhydraten in die Vakuole u. ä.) oder sie werden in hochpolymere wasserunlösliche Verbindungen verwandelt und auf diese Weise zeitweilig dem Stoffwechselzugriff entzogen.

Bau und Funktionen der Zelle hängen so eng miteinander zusammen, daß zum Verständnis der physiologischen Leistungen genügende Kenntnisse über den Aufbau der Zelle gehören.

Der Aufbau der Pflanzenzelle

Alle Zellen eines diploiden Organismus lassen sich auf die befruchtete Eizelle, die Zygote, zurückführen. Sie ist teilungsfähig und bildet eine Vielzahl von Zellgenerationen, welche zuerst die embryonalen Gewebe aufbauen. Hier setzt bereits eine Differenzierung in teilungsfähige, meristematische Zellen und nicht mehr teilungsfähige Dauerzellen ein. Während die meristematischen Zellen untereinander gleich sind, weisen die Zellen der Dauergewebe verschiedene Gestalten und Funktionen auf. In den meristematischen Zellen sind alle typischen Zellbestandteile oder wenigstens deren frühe Entwicklungsformen vorhanden. Die Dauerzellen zeigen dagegen häufig ganz einseitige Ausbildung bestimmter Zellkomponenten, während andere gar nicht mehr zu finden

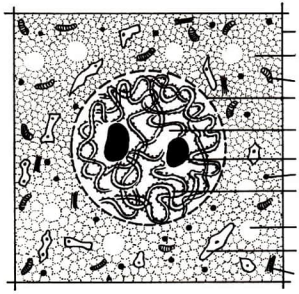
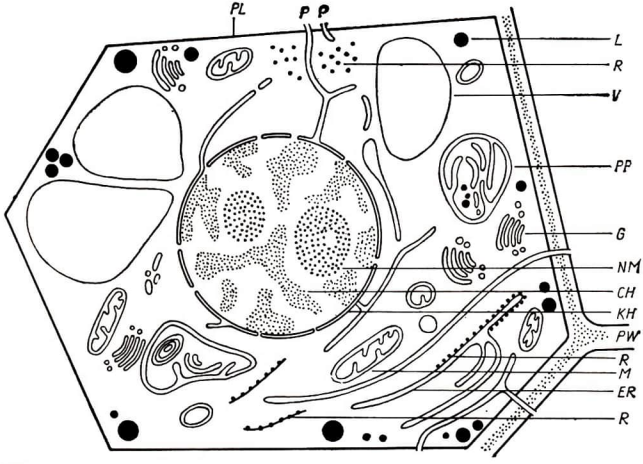


Abb. 134/1 Schematische Darstellung des lichtmikroskopischen Bildes einer meristematischen Pflanzenzelle
pM primäre Zellwand, Zp Zytoplasma, Cho Mitochondrien, Km Kernmembran, Zk Zellkern, N Nukleolus, Sph Mikrosomen (darunter Ribosomen), V Vakuole, Pp Proplastiden, Go Golgi-Apparat

Abb. 134/2 Schematische Darstellung des elektronenmikroskopischen Bildes einer meristematischen Pflanzenzelle, nach SITTE 1961 (verändert). — Pl Plasmalemma, P Plasmodesmen, L Lipoidtropfen, V Vakuole, PP — Proplastiden, G Golgi-Apparat, NM Nukleolarmassen, CH Chromatin, KH Kernmembran, PW Primärwand, M Mitochondrium, ER endoplasmatisches Retikulum, R Ribosomen (oben — frei als Monosomen, unten rechts — an ER haftend, unten links — als Polysomen)



sind. Der Differenzierungsprozeß bewirkt, daß sich bei der Herausbildung verschiedener Dauergewebe unterschiedliche Eigenschaften der meristematischen Zellen besonders stark entwickeln. Daher kann man die pflanzliche Dauerzelle nur in Form eines Prototyps behandeln, in den alle in Dauerzellen vorkommenden Elemente projiziert sind, und dem die Zellen des Grundgewebes am nächsten kommen.

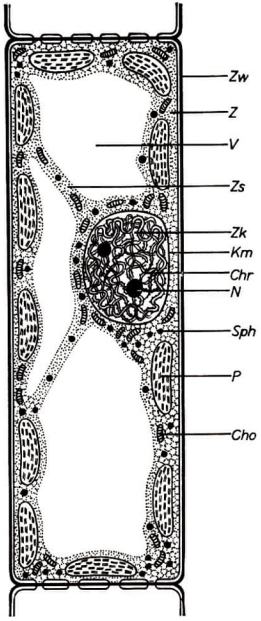


Abb. 135/1 Schematisches Bild einer pflanzlichen Dauerzelle unter dem Lichtmikroskop
Zw Zellwand, Z Zytoplasma, V Vakuolen, Zs Zytoplasmastrang, Zk Zellkern, Chr Chromatin, N Nukleolus, Cho Mitochondrien, P Plastiden, Sph Mikrosomen (vgl. Unterschrift zur Abbildung 134/1)

Das Protoplasma

Von den drei einleitend genannten Hauptbestandteilen der pflanzlichen Zelle — Zellwand, Protoplasma und Vakuom — ist das Protoplasma die lebende Substanz der Zelle. Die Zellwand wird wohl vom Protoplasma produziert, besitzt jedoch keine der typischen Lebensfunktionen. In der Vakuole befindet sich der Zellsaft, eine wäßrige Lösung verschiedener Stoffwechselend-, -zwischen- und -reserveprodukte, die insgesamt jedoch tote Substanz darstellen. Allein das Protoplasma übt die typischen Lebensfunktionen aus. Einen Beweis dafür lieferte neuerdings die Tatsache, daß es experimentell gelungen ist, Zellen von ihrer Zellwand zu befreien und zellwandlos weiter zu kultivieren (Protoplastenkultur).

Das Protoplasma umfaßt Zellkern, Plastiden, Mitochondrien, Mikrosomen, Golgi-Körper, endoplasmatisches Retikulum und eine restliche Substanzmenge, über deren Aufbau bisher sehr wenig bekannt ist. Alle Teile des Protoplasmas außerhalb des Zellkerns werden zusammen auch als Zytoplasma bezeichnet. Nach außen und innen ist das Protoplasma durch euplasmatische Schichten mit besonderen Eigenschaften begrenzt.

Die innere Plasmahaut, welche die Grenze zu den Vakuolen herstellt, wird als Tonoplast bezeichnet. Die äußere Grenzschicht heißt Plasmalemma. Die Grenzschichten haben besondere Bedeutung für das osmotische Verhalten der Pflanzenzellen. Sie sind jedoch einander nicht völlig gleichwertig.

Stoffliche Zusammensetzung des Protoplasmas

Das Protoplasma ist ein Gemisch aus verschiedenen Stoffen. Es besitzt kolloidale Eigenschaften. Im Protoplasma herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den ständigen Änderungen, die in den Strukturen und Funktionen ablaufen.

Mengenmäßiger Hauptbestandteil des Protoplasmas ist das Wasser, welches zwischen 60 und 90 Prozent der Frischmasse ausmacht. In Extremfällen können 98 Prozent (Wasserpflanzen) oder 5 bis 15 Prozent (Samen und Sporen) Wasser enthalten sein. Ein enger Zusammenhang besteht zwischen Wassergehalt und Aktivität des Protoplasmas. Sinkender Wassergehalt (ausgehend vom Normalzustand) bedeutet stets Verminderung der Stoffwechselleistung, während umgekehrt ein erhöhter Wassergehalt zunehmende Aktivität verursacht, wenn die lufttrockenen Samen und Sporen durch Wasseraufnahme in den aktiven, keimungsfähigen Zustand übergehen. Bekanntlich sind Samen und Sporen auch weit widerstandsfähiger gegenüber schädigenden äußeren Einflüssen, z. B. gegenüber extremen Temperaturen, als Keimlinge. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Wassergehalt, Aktivität und Resistenz des Protoplasmas.

Trocknet man das Protoplasma bei einer Temperatur von 105 °C, dann wird das Wasser beseitigt, und als Rückstand bleibt die Trockensubstanz. Sie macht etwa 10 bis 40 Prozent der Frischmasse des Protoplasmas aus und umfaßt sowohl anorganische als auch organische Verbindungen. Letztere bilden den wichtigsten und mengenmäßig größten Teil des Protoplasmas.

Organische Verbindungen im Protoplasma: Bezogen auf die Trockenmasse enthält das Protoplasma anteilmäßig im Durchschnitt

40 bis 50 Prozent Eiweiße
15 bis 20 Prozent Kohlenhydrate
10 bis 20 Prozent Fette
2 bis 3 Prozent fettähnliche Verbindungen (Lipoide)
0,5 bis 2,5 Prozent Nukleinsäuren,

daneben in geringeren Mengen organische Säuren, freie Nukleotide, freie Aminosäuren, viele Zwischenstufen der Biosynthesen verschiedener Stoffklassen, Farbstoffe (Chlorophylle und Karotinoide) und sogenannte sekundäre Pflanzenstoffe (s. S. 437 f.). Außerdem finden wir im Protoplasma verschiedene Wirkstoffe, wie Nichteiweißbestandteile der Enzyme, enzymatische Komplemente, Wuchsstoffe und andere Hormone.

Anorganische Verbindungen im Protoplasma: Im Protoplasma sind mengenmäßig nur wenig anorganische Verbindungen enthalten. Es handelt sich dabei meist um Salze, die in dissoziierter Form vorliegen, deren Ionen an Enzymreaktionen mitwirken und den Quellungszustand des Protoplasmas beeinflussen (vorwiegend Kationen). Sie beeinflussen den Ladungszustand des Protoplasmas und über die Wasserstoffionen auch den *p*H-Wert. Beide sind für die Stoffwechselaktivität von Bedeutung.

Elementare Zusammensetzung des Protoplasmas: Verascht man Protoplasma, dann entweichen Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Wasserdampf und Ammoniak gasförmig.

In der Asche bleiben Phosphate, Metalle und Metalloide zurück. Insgesamt ergibt sich folgende Elementarzusammensetzung, wobei man nach Haupt- und Spurenelementen unterteilt.

Hauptelemente: Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Schwefel (S), Phosphor (P), Kalium (K), Kalzium (Ca), Magnesium (Mg), Eisen (Fe); Spurenelemente: Kupfer (Cu), Zink (Zn), Bor (B), Molybdän (Mo), Mangan (Mn), Chlor (Cl).

Neben diesen notwendigen und stets vorhandenen Elementen kommen noch Elemente vor, die nicht immer notwendig, aber stets in den Zellen enthalten sind, z. B. Natrium (Na) und Silizium (Si). Außerdem findet man viele Elemente ohne Funktion oder deren Funktion bisher unbekannt ist, die aber auch nicht immer vorhanden sind. Dazu gehören: Lithium (Li), Rubidium (Rb), Zaesium (Cs), Beryllium (Be), Strontium (Sr), Aluminium (Al), Titan (Ti), Vanadium (V), Fluor (F), Brom (Br), Kobalt (Co) und Nickel (Ni).

Natrium kann nach neueren Untersuchungen ebenfalls zu den immer notwendigen Spurenelementen gerechnet werden. Silizium kommt außerhalb des Protoplasmas und besonders in den Schalen der Kieselalgen und in den Zellwänden der Schachtelhalme vor. Auch in den Halmen der Gramineen ist es zu finden.

Betrachtet man die Verteilung der Hauptelemente im Periodensystem der chemischen Elemente, dann stellt man fest, daß sie alle zu den ersten vier Perioden und den Hauptgruppen (ausgenommen Eisen) gehören. Edelgase kommen nicht vor. Stellt man den Wasserstoff, wie das häufig geschieht, in die Mitte über die Hauptgruppen und verbindet ihn dann durch eine Linie mit Chlor auf der einen und Kalium auf der anderen Seite, dann liegen alle Hauptelemente mit der einen schon genannten Ausnahme auf diesen Verbindungslinien. Sie werden auch als Nährstofflinien bezeichnet (Abb. 137/1).

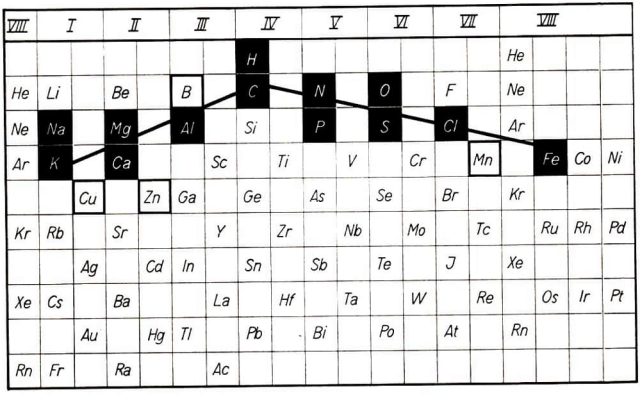


Abb. 137/1 Verteilung der Elemente pflanzlicher Nährstoffe im periodischen System der chemischen Elemente. Die schwarze Linie kennzeichnet die sogenannte „Nährstofflinie".

Das Protoplasma ist in gewissen Grenzen elastisch und plastisch deformierbar, besitzt große Druckempfindlichkeit und befindet sich in Bewegung. Man unterscheidet verschiedene Arten der Plasmabewegung. Im einfachsten Falle finden wir eine Glitschbewegung. Dabei gleiten die unter dem Lichtmikroskop sichtbaren Teilchen unregelmäßig hin und her. In anderen Fällen zeigt das Protoplasma Zirkulationsbewegung und strömt in verschiedenen Strängen in unterschiedlicher Richtung. Besitzen die Zellen nur einen wandständigen Plasmabelag, dann findet man häufig eine Rotationsbewegung. Innerhalb eines Plasmastranges können mehrere Ströme in verschiedenen Richtungen laufen. Die Strömungsrichtung kann geändert werden. Neben der normalerweise vorhandenen Plasmaströmung (primäre Strömung) kann auch eine Bewegung durch äußere Einflüsse induziert werden, z. B. durch Verletzungen, Chemikalien oder Temperaturwirkungen. Auch die Strömungsgeschwindigkeit kann sich auf natürliche Weise oder unter dem Einfluß unnatürlicher Faktoren ändern.

Die Ursachen für die Plasmabewegung sind noch weitgehend unbekannt. Auch der Bewegungsmechanismus ist bisher nicht bekannt. Ein besonderes Problem bietet die Erhaltung der innerplasmatischen Strukturen während der Bewegung. Außerdem weiß man bisher nicht, ob die Plasmaorganellen, wie Zellkern oder Plastiden, eine Eigenbewegung besitzen oder ob sie nur passiv mit der Plasmaströmung fortgerissen werden.

Die Geschwindigkeit der Plasmaströmung hängt auch von den kolloidalen Eigenschaften des Protoplasmas ab. Ist es relativ entquollen, dann besitzt es hohe Viskosität und verringerte Bewegung. Umgekehrt strömt ein stärker gequollenes Plasma schneller, denn die Viskosität hat sich vermindert. Der kolloidale Zustand und die Viskosität hängen vom Quellungsgrad der Plasmaeiweiße ab. Dieser beeinflußt auch andere wichtige Eigenschaften des Protoplasmas, so die Intrabilität und die Permeabilität. Als Intrabilität bezeichnet man die Eigenschaft des Protoplasmas, Stoffe eintreten zu lassen, während als Permeabilität jene Eigenschaft bezeichnet wird, die den Stoffdurchtritt bis in die Vakuole gestattet. Intrabilität und Permeabilität sind für die Vorgänge bei der Stoffaufnahme wichtig. Da sich nicht alle Teile des Protoplasmas im gleichen Quellungszustand befinden, können verschiedene Plasmateile auch unterschiedliche Viskosität, Intrabilität und Permeabilität besitzen.

Wird dem Plasma über ein bestimmtes Maß hinaus Wasser entzogen, so kann es koagulieren. Auch durch Hitze, Chemikalien oder *p*H-Wert -Veränderungen kann es zur Plasmakoagulation kommen. Diese Eigenart kolloidaler Lösungen haben wir bereits bei der Behandlung der kolloidalen Eigenschaften des Eiweißes kennengelernt (s. S. 65 f.). Da im Stoffwechsel teilweise Verbindungen erzeugt werden, die das Protoplasma ausfällen und abtöten können, müssen diese Stoffe vom Protoplasma getrennt werden. Sie werden ausgeschieden. Gerbstoffe werden in die Vakuole abgegeben, in den Zellwänden abgelagert oder in besonderen Gerbstoffvakuolen vom Plasma getrennt aufbewahrt. Die Oxalsäure wird in Form von Kalziumoxalat ausgefällt und damit unschädlich gemacht.

Alle Plasmateile stehen durch ein Fließgleichgewicht miteinander in Beziehung. Stärkere Störungen führen zum Zusammenbruch der Strukturen und Leistungen. Die Enzyme wirken dann ungeordnet und zerstören das Protoplasma. Sie bauen Eiweiße und andere wichtige Verbindungen des Protoplasmas ab. Diesen Vorgang nennt man Autolyse (Selbstauflösung).

Die plasmatischen Membranen

Das Protoplasma wird gegen Zellwand und Vakuolen durch besondere euplasmatische Differenzierungen, die Biomembranen, abgegrenzt. Ähnliche Membranen begrenzen Zellkern, Plastiden und Mitochondrien und gliedern einige dieser Zellorganellen und das übrige Zytoplasma innerlich in verschiedenartige Reaktionsräume auf. Die äußere Grenzschicht des Protoplasmas gegenüber der Zellwand wird als Plasmalemma bezeichnet, die innere, gegen die Vakuole gerichtete membranöse Begrenzung heißt Tonoplast.

Die Biomembranen bestehen aus Proteinen und Lipiden, deren Mengenverhältnisse in Abhängigkeit von Objekt und Organell beträchtlich schwanken können. In den Doppellamellen (Thylakoiden) der Chloroplasten findet man etwa zu gleichen Teilen Proteine und Lipide (s. S. 153 u. Abb. 150/1), gleiche Verhältnisse liegen bei den Plasmamembranen der Säugetiererythrozyten vor. Dagegen fand man in der Kernmembran von Zellen der Säugetierleber einen Proteinanteil von 70 Prozent, während im Myelin des Menschen nur 20 Prozent enthalten sind.

Die Biomembranen untergliedern den lebenden Zellinhalt in verschiedene Räume mit unterschiedlichen Funktionen. Biomembranen bilden Grenzen, behindern damit einerseits den Stofftransport, andererseits vermitteln sie ihn jedoch auch. Sie sind Grundlage der räumlichen Ordnung in den Zellen der Lebewesen. Aus der Doppelfunktion von Abgrenzung und Transportvermittlung ergeben sich Eigenarten, die von SITTE (1969) folgendermaßen zusammengefaßt worden sind:

1. Als Diffusionsbarriere fungiert im wesentlichen eine Lipidphase.
2. Diese ist von Poren mit effektiven Durchmessern unter 0,5 nm durchsetzt, deren nähere Natur unbekannt ist.
3. Ionen und größere polare Moleküle vermögen Membranen mit Hilfe von spezifischen „Transforen" zu passieren.
4. Diese Transforen sind (zumindest überwiegend) Proteine. Sie sind wahrscheinlich fest eingebaut und nicht innerhalb der Lipidphase mobil.
5. Transforen können energetische Kopplungen und damit aktiven Transport im weiteren oder engeren Sinne vermitteln.
6. Makromolekulare Permeanden, ja sogar Strukturen mikroskopischer Größe können durch Membranfluß (Endozytose, Exozytose, s. S. 197) aufgenommen oder ausgeschleust werden. Da diese Vorgänge häufig sehr rasch ablaufen, sind Biomembranen offensichtlich zu schnellem Umbau befähigt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Membranen aus zwei im fixierten und kontrastierten Zustand dunkler erscheinenden Schichten bestehen, die durch eine hellere Zone getrennt sind. Derartige Bilder können durch verschiedene Anordnungen von Proteinen und Lipiden in den Membranen hervorgerufen werden (s. Abb. 149/1), ohne daß man daraus mit Sicherheit auf das natürliche Vorkommen dieser Anordnungen schließen kann. Die meisten experimentellen Beweise wurden bisher für das „Doppelschichtenmodell" von DANIELLI gesammelt, das jedoch nicht alle Membranerscheinungen erklären kann. Dem geschilderten elektronenmikroskopischen Bild wird danach folgende stoffliche Grundlage zugeschrieben: Einem aus zwei Molekülschichten bestehenden Lipoidfilm, welcher der helleren Mittelzone entspricht, sind beiderseits Schichten von Proteinmolekülen (dunkle Zonen im elektronenoptischen Bild) aufgelagert. Die Plasmagrenzschichten Tonoplast und Plasmalemma trennen durch einen derartigen Membranaufbau die wäßrige Phase in den Vakuolen und innerhalb der Zell-

wand von dem kolloidalen System des Protoplasmas. Die Theorien über die Stoffaufnahme durch Biomembranen werden im Zusammenhang mit den Stoffaufnahmeprozessen erläutert (s. S. 191f.). Während der Tonoplast die Vakuolen glatt umgibt, überzieht das Plasmalemma alle Fortsätze des Protoplasmas, welche in die Zellwand hineinreichen oder diese in Form der Plasmodesmen sogar durchdringen und dann mit dem Plasmakörper der Nachbarzelle in Verbindung stehen. In diesen Fällen bilden die äußeren Plasmagrenzschichten aller durch Plasmodesmen miteinander verbundenen Zellen eine einheitliche Schicht.

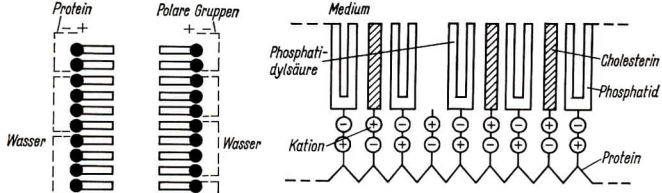


Abb. 140/1 Molekularstruktur der Plasmagrenzschichten
In der mittleren Schicht einer Elementarmembran befinden sich polar angeordnete Lipidmoleküle (Phosphatidylsäure, Cholesterin u. a. Phosphatide). Die Lipidschicht ist beiderseits mit Proteinschichten belegt. Links schematische Übersicht, rechts halbschematischer Ausschnitt

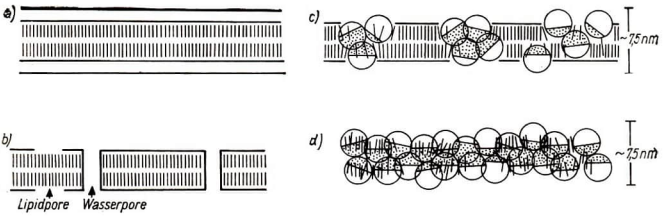


Abb. 140/2 Verschiedene Möglichkeiten der Erklärung für die Molekularstruktur von Biomembranen, die im Elektronenmikroskop das gleiche Bild ergeben: Phospholipide — kurze senkrechte Striche, lineare Polypeptidketten — lange waagerechte und senkrechte Striche, Proteine mit tertiärer (bzw. quarternärer) Struktur — Kreise.
a Doppelfilm von Lipiden, apolare Teile zum Zentrum der Membran gerichtet, polare Molekülenden mit Polypeptidketten beschichtet;
b Doppelfilm von Lipiden ähnlicher Struktur wie bei a, aber mit Wasserporen;
c bis d Membranmodelle mit andersartiger Anordnung der Lipoproteinmoleküle (nach SITTE 1969)

Offene Strukturen des Zytoplasmas

Unter dem Zytoplasma versteht man alle Teile des Protoplasmas außer dem Zellkern. Diese Unterteilung ist historisch entstanden, denn im Lichtmikroskop erschien das Protoplasma der Zellen zunächst so, als bestände es aus dem deutlich abgegrenzten Zellkern und dem umgebenden hyalinen, teilweise granulierten Zytoplasma. Heute wissen wir, daß Plastiden und Mitochondrien eine ähnliche Individualität besitzen wie der Zellkern. Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich nur mit den übrigen Bestandteilen des Zytoplasmas, den Mikrosomen, dem endoplasmatischen Retikulum und den Golgi-Körpern. Sie stimmen insofern mit den Plastiden, Mitochondrien und dem Zellkern überein, als sie ebenfalls zum Teil Doppellamellen oder Lamellensysteme (s. S. 139) als Grundstrukturen besitzen. Man kann jedoch zwischen geschlossenen und offenen doppellamelligen Systemen unterscheiden. Zellkern, Plastiden und Mitochondrien gehören zu den geschlossenen Systemen, da sie durch eine doppellamellige Membran vom übrigen Protoplasma abgegrenzt sind, während die anderen Teile des Zytoplasmas, Mikrosomen, endoplasmatisches Retikulum und Golgi-Apparat zu den offenen Systemen gehören, weil sie ohne begrenzende Membran sind.

Mikrosomen, endoplasmatisches Retikulum (ER) und Golgi-Apparat ändern Formen und Stoffwechseltätigkeit im Zusammenhang mit den wechselnden Anforderungen, welche durch die jeweiligen physiologischen Zustände entstehen, stark ab.

Wie die gesamte Zelle, so besitzen auch die einzelnen Zellstrukturen ihre ontogenetische Entwicklung. Dadurch, daß man die Veränderungen, die im Verlaufe dieser ontogenetischen Entwicklung der Zellstrukturen auftreten, elektronenmikroskopisch verfolgte, konnte man auch Aufschlüsse über die biogenetischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Strukturen gewinnen. Eine zweite Methode zur Aufklärung dieser Zusammenhänge beruht darauf, daß man die Zelle künstlich besonderen Belastungen aussetzt und auf diese Weise deutliche strukturelle Abänderungen innerhalb der Zellen erzeugt. Die erhöhte Beanspruchung der Leistungsfähigkeit der Zelle zieht entsprechende strukturelle Wandlungen nach sich, die dann ebenfalls in einer Reihe von aufeinanderfolgenden Stadien beobachtet werden können. Mit diesen Methoden wurden besonders erfolgreich tierische Zellen erforscht. Die Veröffentlichungen über Experimente mit Pflanzenzellen lassen jedoch erkennen, daß die Zellen der Tiere und Pflanzen in ihrem Aufbau grundsätzlich übereinstimmen.

Das endoplasmatische Retikulum: Es besteht aus einem System von kleinen innerplasmatischen Hohlräumen, die beiderseits von einer Membran umhüllt sind. Die Form dieser Hohlräume ist sehr variabel. Häufig sind unter dem Elektronenmikroskop flache septenartige Gebilde oder Schlauchformen zu finden (s. Abb. 145/1).

Man muß stets berücksichtigen, daß unter dem Elektronenmikroskop ultradünne Schnitte ($< 0{,}1\ \mu m$) liegen, so daß die betreffenden Gebilde nur in der gerade getroffenen Schnittebene zu sehen sind. Um räumliche Vorstellungen zu gewinnen, muß eine Serie aufeinanderfolgender Schnitte beobachtet und gemeinsam gedeutet werden. Das ist mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, denn häufig handelt es sich um Formen, die bisher in diesem Zusammenhang noch gar nicht bekannt waren.

Die einzelnen Hohlräume des endoplasmatischen Retikulums können miteinander verbunden sein, sie können jedoch auch blind auslaufen. Die Membrandicke bewegt sich mit geringen Schwankungen um 4 bis 7 nm. Über den Inhalt der Hohlräume ist bisher nichts Genaues bekannt. Es wird teilweise angenommen, daß darin Eiweiße gespeichert und transportiert werden können. Im Inneren der Doppellamellen sollen auch bestimmte Teilvorgänge der Biosynthese von Proteinen ablaufen.

Das endoplasmatische Retikulum benachbarter Zellen steht durch die Plasmodesmen miteinander in Verbindung. Die Doppellamellen durchziehen diese Plasmafäden, welche durch die Poren in den Zellwänden in die angrenzenden Zellen übertreten. Auch mit der Kernmembran, die selbst eine Doppellamelle ist, steht das endoplasmatische Retikulum in Verbindung.

Die Biogenese des endoplasmatischen Retikulums soll von den Golgi-Körpern ausgehen (s. S. 143). Es kann mit den Ribosomen eine Vereinigung eingehen, die nicht nur äußerlicher Art ist, sondern auch funktionelle Zusammenhänge herstellt. In dieser zeitweiligen Funktionseinheit zwischen Ribosomen und endoplasmatischem Retikulum vollziehen sich Prozesse der Proteinbiosynthese.

Ribosomen: Sie sind ein Teil der Mikrosomenfraktion der Zellen. Darunter versteht man ein Gemisch von Zellbestandteilen, das hauptsächlich Ribosomen und Bruchstücke des endoplasmatischen Retikulums umfaßt, die bei einem bestimmten Vielfachen der Erdbeschleunigung in der Zentrifuge sedimentieren (s. S. 130 f.). Die Ribosomen reichen größenordnungsmäßig bis in den Bereich von Makromolekülen hinab. Ribosomen besitzen runde Formen. Der Durchmesser bewegt sich zwischen 15 und 20 nm. Sie kommen frei einzeln oder in Assoziationen vor. Daneben können sie auch mit dem endoplasmatischen Retikulum in strukturelle und funktionelle Verbindung treten (Ergastoplasma, s. auch endoplasmatisches Retikulum). Bei der Assoziation von Ribosomen mit dem endoplasmatischen Retikulum liegen die Ribosomen auf der äußeren Oberfläche der Membranen (membrangebundene Ribosomen). Dort sind sie unter dem Elektronenmikroskop als gleichmäßig große Granula im Ergastoplasma erkennbar.

Der Name dieser Zellbestandteile deutet schon auf ihren hohen Gehalt an Ribonukleinsäure hin. Die Ribosomen enthalten 38 bis 50 Prozent aller in den Zellen vorkom-

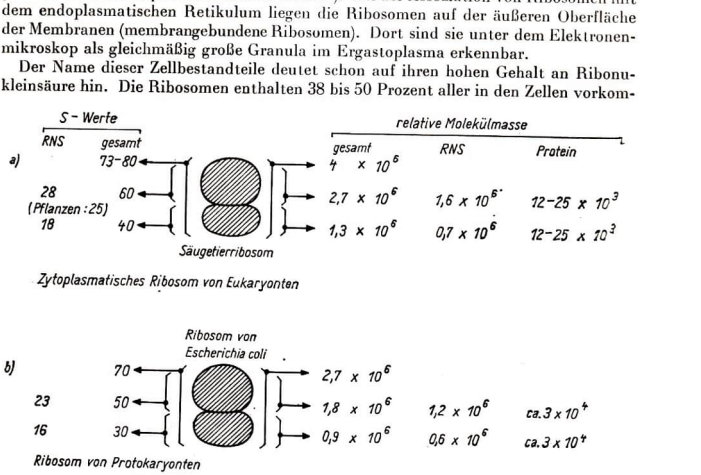


Abb. 142/1 S-Werte (Svedberg-Einheiten) und relative Molekülmassen von Säugetier- (a) und Bakterien- (b)-Ribosomen.
Die entsprechenden Werte für die RNS und die Proteinkomponenten sind ebenfalls angegeben.

menden Ribonukleinsäure. — Ribosomen bestehen zu etwa 40 Prozent aus RNS und zu 60 Prozent aus Proteinen. Ribosomen enthalten reichlich Magnesium. Die Magnesiumionen haben für den Aufbau der Ribosomen Bedeutung. Durch Entfernung des Magnesiums mittels Chelatbildnern, z. B. Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), gewinnt man die Untereinheiten der Ribosomen. Da die Separation in der Ultrazentrifuge geschehen muß, lassen sich Ribosomen und ihre strukturellen Bestandteile auch durch Sedimentationskoeffizienten (S in Svedberg-Einheiten) und Dichte charakterisieren (vgl. S. 130 f.).

Die zytoplasmatischen Ribosomen der Eukaryonten besitzen 80 S, während Bakterien, Chloroplasten und Mitochondrien 70 S Ribosomen aufweisen. Die 80 S Ribosomen lassen sich in eine 40 S und eine 60 S Untereinheit zerlegen. Die 70 S Ribosomen bestehen aus einer 30 S und einer 50 S Untereinheit. Jede dieser Untereinheiten besteht aus RNS und Protein. Die ribosomale RNS der Untereinheiten weist ebenfalls typische Sedimentationskoeffizienten auf: 30 S Untereinheit — 16 S RNS, 50 S Untereinheit — 23 S RNS, 40 S Untereinheit — 18 S RNS, 60 S Untereinheit — 28 S RNS. Daneben wurde in den größeren Untereinheiten noch 5 S RNS gefunden.

Die ribosomalen Proteine sind mit den jeweiligen RNS der Untereinheiten assoziiert. Durch Zerlegen in die einzelnen Komponenten und Rekonstruktion aus den isolierten einzelnen Bestandteilen konnte für die 30 S Untereinheit der Ribosomen von *Escherichia coli* nachgewiesen werden, daß diese außer der 16 S RNS 20 verschiedene Proteine enthält, von denen maximal je 1 Molekül pro Untereinheit vorkommt. Soweit sich bisher nachweisen ließ, herrschen in der größeren 50 S Untereinheit ganz entsprechende Verhältnisse. Die Anzahl der verschiedenen Proteine beträgt in dieser Untereinheit jedoch über 30.

Das einzelne Ribosom, auch Monosom genannt, besteht aus den mit einem Molekül messenger-RNS (mRNS) assoziierten beiden Untereinheiten (s. S. 406 f.). An einem mRNS-Molekül können mehrere Ribosomenuntereinheiten jeweils paarig assoziiert sein. Man spricht in diesem Falle von Polysomen (s. S. 410). Die Proteinbiosynthese findet nur statt, wenn der Komplex aus mRNS und ribosomalen Untereinheiten vorhanden ist. Nach Ende der Biosynthese der betreffenden Polypeptidkette verlassen die ribosomalen Untereinheiten diesen Komplex, um erneut mit mRNS zu einem funktionsfähigen Ribosom oder Polysom zu assoziieren (Ribosomenzyklus s. S. 410).

Golgi-Apparat: Diese plasmatischen Gebilde waren längere Zeit allein von den tierischen Zellen her bekannt. Sie konnten jedoch inzwischen auch bei Moosen, Farnen und in den Geweben von Samenpflanzen nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um Systeme von Doppellamellen und Vesikeln, die innerhalb des Protoplasmas einen gemeinsamen Ort einnehmen und deren Teile regelmäßige Lagebeziehungen aufweisen (s. Abb. 134/1).

Der auffallendste Teil des Golgi-Apparates sind die Pakete von Doppellamellen (Diktyosomen genannt), in denen meist etwa fünf einzelne Doppellamellen vereinigt sind, die blind enden. Zu diesem Doppellamellenpaket stehen wenigstens zwei Gruppen von Vesikeln in Beziehung. Die Vesikel der einen Gruppe befinden sich stets an den Enden der Doppellamellen, während sich die der anderen Gruppe seitlich anlagern. Die einzelnen Membranen der Doppellamellen haben eine ungefähre Dicke von 6 nm, das Lumen des inneren Hohlraumes hat einen Durchmesser von 6 bis 18 nm und eine Doppellamelle ist insgesamt 18 bis 20 nm dick. Die Enden der Doppellamellen können blasig anschwellen und dann abgeschnürt werden. Auf diese Weise bilden sich Vakuolen, die als Ausgangspunkt für die Biogenese des endoplasmatischen Retikulums angesehen werden.

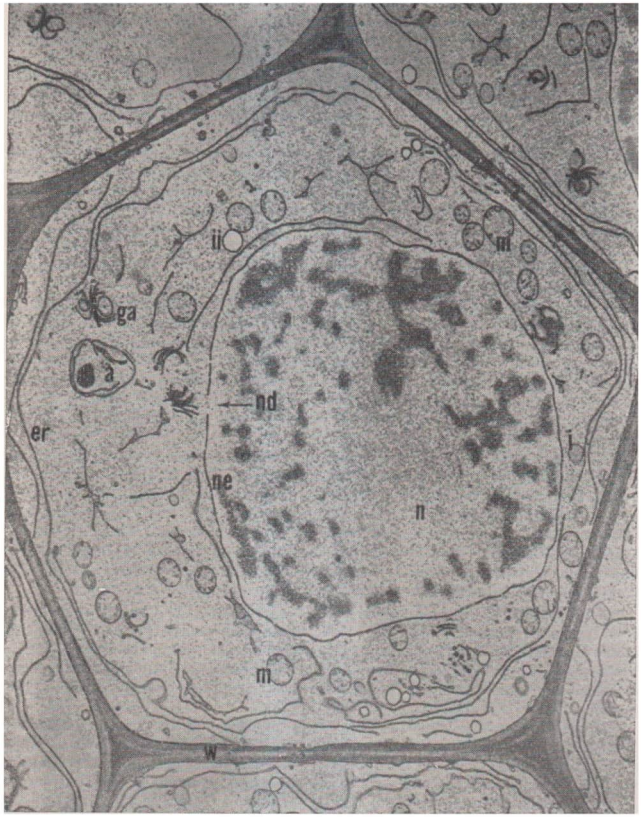


Abb. 144/1 Übersichtsbild aus einer meristematischen Pflanzenzelle unter dem Elektronenmikroskop (etwa 8000fache Vergrößerung): n Zellkern, ne Kernmembran, er endoplasmatisches Retikulum, m Mitochondrien, ga Golgi-Apparat, a Amyloplast, w Zellwand, i nicht identifizierte Struktur

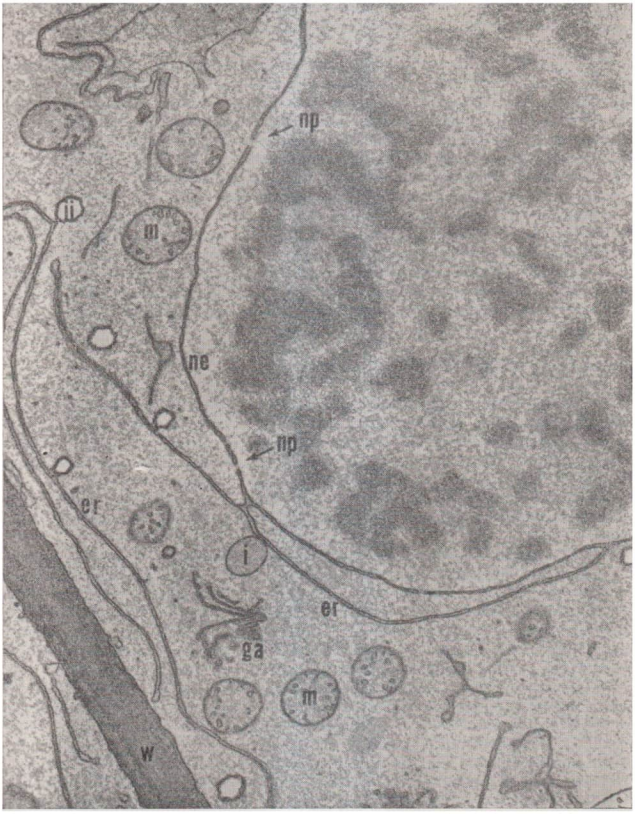


Abb. 145/1 Ausschnitt (etwa 17000fache Vergrößerung): ne Kernmembran, np Poren in der Kernmembran, er endoplasmatisches Retikulum, m Mitochondrien, ga Golgi-Apparat, i nicht identifizierte Struktur; Kernmembran und endoplasmatisches Retikulum deutlich als Doppelmembranen erkennbar (er und ne kommunizieren). Objekte in beiden Fällen: Zellen der meristematischen Wurzelspitzenzone

Nach bisher vorliegenden Untersuchungen über die stoffliche Zusammensetzung des Golgi-Apparates enthält er wenig Stickstoff und auch nur geringe Mengen an Nukleinsäuren.

Der Golgi-Apparat hat synthetische und Transportfunktionen. Im Zusammenhang mit der Transportfunktion treten sekretorische Vorgänge auf. Im Golgi-Apparat wurden Enzymsysteme für die Synthese von Polysacchariden und Lipidmembranen gefunden. Andere Enzyme werden nur zum Zwecke des Transportes in konzentrierter Form aufgenommen. Die Konzentration findet meist innerhalb des Golgi-Apparates statt. Zum Beispiel wird in den Pankreaszellen die α-Amylase an den Ribosomen der Außenseite des rauhen (mit Ribosomen besetzten) endoplasmatischen Retikulums (ER) synthetisiert. Sie tritt dann durch die Membran hindurch in das Lumen des ER ein, wird zum Golgi-Apparat transportiert und von dort aus durch Exozytose, eine Umkehrung der Pinozytose (s. S. 197), in den Darm abgegeben. Die Synthese der Zellplatte pflanzlicher Zellen zum Schluß der Mitose geht vom Golgi-Apparat aus. Wahrscheinlich ist die Biosynthese der Zellulose ebenso wie die anderer Zellwandpolysaccharide an die Funktionen des Golgi-Apparates gebunden. Man findet jedenfalls im Golgi-Apparat die dazu benötigten Nukleosiddiphosphat-Zucker-Transferasen (vgl. S. 343 und S. 355).

Geschlossene Strukturen des Protoplasmas

Mitochondrien: Die Mitochondrien gehören zu den Zellorganellen mit geschlossenem Doppellamellensystem. Sie besitzen dadurch, daß sie mit einer Doppellamellenmembran von dem umgebenden Protoplasma abgegrenzt sind, einen höheren Grad der Individualisierung als das bei den bisher genauer besprochenen Bestandteilen des Protoplasmas der Fall ist. Mitochondrien sind seit etwa 70 Jahren bekannt. Sie können unter dem Lichtmikroskop gesehen werden. Ursprünglich wurden sie auch als Chondriosomen oder Mitosomen bezeichnet. Sie sind Orte besonders intensiver Energieumsetzungen in den Zellen.

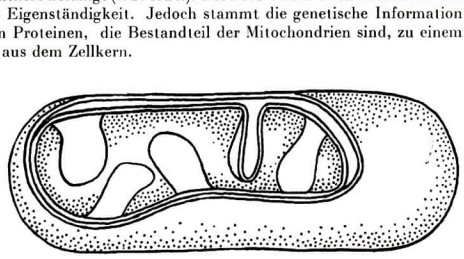
Mitochondrien kommen in den Zellen der Bakterien, der Tiere und der Pflanzen vor. Die bakteriellen Mitochondrien besitzen einen primitiveren Bau als die Mitochondrien der Pflanzen und Tiere. Die Form der Mitochondrien kann zwischen zwei Extremen, der „dünnen fädigen" und der „kurzen dicken" Form, wechseln. Die kurze Form soll besonders aktiv sein, während die andere Form einer Phase relativer Ruhe zugeordnet wird. So finden wir während der Mitose einer Zelle verkürzte und verdickte Mitochondrien, während in der Interphase längere dünnere Formen vorherrschen.

Bei Pflanzen und Tieren gibt es zwei verschiedene Typen von Mitochondrien, die sich in ihrer inneren Struktur unterscheiden. Bei beiden werden die inneren Strukturen von der inneren der umhüllenden Doppellamellen gebildet. Bei den „tubulösen" Mitochondrien bildet die innere Membran jedoch schlauchartige Ausstülpungen, die in das Innere hineinragen und dort im Zentrum der Matrix enden. Man bezeichnet diese Schläuche auch als „tubuli mitochondriales". Beim zweiten Mitochondrientyp bildet die innere Membran wandartige Ausstülpungen, die ebenfalls in die Mitochondrienmatrix hineinragen. Sie reichen jedoch nicht von einer Seite bis zur gegenüberliegenden Wand des Mitochondriums, sondern enden blind. Teilweise können diese Septen auch verzweigt sein. Sowohl diese „cristae mitochondriales" als auch die „tubuli" vergrößern die innere Oberfläche des Mitochondriums stark. Auf den „cristae" und „tubuli" sind die Enzyme wichtiger Teile des Atmungsstoffwechsels fixiert. Bei der Behandlung der

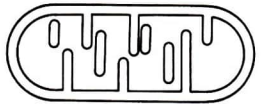
biologischen Oxydationsvorgänge werden die bisher bekannten Beziehungen zwischen Struktur und Funktion der Mitochondrien noch näher betrachtet (s. S. 328).

Die Mitochondrien entstehen in den embryonalen Zellen aus Promitochondrien, deren Herkunft noch ungeklärt ist. Die Promitochondrien sind anfangs innen ungegliedert. Erst im Verlauf ihrer Ontogenese werden die „cristae" oder „tubuli" gebildet, indem sie von der inneren Membran in den Innenraum der Mitochondrien hineinwachsen.

Mitochondrien enthalten für das Organell spezifische DNS und Ribosomen. Sie sind zu eigener Proteinbiosynthese befähigt (s. S. 402 f.). Die DNS verleiht den Mitochondrien eine gewisse genetische Eigenständigkeit. Jedoch stammt die genetische Information für die Biosynthese von Proteinen, die Bestandteil der Mitochondrien sind, zu einem wesentlichen Teil auch aus dem Zellkern.



a



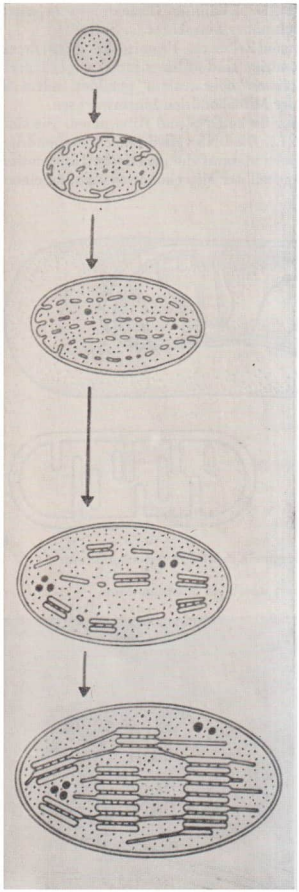
b

Abb. 147/1 Mitochondrien
a Schematische plastische Darstellung eines bei Pflanzen häufigen sacculären Mitochondriums (aufgeschnitten, Matrix entfernt gedacht, 5 „Schläuche" — einer davon aufgeschnitten — erkennbar).

b Schematische Zeichnung eines Längsschnittes durch ein septiertes Mitochondrium.

c Elektronenmikroskopisches Bild von einem Schnitt durch ein Mitochondrium

c



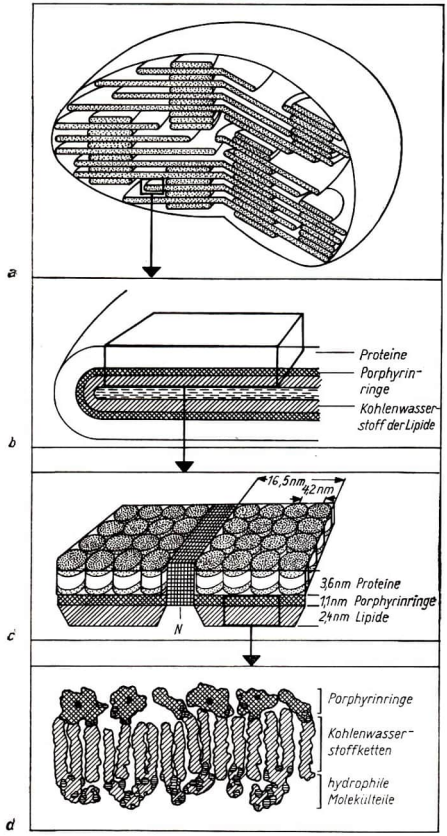
Plastiden: Die Plastiden sind neben dem Zellkern die größten Zellorganellen. Sie sind ebenso wie die Mitochondrien von einer doppellamelligen Membran umgeben. Die innere Struktur ist bei Chloroplasten, Chromoplasten und Leukoplasten sehr verschieden. Die größten Plastiden sind die Chloroplasten. Sie sind allerdings selten größer als 10 µm lang und 4 µm breit.

Die **Chloroplasten** sind vor allen anderen Plastiden durch den Gehalt an Chlorophyll und die damit verbundene Fähigkeit zur Photosynthese ausgezeichnet. Neben dem Chlorophyll enthalten die Chloroplasten auch Terpenfarbstoffe, die Karotine und Xanthophylle. Alle Chloroplastenfarbstoffe haben lipophile Eigenschaften, weshalb sie auch mit Fettlösungsmitteln aus den Chloroplasten extrahiert werden können.

Die Form der Chloroplasten ist bei allen höheren Pflanzen recht einheitlich linsenartig. Bei den niederen Pflanzen, besonders bei den Algen, finden wir allerdings eine große Formenmannigfaltigkeit (Stern-, Band- oder Napfformen). Blaualgen besitzen keine Chloroplasten. Die Farbstoffe sind an frei im Zytoplasma liegende Membranen gebunden. Diese Membranen entsprechen den Thylakoiden der Plastiden. Das gleiche gilt für die photosynthetischen Bakterien.

Abb. 148/1 Schema der Entwicklung vom Proplastiden zum Chloroplasten. Deutlich ist die allmähliche Ausbildung der Lamellierung zu erkennen, die unter dem Einfluß des Lichts zustande kommt und von der inneren Membran ausgeht

Abb. 149/1 Elektronenoptisches Bild eines Chloroplasten



a Anordnung der in sich geschlossenen Doppellamellen in einem Chloroplasten. An den lamellaren Strukturelementen (Thylakoiden) laufen die Primärprozesse der Photosynthese (Wasserspaltung, NADP-Reduktion, ATP-Bildung) ab. In den zytoplasmatischen Zwischenbereichen, Matrix genannt, werden die Sekundärreaktionen (CO_2-Reduktion zu Zucker in einem Enzym-Zyklus) durchgeführt.
b Schichtverteilung eines Thylakoids, wie sie aus den Röntgenexperimenten resultiert. (Der eingezeichnete „Kasten" ist in c vergrößert dargestellt.)

c Ausschnittvergrößerung aus b (eingerahmter „Kasten"). Teil einer Lipoproteinlamelle des Thylakoids. Im Raum N zwischen den beiden Proteinkriställchen aus je 16 Proteinmolekülen werden Enzymmoleküle vermutet. Die schraffierten Bereiche innerhalb der Zylinder markieren Proteinhäufungszentren. Die Struktur der Lipidpigmentschicht (Grau-Schwarz-Schichtung) ist in einer Ausschnittsvergrößerung in d wiedergegeben (nach KREUTZ 1966).

Abb. 150/1 Schematische Darstellung der Struktur der Doppellamellen (Thylakoide) in einem Chloroplasten

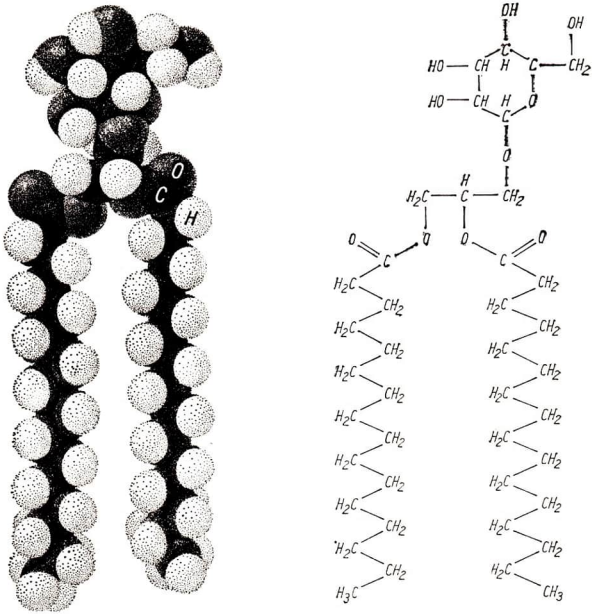


Abb. 151/1 Typisches Lipidmolekül, bestehend aus 2 Fettsäuremolekülen und einem Galaktosemolekül (Zucker), die über ein Glyzerinmolekül verknüpft sind
Links: plastisches Strukturmodell, rechts: Strukturformel

In der stofflichen Zusammensetzung der Chloroplasten herrschen Proteine und Lipoide vor. So enthalten Spinatchloroplasten 45 bis 54 Prozent der Trockenmasse Proteine, 34 bis 36 Prozent Lipoide und 5 bis 6 Prozent Chlorophyll. Daneben wurden auch Nukleinsäuren nachgewiesen.

Der Innenraum der Chloroplasten ist durch ein System von in sich zurücklaufenden Doppellamellen, den sogenannten Thylakoiden, strukturell untergliedert. Die Thylakoide sind bei allen Plastiden besitzenden pflanzlichen Organismen in eine Grundsubstanz, das Stroma (auch Matrix genannt), eingelagert. Die Entstehung der Thylakoide im Verlaufe der ontogenetischen Entwicklung eines Chloroplasten bei höheren Pflanzen ist in Abbildung 148/1 dargestellt. Es ist umstritten, ob die Thylakoide eines Chloroplasten ein kommunizierendes System darstellen, oder ob es sich um getrennte doppellamellige

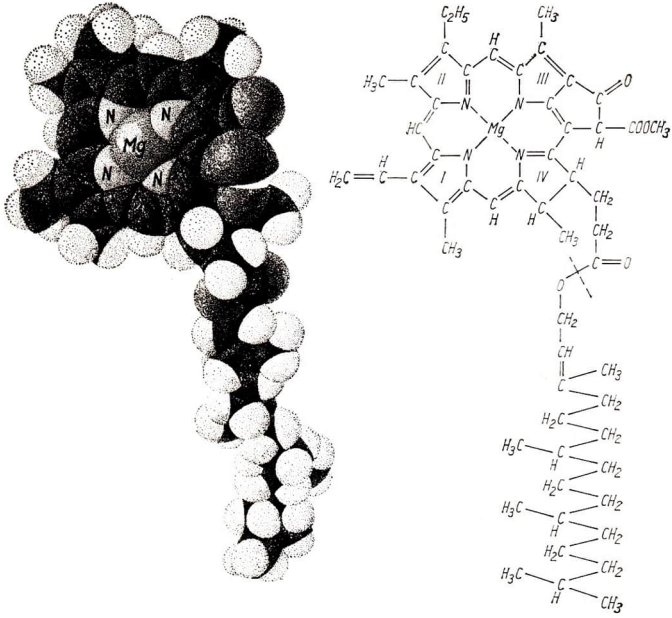


Abb. 152/1 Chlorophyll a, bestehend aus einem Phytol und dem Porphyrinringsystem
Links: plastisches Strukturmodell des Chlorophyllmoleküls, rechts: Strukturformel

Elemente handelt, die in bestimmter Weise zueinander angeordnet sind. Beide Vorstellungen lassen eine Erklärung für die lange bekannte Granastruktur der Chloroplasten zu. Läge ein kommunizierendes System von doppellamelligen Vesikeln vor, dann müßten sich stellenweise geldstückartige Scheiben ausstülpen, die an bestimmten Stellen im Chloroplasten übereinander angeordnet die Doppellamellenstapel der Grana ergeben würden. Die einzelnen Granascheiben stehen nach dieser Modellvorstellung mit unterschiedlichen benachbarten Grana durch doppellamellige Kanäle in Verbindung, wodurch die Grana eines Chloroplasten alle untereinander vernetzt wären. Eine andere Modellvorstellung unterscheidet Grana- und Stromathylakoide. Während die Granathylakoide auf den Granabereich beschränkte doppellamellige Vesikelscheiben sein sollen, durchlaufen die Stromathylakoide sowohl die Grana als auch die Matrix und stellen auf diese Weise die strukturelle Verbindung zwischen den Grana her. In einem sol-

chen Modell gibt es keine direkte Kommunikation aller Thylakoide eines Plastiden. Grüne Flagellaten und Algen besitzen keine unterscheidbaren Stroma- und Granathylakoide; bei ihnen wird das Stroma von einheitlichen, sogenannten homogenen Thylakoiden durchzogen.

Die Thylakoidmembranen bestehen aus Schichten von Proteinen und Lipiden, die jeweils etwa 50 Prozent Anteil an der stofflichen Zusammensetzung der Grana haben. Die Elementarmembran einer Doppellamelle enthält zwischen zwei Schichten von Proteinmolekülen eine Lipidschicht (Glykolipide, Phosphatide, Chlorophylle und Karotinoide), in der die hydrophilen Gruppen der Lipidmoleküle den Proteinschichten zugewandt sind (s. Abb. 150/1). Im Bereich der molekularen Substruktur der Membranen gibt es untergeordnete strukturelle Membraneinheiten, die „Quantasomen" genannt werden, jeweils etwa 230 Chlorophyll- und 48 Karotinoidmoleküle enthalten sollen und als strukturelle Einheiten des Photosyntheseapparates angesehen werden.

In der ontogenetischen Entwicklung der Zelle gehen die Chloroplasten aus den Proplastiden hervor. Die Chloroplastenentwicklung beginnt damit, daß zeitlich parallel zur Farbstoffbildung die lamellaren Strukturen aufgebaut werden. Diese wachsen als Ausstülpungen der inneren Membran des umgrenzenden Doppellamellensystems in den Innenraum des Plastiden hinein.

In den Chloroplasten findet außerhalb der Grana auch die Stärkebildung statt. Eine Speicherung der Reservestärke erfolgt dann in den Leukoplasten, die dadurch in sogenannte Amyloplasten übergehen. Außer Kohlenhydraten werden in den Chloroplasten auch Proteine synthetisiert. Die in den Chloroplasten enthaltene Desoxyribonukleinsäure (DNS) steht sicher in Beziehung zu Vererbungsvorgängen, die an Plastiden gebunden sind (Plastidom als Gesamtheit der in den Plastiden lokalisierten Erbanlagen).

Durch Verlust der Chlorophylle können Chloroplasten in Chromoplasten umgewandelt werden. Andererseits ist auch die Entwicklung von Chloroplasten aus jungen Leukoplasten noch möglich. Durch Ergrünen und Aufbau der inneren Strukturen geht der Leukoplast in den Chloroplasten über. Die Leukoplastenentwicklung geht stets von den Proplastiden aus. Damit besteht ein biogenetischer Zusammenhang zwischen allen Plastidenformen, der im folgenden Schema dargestellt ist:

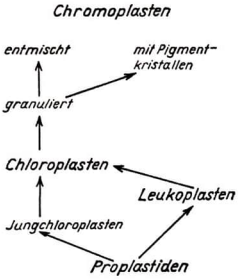


Abb. 153/1 Schema der Biogenese und Metamorphose der Plastiden (nach FREY-WYSSLING 1956)

Die **Chromoplasten** besitzen keine so einheitliche Form wie die Chloroplasten der höheren Pflanzen. Sie kommen besonders in Blütenblättern und anderen gefärbten nichtgrünen Pflanzenorganen vor. Dabei kann man zwei Arten unterscheiden: a) Chromoplasten, welche die Farbstoffe in Tröpfchenform enthalten und b) solche, in denen der Farbstoff kristallisiert vorliegt. Zur letzten Gruppe gehören die Chromoplasten von *Daucus carota* (Mohrrübe). Die Chromoplasten in den Blütenblättern von *Viola tricolor* (Stiefmütterchen) enthalten die Karotinoide nicht in kristallisierter Form. Auffällig ist, daß die Chromoplasten in den Blütenblättern von *Viola* so dicht liegen, daß die Plastiden seitlich abgeplattet sind.

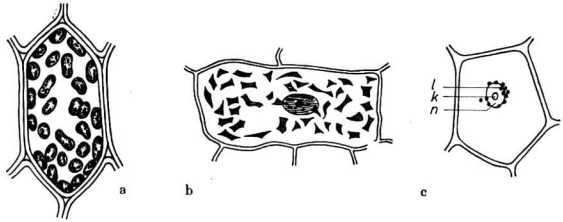


Abb. 154/1 Pflanzenzellen mit Plastiden. a Chloroplasten (Moosblattzelle), b Chromoplasten (Kelchblattzellen der Kapuzinerkresse), c Leukoplasten l (Nebenzellen der Spaltöffnungen in der Epidermis von *Tradescantia*-Blättern mit Zellkern n und Nukleolus k)

Im Verlaufe der Zellentwicklung entstehen die Chromoplasten entweder direkt aus den Proplastiden (z. B. in den Wurzeln der Mohrrübe) oder sie gehen durch Chlorophyllabbau aus den Chloroplasten hervor. Die Chloroplasten verlieren dabei ihre typische innere Struktur. Diesen Vorgang kann man gut an den Knospen von *Trollius europaeus* (Trollblume) beobachten, deren Blütenblätter erst beim Aufblühen gelb werden. Der Plastidencharakter der Chromoplasten tritt auch darin zutage, daß in einigen Fällen Stärkekörner in diesen Chromatophoren beobachtet werden konnten.

Die **Leukoplasten** sind vorwiegend in den chlorophyllfreien Organen der Pflanzen zu finden. Leukoplasten enthalten keine Farbstoffe. Sie sind meist kleiner als die Chloro- und Chromoplasten. Ihre Form ist rund. Leukoplasten dienen oft der Speicherung von Reservekohlenhydraten. Stärkekörner entstehen in Leukoplasten. Ausgangspunkt ist ein Stärkebildungszentrum, von dem aus die Stärke in Schichten angelagert wird, wo-

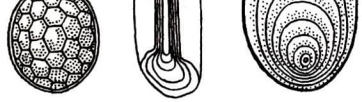


Abb. 154/2 Verschiedene Stärkekörner
a aus Hafermehl, b aus Milchsaft von *Euphorbia splendens*, c von *Pellionia daveauana*

durch der geschichtete Aufbau der Stärkekörner entsteht. Besonders bekannt sind die Stärkekörner der Kartoffel und der Getreidekaryopsen. Leukoplasten gehen im Verlauf der Zellentwicklung aus Proplastiden hervor. Sie können jedoch nachträglich ergrünen. Das ist bei den Kartoffelknollen im Licht der Fall. Parallel zum Ergrünen geht der typische Lamellierungsprozeß der Chloroplasten vor sich.

Der **Zellkern:** Im Zellkern sind die meisten Erbanlagen der Zelle lokalisiert. Sie bilden zusammen das Genom. Von hier aus wird die Entwicklung der Zelle gesteuert, wobei sich die Merkmale auf der im Genom enthaltenen Grundlage der Anlagen entfalten. Die Umwelteinflüsse modifizieren die Merkmalsausbildung im Rahmen der Grenzen, die durch die Anlagen gegeben sind. In diesem Sinne ist die Zelle das gemeinsame Produkt der Wirkung von Erbanlagen und Umwelteinflüssen.

Der Zellkern ist das größte Zellorganell. Er besitzt runde oder elliptische Form. Vom umgebenden Protoplasma hebt sich der Zellkern deutlich durch seine größere optische Dichte ab. Er ist von einer doppellamelligen Membran umhüllt, welche Poren besitzt und teilweise mit dem endoplasmatischen Retikulum in Verbindung steht. Poren und Kommunikation mit dem endoplasmatischen Retikulum deuten auf die enge Verbindung zwischen Zellkern und umgebendem Protoplasma hin. Von dorther nimmt der Zellkern einerseits viele Bausteine für die Synthese der Nukleinsäuren und anderer Verbindungen auf, dorthin gibt er andererseits auch Syntheseprodukte, besonders Ribonukleinsäure (RNS), ab.

Innerhalb der Kernmembran befindet sich die Kernflüssigkeit oder Karyolymphe, in die das Chromatingerüst eingelagert ist. Das Chromatin läßt sich mit der Feulgen-Reaktion anfärben. Es enthält besonders reichlich Nukleoproteide. Der größte Teil aller in den Zellen enthaltenen Desoxyribonukleinsäure (DNS) ist im Zellkern enthalten. Nur ungefähr fünf Prozent der Nukleinsäuren des Kerns sind Ribonukleinsäure. Diese ist in erster Linie im Kernkörperchen (Nukleolus) konzentriert. Es wird teilweise als Bildungsort von ribosomaler Ribonukleinsäure angesehen. Von hier aus soll diese durch die Kernmembran hindurch in das Protoplasma übertreten. Dieser Vorgang wird im Zusammenhang mit der Realisierung der Erbanlagen im Protoplasma gesehen.

Da die Desoxyribonukleinsäure stofflicher Träger der Erbinformation ist und als Matrize für die Biosynthese der Ribonukleinsäure dient, kann die genetische Information über die Primärstruktur des arteigenen Eiweißes mit der Ribonukleinsäure an das Protoplasma übergeben werden. Die beiden Nukleinsäuren haben unterschiedliche Funktionen im System der Vererbung. Während die Desoxyribonukleinsäure im Erbgang von Generation zu Generation für die Weitergabe der Anlagen sorgt, dient die Ribonukleinsäure der Übertragung der genetischen Information aus dem Kern in das umgebende Plasma und damit der Realisierung der Anlagen in der Zelle.

Im Verlauf seiner ontogenetischen Entwicklung ändert der Zellkern mehrmals seine Funktion und damit auch sein Aussehen. Man unterscheidet zwischen Arbeits-, Mitose- und Interphasekern. Mitose- und Interphasekernformen finden wir in jenen Zellen, die noch teilungsfähig sind. Als Mitosekern bezeichnet man die Form, welche der Zellkern während des Teilungsvorganges besitzt (Verteilung der Chromosomen auf die Tochterzellen). Der Interphasekern liegt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Teilungen vor. Typisch für den Mitosekern ist die spiralisierte Form der Chromosomen. Sie sind in dieser Form deutlich sichtbar, während sie im Interphasekern entspiralisiert und mit dem Lichtmikroskop nicht individuell erkennbar vorliegen. Weiter unterscheiden sich Interphasekern und Mitosekern darin, daß im ersten Fall eine Kernmembran vorhanden

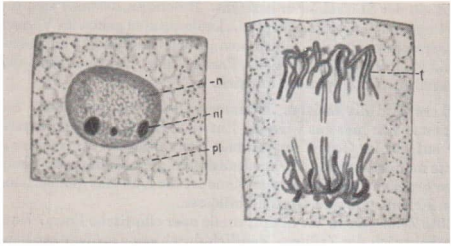


Abb. 156/1 Interphasekern ohne einzeln sichtbare Chromosomen (links) und Mitosekern mit schraubig gewundenen Chromosomen; n — Zellkern (Nukleus), nl — Kernkörperchen (Nukleolus), pl — Zytoplasma, t — Chromosomen

ist, die dem Mitosekern fehlt. Die besondere Leistung des Kerns während der Teilungsvorgänge besteht in der starken Produktion von Kernsubstanz.

Der Arbeitskern bildet keine einzeln sichtbaren Chromosomen mehr aus. Seine Kernmembran bleibt dauernd erhalten. Häufig besitzt der Arbeitskern einen vergrößerten Nukleolus. Die besondere physiologische Leistung des Arbeitskerns besteht darin, daß vorwiegend solche Stoffe produziert werden, die an das Plasma abgegeben werden. Die Produktion an Nukleinsäuren ist im Vergleich zu der im teilungsfähigen Kern verringert.

Das auffälligste Stoffwechselprodukt der Zellkerne sind die Nukleinsäuren. Der Kernstoffwechsel ist jedoch nicht auf die Produktion dieser Verbindungen beschränkt. Darüber hinaus werden Eiweiße synthetisiert. Durch oxydative Vorgänge gelangt der Zellkern zu eigenem Energiegewinn. Die Energieproduktion des Zellkerns muß in Verbindung mit seiner außerordentlichen Aktivität bei der Nukleinsäure- und Eiweißbiosynthese gesehen werden.

Die Feulgensche Reaktion dient als Nachweis der DNS. Sie beruht auf einer Reaktion der Desoxyribose. Im Interphase- und Arbeitskern ist mit Hilfe dieser Farbreaktion eine diffuse Verteilung der DNS im Zellkern erkennbar. Bei Beginn der Kernteilung konzentriert sich die DNS jedoch auf besondere Körper im Kern, die als **Chromosomen** bezeichnet werden. Sie entstehen aus dem Chromatingerüst des Interphasekerns durch Spiralisierung langgestreckter und miteinander verschlungener Fäden. Chromosomen sind ständig im Zellkern vorhanden, sie wechseln jedoch ihre Form entsprechend den verschiedenen Funktionen des Zellkerns. Während des Teilungsprozesses liegen sie deutlich individualisiert vor. Sie sehen elliptisch, kugelförmig oder länglich wurstförmig aus. Jeder normale Organismus besitzt in seinen Zellen eine charakteristische und feste Anzahl von Chromosomen. Jedes Chromosom hat eine bestimmte Form.

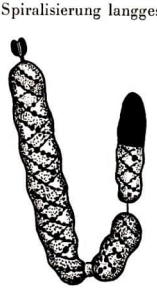


Abb. 156/2 Chromosom mit Chromatiden und Chromomeren

Bei Anwendung der Feulgenschen Reaktion wird nicht das ganze Chromosom gefärbt. Es zeigt sich, daß ein Chromosom aus einem stark färbbaren Achsenfaden und einer weniger oder nicht färbbaren Hülle (Matrix) besteht. Auch der zen-

trale Achsenfaden ist kein einheitliches Gebilde, sondern er besteht aus wenigstens zwei Längshälften, die als Chromatiden bezeichnet werden. Innerhalb der Chromatiden sind ebenfalls wieder Längshälften zu erkennen, die nochmals längs halbiert sein können. Die kleinste sichtbare Einheit eines Chromosoms kann also einem Viertel- oder im Extremfall sogar einem Achtelchromosom entsprechen. Man bezeichnet diese Teile der Chromatiden als Chromonemata. Die Gliederung der Chromosomen in Chromatiden und Chromonemata ist die Grundlage für die identische Verteilung der im Kern lokalisierten Erbanlagen bei der Zellteilung auf die Tochterzellen.

Der Achsenfaden eines Chromosoms weist spiralige Windungen auf. Der spiralig gewundene Faden ist selbst ebenfalls spiralisiert. Es liegt also eine Doppelwendel vor.

Während eine Untersuchung der einzelnen Chromosomen im Interphasekern nicht möglich ist, gelang jedoch färbetechnisch eine Analyse der Chromonemata beim Beginn der Spiralisierung zu Anfang der Prophase der Kernteilung. Zu diesem Zeitpunkt entwirrt sich die Chromatinsubstanz. Die Spiralisierung schließt sich an. Die Chromonemata sind in diesem Zustand nicht gleichmäßig färbbar, sondern sie bestehen aus wechselnden Abschnitten färbbarer und nicht färbbarer Teile. Die färbbaren Teile werden Chromomeren genannt und enthalten besonders viel DNS. In den Chromomeren müssen die Gene (Träger der Erbanlagen für jeweils eine Polypeptidkette) lokalisiert sein, denn es ließ sich nachweisen, daß Änderungen in der Chromomerenfolge auch mit Änderungen in der Merkmalsausbildung verbunden waren.

In der somatischen Zelle eines Organismus sind in der Regel infolge der Gametenvereinigung bei der sexuellen Vermehrung zwei Chromosomensätze enthalten, von denen der eine aus dem mütterlichen, der andere aus dem väterlichen Gameten stammt. Da die Anzahl der Chromosomen artkonstant ist, ebenso die Formen aller Chromosomen des arteigenen Satzes fest sind, gibt es in der Zygote und in allen durch Gleichheitsteilungen daraus entstandenen Zellnachkommen Chromosomenpaare. Sie bleiben stets individuell erhalten. Bei der mitotischen Zellteilung werden durch Längsspaltung entstandene Hälften aus den „mütterlichen" und „väterlichen" Chromosomen jedes Paares an die Tochterzellen weitergegeben. Das kann nur durch eine Teilung der Chromosomen geschehen, die eine völlig gleiche Verteilung der Gene gestattet. Die erwähnte Längsspaltung der Chromosomen in Chromatiden und Chromonemata bildet die Grundlage für diesen Verteilungsmechanismus. Jede Tochterzelle erhält durch den mitotischen Mechanismus ein Chromatid jedes einzelnen im elterlichen Zellkern enthaltenen Chromosoms. In den Zellkernen der Tochterzellen wachsen die in den Chromatiden vorgebildeten Chromonemata zu neuen Chromatiden heran, deren Chromonemata ebenfalls oft schon in der Mutterzelle vorgebildet waren (s. S. 155). Dieser Vorgang erfordert nicht nur einen Verteilungsmechanismus, der Gleichverteilung garantiert, sondern er ist auch mit einer ständigen Neubildung der Chromosomensubstanz verbunden. Sie dient dem Aufbau der neuen Chromonemata, wenn die Tochterchromosomen heranwachsen. Der chemische Mechanismus läuft dabei so ab, daß die stoffliche Grundlage der identischen Reproduktion der Gene immer wieder reproduziert wird.

Die Erforschung des Aufbaus und der Biosynthese der DNS hat bei der Klärung der Vererbung in den letzten Jahren zu außerordentlichen Erfolgen geführt. Der Stoffwechsel und die Funktionen der Nukleinsäuren werden auf der Seite 397 ff. eingehender behandelt.

Das Vakuom

Unter dem Vakuom versteht man das gesamte System von Vakuolen einer Zelle. Alle Vakuolen entstehen durch eine Entmischung von Protoplasma und einem hydrophilen System (wäßrige Lösungen) oder einem lipophilen System (Fettvakuolen, ätherische Öle). Die Vakuolen werden sofort von einer euplasmatischen Membran umgeben. Sie enthalten Reserve- und Ausscheidungsstoffe, Verbindungen, welche remobilisierbar sind, und andere, die nicht wieder in den Stoffwechsel einbezogen werden können.

Besonders wichtig sind jene Vakuolen, die wäßrige Lösungen enthalten. Sie besitzen osmotische Wirksamkeit und bestimmen daher das osmotische Verhalten der voll entwickelten Pflanzenzelle. Damit sind Wasseraufnahme, Stoffaufnahme und auch die Turgeszenz verbunden. Der wäßrige Inhalt der Vakuolen wird als Zellsaft bezeichnet. Er enthält anorganische Salze, wie Phosphate, Nitrate, Sulfate, Chloride, welche ionisiert sind und freie Kationen und Anionen bilden. Daneben kommen Salze organischer Säuren vor (z. B. Zitronen-, Äpfel-, Bernstein- oder Weinsäure). Weiter umfaßt der gelöste Inhalt der Vakuolen Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße, die hauptsächlich als Reservestoffe dienen. Typische Ausscheidungsprodukte des Stoffwechsels sind Alkaloide, Gerbstoffe, verschiedene Glykoside und die Zellsaftfarbstoffe Anthozyane und Flavone. Sie sind im Gegensatz zu den Farbstoffen der Plastiden wasserlöslich. Anthozyane haben eine violette, blaue oder rötliche Färbung, Flavone rufen gelbe Farben hervor. Die Blaufärbung der Kornblumenblüten wird zum Beispiel durch Anthozyane bedingt.

Die Zellwand

Übersicht

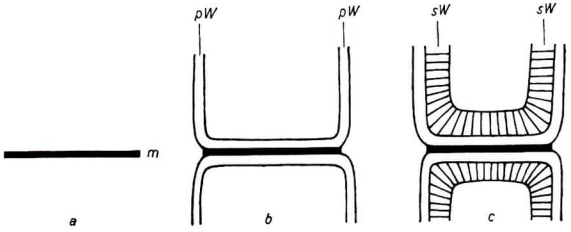
Die aus Kohlenhydraten aufgebaute Zellwand der Pflanzen bildet eine wichtige Grundlage für das pflanzliche Stützsystem und den Stoffaustausch mit der Umgebung. Die Zellwand selbst stellt kein wesentliches Diffusionshindernis dar. Sie bildet jedoch das Widerlager bei der Volumenvergrößerung der Vakuolen infolge der Wasseraufnahme. Damit beeinflußt sie auf indirektem Wege den Aufnahmeprozeß. Außerdem sind als Bestandteile des Plasmalemmas im Bereich der Zellwand bereits Enzyme lokalisiert, die an der Stoffaufnahme mitwirken.

Die Entwicklung der pflanzlichen Zellwand beginnt in der Telophase der Zellteilung mit dem Aufbau der Mittellamelle. Sie besteht in erster Linie aus Pektinen und Hemizellulosen und geht aus der sogenannten Zellplatte hervor, die in der Telophase der Zellteilung in der ehemaligen Äquatorialebene der Mutterzelle gebildet wird. Die Zellplatte besteht anfangs aus kleinen Bläschen, an deren Entstehung die Golgi-Körper beteiligt sind. Die Bläschen vereinigen sich zu einer Schicht, welche hyalin aussieht und gut quellbar ist. Diese Mittellamelle gehört beiden Tochterzellen an.

Durch Auflagerung der Primärwände bauen dann beide Tochterzellen die eigene Zellwand auf. Die Mittellamelle enthält relativ viele Kalzium- und Magnesiumionen, die aus den Salzen der Pektinsäure (Pektate) und der Protopektine (Protopektinate) stammen.

Die Primärwand der meristematischen Zellen besitzt einen hohen Anteil an Hemizellulosen. Für die Zellen der *Avena*-Koleoptile werden 51 Prozent der Trockenmasse

Abb. 159/1 Entwicklung der pflanzlichen Zellwand. In der Telophase der Mitose wird die Mittellamelle angelegt (m), die hauptsächlich aus Hemizellulosen und Pektinen besteht. Währdne der weiteren Entwicklung der Zelle bis zum Ende der Differenzierung wird die primäre Membran (pW) aufgelagert. Sie besteht vorwiegend aus Hemizellulosen und einem Netzwerk ungerichteter Zellulosemoleküle. Nach Abschluß des Zellwachstums entwickelt sich die wenig elastische und nicht plastisch verformbare sekundäre Zellwand (sW).



als Hemizellulosen aus Galaktose, Glukose, Arabinose und Xylose angegeben. 25 Prozent sind Zellulose, daneben enthalten die Primärwände Fette, Wachse und Pigmente (4%), Proteine (9%), stärkeähnliche Polysaccharide (1,2%) und nur 0,3% Pektinsubstanzen. Diese Zusammensetzung ist von Art zu Art und von Gewebe zu Gewebe verschieden. Die Primärwände erhalten ihren strukturellen Halt durch die Zellulose und Pektinverbindungen.

Mittellamellen und Primärwände gestatten ein Streckungswachstum der Zellen. Die frühere Vorstellung von einer Einlagerung neuer Stoffe in das netzartige Gerüst der wachsenden Zellwand (Intussuszeptionswachstum) ist neuerdings aufgegeben worden (Sitte 1965). Die neue Wandsubstanz wird den ersten Schichten der primären Zellwand dünn aufgelagert (Apposition), wobei die älteren Schichten gedehnt werden, ohne daß ihre Masse durch neue Substanzen vermehrt wird. Die Bausteine der Polysaccharide werden im Protoplasma erzeugt, dann zu den Wänden transportiert und dort erst zu Polysacchariden zusammengefügt. Die dazu benötigten Enzyme müssen unmittelbar an der Zellwand lokalisiert sein. Die Zellwand wird von vielen Plasmodesmen durchbrochen, die das Protoplasma benachbarter Zellen verbinden. Die Zellwand ist ein Produkt des Protoplasmas, gehört jedoch nicht dem Protoplasma an.

Das Zellwandwachstum gestattet eine plastische Verformung der Zelle, wie sie bei der Zellstreckung im Verlaufe der Zelldifferenzierung noch erforderlich ist. Nachdem der Differenzierungsprozeß abgeschlossen ist, wird der primären Zellwand weiteres Material aufgelagert. Es findet ein Appositionswachstum statt. Damit wird die Sekundärwand aufgebaut. Sie besteht aus mehreren Schichten. Die erste, der Primärwand aufgelagerte Schicht wird als Übergangslamelle bezeichnet. An sie schließt sich in zentripetaler Richtung die ebenfalls in sich geschichtete Mittelschicht an, welche nach innen zum Plasmalemma hin durch die Abschlußlamelle begrenzt wird. Die Sekundärwände sind bedeutend reicher an Zellulose als die Mittellamelle und die Primärwände. Sie besitzen außerdem eine weit größere Dicke als die ersten Teile der Zellwand. Im Bereich der Sekundärwand finden auch die sekundären Veränderungen der Zellwand durch Inkrustationen

statt. Als Inkruste kommen Lignine (Holzstoffe) und Suberin (Korkstoff) in erster Linie in Frage. Lignin und Zellulose bewirken gemeinsam eine Wandverfestigung, wie sie im Prinzip auch beim Stahlbeton vorhanden ist. Dabei hat die Zellulose die Funktion des Drahtgeflechtes, während das Lignin der Betonierung entspricht. In diesem System wird dann die hohe Zug- und Druckfestigkeit des Holzes und der pflanzlichen Fasern erreicht. — Durch Suberineinlagerungen entstehen die wasserabstoßenden Eigenschaften des Korks. Dieser Prozeß findet besonders bei der Ausbildung sekundärer Abschlußgewebe in den Sproßachsen der Pflanzen statt.

Submikroskopischer Aufbau der Zellwand

Die Zellwand als toter Bestandteil der Zelle ist wesentlich weniger empfindlich gegenüber den Behandlungsmethoden, welche die Elektronenmikroskopie erfordert, als das Protoplasma und seine Teile. Die Zellulosemoleküle sind in der Zellwand in aufsteigender Folge zu größeren strukturellen Einheiten zusammengefaßt, so daß ihre Anordnung und damit auch die der Grundbausteine relativ leicht zu ermitteln waren. Daher ist die pflanzliche Zellwand der Teil der Zellen, welcher strukturell am besten untersucht worden ist und über dessen submikroskopischen Aufbau man heute schon weitgehende Aufklärung besitzt.

Die Zellulosebestandteile der Zellwand sind in eine stark wasserhaltige und gut quellbare Grundsubstanz aus Pektinen und Hemizellulosen eingelagert.

In natürlichem Holz sollen die Zelluloseketten durchschnittlich etwa aus 14000 Glukosebausteinen bestehen. Die Hydroxylgruppen können innermolekulare, zwischenmolekulare oder mit anderen Verbindungen Wasserstoffbrücken ausbilden. Durch intermolekulare Verbindung von Zelluloseketten werden diese zu höheren Struktureinheiten, den Elementarfibrillen (etwa 36 Zellulosemoleküle, ca. 3 bis 3,5 nm Durchmesser), Fibrillen (etwa 16 Elementarfibrillen, ca. 12 nm Durchmesser) und Mikrofibrillen (etwa 25 nm Durchmesser) vereinigt, zwischen denen verschieden große Interfibrillarräume vorhanden sind, die je nach Durchmesser den Mineralstoffionen und dem Wasser oder höhermolekularen Verbindungen Durchlaß gewähren. Außerdem erfolgt dort die Einlagerung von Lignin, Suberin, Kutin oder Farbstoffen. Die gelb gefärbten Hölzer der Färbereiche (*Quercus tinctoria*) entstehen dadurch, daß Flavone eingelagert werden. In den Mikrofibrillen wechseln Bereiche mit geordneter kristalliner Struktur (Mizellen) und Bereiche mit ungeordneter Struktur miteinander ab. — Die pflanzliche Zellwand setzt dem Stoffeintritt in die Zellen im allgemeinen keinen wesentlichen Widerstand entgegen. Als Aufnahmehindernis wirkt das Plasmalemma innerhalb der Zellwand, soweit es mit den Plasmodesmen und anderen Plasmavorsprüngen in die Zellwand hineinragt. — Die Zellulosefibrillen besitzen nicht in ihrer ganzen Länge die gleiche Stabilität, sondern es lassen sich in bestimmten Abständen labilere Stellen nachweisen, deren Ursache nicht eindeutig bekannt ist. — Bei einigen Vertretern der *Chlorophyta* kommen zellulosefreie Zellwände vor. Anstelle der Zellulose findet man bei diesen Algen Xylane (*Bryopsis*, *Caulerpa*, *Halimeda*, *Penicillus*) oder Mannane (*Acetabularia*).

Die Biosynthese der Pektine und Polyosen (Hemizellulosen) findet im Golgi-Apparat statt. Es gibt auch Hinweise darauf, daß Zellulose bzw. die Zellulosebausteine durch diese Zellkompartimente synthetisiert werden.

Die Zellulosefibrillen verlaufen in Primär- und Sekundärwand in unterschiedlichen Richtungen. In der primären Zellwand haben wir eine regellose Anordnung der Zellu-

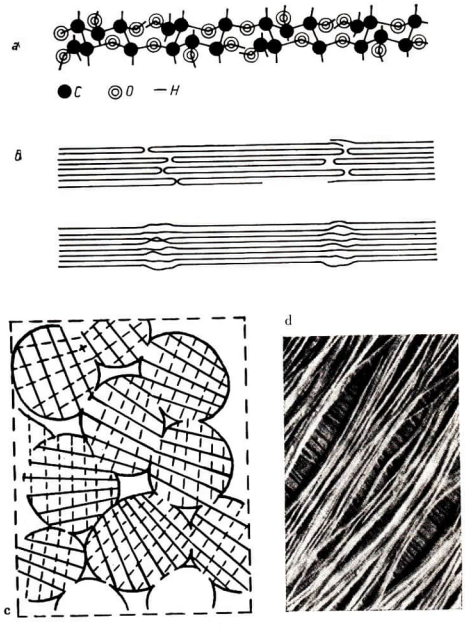


Abb. 161/1 Submikroskopische Struktur der zellulosehaltigen pflanzlichen Zellwand: a Molekülbau der Zellulose, b Längsstruktur der Elementarfibrillen: oberes Modell: Erklärung der labilen Bereiche durch Unterbrechung des parallelen Verlaufs der Moleküle; unteres Modell: Erklärung der labilen Bereiche als Diskontinuitäten im Längsverlauf der Zellulosemoleküle. c Querschnitt durch Fibrillen zur Verdeutlichung der Interfibrillarräume, d elektronenoptisches Bild eines Ausschnitts der sekundären Zellwand, worin die Ausrichtung der Zellulosefibrillen deutlich zu erkennen ist. In verschiedenen Ebenen der Zellwand besitzen die Zellulosefibrillen unterschiedliche Streichrichtungen (Zellwand der Alge *Valonia*).

losefasern. Man spricht in diesem Falle von einer Streuungstextur. Sie gestattet, daß das Netz der Zellulosemoleküle bei Zellwandwachstum gleichmäßig nach allen Richtungen gedehnt werden kann. Die regelmäßige und oft isodiametrische Form der Meristemzellen kann dabei erhalten bleiben.

In den sekundären Zellwänden verlaufen die Zellulosemikrofibrillen in bestimmten Richtungen. Die Streichrichtung der Fibrillen ist in den verschiedenen Schichten der sekundären Wand unterschiedlich. Daher kommt es zu einer besonderen Zug- und Druckfestigkeit der Zellwand. In der sekundären Zellwand finden wir auch keine lockere Lagerung der Moleküle und ihrer übergeordneten Einheiten wie in der primären Wand. Die parallel verlaufenden Fasern sind dicht nebeneinander angeordnet.

Nach der vorherrschenden Streichrichtung der Mikrofibrillen unterscheidet man Längs-, Ring- und Schraubentextur der Zellwände. Der Fibrillenverlauf bestimmt in starkem Maße die Eigenschaften der Zellwand. Längstextur finden wir bei Sklerenchymfasern des Flachses, des Hanfes und anderer wirtschaftlich genutzter Faserpflan-

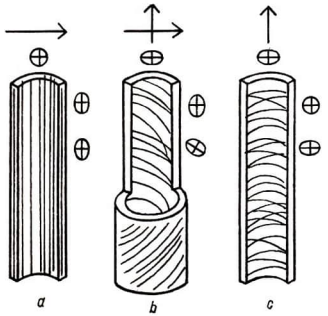


Abb. 162/1 Anisotropie des Holzes
Durch die unterschiedlichen Hauptrichtungen des Fibrillenverlaufs in der Zellulose zeigt Holz optische Anisotropie im polarisierten Licht (Ovale mit gekreuzten Strichen geben Lage der optischen Achsen in den drei verschiedenen Schnittebenen an) und bei der Quellung. a Längstextur, b Schraubentextur, c Quertextur (Ringtextur). Die Hauptquellungsrichtung ist jeweils durch Pfeile angegeben.

zen. In Längsrichtung besitzen die Fasern hohe Festigkeit und geringe Elastizität. Ringtextur ist für Ringtracheiden charakteristisch. Schraubentextur besitzen Holzfasern und Tracheiden bei den Koniferen. Je nach der Steigung der Schraube besitzen die Elemente mit Schraubentextur unterschiedliche Elastizität in Längsrichtung. Je geringer die Steigung ist, desto größer ist die Längselastizität und umgekehrt.

Auch die vorherrschende Richtung der Ausdehnung bei der Quellung hängt von der Fibrillentextur ab. Liegt Längstextur vor, so weichen die Fibrillen bei Wassereinlagerungen seitlich auseinander. Bei vorherrschender Ringtextur erfolgt die Hauptausdehnung in Längsrichtung. Schraubentextur bewirkt eine Vergrößerung in beiden Richtungen, wobei jedoch eine davon infolge besonders starker oder besonders schwacher Steigung bevorzugt werden kann.

Neben dieser sogenannten Quellungsanisotropie liegt infolge der vorherrschenden Streichrichtung der Zellulosemoleküle auch eine optische Anisotropie vor. Mit dem Polarisationsmikroskop kann man aus dem Verhalten des polarisierten Lichtes beim Durchgang durch Zellwände Aufschluß darüber erhalten, in welcher Richtung die Zellulosemizellen vorwiegend verlaufen. Der größere Brechungsindex zeigt die Längsrichtung des Mizellenverlaufs an.

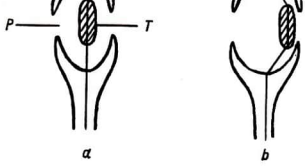


Abb. 162/2 Bau und Funktion eines doppelt behöften Tüpfels im Holz (schematisch)
a Von beiden Seiten herrscht gleicher Druck, das Tüpfel ist geöffnet, der Porus ist frei, der Torus befindet sich in der Mitte des „Hofes". b Einseitiger Druck von links, der Torus wird gegen den rechten Porus gedrückt und verschließt diesen.

Mit der Einlagerung von Lignin in die sekundären Zellwände und durch die Zellwandverdickung verringert sich die Durchlässigkeit für gelöste Stoffe. Mit fortschreitender Zellwandverdickung bilden sich in den Zellwänden Stellen heraus, an denen das Verdickungswachstum unterbleibt. So entstehen Poren und Tüpfel. Bei den Poren handelt es sich um kleine lochartige Durchlaßstellen, während im Falle der Tüpfel eine größere Stelle unverdickt bleibt, so daß ein Durchlaßfeld entsteht. Tüpfel finden wir besonders im Holz. Häufig sind sie in der besonderen Form der Hoftüpfel ausgebildet. Dabei ist die freie Stelle der Primärwand in der Mitte ebenfalls sekundär durch eine buckelförmige Erhebung verdickt. Es bleibt also nur ein Ring freier Primärwand, der um diese Erhebung herum verläuft, die man als Torus bezeichnet. Der Primärwandring wird von beiden Seiten durch eine ringförmige Überwallung der sekundären Membran überragt, die aber einen Hohlraum zwischen dem Primärwandring und der Überwallung offen läßt. Die Überwallung besitzt in der Mitte eine runde Öffnung, den Porus, die einen etwas geringeren Durchmesser hat als der Torus. Herrscht an einem solchen Hoftüpfel einseitige Druckbelastung, dann wird der Torus wie bei einem Ventil an die gegenüberliegende Überwallung gedrückt. Das Durchlaßfeld wird geschlossen. Nur bei gleichem Druck auf beiden Seiten bleibt ein Hoftüpfel geöffnet. Die Abbildung 162/2 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion eines Hoftüpfels.

Die Bestandteile der meristematischen Zelle

Die Pflanzenzelle besitzt drei Hauptbestandteile: Die Zellwand, das Protoplasma und das System der Vakuolen. Zellwand und Protoplasma sind in jungen Pflanzenzellen stets vorhanden, während das Vakuom nur aus einigen kleinen Vakuolenbläschen besteht oder ganz fehlt. Die Zellen sind teilungsfähig. Das Wachstum der Tochterzellen bis zu teilungsreifen Zellen ist mit besonders starker Stoffwechseltätigkeit verbunden. Die Zellwand ist noch plastisch dehnbar, so daß die Zellen wachstumsfähig bleiben.

Meristematische Zellen besitzen meist eine isodiametrische Gestalt. Sie sind kleiner als die Dauerzellen. Der **Zellkern** ist im Verhältnis zum Zytoplasma relativ groß.

Die **Zellwand** besteht aus der Mittellamelle, die als erste Abgrenzung zwischen den Tochterzellen bei der Zellteilung entstanden ist, und der von den beiden benachbarten Zellen aufgelagerten primären Zellwand. Die Sekundärwand fehlt noch.

Das **Protoplasma** besitzt die gleichen Bestandteile wie sie bei der Behandlung des Prototyps einer Zelle beschrieben wurden. Im Gegensatz zu den voll ausdifferenzierten Zellen finden wir noch keine ausgebildeten Plastiden, weder Chloroplasten, noch Chromoplasten oder Leukoplasten. In Form der **Proplastiden** sind jedoch die Vorstufen der Plastidenentwicklung in den meristematischen Zellen vorhanden. Daraus entwickeln sich die verschiedenen Formen der Plastiden im Verlaufe der Ontogenese der Zelle. Proplastiden zeigen Anfänge der charakteristischen inneren Strukturen der voll entwickelten Plastiden.

Die Dauerzellen

Durch einen **Differenzierungsprozeß** gehen diejenigen Zellen der Bildungsgewebe welche an der hinteren Grenze des Meristems liegen, in Dauerzellen über. Dabei strek-, ken sie sich. Es entstehen **Vakuolen**, da sich Protoplasma und Wasser teilweise ent-

mischen. Die gebildeten Vakuolen, welche mit einer wäßrigen Lösung von Salzen und organischen Verbindungen angefüllt sind, bilden dann die Grundlage für die osmotischen Vorgänge. In den jungen Zellen der Meristeme wird der Wasserhaushalt vorwiegend durch die Quellung des Protoplasmas geregelt.

Mit der Streckung verändert sich auch die Gestalt gegenüber den teilungsfähigen Zellen. Dauerzellen kommen in vielfältigen, meist gestreckten Formen in den verschiedenen Geweben vor.

Neben den voll ausgebildeten Vakuolen sind auch die verschiedenen **Plastiden** für die Dauerzellen charakteristisch. Wir finden Chloroplasten, Chromoplasten und Leukoplasten.

Die **Zellwand** der Dauerzellen unterscheidet sich von der meristematischer Zellen durch die Sekundärwand. Die plastische Dehnbarkeit der Zellwände geht verloren. Die elastische Dehnbarkeit wird verringert. Die Streckung der Zellen, welche sich im Verlaufe der Differenzierung vollzieht, bewirkt auch, daß die Dauerzellen ein anderes Größenverhältnis zwischen Zellkern und Plasma aufweisen. Verglichen mit jungen Zellen nimmt der **Zellkern** einen relativ geringen Raum ein. Der Zellkern hat seine Teilungsfähigkeit eingestellt, besitzt jedoch die gleichen Bestandteile, die wir von den jungen teilungsfähigen Zellen her kennen.

Im Verlaufe der Arbeitsteilung zwischen den Geweben, welche mit der Differenzierung verbunden ist, kann die weitere Ausbildung bestimmter Teile der Zelle unterbleiben, im Extremfall kommt es sogar zu Rückbildungen. So finden bei der Entwicklung der Leitgewebezellen erhebliche Veränderungen an den Zellwänden statt. Zuletzt stirbt in den Gefäßen der gesamte lebende Zellinhalt ab. In den Siebröhren, welche lebend bleiben, verschwindet der Zellkern. Die Zellen der Pflanzenfasern zeigen eine besonders starke Entwicklung der sekundären Zellwand. In den Zellen des Assimilationsparenchyms werden die Chloroplasten stark entwickelt. Durch die besondere strukturelle Entwicklung der einzelnen Zellen werden die Eigenschaften der Gewebe bestimmt. Zellstruktur und -funktion sind im Sinne der Arbeitsteilung zwischen den Geweben oft einseitig hochentwickelt, wobei die Entwicklung anderer Eigenschaften in geringerem Maße oder gar nicht erfolgt.

Der Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Zellen

Pflanzliche und tierische Zellen weisen prinzipiell gleiche Teile und die gleiche Bauweise auf. Daneben bestehen jedoch einige Unterschiede, die mit den verschiedenartigen Stoffwechseltypen zusammenhängen.

Tierzellen besitzen keine Plastiden. Auch Chlorophyll ist in den tierischen Zellen nicht vorhanden. Dieser Unterschied hängt mit der autotrophen Ernährung der grünen Pflanzen und dem heterotrophen Stoffwechsel der Tiere zusammen. Mit der unterschiedlichen physiologischen Leistung haben sich phylogenetisch auch einige unterschiedliche strukturelle Elemente der Zellen herausgebildet.

Besonders charakteristisch ist der Unterschied in der Zellbegrenzung. Den tierischen Zellen fehlt die Zellwand, die bei den Pflanzen auf Polysaccharidbasis aufgebaut ist und besondere Aufgaben im Zusammenhang mit der Standfestigkeit der Pflanzen besitzt. Die Zelle der Tiere ist außen von einer Haut umgeben, die dem Protoplasma angehört und daher als euplasmatische Membran bezeichnet wird. Sie hat keine Funktion im Zusammenhang mit dem Festigungssystem des tierischen Organismus. Daher wird

auch der Wasserhaushalt in den Tierzellen auf etwas andere Weise als in den Zellen der Pflanzen reguliert. Da die Zellwand fehlt, welche bei den Pflanzenzellen als Widerlager gegen die übermäßige Zellausdehnung infolge osmotischer Wasseraufnahme funktioniert und gerade dadurch die festigungsmäßig wichtige Turgorspannung erzeugt, muß aus den Zellen der Tiere ständig aktiv Wasser herausbefördert werden. Ein typisches Beispiel für diesen Vorgang ist die Wirkung der pulsierenden Vakuolen bei den Protozoen.

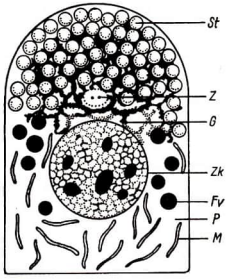


Abb. 165/1 Beispiel für eine tierische Zelle. Drüsenzelle mit St Sekretkörnchen, G Golgi-Apparat, Z Zentralkorn, Zk Zellkern, Fv Fettvakuolen, M Mitochondrien, P Grundplasma

Die Zellwand der pflanzlichen Zellen bildet aber nicht nur die Grundlage für die Turgeszenz, sondern die besonderen Festigungselemente, wie Kollenchym, Sklerenchym und die Holzzellen entstehen alle durch Verdickungen der Zellwände. Bei den autotrophen Pflanzen werden die Wände fast nur durch stickstofffreie Verbindungen verfestigt. Der Aufbau des pflanzlichen Festigungssystems aus stickstofffreien Verbindungen steht in Beziehung zum allgemeinen Stickstoffmangel, unter dem die meisten autotrophen Pflanzen leben, da die nutzbaren Stickstoffverbindungen, wie Ammonium- und Nitratsalze, infolge von Flüchtigkeit oder sehr leichter Löslichkeit einen Minimumfaktor für das Pflanzenwachstum bilden (s. S. 187). Bei heterotropher Ernährung der Organismen treten Stickstoffverbindungen in den Festigungssystemen auf. Das ist bei den Pilzen und bei allen Tieren (z. B. in den Knochen) der Fall. Auch die starke Entwicklung des Vakuoms in den Zellen der Pflanzen unterscheidet sie von den tierischen Zellen. Dieser Unterschied hängt mit den Verschiedenheiten im Wasserhaushalt zusammen.

Stoffaufnahme – Stofftransport – Stoffabgabe

Alle Pflanzen und Tiere, die nicht im Wasser leben, besitzen Strukturen an ihrer äußeren Oberfläche, welche vielerlei Schutzfunktionen zu erfüllen haben. Damit ist das Lebewesen gegenüber der Umgebung abgeschlossen. Der Stoffaustausch wird behindert und die lebenswichtige Verbindung mit der Umgebung beeinträchtigt. Auch alle Organismen, die im Wasser leben, besitzen eine Abgrenzung gegenüber der Umgebung. Allerdings ist sie selten so ausgebildet, daß dabei der Stoffaustausch mit der Umgebung stark behindert wird. Der Stoffaustausch geht durch die abschließenden Zellwände und Gewebe der Lebewesen in besonderen physiologischen Prozessen vor sich, mit denen die Austauschhindernisse überwunden werden. Stoffaufnahme und Stoffabgabe sind unbedingt notwendige Vorgänge, durch die Ausgangsstoffe für den Stoffwechsel in den Organismus gelangen und Stoffwechselprodukte aus dem Lebewesen entfernt werden können. Innerhalb der Lebewesen werden die aufgenommenen Verbindungen zu den Orten des Verbrauchs und die „Abfallprodukte" zu den Orten der Ausscheidung transportiert. Stoffaufnahme, -transport und -abgabe sind also lebenswichtige Vorgänge im Stoffwechsel aller Organismen.

Tiere und Pflanzen besitzen im Zusammenhang mit diesen Prozessen einige strukturelle Unterschiede, die für ihre gesamte Gestalt bestimmend sind.

Die aufnehmenden Oberflächen sind bei den Pflanzen auf der Außenseite des Körpers angeordnet, während sie bei den meisten Tieren innerhalb des Körpers zu finden sind. Tiere und Pflanzen besitzen für den Transport über größere Entfernungen im Organismus „Röhrensysteme". Der „Antrieb" des darin laufenden Flüssigkeitsstromes erfolgt jedoch auf ganz verschiedene Weise.

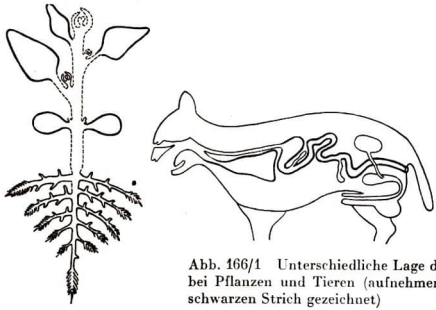


Abb. 166/1 Unterschiedliche Lage der aufnehmenden Oberflächen bei Pflanzen und Tieren (aufnehmende Oberflächen mit starkem schwarzen Strich gezeichnet)

Bei den Landpflanzen ist die Wasser verdunstende Oberfläche, welche sonst an der Grenze zwischen Boden und Luft zu finden ist, an die Blattflächen verlegt. Das Wasser tritt in die Wurzeln ein, steigt in den Gefäßen aufwärts und verdunstet an der Außenseite der Blattzellen in den Interzellularen, um dann durch die Stomata nach außen zu gelangen. Das Dampfspannungsgefälle zwischen Interzellularenluft und Außenluft liefert die Antriebskraft für den pflanzlichen Saftstrom in den Gefäßen.

In tierischen Systemen dienen Pumpmuskeln als „Antriebsmotoren" des Flüssigkeitsstromes in den meist geschlossenen Zirkulationsorganen. Die Lage der aufnehmenden Oberflächen und die unterschiedlichen physikalischen Antriebskräfte bedingen sich gegenseitig und hängen damit zusammen, daß freie Ortsbeweglichkeit bei Pflanzen meist fehlt und bei Tieren meist vorhanden ist.

Die sogenannte offene Gestalt der Pflanzen und die Befestigung im Boden gestatten eine dauernde Vergrößerung der Oberfläche im Boden (Wurzeln) und in der Luft (Blätter und Sproßachsen). Diese Oberflächenvergrößerung ermöglicht eine zunehmende Stoffaufnahme, so daß theoretisch ein unbegrenztes Wachstum der Pflanzen möglich ist. Wir finden bei mehrjährigen Gewächsen, besonders bei Sträuchern und Bäumen, auch nach Jahrhunderten immer noch Wachstum an den Sproß- und Wurzelspitzen.

Die freie Ortsbeweglichkeit der Tiere muß im Zusammenhang mit der Abrundung ihrer äußeren Gestalt gesehen werden. Damit gelangt die äußere Oberfläche, welche potentiell auch die aufnehmende Oberfläche ist, in ein ungünstiges Verhältnis zur Masse, die versorgt werden muß. Die aufnehmende Oberfläche ist ins Innere der Tiere verlegt und hat dort im Verlauf der Phylogenese eine starke Vergrößerung (Darmsystem und Lungen) erfahren. Dieser inneren Vergrößerung ist allerdings eine Grenze gesetzt. So weisen die Tiere auch nur ein begrenztes Wachstum auf. Sie schließen in den meisten Fällen ihr Wachstum weit eher ab als ihr Leben.

Während sowohl bei den Tieren als auch bei den Pflanzen Organe für Stoffaufnahme und Stofftransport vorhanden sind, finden wir bei den Pflanzen keine hochentwickelten Ausscheidungsorgane, wie wir sie bei den Tieren in Form der Nieren und Nephridialorgane kennen. Hier besteht ebenfalls ein Zusammenhang zwischen den Ernährungs- und Strukturverhältnissen bei den Tieren und der Entwicklung hochspezialisierter Ausscheidungsorgane. Heterotrophe Ernährung und Fehlen der Zellwand erfordern ständige Osmoregulation zur Entfernung überschüssigen Wassers und die Ausscheidung von Abfällen, die dadurch anfallen, daß die Zusammensetzung der Nahrung nicht den Bedürfnissen entspricht.

Der Wasserverlust durch Transpiration ist bei vielen Tieren geringer als bei den Pflanzen. Die Wasseraufnahme unterliegt bei den Tieren einer stärkeren physiologischen Regulation als bei den Pflanzen. Pflanzen verlieren durch den physikalischen Verdunstungsvorgang große Wassermengen. Durch den Transpirationsstrom überträgt sich die Intensität des Wasserverlustes auf die Intensität der Wasseraufnahme, so daß Wasseraufnahme und -abgabe bei Pflanzen weitgehend physikalischen Kräften unterworfen sind. — Die Pflanzen sind der autotrophen Ernährung angepaßt und bilden daher in geringerer Menge Abfallstoffe als die Tiere.

Alle Stoffe, die zwischen Organismus und Umwelt ausgetauscht werden, müssen in Wasser gelöst sein. Sie werden zusammen mit großen Wassermengen aufgenommen. Das Wasser besitzt nicht nur mengenmäßig den größten Anteil an der stofflichen Zusammensetzung der Lebewesen, sondern es erfüllt auch eine Reihe grundlegender Funktionen, die mit den Eigenschaften des Wassers zusammenhängen.

Das Wasser und seine Funktionen in der Zelle

Das Wasser übt im Pflanzenkörper folgende Funktionen aus:

1. Es ermöglicht als Lösungsmittel die lebenswichtigen biochemischen Reaktionen und hält das Plasma durch Quellungsprozesse im geeigneten reaktionsfähigen Zustand.
2. Als Lösungsmittel ist es Träger der wichtigsten Transportfunktionen und am Zustandekommen der Gewebespannung beteiligt.
3. Wasser nimmt als chemische Verbindung an vielen biochemischen Umsetzungen in den Zellen teil, z. B. an der Photosynthese und der Atmung.

Wasser ist eine der Voraussetzungen für das Leben auf der Erde. Auch die Entstehung des Lebens auf unserem Planeten hat sich im Wasser vollzogen. Es bildet im phylogenetischen Sinne den primären Lebensraum der Organismen. Nachdem einige Gruppen von Lebewesen diesen Lebensraum verlassen hatten, konnten sie nur weiter existieren, weil sie Einrichtungen besaßen, die ihren Wasserhaushalt stabilisierten. Während echte Wasserpflanzen in ihrem Wasserhaushalt völlig auf den Wassergehalt ihrer Umgebung angewiesen sind, besitzen die echten Landlebewesen einen eigenen Wasserhaushalt. Sie können bei relativ wasserarmer Umgebung sehr viel Wasser enthalten, reife Gurken z. B. bis zu 95 Prozent der Frischmasse. Die gesamte physiologische Leistungsfähigkeit der Landpflanzen hängt von ihrem Wasserhaushalt ab.

Die besondere Eignung des Wassers als Lebensraum für Organismen ist auf die Eigenschaften des Wassermoleküls zurückzuführen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers

Im Wassermolekül sind die drei Atome nicht auf einer Achse angeordnet, sondern sie schließen einen Winkel von rund 105° ein, an dessen Scheitel sich das Sauerstoffatom befindet, während die Wasserstoffatome den Abschluß der beiden gleich langen freien Schenkel bilden. Wasserstoffatome und Sauerstoffatom haben auch im Wassermolekül den Charakter schwacher Ionen, so daß infolge der polaren Verteilung der Atome im Wassermolekül eine polare Ladungsverteilung besteht. Wassermoleküle haben den Charakter von Dipolen. Infolgedessen können sich Wassermoleküle untereinander anziehen und unterliegen auch der Anziehung durch andere elektrisch geladene Stoffe. Die Verteilung der schwachen Ladungen im Wassermolekül entspricht räumlich den Ecken eines Tetraeders.

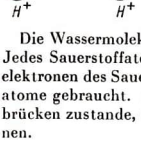


Abb. 168/1 Bau des Wassermoleküls
Die polare Anordnung der Wasserstoffmoleküle und des Sauerstoffmoleküls ist sichtbar

Die Wassermoleküle können sich untereinander über Wasserstoffbrücken verbinden. Jedes Sauerstoffatom ist als koordinativ vierwertig zu betrachten. Von den Außenelektronen des Sauerstoffs werden zwei „einsame" zur Bindung der beiden Wasserstoffatome gebraucht. Über die restlichen zwei Elektronenpaare kommen die Wasserstoffbrücken zustande, welche die Verbindung zu anderen Wassermolekülen herstellen können.

Aus der polaren Ladungsverteilung und der Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, lassen sich alle jene physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers erklären, die seine besondere Eignung als primärer Lebensraum der Organismen ausmachen. Man faßt diese Eigenschaften auch unter dem Begriff der Anomalien des Wassers zusammen. Anomalie bedeutet, daß sich das Wasser „gegen die Gesetzmäßigkeit" verhält. Damit sind die Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften gemeint, die im Vergleich zu entsprechenden Verbindungen (H_2X) von Elementen aus der gleichen Gruppe des periodischen Systems auftreten.

Derartige Abweichungen weist das Wasser im Schmelz- und Siedepunkt, in der Temperatur der größten Dichte, in der Wärmekapazität, in der Wärmeleitfähigkeit, in der Schmelz- und Verdampfungswärme und in der Dielektrizitätskonstanten auf. Sie lassen sich durch die elektrostatische Anziehung der Wassermoleküle untereinander und durch die Bildung von Molekülassoziaten über Wasserstoffbrücken erklären.

Nur im Dampfzustand liegen die Wassermoleküle voneinander getrennt vor. In den anderen Aggregatzuständen finden wir stets mehr oder weniger große Molekülaggregate. Über die Aggregationsform im flüssigen Wasser bestehen noch Unklarheiten. Dagegen kennt man die Kristallformen des Eises recht gut. Sie lassen sich genau aus der Bildung von Wasserstoffbrücken durch das koordinativ vierwertige Sauerstoffatom ableiten und geben auch die Erklärung dafür, weshalb Wasser beim Erstarren seine Dichte verringert. Zwischen 0 °C und −80 °C wird eine Kristallform ausgebildet, in der die Moleküle so angeordnet sind, daß eine geringere Dichte als bei Temperaturen über 0 °C vorliegt. Schmilzt das Eis, dann bricht die Kristallstruktur, welche die geringere Dichte bedingte, zusammen, die Moleküle können sich einander nähern und die Dichte des Wassers nimmt bis zu +4 °C zu. Die Wärmezufuhr ruft nun schon eine Verschiebung der Mengenverhältnisse der verschiedenen im flüssigen Zustand vorliegenden Aggregationsformen des Wassers hervor, so daß es zu einer erneuten Dichteverringerung kommt, die mit weiterer Zufuhr an thermischer Energie zunimmt, denn mit steigender Temperatur vermindert sich die Aggregation der Wassermoleküle. Das Dichtemaximum bei +4 °C führt in allen Gewässern bei Eisbildung dazu, daß unter dem Eis der flüssige Aggregatzustand erhalten bleibt, der eine Vorbedingung für die Erhaltung des Lebens in diesem Lebensraum ist.

Auch die hohen Schmelz- und Verdampfungswärmen erklären sich aus dem Vorhandensein der Molekülaggregate im Wasser. Neben der Wärmemenge, die für den Übergang der einzelnen Moleküle in den höheren Aggregatzustand notwendig ist, wird zusätzlich Energie benötigt, um die Molekülaggregation des vorhergehenden Aggregatzustandes aufzuheben. — Aus den gleichen Gründen erklären sich die vergleichsweise hohen Schmelz- und Siedepunkte. Nach den Regeln für die Veränderung der Schmelz- und Siedepunkte vergleichbarer Verbindungen von Elementen einer Gruppe müßten beim Wasser −150 °C und −80 °C als Schmelz- und Siedetemperaturen zu erwarten sein (NETTER). Da jedoch Molekülassoziate vorliegen, besitzt das Wasser einen Schmelzpunkt von 0 °C und eine Siedetemperatur von +100 °C. Sie stellen gleichzeitig ungefähr die extremen Grenzen für die Existenz des Lebens dar. Hohe Schmelz- und Siedewärmen bedingen bei entsprechender Energiezufuhr oder bei Energieentzug, daß der lebensnotwendige flüssige Aggregatzustand länger erhalten bleibt als bei anderen verwandten Verbindungen. Bei der Transpiration kommt es zu einer kühlenden Wirkung.

Die hohe Wärmekapazität bedingt, daß Wasser eine relativ große Wärmemenge aufnehmen kann, ehe sich die Temperatur um 1 °C erhöht.

Die Anziehung zwischen den Wassermolekülen bildet die Grundlage für den Transpirationsstrom in den Pflanzen. Die Wasserfäden in den Gefäßen stehen unter starkem Zug. Sie reißen nur deshalb nicht auseinander, weil die Kohäsionskräfte innerhalb des Wassers außerordentlich groß sind.

Die besonderen Eigenschaften des Wassermoleküls liefern uns also die Erklärung für die grundlegende Bedeutung des Wassers für die Lebewesen. Daher ist es auch verständlich, daß Temperatur- und Wasserfaktor die Großzonierung des Lebens auf der Erde am stärksten beeinflussen.

Die Diffusion

Unter Diffusion versteht man die gegenseitige Durchdringung von zwei molekulardispersen Systemen. Sie erfolgt immer in Richtung eines Konzentrationsgradienten und strebt einem Konzentrationsausgleich zu. Daraus erklärt sich auch die Bedeutung der Diffusion für die Wasser- und Stoffbewegung in den Organismen sowie für die Vorgänge der Stoffaufnahme und der Stoffabgabe. Der Eintritt des Bodenwassers und der darin gelösten Nährstoffe in die Zellwände der Wurzelepidermis erfolgt durch Diffusion. Ebenso gelangt der Wasserdampf durch Diffusion aus den Interzellularen durch die Spaltöffnungen ins Freie. Diesen Vorgang bezeichnet man als Verdunstung. Auch am Stofftransport von Zelle zu Zelle ist die Diffusion beteiligt. Innerhalb der Zelle sind viele Stoffverteilungsprozesse mit Diffusionsvorgängen verbunden.

Überschichtet man reines Wasser mit der Lösung eines Salzes oder eines anderen Stoffes in der gleichen Wassermenge, dann beginnen sich beide Flüssigkeiten infolge der Molekularbewegung zu durchdringen. Die Molekularbewegung ist eine Folge der Zufuhr von thermischer Energie aus der Umgebung. Die gleiche Energiemenge, welche sich auf die Moleküle des reinen Wassers verteilt, steht in der Lösung für Wasser- und Salzmoleküle zusammen zur Verfügung, wenn man voraussetzt, daß sich die beiden aneinandergrenzenden Lösungen unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen befinden. Daher ist die Energiemenge, die auf ein Molekül entfällt, in der Lösung geringer als im reinen Wasser. Die Bewegung der Moleküle im reinen Wasser wird daher intensiver sein als in der Lösung. So dringen die Wassermoleküle des reinen Wassers in die Lösung ein, während umgekehrt langsamer Salzmoleküle in das reine Wasser übertreten. Die Bewegung der einzelnen Moleküle ist ungerichtet. Die Bewegungsrichtung ergibt sich als Durchschnittswert für alle in einer Lösung enthaltenen Moleküle. Das Ergebnis des Diffusionsvorganges ist ein allmählicher Ausgleich der Konzentrationsunterschiede.

Während die Salzmoleküle in der Lösung eine höhere Konzentration besitzen, weist das reine Wasser gegenüber der Lösung eine höhere Konzentration an Wassermolekülen auf. Die Diffusion der Moleküle erfolgt immer vom Ort ihrer höheren Konzentration zum Ort der geringeren Konzentration. Die Abhängigkeit der Diffusion von verschiedenen Faktoren hat bereits FICK 1855 in einem Gesetz zusammengefaßt, das seinen Namen trägt:

Die diffundierte Stoffmenge ist dem Konzentrationsgradienten, der Zeit und der zur Verfügung stehenden Durchtrittsfläche direkt proportional. Sie ist dem Diffusionsweg und der Molekulargröße bzw. der relativen Molekülmasse umgekehrt proportional (genauer gesagt ist die Diffusionskonstante der Wurzel aus der relativen Molekülmasse umgekehrt proportional). Da die Konzentration nur in kleinsten Bereichen der Zeit

und des Weges als konstant anzusehen ist, werden im Fickschen Diffusionsgesetz alle Beziehungen durch Differentialquotienten ausgedrückt:

$$\frac{dM}{dt} = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{oder} \quad dM = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt \,.$$

In diesen Formeln bedeuten: M = Menge eines Stoffes, welche in der Zeit dt durch den Querschnitt q diffundiert, t = Zeit, c = Konzentration, x = Entfernung, D = Diffusionskonstante.

Die Strecken, welche dem Stofftransport durch die Diffusion zugänglich sind, müssen nach der Beziehung zwischen Diffusionsweg und -zeit sehr gering sein, weshalb der Diffusion nur im zellulären Bereich größere Bedeutung zukommt. Nach der Gleichung

$$t_{max} = \frac{x^2}{2\,D}$$

ist die Diffusionszeit dem Quadrat des Diffusionsweges proportional. Das bedeutet z. B., daß die Diffusionszeit für einen Stoff bei Verlängerung eines Weges von 1 nm auf 10 nm um das Hundertfache ansteigt. In allen Organismen, die über den Bereich einiger Zellen hinaus höher organisiert sind, finden wir besondere Transportmechanismen zur Bewältigung größerer Strecken bei der Stoff- und Wasserbewegung.

Stoff- und Wasserbewegung durch Diffusion werden schon im Bereich einer Zelle durch Plasmagrenzschichten und innerplasmatische Lamellensysteme behindert. Diese sind halbdurchlässig. Den Diffusionsvorgang, der durch halbdurchlässige Membranen (semipermeable Membranen) behindert wird, bezeichnet man als Osmose.

Die Osmose

Semipermeable Membranen setzen dem Durchtritt größerer Moleküle ein Hindernis entgegen. So können durch ideal semipermeable Wände zwischen einer Rohrzuckerlösung und reinem Wasser nur die Wassermoleküle hindurchdiffundieren. Da die Diffusion der Wassermoleküle vom Ort ihrer höheren Konzentration (reines Wasser) zum Ort ihrer geringeren Konzentration (Lösung) erfolgt, treten mehr Wassermoleküle aus dem reinen Wasser in die Zuckerlösung über als aus der Zuckerlösung in das reine Wasser. Äußerlich erscheint dieser Vorgang als eine Wasseraufnahme durch die Lösung. Derartige Wasserbewegungen finden auch zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration statt, wobei die konzentriertere der beiden Lösungen (hypertonische Lösung) verdünnt wird, während die weniger konzentrierte Lösung (hypotonische Lösung) eine Konzentration durch Wasserverlust erfährt. Am Ende des Vorganges sind die Konzentrationen ausgeglichen (isotonische Lösungen).

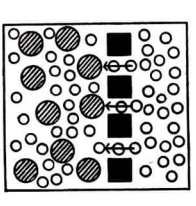


Abb. 171/1 Osmose durch eine semipermeable Membran (schwarz Membran mit „Poren", weiße Kreise Wassermoleküle, gestrichelte Kreise gelöste Stoffe, z. B. Rohrzuckermoleküle)

Biologische Grenzschichten im Protoplasma sind in keinem Falle ideal semipermeabel. Sie lassen einen erheblichen Stoffdurchtritt zu. So sind gleichzeitig Nährstoffaufnahme und osmotische Wasserbewegung möglich. Beide ermöglichen zusammen die notwendige Stoffaufnahme durch die Pflanzen.

Werden zwei Lösungen verschiedener Konzentration durch eine semipermeable Membran getrennt, dann folgt der Lösungsmittelwanderung zum Ort der höheren Konzentration des gelösten Stoffes oder anders ausgedrückt, zum Ort der geringeren Lösungsmittelkonzentration, eine Volumenvergrößerung der hypertonischen Lösung.

Schließt man diese Lösung in ein Gefäß ein, das auf einer Seite durch einen beweglichen Kolben abgedichtet werden kann, dann wird dieser Kolben durch die Volumenausdehnung in der hypertonischen Lösung emporgehoben. Lastet auf dem Kolben ein bestimmter Druck, so kann man aus der Hubhöhe und diesem Druck die Arbeit berechnen, die durch die Osmose verrichtet wird.

Verschließt man das Gefäß, das die hypertonische Lösung enthält, mit einem durchbohrten Stopfen, in dessen Bohrung ein Steigrohr steckt, dann wird der Flüssigkeitsspiegel darin durch die osmotische Lösungsmittelaufnahme ansteigen. Mit einem graduierten Rohr kann man auf diese Weise die Menge des aufgenommenen Wassers ermitteln.

Mit Hilfe einer derartigen Versuchsanordnung bestimmte 1877 PFEFFER in seinen klassischen Versuchen zur Osmose den osmotischen Druck einer Lösung. Seine semipermeable Membran stellte er dadurch her, daß er einen Tonzylinder in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumhexazyanoferrat (II)) tauchte und ihn gleichzeitig innen mit einer Kupfersulfatlösung füllte. In den Poren des Tonzylinders bildete sich dann bei der Reaktion der beiden Verbindungen eine semipermeable Niederschlagsmembran, wie sie von der Traubeschen Zelle her bekannt ist. Der Tonzylinder wurde mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Manometerrohr befestigt war. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Der „osmotische Druck" wurde nun bei verschiedenen Lösungskonzentrationen innerhalb dieser Pfefferschen Zelle gemessen. Es stellte sich heraus, daß der osmotische Druck in verdünnten Lösungen der Konzentration des gelösten Stoffes proportional war. Bei höheren Konzentrationen traten Abweichungen auf, die als Folge der Bildung von Hydratationshüllen und der räumlichen Behinderung der Moleküle angesehen werden. PFEFFER verwendete zu seinen Versuchen Rohrzuckerlösungen. Benutzte man dagegen Lösungen von Elektrolyten, dann traten abweichende Resultate auf.

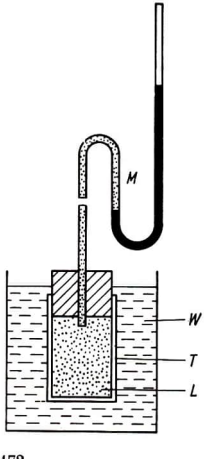


Abb. 172/1 Osmometer nach PFEFFER: In ein wassergefülltes Gefäß (W) taucht ein Tonzylinder (T), der mit einer semipermeablen Ferrozyan-Kupfer-Membran imprägniert worden ist und eine Rohrzuckerlösung enthält (L). Der Tonzylinder ist oben mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein Manometer mit Quecksilber steckt. Durch die osmotische Wasseraufnahme in den Tonzylinder vergrößert sich das Volumen der Flüssigkeit und hebt die Quecksilbersäule im Manometer an. Druckablesung in mm Quecksilbersäule

Die Ursache für den größeren osmotischen Druck in einer molaren Lösung eines Elektrolyten gegenüber der molaren Lösung eines Nichtelektrolyten hängt mit der elektrolytischen Dissoziation zusammen. Bei diesem Vorgang werden die Salze in Ionen zerlegt. Natriumchlorid zerfällt in ein Natriumion und ein Chloridion. Beide sind getrennt osmotisch wirksam. Löst man also ein Mol Natriumchlorid in Wasser, dann hat man zwei Mol osmotisch wirksamer Substanz in dieser Lösung. Die Tatsache, daß ein Mol eines gelösten binären Elektrolyten eine größere osmotische Wirksamkeit als ein Mol eines Nichtelektrolyten entfaltet, hat entscheidend zur Entdeckung der elektrolytischen Dissoziation beigetragen.

Führen wir nun unseren Osmoseversuch in einer weiteren Variante durch, in der wir die bewegliche Wand oder das Steigrohr durch einen festen Verschluß ersetzen, dann kann die im Gefäß enthaltene hypertonische Lösung nur so lange Wasser aufnehmen, wie eine Volumenausdehnung möglich ist. Nach einer gewissen Zeit wird der osmotische Druck durch den Gegendruck der Wand des Gefäßes kompensiert. Die Wasseraufnahme wird beendet. Nehmen wir an, die Wände des benutzten Gefäßes seien elastisch, dann werden sie so lange gedehnt, bis der Gegendruck der gespannten Wand eine weitere Wasseraufnahme verhindert. Bringen wir die gespannte „Zelle" in eine Lösung, deren Konzentration gegenüber der Innenlösung hypertonisch ist, dann beginnt ein Lösungsmittelstrom nach außen. Die Folge davon ist eine allmähliche Entspannung der „Zelle".

Unser Osmometergefäß mit elastischer Membran stellt ein Modell der Verhältnisse in einer Pflanzenzelle dar. Das elastische Widerlager wird dort von der Zellwand gebildet. Der Zellsaft ist die osmotisch wirksame Lösung. Als semipermeable Membranen wirken Tonoplast, Plasmalemma und innerhalb des Protoplasmas auch die Doppellamellen, welche die Begrenzung der Zellorganellen darstellen. Der Tonoplast ist der Hauptsitz der semipermeablen Eigenschaften der Zelle, zumindest in Beziehung auf den osmotisch wirksamen Zellsaft in der Vakuole.

Befindet sich die Pflanzenzelle in einer Lösung, deren Konzentration geringer als die des Zellsaftes ist, so nimmt die Zelle Wasser auf. Umgekehrt verliert sie Wasser, wenn sie sich in einer hypertonischen Lösung befindet. Wasseraufnahme und -abgabe halten sich die Waage, wenn die Zellsaftkonzentration und die Konzentration der umgebenden Lösung gleich, also isotonisch sind. Daher ist als Bilanz keine Wasserbewegung erkennbar. Die Konzentrationsverhältnisse der Zellsäfte benachbarter Zellen sind demnach für die Wasserbewegung zwischen den Zellen von großer Bedeutung. Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Wasseraufnahme durch die Wurzeln. Allerdings hat sich bei eingehenderen Untersuchungen gezeigt, daß die osmotischen Wasser- und Stoffbewegungen nicht die einzige Grundlage der Wasser- und Stoffaufnahme durch Zellen aus dem Boden oder aus dem umgebenden Gewebe sind.

Nimmt eine Zelle auf osmotischem Wege Wasser auf, dann füllt sie sich so lange mit Wasser, bis der Gegendruck der Zellwand eine weitere Ausdehnung der Vakuole verhindert. Dabei übt der Zellinhalt einen Druck auf die Zellwand aus. Dieser Druck wird als Turgordruck bezeichnet. Er gleicht in der gespannten Zelle dem Wanddruck. Der Turgordruck ist ein hydrostatischer Druck. Er ist die Ursache für die Spannung der pflanzlichen Zellen, welche zusammen mit den Stützgeweben, Kollenchym und Sklerenchym, die Standfestigkeit der Pflanzen und ihrer Gewebe bedingt. Turgordruck und osmotischer Druck sind ganz verschiedene Erscheinungen. Im Falle des osmotischen Druckes handelt es sich nicht um hydrostatischen oder elastischen Druck wie bei Turgor oder Wanddruck. Der osmotische Druck ist die konzentrationsabhängige Potenz einer Lösung, bei ihrer Verdünnung Arbeit zu verrichten (vgl. Beispiel der osmotischen Zelle, welche auf einer Seite mit einem Kolben verschlossen wurde!). Der Turgordruck ist nur eine Folge dieser Potenz.

In einer voll gespannten Pflanzenzelle wird der osmotische Druck durch den Wanddruck kompensiert. Daher nimmt die Zelle kein Wasser mehr auf. Die Differenz zwischen osmotischem Druck und Wanddruck bildet die Zellsaugkraft und führt zur Wasseraufnahme. Diese ist in der voll gespannten Zelle gleich Null. Besitzt der osmotische Druck einen höheren Wert als der Wanddruck — was in allen nicht völlig gespannten Zellen der Fall ist — dann ist die Wasseraufnahmefähigkeit als sogenannte Zellsaugkraft zu erkennen. Der umgekehrte Fall, daß der Wanddruck größer wird als der osmotische Druck, tritt nur selten ein. Das geschieht dann, wenn die Nachbarzellen der von uns betrachteten Zelle einen so starken Druck auf „unsere" Zelle ausüben, daß passiv Wasser ausgepreßt wird. Neben den Konzentrationsverhältnissen wirken auch die Ladungsverhältnisse im Protoplasma bei der Wasserbewegung mit. Man spricht in diesem Falle von Elektroosmose.

Die grundlegenden Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck, dem Wanddruck und dem Außendruck der umgebenden Zellen lassen sich in einer einfachen Formel zusammenfassen:

$$S = O - (W + A) .$$

Darin bedeuten S — Zellsaugkraft, O — osmotischer Druck, W — Wanddruck und A — Außendruck. Alle diese Größen werden in Atmosphären angegeben. Für den osmotischen Druck ist dies dadurch möglich, daß man nach der Gaszustandsgleichung von der Konzentration der Lösung (hier des Zellsaftes) auf Atmosphären umrechnet, was nach der Formel

$$p = c \cdot R \cdot T$$

geschehen kann. Darin bedeuten p Druck in Atmosphären, c Konzentration in Mol je Liter, R Gaskonstante $= 0{,}0821\,\mathrm{l} \cdot \mathrm{atm} = 0{,}0821\,\mathrm{l} \cdot \mathrm{atm} \cdot \mathrm{Grad}^{-1} \cdot 1\,\mathrm{Mol}^{-1}$, T absolute Temperatur.

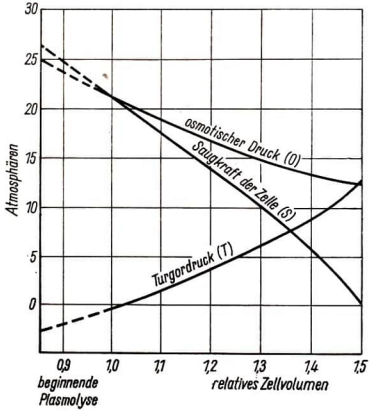


Abb. 174/1 Diagramm der osmotischen Verhältnisse in einer Zelle

Legt man Zellen eines Gewebes in eine Lösung mit höherer Konzentration, als sie der Zellsaft der Zellen besitzt, dann werden die Zellen entspannt. Weiterer Wasserentzug führt dazu, daß sich der Plasmaschlauch von der Zellwand abhebt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Plasmolyse. Die unterschiedliche Plasmaviskosität führt zu verschiedenen Plasmolyseformen.

Besitzt das Plasma eine hohe Viskosität, so daß die Kohäsion größer als die Adhäsion zur Zellwand ist, dann hebt sich der Plasmaschlauch an allen Stellen von der Zellwand ab. Der Protoplast rundet sich ab. Seine Außenseiten sind dann konvex, weshalb man auch von Konvexplasmolyse spricht. Bei geringerer Viskosität kann die Adhäsion zur Zellwand teilweise größer als die Kohäsion sein. Daher haftet das Plasma noch an einigen Stellen an der Zellwand, während es sich dazwischen abhebt. Es entstehen konkave Formen der Plasmaoberfläche. Man nennt diesen Vorgang daher Konkavplasmolyse. In extremen Fällen bilden sich viele dünne Fäden zwischen Zellwand und dem zusammengezogenen Protoplasten aus, was den Eindruck eines Krampfzustandes hervorruft. Diese Form bezeichnet man als Krampfplasmolyse. Die dünnen Fäden zwischen Protoplasma und Zellwand heißen Hechtsche Fäden.

Werden die Zellen nicht zu stark durch die Plasmolyse geschädigt, dann kann man die Plasmolyse dadurch rückgängig machen, daß man die Zellen in eine hypotonische Lösung überträgt. Sie nehmen aus dieser Lösung wieder Wasser auf und stellen ihren vollen Turgor her (Deplasmolyse).

Besitzen Plasmolytikum (zur Erzeugung der Plasmolyse verwendete Lösung) und Zellsaft gleiche Konzentration, das heißt, sind sie isotonisch, dann werden die Zellen

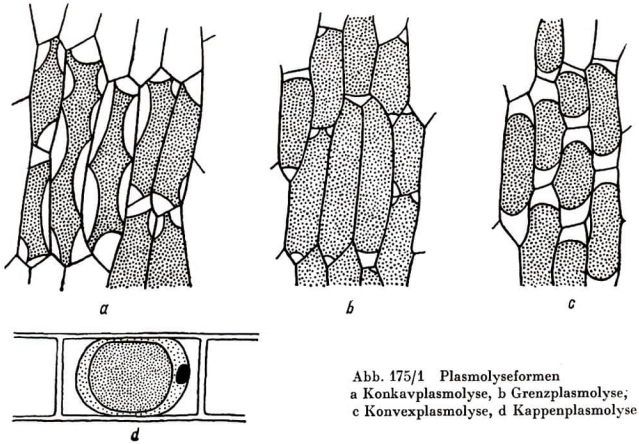


Abb. 175/1 Plasmolyseformen
a Konkavplasmolyse, b Grenzplasmolyse, c Konvexplasmolyse, d Kappenplasmolyse

zwar entspannt, es findet jedoch keine Plasmolyse statt. Diese Tatsache macht man sich bei einer Methode für die Messung des osmotischen Wertes zunutze. Die Methode wird zusammen mit einer anderen Bestimmungsart für den osmotischen Wert in einem besonderen Abschnitt behandelt

Erzeugt man die Plasmolyse mit Elektrolyten, die quellend auf den Plasmaschlauch wirken (s. S. 180 f.), dann erreicht man die sogenannte Kappenplasmolyse. Die Kappen des abgerundeten Protoplasten in der Konvexplasmolyse werden gequollen. Dabei sind die Plasmagrenzschichten und der Plasmaschlauch mikroskopisch deutlich erkennbar.

Die verschiedenen Plasmolyseformen sind in der Abbildung 175/1 wiedergegeben.

Den Wasserentzug aus Geweben durch hypertonische Außenlösungen kann man auch an einer halbierten Kartoffel demonstrieren. Man stellt die Kartoffelhälfte mit der Schnittfläche in eine Petrischale mit Wasser. Anschließend schneidet man in den oberen Teil der Kartoffelhälfte eine kleine Vertiefung. Den Rand dieser Vertiefung kerbt man an einer Stelle ein wenig ein und füllt nun in die obere Vertiefung Traubenzucker. Dieser entzieht dem Gewebe Wasser. Es bildet sich eine konzentrierte Traubenzuckerlösung. Sie verdünnt sich durch osmotische Wasseraufnahme mit der Zeit so stark, daß die Flüssigkeit infolge Volumenvergrößerung durch die seitliche Einkerbung abläuft. Man nennt diesen Vorgang Exosmose. Dabei werden die Zellen in der Nähe der Höhlung in fortschreitendem Maße plasmolysiert.

Bestimmung des osmotischen Druckes

Zur Bestimmung des osmotischen Druckes bedient man sich hauptsächlich zweier Verfahren, von denen das eine auf mikroskopischem Wege mit plasmolytischen Methoden arbeitet, während der osmotische Druck mit dem anderen Verfahren auf kryoskopischem Wege bestimmt wird.

Plasmolytische Methoden

Methode der Grenzplasmolyse: Man überträgt Gewebeschnitte, welche gleichwertig sein müssen, in eine Reihe von Lösungen mit abgestuften Konzentrationen des gelösten Stoffes. Nach einer bestimmten Zeit werden alle Schnitte auf die Zahl der plasmolysierten Zellen hin untersucht. Man findet dabei verschiedene Abstufungen zwischen völlig plasmolysierten Schnitten in den konzentriertesten Lösungen und gar nicht plasmolysierten Schnitten in den Lösungen mit den geringsten Konzentrationen. Von Grenzplasmolyse spricht man, wenn sich in einem der Schnitte bei 50 Prozent der gemessenen Zellen das Protoplasma gerade an den Zellecken abzuheben beginnt. Hier stimmen die osmotischen Drücke der Außenlösung und des Zellsaftes mit großer Näherung überein. Daher gibt die Konzentration der Außenlösung annähernd die Konzentration des Zellsaftes in Mol je Liter an. Sie kann auf die oben beschriebene Weise in Atmosphären umgerechnet werden.

Methode nach Höfler: Mit dieser Methode kann der osmotische Druck an plasmolysierten Zellen bestimmt werden. Man bringt dazu die Gewebeschnitte in ein Plasmolytikum bestimmter bekannter Konzentration, wartet die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem Ende des Plasmolysevorganges ab und mißt nun das Volumen der Zelle und das Volumen des kontrahierten Protoplasten. Da in diesem Zustand die osmotischen Drücke der Außenlösung und des Zellsaftes gleich groß sind, kann die Konzentration des Zellsaftes der nicht plasmolysierten Zelle nach folgender Proportion errechnet werden:

$$\frac{\text{Volumen des Protoplasmas}}{\text{Volumen der Zelle}} = \frac{\text{osmotischer Druck in der nichtplasmolysierten Zelle}}{\text{osmotischer Druck der Lösung}}$$

Man bestimmt dazu die Länge der ganzen Zelle, die Länge des kontrahierten Protoplasten und die Breite der Zelle. Daraus errechnet man den sogenannten Plasmolysegrad, welcher mit der Konzentration der verwendeten Lösung multipliziert den osmotischen Druck des Zellsaftes ergibt. Über einen Umrechnungsfaktor gelangt man dann zum osmotischen Druck in Atmosphären.

Kryoskopische Methode

Löst man 1 Mol eines Nichtelektrolyten in 1 Liter Wasser, so besitzt die Lösung einen um 1,86 °C niedrigeren Gefrierpunkt als reines Wasser. Liegt eine Lösung mit höherer oder geringerer Konzentration vor, so besitzt sie einen tieferen oder höheren Gefrierpunkt. Aus der Gefrierpunktserniedrigung gegenüber Wasser kann man die in einer Lösung enthaltene Menge eines gelösten Stoffes berechnen. Die sogenannte molare Gefrierpunktserniedrigung macht man sich zur Bestimmung des osmotischen Drucks einer Lösung und damit auch pflanzlicher Säfte zunutze.

Man gewinnt einen möglichst unveränderten Preßsaft aus pflanzlichem Material und ermittelt mit Hilfe eines eigens dafür konstruierten Gerätes, des Kryoskops, die Gefrierpunktserniedrigung. Aus dem gemessenen Wert wird dann mit einer Formel der osmotische Druck in Atmosphären errechnet. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß man die erhaltenen Zahlen auf eine einheitliche Temperatur beziehen. Dazu nimmt man allgemein 20 °C. Die Umrechnungsformel ist ebenfalls aus den Gasgesetzen abgeleitet.

1. Formel zur Berechnung des osmotischen Druckes:

$$P_0 = \frac{22{,}4}{1{,}86} \cdot \Delta = 12{,}04 \cdot \Delta$$

22,4 beträgt der osmotische Druck einer 1 molaren Lösung, die den Gefrierpunkt um 1,86 °C verringert.

2. Formel zur Umrechnung auf +20 °C:

$$P_{20} = 12{,}92 \cdot \Delta .$$

Bei der Gefrierpunktserniedrigung verhalten sich die dissoziierenden Verbindungen (Elektrolyte) anders als nicht dissoziierende Verbindungen. In stark verdünnten Lösungen besitzen starke Elektrolyte bei vollständiger Dissoziation die doppelte Gefrierpunktserniedrigung im Vergleich zu einer äquimolaren Lösung eines Nichtelektrolyten. Bei höher konzentrierten Lösungen und bei weniger starken Elektrolyten hängt der Grad der Verschiebung vom Dissoziationsgrad ab.

Die Tabellen 11 und 12 zeigen osmotische Drücke von pflanzlichen Preßsäften, die mit der kryoskopischen Methode bestimmt wurden, und die Beeinflussung dieser Werte durch die Bedingungen, unter denen die Pflanzen wuchsen.

Tabelle 11

Osmotische Drucke von Pflanzenpreßsäften	
Sukkulente Pflanzen	5 bis 7 atm
Schattenpflanzen	12 atm
Sonnenpflanzen	16 atm
Laubbäume	14 bis 16 atm
Nadelbäume	18 bis 22 atm

Tabelle 12

Objekt	Bedingungen	Saugkraft
Blätter von *Stachys*	Trockenperiode	37,0 atm
Blätter von *Stachys*	Regenperiode	9,7 atm
Lotus-Blüten (Vexillum)	feuchter Rasen	9,9 atm
Lotus-Blüten (Vexillum)	Felsspalte	21,5 atm
Lotus-Blüten (Vexillum)	Geröll	34,5 atm

Einfluß der Wasserversorgung auf die Zellsaugkraft von Pflanzen (nach URSPRUNG 1925, aus Handbuch der Biologie Bd. 1, S. 163).

Die Gewebespannung

Die Zellspannung ist eine Folge der osmotischen Wasseraufnahme. Die Folge der Zellspannung ganzer Gewebe ist dann die Gewebespannung.

Die Zellspannung führt zu einem Ausdehnungsbestreben der Zellen, das jedoch durch die benachbarten Gewebe, mit denen sie verwachsen sind, behindert wird. Löst man nun verschiedene Gewebe künstlich voneinander, so kann man die unterschiedliche Ausdehnung der Gewebe beobachten. Vierteilt man z. B. einen Blütenschaft von *Taraxacum officinale* (Gemeine Kuhblume), dann krümmen sich die Stengelteile nach außen, da das Ausdehnungsbestreben der inneren Gewebe größer als das der äußeren Gewebe ist, die gegenüber den inneren parenchymatischen Zellen weniger elastische Zellwände besitzen. Die gleichen Verhältnisse finden wir bei *Sambucus* spec. (Holunder). Stechen wir mit einem Korkbohrer zwischen Markzylinder und Rindengewebe, dann hebt sich der Markzylinder über das Rindengewebe hinaus. Bringt man dann den Kuhblumenstengel in eine Lösung mit hypertonischer osmotisch wirkender Konzentration, so wird die Gewebespannung aufgehoben, und die Krümmung geht zurück.

In Gewebeverbänden hängen die Spannungen von der Elastizität der Zellwände und den Spannungen der einzelnen Gewebe ab. Die Gesamtspannung eines Organs ist daher das Resultat unterschiedlicher Spannungszustände in seinen Teilen.

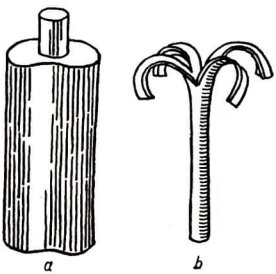


Abb. 178/1 Ausdehnung eines isolierten Markzylinders des Holunders (a) und Krümmung eines aufgeschnittenen *Taraxacum*-Blütenstengels (b) als Folge der unterschiedlichen Spannungen in verschiedenen benachbarten Geweben

Während die osmotischen Vorgänge nur jene Teile innerhalb einer Zelle erfassen, in denen freie Lösungen vorliegen, die keiner direkten Beeinflussung durch Plasmakolloide unterliegen, bestimmen Quellungsprozesse die Wasserverhältnisse der Kolloide des Protoplasmas. Vom Quellungszustand des Protoplasmas hängen Viskosität, Permeabilität, Intrabilität und Stoffwechselaktivität ab. In wenig oder gar nicht vakuolisierten Zellen bestimmt die Quellung vorwiegend oder ausschließlich die Zellspannung. Innerhalb vakuolisierter Zellen besteht offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen dem Druck der Vakuole auf die Zellwand, der über den umgebenden Plasmaschlauch wirksam wird, und dem Quellungsdruck des Plasmas. Der Quellungsdruck innerhalb des Plasmaschlauches muß den Turgor- bzw. Wanddruck kompensieren. Ist der Turgordruck größer als der Quellungsdruck, dann wird der Plasmawandbelag zusammengedrückt. Im umgekehrten Falle findet eine Ausdehnung des Protoplasmas statt. Normalerweise stehen die Druckgrößen aller Komponenten einer Zelle im Gleichgewicht, das jedoch ständig geringen Verschiebungen unterliegt. Man spricht daher auch hier von einem dynamischen Gleichgewicht.

Die Quellungserscheinungen sind jedoch nicht auf das Protoplasma beschränkt. Auch innerhalb der Vakuole befinden sich quellbare Substanzen. Ebenso sind die Zellwandbestandteile (Zellulose, Pektine und Hemizellulosen) quellbar und befinden sich in der lebenden Zelle in gequollenem Zustand. Es ist offensichtlich, daß die Quellungsvorgänge mindestens ebenso stark den Wasserhaushalt einer Zelle bestimmen wie die osmotischen Erscheinungen. Beide Prozesse wirken zusammen und verlaufen nicht scharf voneinander getrennt, sondern greifen ineinander.

Unter Quellung versteht man einen begrenzten Lösungsvorgang. Er vollzieht sich besonders an Makromolekülen. Sie lagern Wassermoleküle ein, wodurch ihre Teile in begrenztem Umfang auseinandergedrängt werden. Das führt zu einer Volumenzunahme des Quellkörpers. Besonders gut quellen elektrisch geladene Makromoleküle, da sie die Wasserdipole anziehen und sich mit einer Hydrathülle umgeben können. Auch Molekülaggregate, wie sie häufig bei Kolloiden vorkommen, sind quellbar.

Man unterscheidet begrenzte und unbegrenzte Quellung. Bei einem begrenzten Quellungsvorgang weichen die Moleküle oder Molekülteile nicht vollständig auseinander, sondern stehen trotz der Wassereinlagerung noch über größere Abstände miteinander in Verbindung. Daher wird der Zustand einer echten Lösung, wie er von Salzlösungen her bekannt ist, nicht erreicht. Findet eine unbegrenzte Quellung statt, dann gehen die Verbindungen zwischen den Molekülen verloren, und der Quellkörper verflüssigt sich. Das ist z. B. der Fall, wenn wir Tischlerleim lösen und immer mehr Wasser zugeben, bis eine dünne Flüssigkeit entsteht.

Der Quellungsvorgang ist in der Lage, Arbeit zu verrichten. Das beweist ein bekannter Versuch. Schließt man quellende Pflanzensamen in ein Gefäß ein, das oben offen ist und legt auf die quellenden Samen eine Platte mit einem Gewicht, so wird das Gewicht mit der Platte infolge der Quellung angehoben. Bei diesem Quellungsprozeß wird Wärme frei. Die Temperaturerhöhung ist in einem gut isolierten und verschlossenen Gefäß leicht mit einem Thermometer zu verfolgen.

Die Quellung beruht auf dem Dipolcharakter der Wassermoleküle und auf den elektrischen Ladungen der Makromoleküle in Plasma, Zellwand und Zellsaft. Bei den Plasmaeiweißen werden diese Ladungen durch dissoziierende Karboxylgruppen und durch den Übergang von Aminogruppen in die Ammoniumform gebildet. Die gleichen

Vorgänge sind auch für die Ladung der meisten Stoffe im Zellsaft und in der Zellwand verantwortlich. In den Zellwänden dissoziieren die Karboxylgruppen der Protopektine und der Pektinsäuren. Überwiegen die dissoziierten Karboxylgruppen in Plasma und Zellwand, so herrschen die negativen Ladungen vor. An die positiven Ladungen werden die Wasserdipole mit den negativen Enden, an die negativen Ladungen die Dipole mit den positiven Enden angelagert. Mit abnehmender Entfernung vom Ladungsschwerpunkt vermindert sich das Haltevermögen des Kolloids für Wasser, so daß die Wasserdipole immer stärker aus dem Anziehungsbereich des Kolloids herauswechseln. Zwischen freiem Wasser und kolloidal gebundenem Wasser besteht keine scharfe Grenze. Der Übergang ist fließend. Daher können die Pflanzen im Boden nicht nur das freie Wasser aufnehmen, sondern auch noch kolloidal gebundenes Wasser, wenn das Wasserhaltevermögen der Bodenkolloide nicht größer ist als die Saugkraft der Wurzeln.

Beeinflussung der Quellung durch Elektrolyte

In den Zellen finden wir in keinem Falle reines Wasser, sondern es handelt sich stets um Lösungen verschiedener Verbindungen. Die Quellung der Kolloide wird durch die gelösten Stoffe stark beeinflußt. Besonders wichtig sind dabei die Wirkungen der Elektrolyte. Elektrolyte dissoziieren in Kationen und Anionen. Beide können sich durch ihre elektrischen Ladungen mit einer Hydrathülle umgeben. Bei ihrem Eintritt in das Protoplasma bringen sie daher eine bestimmte Wassermenge mit. Sie können sich infolgedessen auch nur so weit jenen entgegengesetzt geladenen Stellen nähern, wie das ihre Wasserhüllen ermöglichen. Findet keine elektrische Neutralisierung zwischen der geladenen Gruppe des Makromoleküls und dem Gegenion statt, dann bleibt bei beiden ein größerer Teil der Wasserhülle erhalten. Die vom Ion eingebrachte Wasserhülle vermehrt die Wasserhülle des Makromoleküls um einen bestimmten Betrag. Das Ion wirkt quellend auf das Kolloid. Die Größe der Quellungswirkung hängt von der Größe der eingebrachten Wasserhülle ab. Diese ist wiederum von den Eigenschaften des betreffenden Ions abhängig.

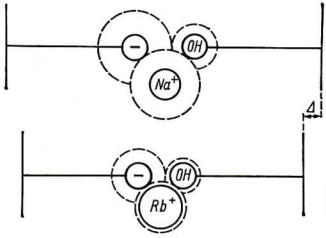


Abb. 180/1 Hydratationshülle eines Kolloids unter dem Einfluß verschiedener Kationen

Je kleiner der Ionenradius im Verhältnis zur Ladung ist, desto größer ist die auf die Einheit der Oberfläche entfallende Feldstärke. Daher können bei gleicher Ladung kleinere Ionen relativ größere Wasserhüllen ausbilden als Ionen mit größerem Radius. Es besteht eine gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen Ladung, Ionenradius und quellen-

der Wirkung eines Ions. Sie wird in der Hofmeisterschen lyotropen Reihe ausgedrückt. Je geringer die Ordnungszahl innerhalb der Perioden und innerhalb der Gruppen des Periodensystems der Elemente ist, desto stärker ist die quellende Wirkung. Die gleiche Abhängigkeit der Quellungswirkung von Ladung und Ionenradius findet man auch bei Anionen.

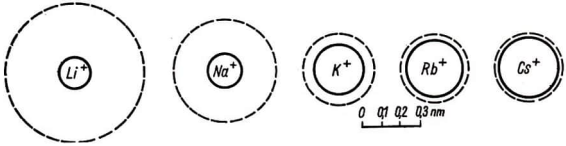


Abb. 181/1 Hofmeistersche lyotrope Reihe der quellenden Wirkung von Kationen

Lyotrope Reihe der Alkalimetalle: $Li > Na > K > Rb > Cs$
Lyotrope Anionenreihe: $SCN^- > J^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{--} > CrO_4^{--}$

Nach diesen Regeln wirken die zweiwertigen Kationen der Erdalkalimetalle gegenüber denen der Alkaliionen entquellend. Innerhalb der Zellen besteht ein Antagonismus zwischen der quellenden Wirkung der Alkaliionen, besonders des Kaliumions, und der relativ entquellenden Wirkung der Erdalkaliionen, besonders des Kalziums. Dieser Ionenantagonismus stabilisiert zu einem großen Teil den Hydratationszustand des Plasmas, der, den inneren und äußeren Bedingungen entsprechend, die Stoffwechselaktivität des Plasmas mit bestimmt.

Die relative Beeinflussung der Plasmaquellung durch verschiedene Elektrolyte wird besonders durch zwei Faktoren kompliziert: Einmal durch den Dissoziationsgrad eines Salzes und zum anderen durch die Konzentration der Salze. Die Quellung eines positiv geladenen Eiweißmoleküls wird durch Lithiumchlorid stärker behindert als durch Kaliumchlorid, da Lithiumchlorid stärker dissoziiert als Kaliumchlorid. Infolgedessen werden mehr Chlorionen aus Lithiumchlorid in Lösung gehen als von einer äquimolaren Lösung des Kaliumchlorids. Chlor steht aber in der Anionenreihe auf der entquellenden Seite, weshalb Lithiumchlorid stärker entquellend wirkt als Kaliumchlorid.

Bei hohen Ionenkonzentrationen kommt es zwischen den Ionen der Lösung und den Ladungen der Kolloide zur Konkurrenz um das Hydratationswasser. Dabei wirken dann die Ionen, welche sonst am stärksten quellend waren, nun besonders stark entquellend, da sie die größere Wasserhülle aufbauen können. Das gilt besonders dann, wenn die Ionen nicht in den Quellkörper eindringen können. Derartige Konkurrenzeffekte treten auch zwischen gleichwertigen Ionen gleicher Ladung auf.

Eine Ausnahme bildet das Wasserstoffion. Da es frei nicht von großer Beständigkeit ist, liegt es meist im Hydroniumion gebunden vor. In dieser Form soll es keine Ionendipole mit den Ladungen der Kolloide bilden, sondern durch kovalente Bindungen festgelegt werden. Es ist schwer austauschbar und steht in der lyotropen Reihe an einer Stelle, die nicht seinem Ionenradius und seiner Ladung entspricht.

Beeinflussung der Quellung durch Nichtelektrolyte

Die Wirkung der Nichtelektrolyte auf die Quellung hängt in erster Linie von der Größe der Moleküle ab. Sind diese so groß, daß sie nicht in die Kolloide einzudringen vermögen, dann bewirken sie osmotische Konkurrenz und üben demnach einen entquellenden Einfluß aus. Dringen die Moleküle der Nichtelektrolyte jedoch in das Kolloid ein, dann kann eine zusätzliche Quellung auftreten. Das ist z. B. der Fall, wenn man Gelatine in Harnstofflösungen geeigneter Konzentration legt.

Beeinflussung der Quellung durch den *p*H-Wert

Der Ladungszustand der Kolloide ist weitgehend vom *p*H-Wert abhängig. In saurem Medium verringert sich die Zahl der dissoziierten Karboxylgruppen, während in basischer Umgebung weniger Ammoniumgruppen vorliegen. Die Veränderungen in den Ladungsverhältnissen ziehen auch Änderungen im Quellungszustand des Protoplasmas nach sich. Die geringste Quellung finden wir bei dem *p*H-Wert, bei dem etwa gleichviele negative und positive Ladungen im Makromolekül vorliegen. Das Kolloid erscheint dann äußerlich neutral und kann nur in geringem Maße Wasserdipole binden. Man bezeichnet diesen *p*H-Wert als den isoelektrischen Punkt des Kolloids. Im isoelektrischen Punkt kommt es besonders leicht zur Koagulation des Eiweißes, da der Mangel an Wasserhüllen zu einer Näherung der Eiweißmoleküle und zu Molekülzusammenballungen führt (s. S. 65 f.).

*p*H-Wert-Verschiebungen regulieren teilweise physiologische Prozesse in Pflanzenzellen. So werden schnelles Öffnen und Schließen der Stomata in den Blättern durch Veränderungen des *p*H-Wertes in den Schließzellen erklärt (s. S. 225 f.). — Innerhalb eines Gewebes können Unterschiede in den *p*H-Werten der einzelnen Teile herrschen. Derartige *p*H-Wert-Differenzen zwischen Ober- und Unterseite der Blattpolster von *Phaseolus multiflorus* (Bohne) bilden die physiologische Grundlage für die tagesperiodischen Bewegungen der Blätter. Abendliche Ansäuerung infolge erhöhten CO_2-Gehaltes der Zellen und Absäuerung am Morgen durch steigenden CO_2-Verbrauch in der Photosynthese bewirken regelmäßige Verschiebungen des *p*H-Wertes. Diese sind in Ober- und Unterseite gleichsinnig und gleich groß. Da die Ausgangs-*p*H-Werte jedoch unterschiedlich sind, bewirken die gleichen Verschiebungen auf Ober- und Unterseite unterschiedliche Effekte. Abends ist die Turgeszens in der Oberseite höher als in der Unterseite. Das Blatt senkt sich. Morgens dagegen bewirkt die gegenläufige *p*H-Wert-Verschiebung, daß die Unterseite des Blattpolsters stärker gespannt ist. Das Blatt hebt sich. Das Blattpolster besitzt eine physiologische Dorsiventralität, die sich in unterschiedlichen *p*H-Werten an Ober- und Unterseite eines Stengelteils äußert. Sie bildet in diesem Falle wie bei den Schließzellen der Stomata die Grundlage für einen Bewegungsmechanismus.

Bei Messungen des *p*H-Wertes an pflanzlichen Preßsäften muß man sich darüber klar sein, daß man nur einen Mittelwert bestimmt. Tatsächlich können in den verschiedenen Zellen des untersuchten Gewebes recht große Unterschiede der Wasserstoffionenkonzentration geherrscht haben.

Das Beispiel der tagesperiodischen Blattbewegungen von *Phaseolus* zeigt, daß *p*H-Wert-Verschiebungen den Wasserhaushalt der Zellen maßgeblich beeinflussen können. Davon wird auch die Stoffwechselaktivität betroffen. Die Pflanzenzellen sind jedoch in der Lage, innerhalb physiologischer Grenzen ihren *p*H-Wert relativ konstant zu halten. Sie besitzen ein Puffersystem.

Unter einem Puffer versteht man ein Gemisch von Lösungen einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure mit einer starken Base. Während die Säure nur schwach dissoziiert, unterliegt das Salz einer starken elektrolytischen Dissoziation. Wird einem derartigen Gemisch, das bei einem bestimmten Mengenverhältnis einen bestimmten *p*H-Wert besitzt, eine Säure zugefügt, dann erscheinen in der Lösung mehr Wasserstoffionen als bisher. Nach der Gleichung für die Dissoziationskonstante müssen nun entsprechend viele dissoziierte Moleküle der schwachen Säure in den undissoziierten Zustand übergehen, damit das Gleichgewicht wieder eingestellt wird. Übersteigt die zugegebene Menge an Wasserstoffionen nicht die Pufferkapazität, dann wird der *p*H-Wert etwa wieder auf den alten Wert einreguliert. In entsprechender Weise verhindert der Puffer auch die *p*H-Wert-Veränderung bei Zugabe einer Base. Die Kapazität des Puffers hängt vom gewählten Puffergemisch und von der Konzentration des Pufferpaares ab. Säure und Salz werden meist in gleichen molaren Konzentrationen verwendet. Ein m/15 Phosphatpuffer besitzt eine höhere Pufferkapazität als ein m/45 Phosphatpuffer.

Pufferungsvorgänge innerhalb von Zellen und Geweben beruhen meist darauf, daß Karbonate und Hydrogenkarbonate, Phosphate verschiedener Basenzahl, organische Säuren und deren Salze mit starken Basen vorhanden sind und auf der Wirkung von Aminosäuren als Ampholyte.

Pufferungsvorgänge spielen jedoch auch außerhalb der Pflanzen bei der Pflanzenernährung eine Rolle. Der *p*H-Wert des Bodens beeinflußt die Stoffaufnahme. Auch der Boden-*p*H-Wert ist in verschiedenem Grade, je nach der Pufferkapazität des Bodens, gegen Schwankungen durch Pufferung gesichert. Im Boden bewirken ebenfalls Karbonat-Hydrogenkarbonat- und Phosphatsysteme einen Teil der Pufferung. Daneben puffern auch verschiedene Humusbestandteile und die Bodenkolloide.

Auch bei physiologischen Untersuchungen muß man Puffer verwenden. Dadurch vermeidet man, daß im Verlaufe des Versuches unphysiologische *p*H-Wert-Veränderungen auftreten. Man benutzt häufig solche Puffersysteme, die auch innerhalb der Zellen und im Boden wirksam sind. Dazu gehören Phosphat- und Karbonat-Hydrogenkarbonat-Puffer, Essigsäure-Azetat-Puffer, Zitratpuffer und Boratpuffer. Da diese Verbindungen jedoch einem Stoffwechsel unterliegen, in manchen Versuchen aber stoffwechselinerte Puffer erforderlich sind, hat man auch dafür entsprechende Puffersysteme entwickelt, z. B. Veronal-Natrium-Puffer.

Die Quellung wird von vielen Faktoren beeinflußt. Der Quellungszustand des Protoplasmas und der anderen quellbaren Stoffe in der Pflanzenzelle ist das Resultat der Einflüsse aller dieser gleichsinnig oder gegenläufig beeinflussenden Faktoren.

Die Donnan-Potentiale

Ein Plasmakolloid mit vorwiegend negativer Ladung adsorbiert aus der umgebenden Lösung hauptsächlich Kationen. Die Anionen dagegen bleiben in Lösung. Es kommt infolgedessen zu einer ungleichen Verteilung der negativen und positiven Ionen zwischen Kolloid und umgebender Lösung. Diese Ungleichverteilung zieht den Aufbau eines Potentials nach sich, das man nach seinem Entdecker als Donnan-Potential bezeichnet.

Derartige Ungleichverteilungen von diffusiblen Kationen und Anionen treten auch an Plasmamembranen auf, also an Tonoplast, Plasmalemma, den Begrenzungen von Plasmaorganellen und an innerplasmatischen Lamellensystemen. Die großen Plasmakolloide besitzen keine Membran, stellen jedoch gegenüber der umgebenden Lösung ein abgegrenztes System dar. Daher können sich auch zwischen Kolloiden und umgebender Lösung Donnan-Potentiale aufbauen. Sie beeinflussen den Quellungszustand des Protoplasmas und die weitere Ionenaufnahme.

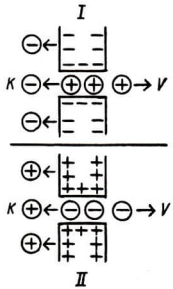
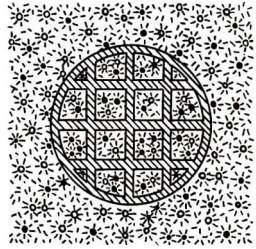


Abb. 184/1 Donnan-Verteilung von Ionen zwischen einem geladenen Kolloid und der umgebenden Lösung; ● Kationen, ○ Anionen (beide hydratisiert)

Abb. 184/2 Potentialbildung an geladenen Membranen
I mit negativer, II mit positiver Ladung. Bevorzugter Eintritt jener Ionen, die die entgegengesetzte Ladung zur Membran tragen.
K konzentriertere, V verdünntere Seite. + Kationen, — Anionen



Die Aufnahme von Stoffen in die Pflanze

Im Zusammenhang mit der stofflichen Zusammensetzung des Protoplasmas lernten wir bereits jene chemischen Elemente kennen, die für Aufbau und Funktionen der Lebewesen von Bedeutung sind. Sie werden meist in Form von Verbindungen aus der Luft oder aus dem Boden aufgenommen. Unabhängig davon, ob sie dort gasförmig oder in Lösung vorliegen, geschieht die eigentliche Aufnahme nach den gleichen Prinzipien, denn auch die gasförmigen Stoffe aus der Luft gehen in der ersten Phase ihrer Aufnahme in den gelösten Zustand über. Damit gelten dann auch für die Transportvorgänge in den Pflanzen und für die Abgabeprozesse, auch wenn diese in der Pflanze gegenüber den Tieren nur schwach entwickelt sind, gleiche Gesetzmäßigkeiten. Alle Transportvorgänge innerhalb der Zellen und Gewebe, ausgenommen der Gastransport in den Interzellularen, erfolgen in wäßrigen Lösungen. Stoffe, die sich nicht im flüssigen Aggregatzustand befinden, werden mit dem ersten Schritt des Aufnahmevorganges in Lösung gebracht. Ebenso werden die meisten Stoffe auch in gelöster Form aus den Lebewesen ausgeschieden. Nur in seltenen Fällen werden bei den Pflanzen feste Stoffe abgegeben (z. B. Oxalatkristalle). Gasförmige Ausscheidungen finden wir bei Photosynthese, Atmung und Gärungen. Die Gase werden in gelöster Form bis an die Grenze der Zellen zu den Interzellularen transportiert und gehen dort erst durch Diffusion in den gasförmigen Aggregatzustand über. Viele Stoffbewegungen beruhen daher auf den Mechanismen, die im Zusammenhang mit den Grundlagen des Wasserhaushaltes beschrieben wurden.

Obwohl die Einheitlichkeit der grundlegenden Mechanismen den Eindruck erwecken kann, als wären die Probleme der Stoffbewegung leicht zu überschauen und zu erklären, hat sich in der Praxis gezeigt, daß man hier äußerst komplexen Vorgängen gegenübersteht, die nur sehr schwer aufzuklären sind. Wenn man heute auch meist weiß, welche Prozesse beteiligt sind, so

kennt man doch den Anteil der einzelnen Vorgänge der Stoffbewegung am Gesamtprozeß nicht. Man weiß auch nur wenig darüber, welche Stoffe durch bestimmte Mechanismen aufgenommen werden. Da es sich bei den Aufnahme-, Transport- und Abgabeerscheinungen weitgehend um physikalisch-chemische Prozesse handelt, welche an die äußerst empfindlichen Strukturen der Zellen gebunden sind, lassen sie sich durch experimentelle Eingriffe in die Zelle, bei denen diese Strukturen stets in irgendeiner Form beschädigt werden, schwer erfassen. Untersuchungen an unbeschädigten lebenden Zellen geben jedoch kaum Aufschluß über die einzelnen an der Stoffbewegung beteiligten Vorgänge. Neben den rein physikalisch-chemischen Mechanismen der Stoffbewegung hat man in den vergangenen Jahren auch sogenannte „aktive" Prozesse gefunden, an denen der Stoffwechsel unmittelbaren Anteil hat. Es ist jedoch heute noch nicht möglich, sicher zu bestimmen, in welchem Maße diese aktiven Mechanismen an den Vorgängen bei der Stoffbewegung teilnehmen.

Um die Grundlagen der Stoffaufnahme verstehen zu können, müssen wir uns zuerst mit den Nährstoffquellen und den Verbindungen beschäftigen, in denen die Stoffe aufgenommen werden.

Der Boden als Nährstoffquelle

Unter Boden versteht man allgemein die oberste, schon mehr oder weniger verwitterte und die Pflanzendecke tragende Schicht der Erdkruste. Vom Beginn der Verwitterung des Muttergesteins an durchlaufen die Böden eine Entwicklung, wobei sich ihre Eigenschaften wesentlich verändern. So wird der Charakter junger Böden durch das Muttergestein bestimmt, während die Eigenarten der gealterten Böden von Klima, Pflanzendecke und Bodenlebewesen geprägt werden.

Der Boden umfaßt neben den festen Bestandteilen auch die in den Poren des Bodens enthaltene Bodenluft, das Bodenwasser und die im Boden lebenden Organismen. Der Boden bildet den Wurzelraum der Pflanzen. Sie nehmen in Wasser gelöste Teile des festen Bodensubstrats auf und benötigen die Bodenluft als Sauerstoff- und Kohlendioxidquelle für die Wurzeln. Das Kohlendioxid wird durch besondere Stoffwechselreaktionen im Dunkeln gebunden (s. S. 304). Den Stickstoff der Bodenluft nutzen die Pflanzen allgemein nicht. Er dient jedoch allen jenen Pflanzen als Stickstoffquelle, welche durch Symbiose mit bestimmten Bakterien in der Lage sind, Luftstickstoff zu binden. Dazu gehören in erster Linie die Leguminosen. Mit Hilfe von Isotopenstickstoff hat man daneben eine ganze Reihe anderer Pflanzen ermittelt, die durch eine derartige Symbiose ebenfalls in der Lage sind, Luftstickstoff zu assimilieren (s. S. 359 ff.).

Von den Elementen, welche bei einer Elementaranalyse pflanzlicher Objekte gefunden werden, nimmt die Pflanze nur Kohlenstoff allein aus der Luft auf. In geringen Mengen kann mit dem Wasser, das die Pflanze aus dem Boden aufnimmt, Kohlensäure in die Pflanze gelangen. Allerdings spielt die Kohlendioxidmenge, welche auf diesem Wege in die Pflanzen kommt, gegenüber der Aufnahme in Gasform keine große Rolle. Wieweit Landpflanzen Karbonate für die Photosynthese verwenden können und tatsächlich verwenden, ist nicht sicher bekannt.

Obwohl der größte Teil des Sauerstoffs bei der Atmung der Luft entnommen wird, bezieht die Pflanze auch mit dem Wasser aus dem Boden und durch Salze der anorganischen Sauerstoffsäuren, welche aufgenommen werden, gewisse Sauerstoffmengen aus dem Boden. Derartige Salze sind Phosphate, Sulfate und Nitrate. So entnimmt die Pflanze außer dem Kohlenstoff fast alle anderen Nährstoffelemente dem Boden. Er ist die Hauptquelle der Nährstoffe für die Pflanze.

Die Nährstoffe des Bodens werden durch die Wurzel in die Pflanze aufgenommen.

Die aufgenommene Menge ist so groß, daß alle oberirdischen Pflanzenteile von den Wurzeln versorgt werden können. Die Wurzeln besitzen, ihrer Funktion entsprechend, spezielle Strukturen. Heute weiß man allerdings, daß die Wurzel nicht nur aufnehmendes Organ, sondern darüber hinaus zu vielen synthetischen Leistungen befähigt ist.

Über die Nährstoffversorgung wirken sich die Eigenschaften des Bodens auf die Pflanzen aus. Der Boden vermittelt viele Einflüsse, welche von außen auf ihn wirken, auf die Pflanze. Die Niederschläge werden für die Pflanze fast ausschließlich über den Boden zugänglich. Der Anteil des eingedrungenen Wassers, welcher für die Pflanzen verfügbar ist, hängt von den Eigenschaften des Bodens ab. Verwitterungsgrad, Niederschlagsmenge und Bodenlebewesen beeinflussen über den Boden die Pflanzen. Über den Boden wirkt ein Komplex verschiedener äußerer Faktoren auf die Pflanze, welche die Verbreitung der Pflanzen auf der Erde wesentlich mitbestimmen. Umgekehrt kann aus der Pflanzendecke auch der Bodenzustand abgelesen werden (bodenanzeigende Pflanzen).

Welchen Einfluß der Boden auf den Stoffwechsel einer Pflanze hat, zeigen nicht zuletzt die Kulturböden. Durch Düngung und andere Maßnahmen muß ständig verhindert werden, daß der Boden zum begrenzenden Faktor der Produktivität der Kulturpflanzen wird. Bodenmängel werden sofort in sogenannten Mangelsymptomen sichtbar. Aus den Erscheinungsbildern der Mangelwirkungen kann in den meisten Fällen auf eine bestimmte Ursache geschlossen werden. In allen Fällen bewirken Mangelbedingungen im Boden aber eine verringerte physiologische Leistung der Pflanzen. Das äußert sich praktisch in vermindertem land- oder forstwirtschaftlichem Ertrag.

Die aufnehmbare Form der Nährsalze

Die Elemente, welche von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen werden, liegen dort in Verbindungen vor. Diese gehörten ursprünglich den Bodenmineralien an. Sie gehen durch mechanische oder chemische Verwitterung in lösliche Formen über, gelangen in das Bodenwasser und werden mit diesem und aus der Bodenlösung heraus von den Wurzeln aufgenommen. Je nach der Art der Verbindung und nach den Bedingungen in der Bodenlösung sind die enthaltenen Stoffe mehr oder weniger stark dissoziiert. Deshalb werden die Nährstoffe vorwiegend in Ionenform, daneben allerdings auch als undissoziierte Salze aufgenommen. Die anfallenden toten organischen Stoffe gelangen erst nach ihrer Mineralisierung im Boden wieder in das Nährstoffreservoir für die Pflanzen.

Dieser Prozeß kann allerdings so schnell ablaufen, daß ein Stoffkreislauf entsteht, der ganze Vegetationsformen unterhält. Das ist bei den tropischen Regenwäldern der Fall. Durch hohe Luftfeuchtigkeit und hohe Temperaturen bedingt, verlaufen Humifizierung und Mineralisierung so rasch, daß eine Unterbrechung dieses Kreislaufes der Stoffe durch Kahlschlag oder Abbrennen nach wenigen Jahren zu völliger Unfruchtbarkeit des Bodens führt, dessen Produktivität auf der schnellen Verrottung des reichlich anfallenden biologischen Materials beruht.

Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Bor werden vorwiegend als Anionen der entsprechenden Sauerstoffsäuren aufgenommen. Sie liegen als Nitrate (NO_3^-), verschiedenbasische Phosphate ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} und PO_4^{---}, von denen diejenigen mit dem größten Wasserstoffgehalt am besten löslich sind), Sulfate (SO_4^{--}) oder Borate (BO_3^{---}) im Boden vor.

Stickstoff kann auch in Kationenform als Ammoniumion (NH_4^+) von den Pflanzen verwertet werden. Die beiden Formen der Stickstoffverbindungen sind jedoch von unterschiedlicher physiologischer Wirkung. Bei den Nitraten handelt es sich um physiologisch basische Salze. Ammoniumsalze gehören zu den physiologisch saueren Verbindungen. Dieser Unterschied beruht darauf, daß jenes Ion bevorzugt aufgenommen wird, welches den Stickstoff enthält. Dadurch bleiben bei Nitraten meist Alkalikationen im Boden, während bei Ammoniumverbindungen Chlorid- oder Sulfationen zurückbleiben. Im ersten Falle wird der *p*H-Wert zum basischen Bereich verschoben, während bei Aufnahme von Ammoniumionen der *p*H-Wert sinkt. Außerdem entweichen Ammoniumionen leicht als Ammoniak aus dem Boden. Daher tritt ein relativ großer Stickstoffverlust auf. Nitrate sind nicht flüchtig, werden jedoch leicht ausgewaschen, da sie sehr gut löslich sind.

Auf den Kulturböden wird der häufige Stickstoffmangel noch dadurch verstärkt, daß die Erntemasse fast jährlich entfernt wird. Der Stickstoffmangel bestimmt in vielen Fällen als Minimumfaktor die Bodenfruchtbarkeit. Stickstoffmangel senkt nicht nur den Ertrag, sondern er verändert auch die Zusammensetzung des Erntegutes. Das Verhältnis zwischen Eiweißen und Fetten verschiebt sich z. B. zugunsten der Fette. Damit erhalten wir eiweißärmere Nahrung. Der Mangel an eiweißreichen Nährstoffen auf der Erde hängt auch von den Stickstoffverhältnissen im Boden ab.

Viele Elemente werden als Kationen von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen. Dazu gehören: Kalium (K^+), Natrium (Na^+), Kalzium (Ca^{++}), Magnesium (Mg^{++}), Eisen (Fe^{++} oder Fe^{+++}), Kupfer (Cu^{++}), Zink (Zn^{++}) und Mangan (Mn^{++}).

Chlor wird in Form des Chloridions (Cl^-) absorbiert. Soweit Silizium eine Rolle spielt, wird es aus den Bodensilikaten aufgenommen.

Kationen und Anionen entstammen Salzen des Bodens. Diese Salze können bei entsprechendem *p*H-Wert auch in undissoziierter Form absorbiert werden.

Die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt in erster Linie mit dem undissoziierten Wasser. Daneben findet jedoch ein Aus- und Eintausch von Wasserstoffionen statt.

Durch Untersuchungen von WINTER und Mitarbeitern wurde festgestellt, daß die Pflanzen auch verschiedene organische Verbindungen mit Benzolringen aufnehmen können. Derartige Verbindungen treten im Boden bei den Humifizierungsvorgängen auf, da es verhältnismäßig wenige Spezialisten unter den Bodenmikroorganismen gibt, die den Benzolring abbauen können. Die Versuche haben allerdings nur die Potenz der Pflanzen nachgewiesen, derartige Verbindungen zu absorbieren. Wie weit sie unter natürlichen Bedingungen auch von den Wurzeln aufgenommen werden, ist nicht bekannt.

Das Bodenwasser

Von entscheidender Bedeutung für die Aufnahmevorgänge ist das Lösungsmittel Wasser im Boden.

Das Niederschlagswasser verteilt sich im Boden, nachdem ein Teil davon durch Abfluß oder Verdunstung vor dem Eindringen verlorengegangen ist. Soweit das Wasser nicht der Erdanziehung folgend zum Grundwasser absickert (Sickerwasser), wird es hauptsächlich durch zwei Kräfte im Boden gehalten. Ein Teil bleibt als Kapillarwasser durch Adhäsion in den Bodenkapillaren hängen. In größerer Entfernung vom Grundwasser überzieht es als Film die Bodenteilchen. In der Nähe des Grundwassers füllt das Kapillarwasser die Bodenkanälchen ganz aus.

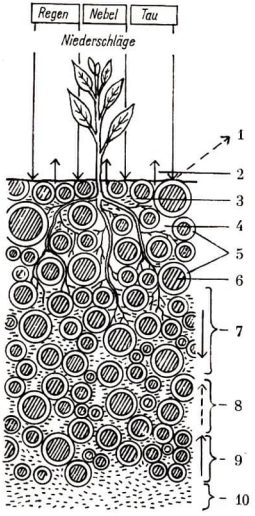


Abb. 188/1 Verteilung von Niederschlägen im Boden. Die Pfeile geben die Richtung der Wasserbewegung an. Das Schwarmwasser ist als weißer Ring um die schraffiert dargestellten Bodenkolloide gezeichnet. Das als Film-, Kapillar- und Sickerwasser auftretende freie Wasser ist durch unregelmäßige Strichelung gekennzeichnet.

1 Verluste vor dem Eindringen
a durch Abfluß infolge Bodenneigung
b durch Verdunstung vor Eindringen
2 verdunstendes Wasser aus dem Boden
3 in den Kapillaren hängendes Wasser
4 Bodenluft
5 Schwarmwasser (Haftwasser)
6 Bodenkolloide
7 versickerndes Wasser (Sickerwasser)
8 offenes Kapillarwasser (Filmwasser)
9 geschlossenes Kapillarwasser
10 geschlossene Grundwasserzone

Außerhalb der Kapillarwasserzone bleibt so viel Wasser an den Bodenteilchen haften, wie die Bodenkolloide halten können. Die Kräfte, die dieses Schwarm- oder Haftwasser an den Bodenkolloiden halten, sind die gleichen, die wir bei den Plasmakolloiden im Zusammenhang mit der Behandlung der Quellungsvorgänge kennengelernt haben. Auch hier verringert sich das Wasserhaltevermögen mit der Entfernung der Wasserdipole in der Hydrathülle vom Ladungszentrum der Bodenkolloide. An der Grenze dieses Anziehungsbereiches unterliegt die Wasserbewegung auch anderen Kräften als der elektrischen Anziehung.

Für die Pflanzen ist nur ein Teil des Bodenwassers zugänglich. Dazu gehören in erster Linie Haft- und Kapillarwasser. Soweit die Wurzeln bis zum Grundwasser reichen, kann auch dieses als Wasserquelle genutzt werden. Vom Haftwasser ist nur jener Teil aufnehmbar, der nicht durch größere Kräfte festgehalten wird, als sie durch die Saugkraft der Wurzeln gegeben sind. Daher gibt es immer einen Teil des Haftwassers, der nicht von den Pflanzen angegriffen werden kann. Seine Größe hängt von den Haltekräften der Bodenkolloide und der speziellen Saugkraft der Pflanze ab.

Die Aufnahme der Nährstoffe aus dem Boden

Stoffaufnahmevorgänge spielen sich in der Pflanze dort ab, wo die Pflanze mit ihren äußeren Oberflächen in engem Kontakt mit der Umgebung steht. Das ist an den Blatt- und Sproßachsenoberflächen gegenüber der Luft und an der Wurzeloberfläche gegenüber dem Boden der Fall. Aufnahmevorgänge laufen aber auch überall dort ab, wo

Nährstoffe aus den Leitungsbahnen in die angrenzenden Zellen übertreten und wo ein Transport von Zelle zu Zelle stattfindet, so daß dieser Vorgang dann gleichzeitig Abgabe aus einer Zelle und Aufnahme in die andere umfaßt. In allen Fällen gelten jedoch die gleichen Prinzipien, die der Stoffaufnahme aus der Umgebung zugrunde liegen. Sicher ist die mengenmäßige Beteiligung einzelner Mechanismen jedoch verschieden.

Durch die Wurzeln werden nur die Stoffe aufgenommen, die sich in unmittelbarer Nähe der Wurzeloberfläche befinden, denn das Konzentrationsgefälle, das als Folge der Wasser- und Nährstoffaufnahme entsteht, ruft zwar einen Diffusionsprozeß hervor, jedoch ist die Diffusionsgeschwindigkeit viel zu gering, um die Nährstoffversorgung der Wurzeln durch Zustrom aus größeren Entfernungen zu sichern (s. S. 171). Durch schnelles Wachstum erschließt sich die Wurzel ständig neue Nährstoffquellen im Boden.

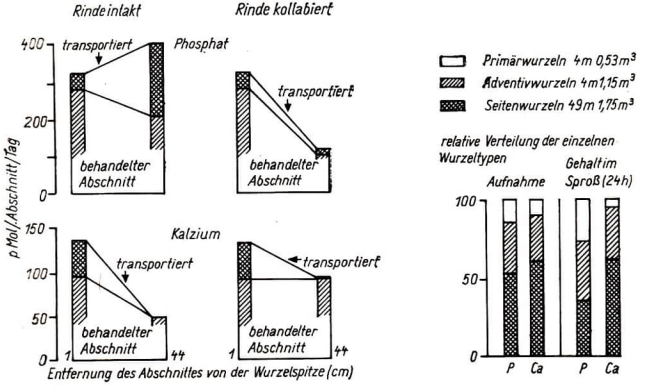


Abb. 189/1 Aufnahme und Transport von Phosphat und Kalzium durch Abschnitte von Primärwurzeln intakter Gerstenpflanzen, entweder 1 cm von der Wurzelspitze entfernt oder nahe ihrer Basis (links, nach SCOTT/RUSSEL 1970)

Abb. 189/2 Der errechnete Anteil verschiedener Teile eines Wurzelsystems einer 3—4 Wochen alten Gerstenpflanze an der gesamten Phosphat- und Kalziumaufnahme der Pflanze (rechts)

Da der Nährstoffverbrauch nur in unmittelbarer Wurzelnähe stattfindet, können wir im Ackerbau, im Gartenbau und in der Forstwirtschaft eine bestimmte Pflanzendichte einhalten, welche von Kultur zu Kultur verschieden ist und auch nicht allein von der Größe des Wurzelraumes bestimmt wird. Der Wurzelraum bestimmt allerdings dabei die minimalen Pflanzabstände.

Eine genügende Nährstoffaufnahme wird durch die starke Oberflächenvergrößerung der Wurzeln gewährleistet. Die Ausdehnung der Oberfläche beruht darauf, daß laufend viele neue Wurzelhaare gebildet werden. Sie entstehen aus Zellen der Rhizodermis (Epidermis

der Wurzeln), besitzen keine Zellwandeinlagerungen, die den Stoffdurchtritt behindern, und haben eine Lebensdauer von ungefähr 24 Stunden. Sie befinden sich nur an einer schmalen Zone hinter dem Bereich der Zellstreckung an der Wurzelspitze. Wurzelhaare finden wir an den Wurzeln aller Ordnungsgrade eines Wurzelsystems. Sie sind also in außerordentlich großer Anzahl vorhanden. An dem Wurzelballen einer in Gefäßkultur

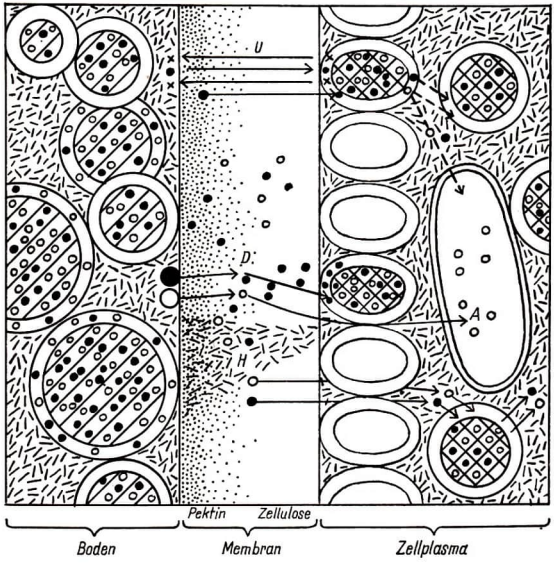


Abb. 190/1 Vergrößerter Ausschnitt der Grenze zwischen Wurzelzellen und Boden. Adsorption von Ionen an Plasmakolloide D (Kationen, vorwiegend durch Donnan-Verteilung). Ionenaustausch (U), wobei H^+-Ionen (X) aus- und Kationen eingetauscht werden. Aktive Aufnahme (A) in entsprechende Plasmastrukturen (z. B. Mitochondrien).
Zeichenerklärung: Kreis mit weißem Ring und Schraffur in einer Richtung Bodenkolloid mit Schwarmwasserhülle, Kreis mit weißem Ring und kreuzweiser Schraffur Plasmakolloid mit Hydratationswasser, unregelmäßige Strichelung freie Wasserdipole, schwarze Punkte Kationen, weiße Punkte Anionen, kleines Kreuz Wasserstoffionen, doppelt umrandetes Oval plasmatische Struktur mit aktiver Aufnahme, ganzer Pfeil direkte Aufnahme oder Weg der Ionenbewegung, gestrichelter Pfeil Aufnahme nach vorheriger Adsorption oder Diffusion im Plasma (Darstellung ohne Berücksichtigung der natürlichen Größenverhältnisse und ohne Berücksichtigung der mengenmäßigen Anteile der verschiedenen Aufnahmeprozesse, s. auch Text)

gezogenen Roggenpflanze hat man etwa 15 Milliarden Wurzelhaare geschätzt, die eine gemeinsame Oberfläche von 400 m^2 haben sollen.

Die Stoffaufnahme geht nicht allein durch die Wurzelhaare vor sich. Auch die unverholzten und unverkorkten Wurzelabschnitte sind daran beteiligt. Sogar durch Poren und Lentizellen in älteren Wurzelteilen können in Wasser gelöste Nährstoffe aufgenommen werden. In verkorkten Wurzeln von *Pinus sylvestris* (Gemeine Kiefer) soll die Wasserpermeabilität nur um die Hälfte geringer sein als in den nicht verkorkten Teilen.

Viele krautige Pflanzen, besonders die Gräser, besitzen gegenüber ihren oberirdischen Organen ein außerordentlich stark entwickeltes Wurzelsystem. Bei Roggenpflanzen, die in Gefäßen kultiviert worden waren, fand man eine 130mal größere unterirdische Oberfläche als bei den oberirdischen Organen. Die Ursache für diese — im Falle des Roggens allerdings extremen — Verhältnisse finden wir in den großen Aufnahmewiderständen, welche in den Wurzeln zu überwinden sind. Während z. B. die Wasserabgabe an den oberirdischen Organen durch besondere Öffnungen, wie Spaltöffnungen, Lentizellen oder Hydathoden begünstigt wird, muß die Wasseraufnahme an den unterirdischen Organen allein durch die Zelloberfläche vor sich gehen. Diese setzt dem Stoffeintritt einen relativ hohen Widerstand entgegen. Dazu kommt, daß die Kräfte, welche die Wasserabgabe an der Oberfläche der Pflanze gegenüber der Luft verursachen, wesentlich größer sind als jene, die den Aufnahmevorgängen in den Wurzeln zugrunde liegen.

Landpflanzen können neben den Wurzeln auch oberirdische Organe zur Wasser- und Nährstoffaufnahme verwenden. Die in Wasser gelösten Nährstoffe dringen durch die Spaltöffnungen und durch die Ektodesmen in die Zellen der Blätter ein. (Unter Ektodesmen versteht man Plasmodesmen, die durch die äußeren Zellwände der Epidermiszellen hindurch nach außen ragen.) Die auf diese Weise aufgenommenen Mengen sind jedoch im Verhältnis zum Bedarf der Pflanzen sehr gering.

Wasserpflanzen nehmen ihre Nährstoffe durch die gesamte mit dem Wasser in Verbindung stehende Oberfläche auf. Organismen, die primär im Wasser leben (Algen), besitzen keine echten Wurzeln, sondern manchmal Organe, die der Befestigung des Thallus an der Unterlage im Wasser dienen (Rhizoide).

Die Ausbildung des Wurzelsystems ist typisch für die echten Landpflanzen. Sie gehören zu den Kormophyten. Einige dieser Sproßpflanzen sind sekundär wieder zum Leben im Wasser übergegangen. Bei ihnen haben die Wurzeln als Organe der Stoffaufnahme vielfach an Bedeutung verloren.

Stoffaufnahme in Pflanzenzellen

Die Vorgänge der Stoffaufnahme durch Zellen innerhalb des Pflanzenkörpers und aus der Umgebung (Boden, Atmosphäre) in den Pflanzenkörper werden von den gleichen Prinzipien beherrscht, so daß sie nicht getrennt betrachtet zu werden brauchen. Die Forschungen der letzten Jahre haben zu der Ansicht geführt, daß bei der Stoffaufnahme in die Zellen aller Lebewesen drei verschiedene Mechanismen zusammenwirken:

1. Die auf Diffusion, Osmose und Ionenaustausch beruhende passive Permeation.
2. Die „katalysierte" oder „erleichterte" Permeation, die ebenfalls zu den passiven Mechanismen zu rechnen ist.
3. Die aktive Stoffaufnahme.

Passive Permeation

Wasser und darin gelöste Nährstoffe gelangen durch einfache Diffusion bis an die äußere Biomembran der Zellen, soweit die „Nährlösung" sich in unmittelbarer Nähe der Zelloberfläche befindet. Die Nährstoffe treten dann zuerst in den sogenannten freien Raum der Zelle (free space) ein. Er umfaßt alle jene Teile der Zellwand und des Protoplasmas, in welche die Stoffe auf rein physikalisch-chemischem Wege eindringen können (nach ROBERTSON). Derartige Vorgänge sind Diffusion und Ionenaustausch an Plasmakolloiden. Soweit reine Diffusionsprozesse ablaufen, werden Anionen und Kationen in gleichen Mengen ausgetauscht. Unter dem Einfluß der elektrischen Ladungen der Plasmakolloide werden bevorzugt Kationen aufgenommen.

Die Aufnahme in den äußeren freien Raum soll relativ schnell vor sich gehen und (nach ROBERTSON) 2 bis 5 Minuten bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes der Konzentrationen dauern. Bei *Beta*-Rüben soll der Teil des freien Raumes, welcher allein der Diffusion offensteht, 20 Prozent des Gewebes ausmachen.

Die bewegenden Kräfte dieser Vorgänge der Stoffaufnahme, an denen die Pflanze nur passiv beteiligt ist, sind Konzentrations- und elektrische Potentialgefälle. Soweit die Bewegung der gelösten Stoffe unbeeinflußt von den elektrischen Feldern der Plasmakolloide vor sich geht, sind die Konzentrationsgradienten für die Bewegung verantwortlich. Im Anziehungsbereich der Plasmakolloide wirken dann elektrische Potentialgradienten, welche die Grundlage für die Donnan-Verteilung (s. S. 183) darstellen. Elektrische Potentialgefälle wirken sich nur auf Ionen aus. Undissoziierte Stoffe unterliegen direkt nur den Konzentrationsgradienten in der Zelle. Die Verteilung der aufgenommenen Stoffe im Protoplasma und ihr Übertritt in die Vakuole erfordern wesentlich längere Zeiten als das erste Eindringen in den freien Raum. Als Ursachen dafür sind Plasmastrukturen wie Tonoplast, Kernmembran, Plastidenmembran oder Mitochondrienmembranen anzusehen. Sicher behindern auch die Lamellensysteme des Zytoplasmas Eintritt und Verteilung der Nährstoffe. Der Tonoplast beeinträchtigt besonders die Stoffaufnahme in die Vakuole.

Die Plasmaströmung ist ebenfalls an der Ausbreitung der aufgenommenen Stoffe in den Wurzelzellen beteiligt. Unmittelbar nach dem Eindringen der aufgenommenen Verbindungen in das Plasma wirken bereits Transportvorgänge an den Aufnahmeprozessen mit. — Die Stoffaufnahme hört auf, wenn durch Konzentrations- oder Ladungsausgleich die bewegenden Kräfte unwirksam werden. Daher ist die Regeneration dieser Kräfte ständig davon abhängig, daß die aufgenommenen Stoffe wieder entfernt werden. Wesentlichen Anteil an der Regeneration der Aufnahmekapazität haben Abtransport, Verbrauch in Synthesen, die teilweise schon in den Wurzelzellen ablaufen, und Synthese von neuen Plasmakolloiden, wie sie bei der ständigen Neubildung von Wurzelhaaren stattfindet.

Katalysierte Permeation

Ohne direkte Beteiligung von Stoffwechselprozessen wird bei der katalysierten Permeation der zu transportierende Stoff an eine Verbindung gebunden, die Bestandteil der Membranen ist, die Permeation durch die betreffende Membran ermöglicht und an der entgegengesetzten Membranseite wieder vom transportierten Stoff getrennt wird. Derartige „Trägermoleküle" (engl. carrier) gleichen insofern Katalysatoren, als sie selbst

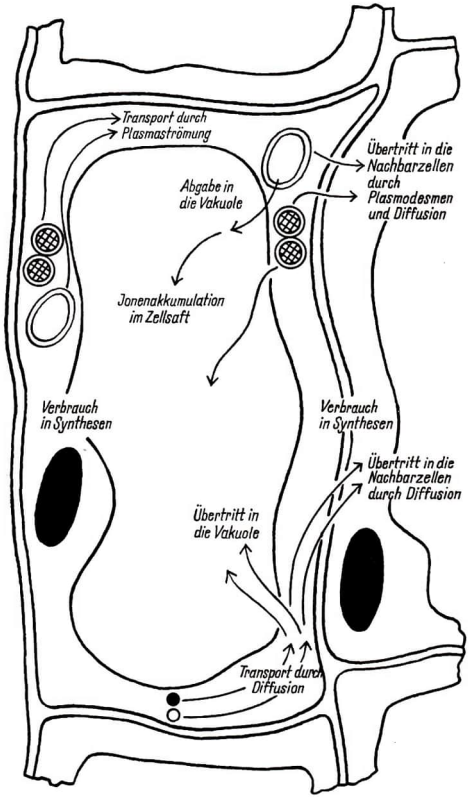


Abb. 193/1 Schema zu den Transport- und Einlagerungsvorgängen nach Aufnahme von Ionen in eine Pflanzenzelle
Transport durch Diffusionsvorgänge im freien Raum, durch Plasmaströmungen in adsorbierter oder akkumulierter Form (Mitochondrien). Einlagerung durch Synthese im Plasma und durch Ionenakkumulation im Zellsaft. Übertritt in Nachbarzellen auf passive und aktive Weise

nicht umgesetzt werden und durch die Regeneration stets erneut denselben Vorgang durchführen können. Die Kinetik dieses Permeationsvorganges entspricht der Enzymkinetik. Indirekt liegt eine Beteiligung des Stoffwechsels dadurch vor, daß Synthese und Abbau der Trägermoleküle und die Stabilisierung der Membranen, zu deren Bestandteilen die Trägermoleküle gehören, Stoffwechselvorgänge sind.

Als Modell für die katalysierte Permeation kann folgender Versuch dienen: Zwei wäßrige Lösungen sind durch eine Ölschicht getrennt. In der wäßrigen Phase a ist eine polare Molekülart A gelöst, die die unpolare Ölschicht nicht passieren kann. Liegt in der unpolaren Ölschicht eine schwach polare Molekülart M gelöst vor, die mit der Molekülart A in der Ölschicht stabile Komplexe bilden kann, dann ermöglicht die Verbindung MA die Permeation von A durch die unpolare Mittelschicht. An der Grenze zwischen der Ölschicht und der zweiten wäßrigen Lösung wird A abgespalten und M kann erneut als Träger dienen. Durch die „katalytische" Wirkung von M wird der Konzentrationsausgleich zwischen den beiderseits der Ölschicht vorhandenen wäßrigen Lösungen bewirkt. Es gibt jedoch keinen Transport entgegen dem Konzentrationsgefälle des Stoffes A.

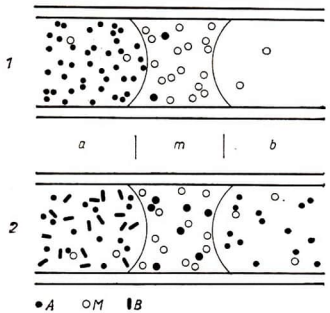


Abb. 194/1 Modellexperiment zur Carrierhypothese. Die Membranphase m wird durch einen Öltropfen in einer Kapillare repräsentiert.
1: Ausgangszustand nach Zusatz von A und Carrier M; Beginn der Equilibrierung von A.
2: Endzustand, A equilibriert. Die Ungleichverteilung von mittlerweile zugesetztem B bleibt erhalten, da B weder direkt noch via Carrier permeieren kann (nach SITTE 1969)

Werden auf diese Weise Ionen bewegt, so folgen die entsprechenden Gegenionen dem Potentialgefälle, das durch die katalysierte Permeationen der ersten Ionenart aufgebaut wird.

Die Träger können sehr „substratspezifisch" sein, eine enzymartige Eigenschaft, die eine selektive Permeation ermöglicht. Diese Spezifität kann sich sogar auf Stereoisomere erstrecken. Über die Natur der Träger ist nichts Sicheres bekannt. Es mehren sich die experimentellen Beweise dafür, daß es sich um Proteine handeln könnte.

Aktiver Transport

Die aktive Aufnahme unterscheidet sich vor allem darin von den passiven Aufnahmevorgängen, daß die Nährstoffe entgegen dem Konzentrations- oder Ladungsgradienten aufgenommen werden können. Die dazu notwendige Energie wird aus den Atmungs-

prozessen gewonnen. Durch die Stoffaufnahme entgegen dem Potentialgefälle können Ionen angehäuft werden. Das setzt voraus, daß ein Hindernis vorhanden ist, welches das Abfließen der gespeicherten Ionen durch Diffusion in Richtung des neuen Konzentrationsgradienten verhindert. Solche Diffusionsbarrieren bilden die Plasmamembranen, wie wir sie an der Grenze der Vakuolen, der Plastiden, des Zellkernes und der Mitochondrien finden. So ist es nicht verwunderlich, daß man gerade die Mitochondrien als Orte der aktiven Aufnahme nachgewiesen hat. Sie sind Zentren des Atmungsstoffwechsels in den Zellen und besitzen in ihrer Membran ein entsprechendes Diffusionshindernis. In den Mitochondrien kann z. B. Nitrat akkumuliert werden.

Die außerordentlich komplizierten und komplexen Vorgänge bei der Stoffaufnahme erschweren den sicheren Nachweis für das Mitwirken aktiver Transportvorgänge. SITTE (1969) nennt dafür folgende unabdingbare Kriterien: 1. Akkumulation des Stoffes entgegen dem Konzentrationsgefälle, wobei für Anelektrolyten ein neuer Konzentrationsgradient, für Elektrolyten ein elektrochemischer Potentialgradient zustandekommt. 2. Tatsächlicher mit dem Transport gekoppelter ATP-Verbrauch, wobei die stöchiometrischen Beziehungen zwischen abgebauter ATP-Menge und transportierter Stoffmenge sowie die Verwendung der dabei anfallenden arbeitsfähigen Energie für den Transport nachzuweisen sind.

Das erste gründlich untersuchte Beispiel für aktiven Transport durch Biomembranen war die Froschhaut, an der eine stoffwechselabhängige NaCl-Aufnahme nachgewiesen werden konnte. Die Na^+-Ionen werden aktiv bewegt, die Cl^--Ionen folgen passiv nach. Energielieferant ist der oxydative Stoffwechsel. Geht der aktive Transport vor sich, dann werden mehr exogen gebotene, mit ^{14}C markierte Substratmoleküle oxydiert als bei Fehlen des aktiven NaCl-Transportes. Es entsteht ein Mehrverbrauch an Sauerstoff von 1 Mol O_2 auf 18 Mol Na^+-Ionen. Der energetische Wirkungsgrad liegt bei 30%. Ein einfacheres Modell ist die Erythrozytenmembran, die im Gegensatz zur Froschhaut einschichtig ist. Hier werden gekoppelt und gegenläufig Na^+ und K^+ aktiv transportiert, wobei die Energie aus der Glykolyse stammt (s. S. 294 f.). Potentialdifferenzen, die infolge aktiven Ionentransportes aufgebaut werden, spielen bei der Erregungsleitung an Nervenfasern eine wichtige Rolle. Die Hochspannungseffekte bei Zitteraal und -rochen sind Ergebnis aktiver Transportvorgänge. Aktiver Transport wurde für Anionen, Na^+, K^+, Ca^{++}, Aminosäuren, Kohlenhydrate, Nukleotide und andere Stoffe nachgewiesen. Der teilweise angenommene aktive Wassertransport ist nicht bewiesen. Aktive Ionentransportvorgänge und der damit gekoppelte Aufbau von Potentialdifferenzen sind an den Membransystemen von Mitochondrien und Plastiden nachgewiesen worden. Ihnen wird nach neueren Untersuchungen besondere Bedeutung bei der Kopplung von Redoxreaktionen in Endoxydation und Photosynthese mit der Synthese von ATP aus ADP und anorganischem Phosphat beigemessen (s. S. 322 f.).

Eigenschaften der Trägermoleküle

Auf der Suche nach den Transportmolekülen lag es nahe, an Proteine zu denken, da sie Bestandteile der Biomembranen sind und Träger der erforderlichen vielfältigen Spezifitäten sein können. Tatsächlich gelang es, derartige Transportproteine nachzuweisen. Sie haben viele unterschiedliche Benennungen erhalten: „Carrier" (= Träger), „sites" (= Orte des Durchtritts durch Biomembranen), Permeasen, Translokasen, Transportasen oder Transforen. Die Endung „asen" ist insofern irreführend, als es sich

bei den Transportproteinen nicht um Enzyme handelt. Einige der kleineren Transportproteine bestehen aus etwa 300 Aminosäureresten und weisen Dimensionen auf, die etwa der Membrandicke entsprechen. Es scheint sich um reine Proteine zu handeln. Ein Vorherrschen bestimmter Aminosäuren in Transportproteinen konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Es ist fraglich, ob die Transportproteine selbst in den Membranen beweglich sind. Man kann sie eher als spezifische „Durchlaßstellen" in der Membran betrachten, in denen sich die Permeanden bewegen. Ihre Spezifität gestattet dann jeweils den Durchtritt einer bestimmten Molekülart an der Stelle, an der sich das entsprechende Transportprotein in der Membran befindet.

Eine besondere Gruppe von Proteinen, die eine Funktion beim aktiven Transport von Stoffen durch Biomembranen haben, bilden die Membran-ATPasen, d. h. in den Membranen lokalisierte Phosphatasen, die die terminale Phosphatgruppe von ATP abspalten und dabei Ionentransport bewirken. Membran-ATPasen sind in allen bisher untersuchten Membranen festgestellt worden. Diese Enzyme bewirken zum Beispiel einen polaren und gegenläufigen Transport von Na^+ und K^+ durch Membranen. ATP wird an der Membranaußenseite gespalten, wobei die terminale Phosphatgruppe auf das Enzym übertragen und das für diese Reaktion erforderliche Na^+ von „innen" nach „außen" durch die Membran bewegt wird. Auf ein gespaltenes ATP-Molekül kommen drei bewegte Na^+-Ionen. In entgegengesetzter Richtung werden gleichzeitig 2 K^+-Ionen transportiert, die wahrscheinlich an der Abspaltung des auf das Enzym übertragenen Phosphatrestes beteiligt sind. ADP und anorganisches Phosphat, die Produkte der ATP-Spaltung, werden von der Membran nach innen abgegeben. Die Umkehrung der ATP-Spaltung durch Membran-ATPasen bildet die Basis für Theorien über die Kopplung von photosynthetischen und respiratorischen Redoxreaktionen mit der ATP-Synthese. Nachweislich läßt sich die ATP-Spaltung durch Membran-ATPasen mittels entsprechender Ionengradienten umkehren (vgl. S. 323).

Poren als Durchtrittsstellen in Biomembranen

Bereits in der 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts waren verschiedene Theorien über den Stoffdurchtritt durch Plasmagrenzschichten entwickelt worden, die unter den Namen Ultrafiltertheorie, Lipoidtheorie und als eine Kombination aus diesen beiden, die Lipoidfiltertheorie bekannt geworden sind.

Die **Ultrafiltertheorie:** Sie entstand aus der Beobachtung, daß Moleküle mit größerem Durchmesser schwerer permeieren als solche, deren Größe geringer ist. Der Gedanke an „porenartige" Durchtrittsstellen lag nahe. Sie sollten nur von solchen Stoffen passiert werden, die selbst einen geringeren Durchmesser haben als die Poren. Nach dieser Theorie wirken die Plasmamembranen wie Filter. Diese Auffassung wurde von TRAUBE bereits 1867 erstmals geäußert.

Die **Lipoidtheorie:** Es stellte sich jedoch bald heraus, daß es relativ große Moleküle gibt, die nach der Ultrafiltertheorie nicht in die Zellen eindringen dürften, die aber schnell und gut permeierten. Diese Stoffe haben alle eine Eigenschaft gemeinsam: sie sind lipophil, das heißt fettlöslich und apolar. Auf der Grundlage dieser Tatsachen entwickelte OVERTON 1895 die Lipoidtheorie der Permeabilität, wonach die Stoffe nicht durch „Mikroporen", sondern durch einen Lösungsvorgang durch die Plasmamembra-

nen gelangen sollten. Mit dieser Theorie war jedoch die Wasseraufnahme schwer zu erklären.

Weiterentwicklungen: Man hat später versucht, beide Theorien dadurch zu vereinigen, daß man einen mosaikartigen Aufbau der Plasmamembranen annahm. Es sollten „Ultrafilterfelder" mit „Lipoidfeldern" abwechseln, so daß durch die einen polare, wasserlösliche Verbindungen, durch die anderen aber apolare, wasserunlösliche Stoffe aufgenommen werden sollten.

Die modernen Untersuchungen haben ergeben, daß es wirklich Poren in Biomembranen gibt. Sie haben einen Durchmesser von etwa 0,4 nm und dienen als Durchtrittsstellen für Stoffe, die passiv durch Diffusion und Osmose im Massenfluß bewegt werden. Die Summe aller Porenareale macht bei Erythrozytenmembranen weniger als 1% der gesamten Oberfläche dieser Blutzellen aus. Es ist nicht klar, ob es sich bei diesen Poren um dauernde kanalartige Bildungen in den Membranen handelt, oder um veränderliche Lücken zwischen den Kohlenwasserstoffketten der Lipoidmoleküle. Träfe das letztere zu, dann gäbe es keine festen Stellen mit Poren, sondern diese würden laufend neu entstehen und verschwinden. Das Vorliegen von Poren beweist jedenfalls die Gültigkeit der Ultrafiltertheorie für Teilvorgänge des Stofftransportes durch Biomembranen. Katalysierte Permeation und aktiver Transport mit ihren Trägerproteinen können im Sinne der Lipoidtheorie mit der Vorstellung vom Vorhandensein spezifischer Durchlaßstellen für bestimmte Anelektrolyten und Elektrolyten verbunden werden.

Phagozytose und Pinozytose

Biomembranen sind keine starren Strukturen, die in Lage, Funktion und Anordnung der Bausteine innerhalb der Membran über lange Zeiten unverändert erhalten bleiben. Einen Beweis für Dynamik und Variabilität der Biomembranen liefern Phagozytose und Pinozytose, bei denen es sich um die Aufnahme größerer fester bzw. flüssiger Permeanden handelt. Die Partikel oder „Tröpfchen" werden von den Membranen „umflossen" und auf diese Weise in die Zellen inkorporiert. Das äußerliche Bild dieses Vorganges war seit langem durch die Nahrungsaufnahme von Amöbenzellen bekannt. Als Aufnahmevorgänge sind Phagozytose und Pinozytose jedoch viel weiter verbreitet.

Zusammengefaßt verläuft die Nährstoffaufnahme folgendermaßen: Die Nährstoffe gelangen durch das Zusammenwirken verschiedener Aufnahmevorgänge aus dem Boden in gelöster Form in die äußeren Zellen der Wurzeln. Von hier aus werden sie in alle anderen Teile der Pflanze transportiert. Sie werden dazu teilweise schon in den Wurzeln in organische Verbindungen eingebaut. Ein Teil der aufgenommenen Stoffe wird bereits in den Wurzeln zur Synthese von Bausteinen neuer Wurzelzellen verwendet. Ein zunehmend größerer Teil wird während des Transportes von den Zellen, die am Transport beteiligt sind oder den Haupttransportwegen anliegen, verbraucht. Im Verlaufe des Transportes finden laufend Aufnahmevorgänge zwischen benachbarten Zellen statt.

Aufnahmevorgänge innerhalb des Pflanzenkörpers

Soweit der Stofftransport innerhalb des Protoplasmas stattfindet, gibt es keinen Übertritt der aufgenommenen Stoffe aus einer Zelle in eine andere, bei dem die Plasmagrenzschichten passiert werden müssen. Wird auf dem Transportwege die Vakuole

passiert, dann müssen die Stoffe wenigstens den Tonoplasten durchdringen. Verläuft der Transport außerhalb des Protoplasmas, beispielsweise in den Zellwänden, dann müssen die transportierten Substanzen irgendwo wieder in die Zellen eintreten. Auch bei einem Stoffaustausch zwischen benachbarten Zellen, bei dem die Substanzen das Plasma der einen Zelle verlassen, ehe sie in das Plasma der anderen eindringen, laufen Aufnahmeprozesse ab. In allen Fällen, bei denen der Stofftransport mit einer Passage durch plasmatische Membranen stattfindet, wirken einfache passive Permeation, passive katalysierte Permeation und aktiver Transport durch die Membranen zusammen.

Nur wenn die Nährstoffe durch Plasmodesmen von einer Zelle in die andere gelangen, brauchen bei Aufnahmeprozessen innerhalb der Pflanzenorgane und -gewebe keine Plasmagrenzschichten passiert zu werden.

Aufnahme und Abgabe von Substanzen innerhalb des Pflanzenkörpers sind eng mit den Transportprozessen verknüpft (s. Stofftransport, S. 203 ff.).

Aufnahme gasförmiger Stoffe in die Pflanze

Gasförmige Stoffe werden durch die Spaltöffnungen in die Blätter der Pflanzen aufgenommen. Auch die Lentizellen in den Rinden holziger Gewächse dienen dem Gasaustausch.

Die Aufnahme gasförmiger Stoffe vollzieht sich zunächst nach den Gesetzen der Diffusion, die bei Gasen in idealerer Form wirksam sind als bei Flüssigkeiten. Sie gelangen an einem Partialdruckgradienten entlang in die Interzellularen. Diese sind von Zellen umgeben, deren mit Wasser durchtränkte Zellwände mit dem gasförmigen Inhalt der Interzellularen in Berührung stehen. Dort werden die Gase im Wasser gelöst. In gelöster Form dringen die Gase durch die Plasmagrenzschichten in die Zellen ein. Innerhalb der Zellen werden sie zu den Orten des Verbrauches transportiert. Auf diesem Wege müssen sie verschiedene Diffusionshindernisse passieren. Die Photosynthese findet z. B. in den Chloroplasten statt, die von einer Doppelmembran umgeben sind. Das Zentrum der Atmungstätigkeit der Zellen befindet sich in den Mitochondrien. Auch sie sind von Membranen aus Doppellamellen umgeben. Diese Membranen müssen der gelöste Sauerstoff und das Kohlendioxid durchqueren.

Auch die Abgabe gasförmiger Stoffe erfolgt an der Grenze zwischen wasserhaltigen Zellwänden und Interzellularengasraum. Von hier aus gelangen die Gase dann zu den Atemhöhlen hinter den Spaltöffnungen. Durch die Spaltöffnungen treten sie in die Außenluft über.

Die Flüssigkeiten in den Zellen enthalten gelöste Gase. Am Tage wird bei intensiver Photosynthese Kohlendioxid verbraucht und Sauerstoff abgegeben. Der photosynthetische Gasaustausch ist größer als der Gasaustausch bei den gleichzeitig ablaufenden Atmungsprozessen. Daher wird der Austausch der Atmungsgase nach außen kaum sichtbar. Das entwickelte Atmungskohlendioxid bleibt in Lösung und kann innerhalb der Zelle auch zu den Chloroplasten gelangen, wenn es sich um photosynthetisch aktives Gewebe handelt. In den Chloroplasten kann dieses Kohlendioxid gleich wieder assimiliert werden. Messen wir den photosynthetischen Gasaustausch an grünen Organen der Pflanzen, dann erfassen wir nur die Bilanz der Austauschvorgänge bei Atmung und Photosynthese.

Die Beeinflussung der Aufnahme durch äußere Faktoren

Die Aufnahme von Nährstoffen wird durch verschiedene äußere Faktoren beeinflußt, welche meist über den Boden auf die Pflanze einwirken. Dazu gehören: Zustand der Mineralstoffe im Boden, Konzentration der Nährstoffe im Boden, Wassergehalt des Bodens, Boden-*p*H-Wert, Temperatur und Durchlüftung des Bodens.

Die Nährstoffe für die Pflanze können im Boden gelöst, an Bodenkolloide adsorbiert, nicht austauschbar gebunden oder als Teil der organischen Bodenbestandteile vorliegen. In dieser Reihenfolge nimmt auch die Aufnehmbarkeit für die Pflanzen ab. Enge Beziehungen bestehen zwischen der ersten und der zweiten Form, in welcher die Nährstoffe im Boden vorliegen. Je fester die Ionen adsorbiert sind, um so schlechter gehen sie in den gelösten Zustand über und umgekehrt. Die wichtigsten austauschbar adsorbierten Kationen sind Ca^{++}, K^{+} und Na^{+}. In der angeführten Reihenfolge nimmt ihre Austauschbarkeit ab. Je schwerer austauschbar die Kationen aber sind, um so weniger gut gehen sie in den gelösten Zustand über. — Während den Pflanzen gelöste und adsorbierte Ionen recht gut zugänglich sind, können die Stoffe der anderen beiden Zustände kaum von den Pflanzen erschlossen werden. Sie werden erst nach Verwitterung des Gesteins und Mineralisierung der organischen Bodenbestandteile zugänglich. Verwitterung und Mineralisierung hängen ebenfalls von Temperatur, Wassergehalt und Boden-*p*H-Wert ab, so daß diese Faktoren nicht nur direkt auf die Nährstoffaufnahme wirken, sondern auch auf indirektem Wege.

Die Konzentration der Bodenmineralstoffe beeinflußt die verschiedenen Vorgänge, welche an der Aufnahme beteiligt sind, in unterschiedlichem Maße und auf unterschiedliche Weise. Während die passiven Aufnahmeprozesse bis zur Einstellung des Gleichgewichtes von den Konzentrationsverhältnissen abhängig sind, erweisen sich die aktiven Aufnahmevorgänge nur bei geringen Konzentrationen (bei Karottengewebe bis zu 0,04 mol für KCl nach ROBERTSON 1958) als konzentrationsabhängig. Bei höheren Konzentrationen sollen sie nicht mehr von den Konzentrationsbedingungen abhängig sein. — Dabei sind es vier Komponenten, welche die Konzentrationsverhältnisse bestimmen: adsorbierte Stoffe an den Bodenkolloiden, in der Bodenlösung enthaltene Verbindungen, gelöste Stoffe der freien Lösung in den Wurzelzellen und an den Zellkolloiden adsorbierte Ionen. Die passiven Aufnahmeprozesse werden davon bestimmt, daß zwischen diesen Komponenten ein Konzentrationsausgleich angestrebt wird. Wird in einer dieser Komponenten die Konzentration verändert, dann ist die passive Ionenbewegung darauf gerichtet, das Gleichgewicht neu einzustellen. Die Konzentration der Ionen in der Lösung innerhalb der Zelle und an den Zellkolloiden wird ständig durch Abtransport und Verbrauch in Synthesen verändert. So bewirken innere Faktoren, daß die Aufnahme von Nährstoffen nicht zum Erliegen kommt.

Die Einflüsse des Wassergehaltes auf die Nährstoffaufnahme sind schwer zu beurteilen, da sie von den Einflüssen des Wassers auf das Wurzelwachstum unterschieden werden müssen. Sicher hängt aber die Konzentration der Bodenlösung vom Wassergehalt des Bodens ab. Die Aufnahme einzelner Ionen soll von Konzentrationsschwankungen unterschiedlich betroffen werden. Während sich P, Ca und Mg indifferent verhalten sollen, steigt die Nitrataufnahme bei sinkendem Bodenwassergehalt, die Kaliumaufnahme dagegen nimmt ab.

Der Einfluß des Boden-*p*H-Wertes wirkt sich auf Boden- und Plasmakolloide aus. Die Ladung der Kolloide hängt vom *p*H-Wert ab, ebenso ihre Kapazität zur Ionenaufnahme und -abgabe. Sinkender *p*H-Wert bedeutet, daß weniger negative Ladungen

vorhanden sind. Der Kationenaustausch verringert sich. In umgekehrter Richtung wirkt eine Erhöhung des *p*H-Wertes. Die positiven Ladungen nehmen ab, so daß bei gesteigertem Kationenaustausch der Anionenaustausch vermindert wird. Zum Beispiel kann bei sehr niedrigen *p*H-Werten die Aufnahme von Ca^{++} fast völlig aufhören, während bei hohem *p*H-Wert kaum noch Phosphat aufgenommen wird.

Über den Einfluß des *p*H-Wertes auf die aktiven Aufnahmevorgänge ist bisher wenig bekannt.

Temperaturerhöhung beschleunigt und Temperatursenkung vermindert sowohl die Adsorptionsprozesse an den Plasmakolloiden als auch durch den Einfluß auf den Stoffwechsel die aktiven Aufnahmeprozesse.

Die Luftzufuhr für die Wurzeln beeinflußt besonders die aktiven Aufnahmevorgänge, welche in erster Linie von der Atmung abhängen. Sogenannte kalte Böden enthalten relativ wenig Luft, dafür aber verhältnismäßig viel Wasser. Durch ungünstige Wasser-Luft-Verhältnisse erhalten die Wurzeln nicht nur zu wenig Luft, sondern sie leben oft auch unter ungünstigen Temperaturbedingungen. Die relativ hohe Wärmekapazität des Wassers läßt in kalten Böden nur eine langsame Erhöhung der Bodentemperatur zu. Dadurch laufen die Aufnahmevorgänge gegenüber wärmeren Böden mit günstigerem Luft-Wasser-Verhältnis langsamer ab.

Alle genannten äußeren Faktoren beeinflussen in gegenseitiger Abhängigkeit die Aufnahme von Nährstoffen in die Pflanzen. Diese hängt jedoch wenigstens ebenso stark von den Bedingungen innerhalb der Zellen ab.

Die Beeinflussung der Aufnahme durch innere Faktoren

Die wichtigsten inneren Faktoren, welche die Stoffaufnahme beeinflussen, sind: Ladungszustand der Kolloide, selektive Aufnahme, Konkurrenzeffekte zwischen aufgenommenen Stoffen, Stoffwechselprozesse (Photosynthese, Atmung und Transpiration) und spezielle Eigenarten der aufnehmenden Pflanze.

Für die Wirkungen des Ladungszustandes der Kolloide gelten die gleichen Regeln, die schon im Zusammenhang mit den äußeren Faktoren erwähnt wurden. Zum Unterschied von den Bodenkolloiden hängt der Ladungszustand der Kolloide innerhalb der Zellen aber auch von den Stoffwechselverhältnissen ab.

Besonders deutlich wird das in den Zellen, welche die Aufnahme gasförmiger Stoffe regulieren, in den Stomata. Der geringere Verbrauch an Kohlendioxid während der Nacht führt dazu, daß gelöstes CO_2 angereichert wird. Es kommt zu einer Ansäuerung in den Zellen selbst und in ihrer Umgebung. Umgekehrt beginnt am Morgen mit der Photosynthese ein erhöhter Verbrauch an Kohlendioxid, und der *p*H-Wert sinkt wieder ein wenig. Der Ladungszustand der Plasmakolloide und die davon abhängigen Permeabilitätsverhältnisse werden von den *p*H-Wert-Änderungen beeinflußt und wirken sich auf die Stomatabewegung aus (s. S. 225 f.). — Die Wirkung der veränderten Ladungsverhältnisse ist in anderen Zellen nicht ganz so offensichtlich. — Obwohl die Zellwände keine wesentlichen Hindernisse der Stoffaufnahme darstellen, besitzen sie in den dissoziierenden Karboxylgruppen der Pektine und Pektinsäuren elektrisch geladene Gruppen, die einen gewissen Einfluß auf die Kationen- und Anionenaufnahme ausüben.

Eine selektive Aufnahme liegt dann vor, wenn die Pflanze aus einem Angebot von Stoffen unabhängig von der Außenkonzentration und den Ladungsverhältnissen der Plasmakolloide ein bestimmtes Ion bevorzugt aufnimmt. So verglich COLLANDER 21

verschiedene Pflanzenarten im gleichen Medium nach Zugabe von gleichen Konzentrationen an Natrium (Na), Kalium (K) und Rubidium (Rb) hinsichtlich der Aufnahme dieser Kationen. Dabei fand er, daß die Unterschiede im Natriumgehalt der Pflanzen sich maximal wie 1 zu 60 verhielten. Bei Arten mit extremen Unterschieden im Natriumgehalt verhielten sich dagegen die Extremwerte des Kaliumgehaltes wie 1 zu 3. Demnach wurden Kaliumionen selektiv aufgenommen. Die Ursachen dafür, daß bestimmte Ionen selektiv aufgenommen werden, sind in der aktiven Ionenaufnahme zu suchen (s. S. 194).

Typische Erscheinungen der Konkurrenz von Ionen innerhalb der Zellen haben wir schon bei der antagonistischen Wirkung von Kalium und Kalzium auf den Quellungszustand der Kolloide kennengelernt. Verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des Kaliums, dann wird die Permeabilität erhöht, was zu günstigeren Bedingungen für die Stoffaufnahme führt. Umgekehrt bewirkt erhöhter Kalziumgehalt verminderte Permeabilität und damit verminderte Stoffaufnahme. Der Ionenantagonismus zwischen Kalium und Kalzium ist also einer der Faktoren, welche über die Permeabilität die Stoffaufnahme beeinflussen.

Die Stoffwechselprozesse wirken direkt und indirekt an den Aufnahmevorgängen mit. Ständig werden große Mengen an Nitrat-Anionen reduziert und in der Biosynthese von Aminosäuren und Eiweißen verbraucht. Phosphationen werden mit Monosacchariden verestert oder für den Aufbau von Nukleotiden verbraucht. Sulfationen dienen zum Aufbau von Merkaptoaminosäuren. Der Verbrauch von Ionen in Synthesen wirkt sich auf die Salzkonzentration innerhalb der Zellen aus und beeinflußt direkt die Stoffaufnahme.

Indirekt wirkt das Stoffwechselgeschehen über die synthetisierten Verbindungen auf die Aufnahmeprozesse ein. Neu gebildete Eiweiße bedeuten auch neue Orte für den Ionenaustausch. Die aktiven Aufnahmeprozesse hängen von der Atmungsintensität ab. Die photosynthetisch erzeugten Zucker bilden neue Akzeptoren für Phosphorsäure zur Synthese von Zuckerphosphaten. — Diese wenigen Beispiele zeigen deutlich, wie eng Stoffaufnahme und andere Stoffwechselerscheinungen miteinander verbunden sind. So ist es auch nicht verwunderlich, daß junge wachsende Gewebe mit intensivem Stoffwechsel auch die stärkste Ionenaufnahme zeigen.

Die Ionenaufnahme verändert sich auch mit dem Entwicklungszustand einer Pflanze. Junge Zellen enthalten relativ mehr Kalium als Kalzium. In älteren Zellen verschiebt sich dieses Verhältnis immer mehr zugunsten des Kalziums, das sich in den Zellen anreichert.

Die Anschauungen über den Einfluß des Transpirationsstromes haben in den vergangenen Jahren eine beträchtliche Wandlung erfahren. Hatte man ursprünglich angenommen, daß die Ionenaufnahme allein das Ergebnis der Wirkung des Transpirationsstromes sei, so stellte sich bei gründlicherer Untersuchung bald heraus, daß die erwartete Parallelität zwischen Wasserstrom und Salzaufnahme nicht besteht. Daher mißt man teilweise dem Transpirationsstrom auch keinerlei Bedeutung für den Stoffaufnahmevorgang bei. Wie weit der Transpirationsstrom wirklich beteiligt ist, ist bis heute noch unbekannt.

Die bisher besprochenen inneren Faktoren, welche die Aufnahme beeinflussen, wirken mehr oder weniger in allen Pflanzen. Daneben bestehen jedoch auch arteigene Unterschiede in der Aktivität der einzelnen Aufnahmeprozesse und in der Verwendung der aufgenommenen Stoffe. Sie können nur durch vergleichende Untersuchungen ermittelt und von den allgemein gültigen Regeln der Stoffaufnahme unterschieden werden.

Die Nährstoffaufnahme ist ein äußerst komplexer Vorgang. Bisher lassen sich nur Aussagen über Teilprozesse machen, während wir vom gesamten Geschehen noch kein sicheres Bild entwerfen können. Wir wissen nicht, ob es den tatsächlichen Verhältnissen wirklich entspricht, oder ob nicht gegenwärtig einfach besser bekannte Teilvorgänge als Hauptsache angesehen werden, so daß die Bewertung des Anteils der einzelnen Aufnahmeprozesse rein subjektiv ist.

Die Bedeutung verschiedener Mineralstoffe für die Pflanzen

Es gibt kaum eine Lebenserscheinung, an der nicht irgendwie Mineralstoffe beteiligt sind. Ihre Mitwirkung an den Stoffwechselvorgängen kommt auf ganz verschiedene Weise direkt oder indirekt zustande.

Eine Reihe von Mineralstoffen bildet **Ausgangsstoffe für die Synthese** wichtiger Verbindungen in den Pflanzen. Dazu gehören die anorganischen Stickstoffverbindungen (Nitrate und Ammoniumsalze), die Sulfate und Phosphate. Die Stickstoffverbindungen dienen als Ausgangsstoffe für die Biosynthese von Eiweißen, Aminosäuren, Nukleotiden und Alkaloiden, um nur die wichtigsten der synthetisierten organischen Stoffgruppen zu nennen. Die SH-Gruppen schwefelhaltiger Aminosäuren gehen aus der Reduktion von Sulfat hervor. Die Phosphate spielen bei der Energiespeicherung und -übertragung in den Zellen eine große Rolle, da sie besonders mit den Kohlenhydraten Ester bilden und in den freien Nukleotiden Polyphosphatgruppen aufbauen können (s. S. 70 f.). Im einzelnen werden diese Vorgänge an anderen Stellen dieses Buches eingehender behandelt.

Besondere Bedeutung hat eine Reihe ein- und zweiwertiger Kationen für **enzymatische Katalyseprozesse und Enzyme.** Diese Kationen können fest in bestimmte enzymatische Komplemente oder Koenzyme eingebaut werden. Das ist vorwiegend bei den Metalloporphyrinverbindungen der Fall, die wir bereits kennengelernt haben (s. S. 78 ff.). In derartigen Verbindungen kommen Eisen, Kupfer, Magnesium und Kobalt vor. Eisen finden wir hauptsächlich in Zytochromen, Peroxydasen, Katalase; Kupfer kommt in den Phenoloxydasen und in der Askorbinsäureoxydase vor; Magnesium ist in den Chlorophyllen enthalten, Kobalt kommt im Vitamin B_{12} (Kobalamin) vor, das ebenfalls zu den Porphyrinverbindungen gehört.

Die gleichen Kationen und darüber hinaus noch Kalium, Mangan, Zink, Molybdän und Kalzium spielen bei vielen enzymatischen Katalysevorgängen eine wichtige Rolle, ohne daß sie fest in ein Koenzym oder einen anderen organischen Kofaktor eingebaut sind. Auf diese Funktion der Metallkationen wurde bereits im Zusammenhang mit der Behandlung der enzymatischen Katalyse hingewiesen (s. S. 91).

Als Ausgangsstoffe für Biosynthesen oder als Bestandteil eines Enzyms oder enzymatischen Kofaktors sind die Mineralstoffe direkt an den Stoffwechselprozessen beteiligt. Darüber hinaus beeinflussen sie diese Vorgänge auch auf indirektem Wege, denn elektrische Ladungen, Quellung, Viskosität, Intrabilität und Permeabilität des Protoplasmas hängen in starkem Maße von **Ionenwirkungen** ab. Auch der *p*H-Wert und die Pufferung werden von den Ionen beeinflußt und wirken sich auf die Aktivität des Stoffwechsels aus. Als gelöste Stoffe bilden die Mineralsalze einen wichtigen Bestandteil der osmotisch wirksamen Substanz in den Zellen und beeinflussen unter anderem auch die Wasseraufnahme. Alle diese Wirkungen der Mineralstoffe wurden ebenfalls bereits in anderem Zusammenhang einzeln dargestellt.

Einzelne Elemente besitzen spezielle Wirkungen, z. B. mißt man dem Bor im Zu-

sammenhang mit dem Transport der Zucker im Phloem Bedeutung zu. Silizium bildet bei den Diatomeen einen Baustein der Kieselschalen. Kalzium dient in vielen Pflanzen zur Entgiftung der Oxalsäure, die als unlösliches Kalziumoxalat ausgefällt wird. Bei den Dinoflagellaten ist Kalzium am Schalenaufbau beteiligt.

Die große Bedeutung der Mineralstoffe für die Pflanzen zeigt sich auch darin, daß bereits der Mangel an einem Spurenelement sichtbare Störungen in Wachstum und Entwicklung der Pflanzen hervorruft. Die auftretenden Mangelerscheinungen sind teilweise so charakteristisch, daß aus den Mangelsymptomen oft die Ursache, d. h. das fehlende Element, ermittelt werden kann.

Der Stofftransport in der Pflanze

Große Teile des Organismus befinden sich bei Landpflanzen nicht mehr in unmittelbarem Kontakt mit dem Wasser. Daher muß das Wasser von den Stellen an der Oberfläche der Pflanze, welche noch mit dem Wasser in Berührung stehen, zu den Geweben und Organen transportiert werden, die diese Beziehung nicht mehr besitzen. Mit dem Wassertransport ist der Nährstofftransport verbunden. Nährstoffe werden in wäßriger Lösung aus der Umgebung aufgenommen. Sie finden also dort Eingang in den pflanzlichen Organismus, wo der Kontakt mit der Bodenlösung bei Landpflanzen besteht. Von dort aus müssen sie zu allen anderen Orten innerhalb der Pflanzen transportiert werden.

Der Wasser- und Stofftransport erfaßt jedoch nicht nur die Stoffe, die von außen in die Pflanzen aufgenommen werden und an die Orte des Verbrauchs gelangen müssen, mit ihm werden auch jene Verbindungen verteilt, die nur an einigen Stellen der Pflanze synthetisiert, jedoch überall als Baustoffe und als Energiequellen gebraucht werden. Die Kohlenhydrate werden hauptsächlich in den Blättern synthetisiert, da hier Chloroplasten in den Zellen enthalten sind. In den Chloroplasten findet die Photosynthese der Pflanzen statt. Die gebildeten Kohlenstoffverbindungen werden in allen photosynthetisch inaktiven Teilen der Pflanzen zum Aufbau von Eiweißen und anderen Verbindungen benötigt.

Transportvorgänge stellen auch innerhalb der einzelnen Zellen die Verbindung zwischen den verschiedenen Zellorganellen her (s. S. 133 ff.). Sie haben im Rahmen der Arbeitsteilung in den einzelnen Zellen unterschiedliche Funktionen. Durch den Transport werden die spezialisierten Teile untereinander verbunden und zusammen lebensfähig.

Die Transportvorgänge umfassen innerzelluläre, zwischenzelluläre und großräumigere Bereiche. Alle Transportvorgänge einer Pflanze greifen ineinander. Innerzelluläre Transporterscheinungen sind die Voraussetzungen dafür, daß eine innerhalb der betreffenden Zelle erzeugte Verbindung bis an die Grenze der Nachbarzelle gelangt. Dort kann sie dann von der zweiten Zelle aufgenommen werden. Die Entfernungen, die innerhalb einer Zelle oder beim Übergang in eine zweite Zelle zurückgelegt werden müssen, unterscheiden sich nicht wesentlich.

Bereits der Transport durch mehrere Zellen hindurch erfordert jedoch andere Mechanismen als der Transport innerhalb einer Zelle oder zwischen zwei benachbarten Zellen. Alle größeren landlebenden Organismen, also auch die Pflanzen, besitzen besondere Einrichtungen für den Ferntransport der Stoffe. Bei der höheren Pflanze verlaufen

dabei Nährstofftransport und Assimilationsstrom größtenteils in unterschiedlichen Bahnen.

Durch die Diffusion wird, statistisch betrachtet, ein Rohrzuckermolekül bei 20 °C aus einer 1%igen Lösung in reines Wasser um etwa 10 nm in Sekundenbruchteilen bewegt. Diese Transportgeschwindigkeit genügt für die Versorgung einzelner Zellen. Der Mechanismus dieses Transportes funktioniert jedoch nur, wenn ein Konzentrationsgefälle besteht. Im vorigen Abschnitt erwähnten wir im Zusammenhang mit den inneren Faktoren, welche die Stoffaufnahme beeinflussen, bereits die wichtigsten Ursachen, die Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse bewirken und damit die Stoffaufnahme von außen in die Wurzel und die Stoffaufnahme innerhalb des Organismus aufrecht erhalten. Sinngemäß gilt das gleiche für alle passiven Vorgänge, die mit dem Stofftransport verbunden sind. Auch die aktiven Transport- oder Aufnahmemechanismen bewältigen nur Entfernungen, welche für Stoffaufnahme und -transport über kurze Strecken ausreichen.

Einfache Konzentrations- oder Ladungsgradienten sowie Energie aus dem Atmungsstoffwechsel, die den aktiven Aufnahme- und Transportvorgang speist, genügen nicht als Energiequellen für den Transport über große Entfernung. Auf die unterschiedliche Lösung, welche das Problem des Ferntransportes bei Tieren und Pflanzen erfahren hat, wurde schon früher hingewiesen (s. S. 166).

Zum Verständnis der Transportvorgänge in den Pflanzen müssen wir zuerst die möglichen Transportwege kennenlernen.

Transportwege innerhalb der Pflanzen

Innerhalb der Pflanzen gibt es drei verschiedene Möglichkeiten für den Wasser-, Nährstoff- und Assimilattransport.

Der Stofftransport kann von Zelle zu Zelle vor sich gehen. Auf diesem Wege können die transportierten Substanzen die Vakuole durchqueren oder umgehen. Wird die Vakuole auf dem Transportwege berührt, dann müssen erhebliche Transporthindernisse bei der Durchquerung des Tonoplasten überwunden werden. Wird die Vakuole beim Transport umgangen, dann können die Stoffe durch die Plasmodesmen und nur im Protoplasma bewegt werden. Hier bestehen geringere Transporthindernisse in Form der innerplasmatischen Membransysteme. Die Plasmodesmen müssen jedoch nicht unbedingt als Verbindungen zwischen den Zellen für den Transport benutzt werden. Die transportierten Stoffe können beim Übertritt in die Nachbarzelle auch das Protoplasma verlassen und durch die Zellwand hindurchtreten. Innerhalb des Protoplasmas und beim Übertritt aus einer Zelle in die andere durch die Zellwand hindurch müssen verschiedene innerplasmatische Membranen und die äußere Plasmahaut passiert werden. Sie bilden alle mehr oder weniger starke Bewegungshindernisse.

Der zweite Transportweg verläuft innerhalb der Zellwände. Das Protoplasma wird dann passiert, wenn die Stoffe in eine Zelle eintreten, in der sie verbraucht werden können, oder wenn sie aus einer Zelle heraus in den Zellwandtransportweg eintreten. Die Anzahl der Transporthindernisse ist in den Zellwänden wesentlich geringer als beim Transport durch das Protoplasma mit seinen Membransystemen.

Während die beiden ersten Wege relativ große Bewegungshindernisse einschließen, zeichnet sich der dritte Weg gerade dadurch aus, daß die morphologischen und anatomischen Bewegungshindernisse weitgehend reduziert sind. Der dritte Weg umfaßt den

Transport in den Gefäßen und Siebröhren. Die Stoffe werden in diesen Leitbahnen über größere Entfernungen transportiert. Die Leitbündel bilden die Hauptwege des Ferntransportes innerhalb der Pflanzen.

Stofftransport durch die Wurzel

Die Aufnahme der Nährstoffe erfolgt durch jene Zellen, die der Wurzeloberfläche angehören und die unmittelbaren Kontakt zur Bodenlösung haben. Der Ferntransport geschieht jedoch in den Leitbündeln, die sich im Zentralzylinder der Wurzel befinden. Die Nährstoffe, die im aufsteigenden Saftstrom befördert werden, und alle organischen Verbindungen, die nicht in der Wurzel synthetisiert werden können, müssen innerhalb der Wurzel entweder von den peripheren Zellen zu den Leitbündeln oder von den Leitbündeln zu den anderen Wurzelzellen, besonders zu den Zellen der Wurzelspitzenmeristeme, transportiert werden. Die Zellen dieser Meristeme stehen nicht direkt mit den Leitbündeln in Verbindung, da die Differenzierung der Leitelemente erst in einiger Entfernung hinter der Wurzelspitze vor sich geht.

Für alle Bereiche außerhalb der Leitbündel kommen nur die ersten beiden der im vorigen Abschnitt beschriebenen Transportwege in Frage. Dabei ist unklar, wie groß die Transportleistungen auf den einzelnen Wegen sind. Es ist auch nicht bekannt, welchen Weg die Stoffe beim Durchqueren der Zellen hauptsächlich nehmen.

Haupthindernisse auf dem Wege durch die Wurzel sind Epidermis für die Stoffaufnahme und Endodermis für die Stoffbewegung von der Epidermis zu den Leitbündeln. Besondere Durchlaßzellen in der Endodermis stellen die Verbindung zwischen der Wurzelrinde und den Gefäßen her. Die Durchlaßzellen sind den Xylemteilen der Leitbündel in der Wurzel vorgelagert.

Wasser- und Stoffbewegung durch die Wurzelrinde bis zum Zentralzylinder und weiter bis in die Gefäße gehen teilweise unabhängig voneinander vor sich, obwohl die Nährstoffe natürlich in Wasser gelöst sind. So hatte man ursprünglich ein Gefälle der osmotischen Werte der Zellen von den Schichten, welche den Gefäßen benachbart liegen, zu den peripheren Zellen postuliert. Diesem Gefälle sollte der Wassertransport durch das Rindenparenchym folgen. Es stellte sich allerdings bald heraus, daß die Konzentration osmotisch wirksamer Verbindungen gerade an der Wurzeloberfläche am größten ist. Es besteht also ein Konzentrationsgradient der gelösten Stoffe von außen nach innen, der die Basis für einen konzentrationsabhängigen Stofftransport darstellen, jedoch kaum dem Wassertransport dienen kann.

Die Wasseraufnahme in eine Zelle wird nicht so sehr vom osmotischen Wert der Zellsaftlösung bestimmt, sondern in erster Linie von der Zellsaugkraft. Diese ist aber gleich der Differenz zwischen osmotischem Druck und der Summe von Wand- plus Außendruck. Daher kann selbst bei geringer Konzentration des Zellsaftes an osmotisch wirksamer Substanz eine intensive Wasseraufnahme stattfinden, wenn diese Differenz größere positive Werte besitzt als in einer Zelle mit höherem osmotischem Druck. Daher ist für den Wassertransport quer durch die Wurzel nicht das Gefälle der osmotischen Werte der Zellsäfte, sondern das Gefälle der Saugkräfte der Rindenzellen bestimmend. Die ständige Wasserabgabe in die Gefäße aus den Zellen, welche die Gefäße im Zentralzylinder der Wurzeln umgeben, kann ein derartiges Saugkraftgefälle aufrecht erhalten. Es pflanzt sich durch alle Rindenzellen hindurch bis zur Rhizodermis fort und bewirkt dort auch die Wasseraufnahme aus der Bodenlösung. Wasseraufnahme und -transport

quer durch die Wurzel hängen mit der Transpiration (s. S. 221) zusammen. Das Wasser wird hauptsächlich passiv aufgenommen. Ruht aus irgendwelchen Gründen die Transpiration, so bewirken andere Mechanismen den Wassertransport im Xylem. Die Wasserbewegung von der Rhizodermis zu den Gefäßen im Zentralzylinder der Wurzel ist dann eine Folge dieser teilweise als „aktiv" bezeichneten Vorgänge (Wurzeldruck, s. S. 213).

Die passive Bewegung der Nährstoffe von peripheren Wurzelzellen zum Zentralzylinder setzt voraus, daß in den äußeren Rindenzellen immer eine höhere Salzkonzentration aufrecht erhalten wird als in den weiter innen gelegenen Zellen der Wurzelrinde. Gleichzeitig ist aber auch die Bodenlösung schwächer konzentriert als der Zellsaft der Rindenzellen. Es besteht also von den peripheren Rindenzellen aus gesehen ein doppeltes Gefälle der Konzentrationen osmotisch wirksamer Stoffe, einmal gegenüber dem Wurzelinneren und andererseits gegenüber der umgebenden Bodenlösung. Die Stoffaufnahme in die äußeren Wurzelzellen muß demnach gegen das Konzentrationsgefälle vor sich gehen. Die Stoffakkumulation in den äußeren Rindenschichten wird mit einer aktiven Ionenaufnahme erklärt: Der Transport der Nährstoffe durch die Wurzel erfolgt dann teilweise passiv am Konzentrationsgradienten entlang. Daneben soll auch aktiver Transport beteiligt sein.

Folgt der Transport von Nährstoffen durch die Wurzel tatsächlich einem Konzentrationsgradienten, welcher durch aktive Aufnahme in den peripheren Zellschichten gestützt wird, dann muß der Stofftransport durch die Vakuolen der Rindenzellen geschehen. Es gibt neben dieser Auffassung auch andere Vorstellungen, die ebenfalls eine Ionenakkumulation in den äußeren Rindenzellen annehmen, dann aber einen konzentrationsunabhängigen Transport durch die Wurzel bis in den Zentralzylinder allein innerhalb des Protoplasmas postulieren. Er soll passiv eventuell unter Beteiligung von Trägern (carrier) erfolgen. Die Verbindung zwischen den Zellen ist dabei durch die Plasmodesmen gegeben.

Unsere bisherigen Betrachtungen über die Passage von Wasser und Nährstoffen quer durch die Wurzel haben keine gegenseitige Abhängigkeit zwischen Wasser- und Nährstoffbewegung berücksichtigt. Sicher bestehen aber wenigstens zeitweilig derartige Beziehungen. Das ist z. B. dann der Fall, wenn die Ionen schneller aus den peripheren Zellschichten der Wurzel abtransportiert als erneut aufgenommen werden. Die Ionenakkumulation in den Außenzellen ist gestört. Damit kann der Massenfluß von Nährstoffen wirksam werden.

Ein weiterer Faktor, der den Stofftransport quer durch die Wurzel beeinflußt, ist die Syntheseleistung der Wurzelzellen. Wir haben sie bisher in unseren Überlegungen als passive Durchgangsstationen des Transportes oder als „aktive" Transporteure angesehen. Es ist seit einer Reihe von Jahren bekannt, daß die Wurzeln auch Orte intensiver Synthesen sind. Der aufsteigende Xylemsaft enthält stets relativ wenig anorganische Stickstoffverbindungen, obwohl gerade Stickstoff in relativ großen Mengen aufgenommen wird. Durch genaue Untersuchungen der Xyleminhalte und der Synthesen in den Wurzelzellen konnte festgestellt werden, daß bereits ein großer Teil des aufgenommenen Stickstoffs in den Wurzeln zu Aminosäuren und Amiden synthetisiert wird. Die Hauptmengen des Stickstoffs befinden sich dabei häufig in Asparaginsäure und Asparagin, Glutaminsäure und Glutamin. Die Säureamide dienen oft auch dem Transport des Stickstoffs im Phloemsaft.

Beim Übertritt in das Xylem enthält das transportierte Stoffgemisch also bereits beträchtliche Mengen an organisch gebundenen Stoffen.

Das Problem des Stofftransports wurde bereits von MALPIGHI (1675) in seinen berühmt gewordenen Ringelungsversuchen analysiert. Er löste rings um einen Ast die Rinde in einem schmalen Streifen bis zum Holzkörper ab. Nach einiger Zeit beobachtete MALPIGHI dann, daß oberhalb der Ringelung das Wachstum nicht unterbrochen wurde, während der Ast unterhalb der Ringelung nicht mehr wuchs. Auch die Blätter oberhalb der Ringelung welkten nicht. Dieses Ergebnis war nur so zu erklären, daß die Nährstoffversorgung für das Wachstum von Orten oberhalb des Einschnittes aus erfolgen mußte. Der Transport dieser Stoffe reichte nur bis an die Ringelung heran. Er war am Einschnitt unterbrochen. Der Wassernachschub aus den Wurzeln mußte aber im unverletzten Teil des Astes vor sich gehen. Mit diesem Versuch entdeckte MALPIGHI bereits aufsteigenden Wasser- und absteigenden Assimilatstrom. Sie verteilen sich auf Holz und Rinde.

Erst später gelang es, die Gefäße als Ort des aufsteigenden Saftstromes zu identifizieren. Wir finden sie als Bestandteile der Leitbündel bei allen landbewohnenden Kormophyten. Sie durchziehen alle Teile des Sprosses — Wurzeln, Stengel und Blätter. Die Gefäße der drei Sproßteile stehen untereinander in Verbindung, so daß in der Pflanze ein einheitliches Leitsystem für die wäßrige Lösung von Nährsalzen und Produkte organischer Synthesen aus der Wurzel besteht. Die Gefäße reichen in den Blättern bis dicht an die Interzellularen heran. Daher ist die Anzahl der Parenchymzellen, die Gefäße und Interzellularen voneinander trennen, gering. — In den Wurzeln sind die Gefäße auf den Zentralzylinder beschränkt. Sie werden von wenigstens 10 bis 20 Zellschichten umgeben, welche vorwiegend der Wurzelrinde angehören, und durch die hindurch Xylemsaft und Bodenlösung in Verbindung gelangen müssen. Diese Zellschichten besitzen in den peripheren Bereichen auch keine Interzellularen. Damit ist die Wurzelrinde Sitz der stärksten Bewegungshindernisse für Wasser- und Stofftransport.

Anatomie der Gefäße

Die Gefäße gehören zum Xylem. Sie stellen langgestreckte Zellen dar, die der Transportfunktion angepaßt sind. Die Transportwiderstände, welche aus den Bereichen der Wurzelrinde und anderer parenchymatischer Gewebe bekannt sind, werden im Verlauf der Gefäßentwicklung von den Gefäßprimanen zu vollausgebildeten verholzten Gefäßen stark verringert. Dabei sterben die Gefäßzellen ab. Das Plasma verschwindet. Die Zellwände werden in Längsrichtung sekundär stark verdickt. Die Querwände lösen sich ganz oder teilweise auf. Bei Nadelbäumen finden wir nur eine teilweise Auflösung der Querwände. Man be-

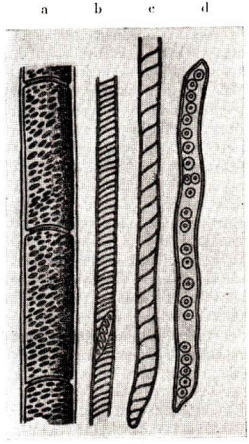


Abb. 207/1 Anatomische Elemente des Xylems
a und b Tracheen, c und d Tracheiden

zeichnet diese Leitelemente als Tracheiden. Bei den Laubbäumen geht die Auflösung der Querwände weiter bis zum völligen Verschwinden. Daher treten hier Tracheiden und Tracheen nebeneinander auf.

Die Verholzung der Längswände erschwert den Stoffaustausch mit den umgebenden lebenden parenchymatischen Geweben. Daher sind besonders dort, wo Parenchym und Gefäße aneinandergrenzen, Tüpfel vorhanden (s. S. 163). Auch die Gefäße sind untereinander durch Tüpfel verbunden.

Zusammensetzung des Gefäßinhaltes

Der Gefäßinhalt umfaßt anorganische und organische Verbindungen. Die Mengenverhältnisse der anorganischen Stoffe entsprechen nicht denen bei der Stoffaufnahme durch die Wurzel, da inzwischen Verbrauch, Umwandlung in organische Verbindungen und Stoffzuleitung aus dem Phloem stattgefunden haben. Aus der Zusammensetzung des Gefäßinhaltes kann also nicht ohne weiteres auf die Stoffaufnahme geschlossen werden.

Als anorganische Ionen werden besonders die Kationen und Sulfatanionen transportiert. Nitrat wird in vielen Pflanzen bereits innerhalb der Wurzel reduziert und ebenso wie Ammonium in Aminosäuren eingebaut. Phosphationen werden vorwiegend in anorganischer Form bewegt. Sie können jedoch auch schon an organische Verbindungen gekoppelt sein.

Die organischen Verbindungen des Gefäßinhaltes stammen vorwiegend aus Biosyntheseprozessen, die in der Wurzel ablaufen. Daneben ließ sich durch radioaktive Elemente und fluoreszierende Farbstoffe zeigen, daß zwischen Phloem und Xylem ein Stoffaustausch möglich ist. Dabei kommen Stoffe aus dem Phloem in das Xylem und umgekehrt. In den Gefäßen verschiedener Pflanzen fand man neben den bereits erwähnten Aminosäuren auch Zucker und organische Säuren. Für die Betulaceen (Birkengewächse) ist Zitrullin und für die Gattung *Alnus* (Erlen) Allantoin im Xylemsaft nachgewiesen worden (s. S. 389).

Die Zusammensetzung des Gefäßinhaltes unterliegt jahreszeitlichen Veränderungen. Sie sind durch den Wechsel verschiedener Entwicklungsphasen der Pflanze bedingt. Charakteristische Änderungen treten mit dem Aktivitätswechsel im Frühjahr und im Herbst auf. Im Mai konnte für den Gefäßinhalt bei Aprikose und Birne eine vielfache Mineralstoffkonzentration gegenüber November des vorhergehenden Jahres gemessen werden. Die Gefäße des jüngsten Jahresringes enthielten dabei doppelt so viel Mineralstoffe wie die älteren Jahresringe. — Beim Apfel enthielt der Gefäßsaft zur Zeit der Blüte die maximale Konzentration an Stickstoff, Phosphor und Magnesium im Jahresverlauf. Für Kalium liegt das Maximum der jahreszeitlichen Konzentration später. Die spätere Konzentrationsverringerung verläuft bei den verschiedenen Elementen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Der Gefäßinhalt ändert vor dem Laubabwurf im Herbst seine Zusammensetzung entsprechend dem unterschiedlichen Rückzug der einzelnen Elemente aus den Blättern. Stickstoff, Phosphor, Kalium und Chlor werden in großem Umfang wieder in die überdauernden Teile zurückbefördert. Kalzium, Bor und Mangan bleiben fast vollständig in den abfallenden Blättern zurück. Magnesium und Eisen verhalten sich unterschiedlich.

Besonders starke Veränderungen zeigt der Gefäßsaft bei den organischen Stoffen im Herbst und im Frühjahr. Im Herbst werden nicht nur Mineralstoffe, sondern in noch

größerem Maße die organischen Verbindungen aus den abfallenden Organen zurückgezogen. Sie werden in den parenchymatischen Zellen des Holzes und der Rinde oder in anderen Überdauerungsorganen, wie Zwiebeln, Knollen oder Rüben gespeichert. Von dort aus werden sie im Frühjahr besonders im Xylem aufwärts bewegt und den Orten zugeführt, die bei Knospenaustrieb einen sehr intensiven Stoffwechsel besitzen.

Änderungen in der Zusammensetzung des Gefäßsaftes treten auch mit zunehmender Entfernung von der Wurzel auf. Während der Saft in den Tracheen und Tracheiden aufwärts steigt, entnehmen die angrenzenden Gewebe ständig Stoffe. Die unterschiedliche Zusammensetzung der einzelnen Organe einer Pflanze beweist, daß die Stoffentnahme aus den Gefäßen selektiv geschieht. So werden in verschiedener Höhe aus einer Leitbahn die gleichen Stoffe in unterschiedlichen Mengenverhältnissen aus den Gefäßen entnommen. Eine hypothetische Erklärung für diese Erscheinung beruht darauf, daß die Zellwände der Gefäße nach Art der Ionenaustauscher Stoffe aus dem Gefäßinhalt trennen sollen. Diese Stoffe werden dann in die angrenzenden Zellen transportiert.

Mechanismus der Stoffbewegung im Xylem

Den weitaus größten Anteil an den Stoffen, welche im Xylem transportiert werden, hat das Wasser. Es dient als Lösungs- und Transportmittel. Seine Eigenschaft, Transportmittel zu sein, wird durch die Funktion als Lösungsmittel bedingt. Die bewegenden Kräfte wirken auf das Wasser ein. Die darin gelösten Stoffe werden passiv vom Wasser mitgenommen. Man bezeichnet daher die Stoffbewegung in den Gefäßen als Massenströmung. Qualitative und quantitative Zusammensetzung des Gefäßinhaltes hängen nicht vom Transportmechanismus ab. Sie werden von der Stoffaufnahme, Stoffentnahme durch anliegende Gewebe und vom Stoffauf- und -abbau bestimmt.

Die aufsteigende Bewegung des Wassers mit den darin gelösten Stoffen in den Gefäßen erfolgt gegen die Erdanziehung und gegen die Reibungswiderstände in den Gefäßen. Während die Kräfte der Erdanziehung als konstant angesehen werden können und nicht von den Bedingungen innerhalb der Pflanzen abhängen, zeigen die Reibungswiderstände erhebliche Unterschiede, welche art- und entwicklungsabhängig sind. Jüngere Pflanzen besitzen engere und weniger verholzte Gefäße als ältere. In diesen Leitungsbahnen ist der Reibungswiderstand erheblich größer als in den weitlumigeren Gefäßen späterer Entwicklungsstadien. Bei Bäumen sind deutlich Gefäße des Frühholzes mit größerem Querschnitt von den engeren des Spätholzes zu unterscheiden. Äußerlich erkennt man daran den jährlichen Holzzuwachs in Form der Jahresringe. — Artabhängige Unterschiede finden wir z. B. in der anatomischen Ausgestaltung der Gefäße. Birke (*Betula* spec.) und Erle (*Alnus* spec.) besitzen noch Reste der Querwände in den Gefäßzellen. Sie sind als leiterförmige Durchbrechungen sichtbar. Bei der Eiche (*Quercus* spec.) finden wir dagegen nur völlig aufgelöste Querwände (einfache Durchbrechungen). Auch die Art der Längswandversteifungen in den Gefäßen beeinflußt die Reibungswiderstände (z. B. spiralige Verdickungen der Längswände).

Große Unterschiede bestehen in den Querschnittflächen der Gefäße z. B. zwischen Nadelbäumen, Laubbäumen und Lianen. Allgemein gilt, daß mit größerem Querschnitt auch der Inhalt der Gefäße schneller transportiert werden kann. Die Leitgeschwindigkeit ist bei den Nadelbäumen am geringsten. Bei den Laubbäumen ist sie größer als bei den Nadelbäumen, am größten ist sie bei den Lianen. Hier haben die Gefäße einen so großen Querschnitt, daß sie den Inhalt beim Durchschneiden nicht kapillar halten kön-

nen. Die Gefäße laufen aus. Darauf beruht die Möglichkeit, aus Lianenstämmen im Urwald notfalls Trinkwasser zu gewinnen.

Die Querschnittsgröße beeinflußt die Leitgeschwindigkeit. Man mißt sie als diejenige Menge des Gefäßsaftes, welche in einer bestimmten Zeit durch einen bestimmten Querschnitt fließt. Anders liegen die Verhältnisse bei den transportierten Mengen. Sie hängen nicht nur von den Querschnitten der Gefäße, sondern auch von der Anzahl der Gefäße im Xylem ab. So können durch wenige große Gefäße unter Umständen geringere Mengen transportiert werden als in einem Stengel mit vielen engen Gefäßen, auch wenn der Transport in letzteren langsamer vor sich geht.

Tabelle 13

Nadelhölzer, immergrün	1,2 m/Std.
Lärche	1,4 m/Std.
Mediterrane Hartlaubgewächse	0,4 bis 1,5 m/Std.
Sommergrüne zerstreutporige Laubhölzer	1 bis 6 m/Std.
Ringporige Laubhölzer	4 bis 44 m/Std.
Krautige Pflanzen	10 bis 60 m/Std.
Lianen	150 m/Std.

Höchstgeschwindigkeiten des Wassertransportes bei verschiedenen Pflanzen (nach HUBER 1956)

Zwischen transportierter Wassermenge und Querschnittsfläche bestehen jedoch bestimmte Beziehungen. Sie ergeben sich daraus, daß die Wassermengen, welche durch Transpiration von den Blättern abgegeben werden, wieder ersetzt werden müssen. Das ist normalerweise auch der Fall. Die Wurzeln nehmen diese Wassermenge auf. Sie wird dann durch die Gefäße in die Blätter transportiert. Die Leitfähigkeit der Gefäße reicht also aus, um genügenden Wassernachstrom zu garantieren. Demnach besteht eine Beziehung zwischen verdunstender Oberfläche, Leitfläche und transportierten Wassermengen. Man hat errechnet, daß durchschnittlich zur Versorgung von einem Gramm Blattmasse oder Nadeln ein Leitungsquerschnitt von 0,5 mm^2 zur Verfügung steht. Ein Gramm Blattmasse verdunstet aber an einem Tage ungefähr das Fünffache seiner Eigenmasse. Daher müssen in dieser Zeit durch den Leitungsquerschnitt von 0,5 mm^2 5000 mm^3 Wasser (5 g) fließen (Berechnungen von ZIEGLER nach HUBER, 1962).

Die bewegenden Kräfte müssen recht groß sein, um das Gefäßwasser mit den darin gelösten Stoffen bis in die Gipfelregion der teilweise 40 oder 50 Meter hohen Bäume zu transportieren. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten für den Transport: Er kann entweder durch Druck von unten zustande kommen, oder Zugkräfte bewegen den Wasserstrom nach oben. Die Bewegung durch Zugkräfte setzt voraus, daß die bewegte Wassersäule nicht abreißt. Sowohl bei Bewegung durch Druck als auch durch Zug können theoretisch rein physikalische oder auch physiologische Antriebskräfte wirken.

Von diesen Möglichkeiten sind in den Pflanzen zwei realisiert, der physiologisch bedingte Wurzeldruck von unten und der physikalisch bedingte Transpirationssog von oben. Der physikalische Vorgang ist weit leistungsfähiger als der physiologische. Daher erfolgt bei transpirierenden Pflanzen auch der Transport des Gefäßinhaltes fast ausschließlich durch die Wirkung der Transpiration.

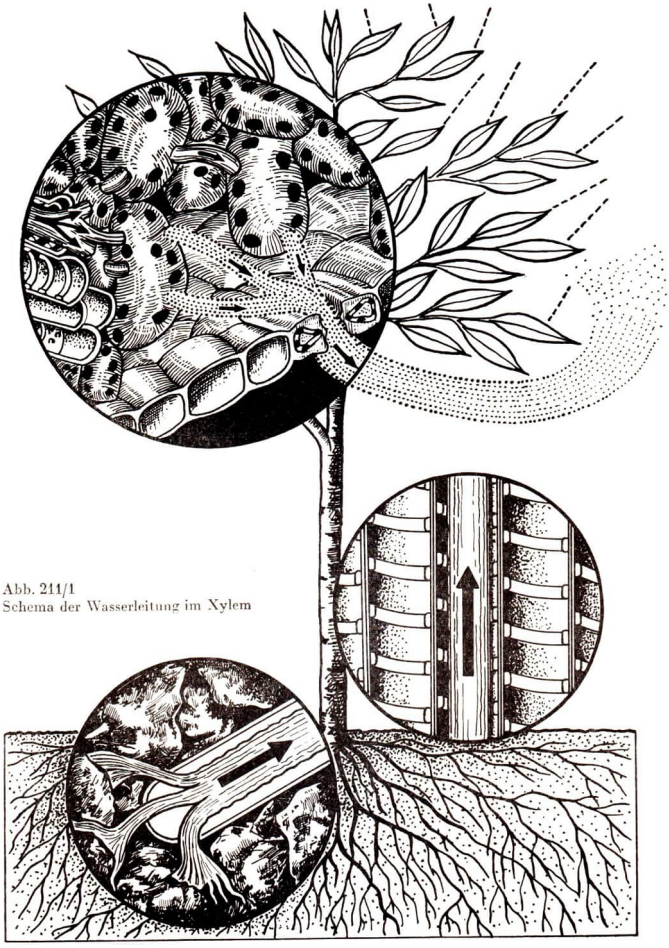


Abb. 211/1
Schema der Wasserleitung im Xylem

Unter der Transpiration versteht man die physikalisch bedingte und physiologisch regulierbare Wasserverdunstung aus Pflanzen. Die Transpiration wird auf Seite 221 eingehender behandelt.

Die Verdunstung ist ein rein physikalischer Prozeß. Er findet überall dort statt, wo Wasser oder wäßrige Lösungen mit der Luft in Berührung kommen. Jede offene Wasserfläche verdunstet ständig Wasser. Ebenso verliert auch der Boden Wasser durch Verdunstung. Die Bewegung der Wassermoleküle erfolgt dabei durch Diffusion und Konvektion. Das Konzentrationsgefälle, welches die Richtung der Wasserbewegung bestimmt, besteht zwischen der flüssigen Phase des Wassers oder der Bodenluft mit meist 100prozentiger Luftfeuchtigkeit und der angrenzenden Atmosphäre mit geringerer Luftfeuchtigkeit.

Die Pflanze entnimmt dem Boden das Wasser mit den Wurzeln. Es wird in die Blätter transportiert. Damit ist das Dampfspannungsgefälle von der Bodenoberfläche an die Oberfläche der Pflanze verlegt worden. Dort verdunstet Wasser, das ständig aus dem Boden durch den Wasserstrom in den Gefäßen ersetzt wird, solange der Wasserfaden in den Gefäßen nicht abreißt. Der innere Zusammenhang des Wasserfadens beruht auf der starken Kohäsion der Wassermoleküle. Diese wird durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte der Wassermoleküle hervorgerufen, wie sie auf Seite 168 beschrieben worden sind. Die Molekülassoziationen des Wassers und die gegenseitige elektrische Anziehung zwischen den Wassermolekülen bilden die physikalische Grundlage dafür, daß die Wasserfäden in den Gefäßen trotz des starken Sogs, der auf sie wirkt, nicht auseinanderreißen. Die Wasserfäden werden sofort unterbrochen, wenn Gasbläschen darin entstehen. Man spricht in diesem Falle von Gasembolien.

Sie sind auch die Ursache für die Schwierigkeiten bei der Wasserversorgung von Schnittblumen. Durch den Zug, dem der wäßrige Inhalt der Gefäße unterliegt, wird beim Abschneiden der Blumen etwas Luft in das untere Ende der geöffneten Gefäße gesaugt. Werden die Blumen dann in die Vase gestellt, so kommt keine ununterbrochene Verbindung zwischen Außen- und Gefäßwasser zustande. Die Blumen welken leicht. Daher schneidet man die Blumen unter Wasser nochmals ab, ehe man sie in eine Vase stellt. Dadurch werden Gasembolien in den Gefäßen vermieden.

Da die Wassersäule in einem Gefäß unter Zug steht, herrscht in den Gefäßen ein Unterdruck. Infolgedessen haben die Gefäße eine Tendenz zu kollabieren. Die mechanische Verfestigung der Gefäßwände wirkt dieser Tendenz entgegen. Dennoch kann man mit empfindlichen Meßanordnungen eine Gefäßverengung bei intensiver Transpiration feststellen.

Der Transpirationssog fehlt immer dann, wenn die Luft in der Umgebung der Pflanze mit Wasserdampf gesättigt ist. Das ist morgens bei starkem Taufall in unseren Breiten, besonders aber in den tropischen Regenwäldern der Fall. Trotzdem wird der Gefäßinhalt transportiert. Auch der aufsteigende Saftstrom im Frühjahr in den blattlosen Bäumen wird durch andere Kräfte hervorgerufen als durch die Transpiration. Selbst in den beblätterten Bäumen besteht ein Druck von unten. Trennt man Krone und Stamm voneinander, dann tritt an der Schnittstelle bei vielen Pflanzen Xylemsaft aus. Man bezeichnet diese Erscheinung als Blutung. Die Blutung ist im Frühjahr besonders intensiv. In allen diesen Fällen ist der Wurzeldruck die bewegende Kraft für den Gefäßinhalt.

Wurzeldruck

Der Wurzeldruck übersteigt meist nicht 1 bis 2 Atmosphären. Er ist daher gegenüber dem Transpirationssog in aktiv transpirierenden Pflanzen verschwindend gering. Bei 90 Prozent relativer Luftfeuchtigkeit beträgt der Transpirationssog bereits 140 Atmosphären, bei 50 Prozent erreicht er Werte zwischen 900 und 1000 Atmosphären. Daher kann der Wurzeldruck nur dann wirksam sein und auch erkannt werden, wenn die Transpiration bei sehr hoher Luftfeuchtigkeit und fehlendem Dampfspannungsgefälle ausfällt.

Die Ursachen für die Entstehung des Wurzeldruckes sind noch weitgehend ungeklärt. Man unterscheidet zwischen „osmotischen" und „nichtosmotischen" Erklärungen. Nach den osmotischen Hypothesen werden Salze und andere osmotisch wirksame Stoffe aktiv in die Gefäße der Wurzeln abgegeben. Die umliegenden Zellen sollen eine Art Drüsenfunktion besitzen. Durch die Salzanreicherung in den Gefäßen würde dann osmotisch Wasser nachfließen und den Wurzeldruck hervorrufen.

Die nichtosmotischen Hypothesen nehmen eine aktive Wasserabgabe aus dem umgebenden Gewebe an die Xylemelemente im Zentralzylinder der Wurzel an.

Sicher ist nur, daß der Wurzeldruck vom Stoffwechsel abhängig ist. Der Wurzeldruck kann durch Stoffwechselgifte, besonders Atmungsinhibitoren, blockiert werden. Daher bezeichnet man den Wurzeldruck als einen aktiven Prozeß.

Die Folge des Wurzeldruckes ist das Bluten. Darunter versteht man den Austritt des Gefäßinhaltes aus abgeschnittenen Stengeln und Stämmen. Da selbst bei Stammteilen der Birke, die kronen- und wurzelwärts abgetrennt worden waren, noch ein aufwärts gerichteter Austritt von Xylemsaft festgestellt worden ist, hat man auch daran gedacht, daß ein Stengeldruck existieren könne. Der Wurzeldruck wird bei intakten Pflanzen teilweise durch die Guttation sichtbar (s. S. 231).

Beeinflussung des Transports im Xylem durch innere und äußere Faktoren

Die Transportgeschwindigkeit und die Transportkapazität werden nicht nur durch innere und äußere Faktoren beeinflußt, welche direkt auf die Leitbahnen einwirken, sondern auch durch Faktoren, die auf aufnehmende und abgebende Organe einen Einfluß ausüben. Dazu gehören besonders Wasserhaushalt des Bodens und der Pflanze, Photosynthese, Wassergehalt der Luft und Temperatur.

Wassermangel im Boden erschwert die Bedingungen für die Wasseraufnahme. Damit verringert sich der Wassereintritt in das Xylem. Davon wird der Wasserhaushalt der ganzen Pflanze betroffen. Die Folge kann Stomataschluß sein. Damit vermindert sich der Wassertransport. — Verringerter Wassertransport kann aber auch umgekehrt als Folge geringerer Wasserabgabe durch die Stomata auftreten. Dabei ist die Ursache nicht Wassermangel im Boden, sondern hoher Wassergehalt der Luft. Die Stomata sind in diesem Falle geöffnet. Im Extremfall hört die Transpiration ganz auf. Dann wird der Gefäßinhalt bei vielen Pflanzen nur durch den Wurzeldruck bewegt. Dieser ist allerdings viel geringer als der Transpirationssog, so daß der Transport verlangsamt wird. Damit sinkt die Flüssigkeitsmenge, welche in einer bestimmten Zeit transportiert wird.

Auch die Temperatur wirkt auf Wasserabgabe durch die Blätter, Aufnahme in den Wurzeln und Transport in den Gefäßen ein. Sinkende Temperatur vermindert die Wasserpermeabilität in den Wurzelzellen. Infolgedessen wird weniger Wasser aufge-

nommen. — Die Wasserabgabe der Blätter kann auf die gleiche Weise durch Temperatursenkung beeinflußt werden. — Bei Temperaturerhöhung kommt der umgekehrte Effekt zustande. Auch die Kohäsion in den Wasserfäden der Gefäße wird von der Temperatur beeinflußt, da die Art der Molekülassoziationen mit Temperaturänderungen wechselt.

Die Photosynthese wirkt über den Wasserhaushalt der Schließzellen in den Spaltöffnungen auf den Wasser- und Stofftransport in den Gefäßen ein. Normalerweise erhöht sich am Morgen mit dem Öffnen der Stomata die Transpiration, während sie am Abend mit dem Schließen absinkt. Die Folge davon sind morgens zunehmender und abends abnehmender Transport im Xylem. Im Extremfall kann es gegen Morgen dazu kommen, daß der Saftstrom im Xylem allein durch den Wurzeldruck aufrecht erhalten wird. Es wurde bereits erwähnt, daß dieser Druck im Verhältnis zum Transpirationssog sehr gering ist. Entsprechend gering ist auch die Transportleistung.

Möglichkeiten einer Zirkulation

Der Ferntransport von Stoffen ist im tierischen Körper allgemein mit einem Zirkulationssystem verbunden. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, auch bei den Pflanzen ein derartiges Zirkulationsprinzip nachzuweisen. Eine dieser Vorstellungen ist unter dem Namen Druckstrom-Theorie bekannt geworden. Sie soll im Zusammenhang mit der Assimilatleitung im Phloem näher behandelt werden. Unabhängig davon ließ sich für einige der Mineralstoffe, welche im aufsteigenden Transpirationsstrom der Gefäße nach oben in die Blätter bewegt werden, ein zirkulierender Transport nachweisen.

Stickstoff, Phosphor, Kalium und andere Elemente gelangen mit dem Transpirationsstrom in Mengen in die Blätter, welche den Bedürfnissen dieser Organe nicht äquivalent zu sein brauchen. Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, daß die Zusammensetzung des Xyleminhaltes nicht anders gesteuert werden kann als durch die Bedingungen der Stoffaufnahme und der Stoffentnahme während des Transportes nach oben. Die Blätter entnehmen dem ankommenden Strom nur bestimmte Mengen der enthaltenen Mineralstoffe. Der „Überschuß" wird mit dem Assimilatstrom wieder abwärts bewegt. Diese Stoffe können nun erneut in das Xylem übertreten. Sie gelangen dann mit dem Transpirationsstrom ein zweites Mal nach oben. Mit radioaktivem Phosphat konnte BIDDULPH einen mehrmaligen Umlauf an einem Tage nachweisen.

Ferntransport im Phloem

Schon aus dem Ringelungsversuch von MALPIGHI ging hervor, daß die Stoffe, welche die Pflanze zum Wachstum benötigt, mit einem absteigenden Transportstrom bewegt werden. Später entdeckte man, daß dieser Assimilatstrom im Phloem vor sich geht. Zwischen den beiden Geweben der pflanzlichen Leitbündel herrscht also Arbeitsteilung: Das Xylem dient dem Transport der Nährstoffe und der ersten Syntheseprodukte aus den Wurzeln in alle anderen Teile der Pflanze. Der Saftstrom im Xylem steigt daher in der Pflanze nach oben. Zusammen mit den gasförmig aufgenommenen Verbindungen werden die Nährstoffe und das Wasser zu organischen Substanzen assimiliert, die als Bausteine für das Wachstum dienen können. Die Assimilationsprodukte bilden außerdem für die oxydativen Stoffwechselprozesse Substrate, deren Energie für Aufbau- und Erhaltungsvorgänge benötigt wird. Die Assimilate werden daher von den Orten der Synthese zu allen Orten des Verbrauches transportiert. Alle nicht photosynthetisch

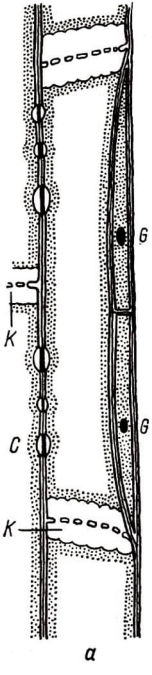
aktiven Gewebe und Organe werden auf diese Weise mit Assimilaten versorgt. Die Richtung der Bewegung dieses Stofftransportes ist vorwiegend absteigend. Da allerdings auch Lageverhältnisse bestehen können, bei denen die Teile, welche mit Assimilaten versorgt werden müssen, oberhalb der assimilierenden Organe liegen, findet man im Phloem auch aufwärts gerichtete Transportströme. Es konnte bisher nicht eindeutig darüber entschieden werden, ob auf- und abwärts gerichtete Ströme innerhalb einer Siebröhre vorkommen, oder ob sie in verschiedenen Siebröhren verlaufen.

Anatomie des Phloems

Im Gegensatz zum Xylem handelt es sich beim Phloem um lebendes Gewebe. Allerdings differenzieren sich die Siebröhren des Phloems ebenso wie die Gefäße des Xylems im Verlaufe ihrer ontogenetischen Entwicklung. Dabei werden sie ihrer Transportfunktion angepaßt.

Während junge Siebröhrenzellen noch einen Zellkern besitzen, geht dieser während des Alterns zugrunde, so daß die voll entwickelten Siebröhren kernlos sind. Das Protoplasma der Siebzellen ist auf eine wandständige Schicht beschränkt. Die Zellen besitzen keinen Tonoplasten; ihr vakuolenartiges Zellumen ist mit Zellsaft gefüllt. Die Querwände zwischen den längs aufeinander folgenden Zellen sind siebartig durchbrochen. Die Durchbrechungen erleichtern ebenso wie die Querwanddurchbrechungen in den Gefäßen den Transport in Längsrichtung. Dennoch ist der Transportwiderstand in den Siebröhren wesentlich größer als in den toten Zellen der Gefäße, die kein Protoplasma mehr enthalten.

Neben den Siebröhren findet man häufig sogenannte Geleitzellen. Sie besitzen einen Zellkern, sind wenig vakuolisiert und zeigen hohe Stoffwechselaktivität. Sie entstehen mit den zuge-



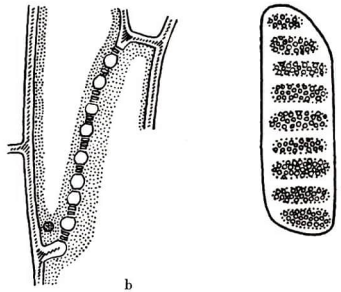


Abb. 215/1 Anatomie des Phloems
a Siebröhrenzelle mit 2 Geleitzellen (G) bei *Cucurbita pepo*. Siebplatten durch Kallose (K) verschlossen, b Siebplatte in Längs- und Querschnitt

hörigen Siebröhren aus einer Mutterzelle. Während meist bei der mitotischen Teilung gleichwertige Zellen gebildet werden, entstehen in diesem Falle zwar genetisch gleiche Tochterzellen, doch entwickeln sie bedeutende Unterschiede in der physiologischen Leistung. Beide sind in psychologischer Arbeitsteilung an der Assimilatleitung beteiligt.

Außer Siebröhren und Geleitzellen findet man im Phloem Sklerenchymfasern und Parenchymzellen. Während die Sklerenchymfasern die Festigungsfunktion besitzen, dienen die Parenchymzellen der Nährstoffspeicherung. Beide sind nicht unmittelbar an der Assimilatleitung beteiligt. Sie werden hier daher auch nicht ausführlicher behandelt.

Physiologische Differenzierung in den Siebröhren

Mit dem Verlust des Zellkerns in den Siebröhren sind Veränderungen im physiologischen Leistungsvermögen der Siebröhren verbunden. Die Siebröhren des Phloems von *Robinia pseudacacia* (Robinie) verlieren im Verlaufe ihrer ontogenetischen Entwicklung die Fähigkeit, den vollständigen glykolytischen Abbau von Kohlenhydraten durchzuführen (s. S. 305). Diese Veränderung ist mit dem Verlust eines Teils der entsprechenden Enzyme verbunden. Die Siebröhren können Mono- oder Disaccharide nicht mehr vollständig oxydieren. Diese Zucker, besonders die Di- und Trisaccharide, bilden die hauptsächliche Transportform der Kohlenhydrate im Phloem. Die Siebröhren besitzen auch keine Invertase. Dafür findet man Invertase in den Geleitzellen. Auch Stärke als Reservekohlenhydrat ist in den Siebröhren noch nicht gefunden worden. Sie kommt aber in den Geleitzellen vor. In den Bündelscheiden, jungen Siebröhren und Geleitzellen findet man hohe Phosphataseaktivitäten. Sie liegen über denen, welche in anderen Mesophyllzellen festgestellt werden konnten.

Da innerhalb der Siebröhren die physiologischen Leistungen auf die Transportfunktion abgestimmt sind, üben die Geleitzellen eine Reihe von Stoffwechselfunktionen für Sieb- und Geleitzellen gemeinsam aus, z. B. die Oxydation von Kohlenhydraten.

Zusammensetzung des Phloeminhaltes

Nach Angaben von ZIEGLER (1963) sind bisher etwa 250 Pflanzenarten auf die Zusammensetzung ihres Phloeminhaltes hin untersucht worden. Die Zucker bilden den größten Teil der Trockensubstanz des Siebröhrensaftes. Daneben findet man viele verschiedene organische Stickstoffverbindungen, Vitamine, Wuchsstoffe, organische Säuren und auch Bestandteile der Nukleinsäuren. Außer den organischen Verbindungen enthält der Siebröhrensaft zahlreiche anorganische Stoffe.

Zwischen 10 und 30 Prozent der Frisch- und etwa 90 Prozent der Trockenmasse im Assimilatstrom sind Zucker. Sie bilden die Haupttransportform des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der Pflanze. Man unterscheidet nach der Art der Transportzucker vier verschiedene Gruppen von Pflanzen:

1. Saccharose als alleinige Transportform der Zucker; 50 Prozent der bisher untersuchten Leguminosen, die meisten einheimischen Laubbäume, Kiefer, Fichte, Bärenklau und ein australischer Farn aus der Gattung *Pteris*, welcher bisher als einziger Farn getestet wurde (diese und die folgenden Angaben nach ZIEGLER 1963).
2. Saccharose und andere Oligosaccharide als Transportzucker, besonders Raffinose, Stachyose und Verbaskose; Vertreter der *Oleaceae*, *Bignoniaceae* und *Verbenaceae*.

3. Gleiche Zucker wie in Gruppe 2, jedoch Rohrzucker sehr stark überwiegend und Oligosaccharide nur in verschwindend geringen Mengen.
4. Außer Zuckern auch Zuckeralkohole; Sorbit in Kirschen, Mannit in Eschen.

Im Siebröhrensaft wurden zahlreiche Elemente gefunden. In Versuchen, bei denen man die Elemente über die Blätter applizierte, konnte man Aufschluß über den unterschiedlichen Transport der einzelnen Elemente gewinnen. Gut beweglich waren Rubidium, Natrium, Kalium, Phosphor, Chlor und Schwefel. Zink, Kupfer, Mangan, Eisen, Molybdän und Magnesium waren nur teilweise beweglich. Unbeweglich zeigten sich Kalzium, Strontium, Barium, Bor und Jod.

Elemente, die nicht im Phloem transportiert werden, reichern sich im Laufe der Zeit in den Blättern an. Sie werden mit dem Transpirationsstrom ständig dorthin bewegt, ohne daß ein Abtransport stattfindet. — Mengenmäßig überwiegt bei den anorganischen Stoffen im Phloemsaft der Phosphor. Stickstoff- und Schwefelverbindungen fehlen in anorganischer Form. Sie sollen normalerweise nur in organischer Verbindung im Phloem transportiert werden.

Die Zusammensetzung des Siebröhreninhaltes ist ebenso wie beim Xyleminhalt jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. Auch die Leistungen der Photosynthese beeinflussen ständig die Zusammensetzung des Assimilatstromes. Daneben üben viele andere innere und äußere Faktoren auf Konzentration und Mengenverhältnisse der Stoffe im Phloem einen Einfluß aus.

Mechanismus des Transports im Phloem

Die Stoffbewegung in den Siebröhren erfolgt mit einer ungefähren mittleren Geschwindigkeit von 0,5 bis 1 m pro Stunde. Derartige Geschwindigkeiten werden mit den bekannten Diffusionsmechanismen nicht erreicht. Es muß sich also um eine physikalisch oder physiologisch beschleunigte Bewegung handeln. Bisher ist der wirkliche Mechanismus der Stoffbewegung im Phloem nicht aufgeklärt. Es gibt jedoch verschiedene Hypothesen und Theorien, die den Transport in den Siebröhren erklären sollen. Davon ist die Druckstrom-Theorie nach MÜNCH (1930) die bekannteste.

Zum besseren Verständnis der physikalisch-chemischen Grundlagen der Druckstrom-Bewegung der Stoffe im Phloem soll zuerst ein Modellfall erläutert werden. Taucht man zwei miteinander über ein Rohr verbundene osmotische Zellen, welche Lösungen unterschiedlicher Konzentration enthalten, in zwei ebenfalls untereinander verbundene Gefäße mit reinem Lösungsmittel, so entsteht ein Strom des Lösungsmittels zwischen den beiden Gefäßen, der zur osmotischen Zelle mit der höheren Konzentration gelöster Stoffe gerichtet ist. Durch das Verbindungsrohr zwischen den beiden osmotischen Zellen fließt ein Lösungsstrom in entgegengesetzter Richtung. Der Modellversuch ist in Abbildung 218/1a dargestellt. Die Bewegungen des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe kommen dadurch zustande, daß die osmotische Zelle mit der höheren Konzentration Lösungsmittel aufnimmt. Da in dem System der beiden osmotischen Zellen jedoch nur geringe Ausdehnungsmöglichkeiten bestehen, beginnt nach kurzer Zeit ein Auspressen des Lösungsmittels aus der Zelle mit der geringeren Konzentration gelöster Stoffe. Während dem einen Gefäß auf osmotischem Wege laufend Lösungsmittel entzogen wird, findet in dem anderen nun ein Zustrom von Lösungsmittel statt. Die Folge davon ist ein Lösungsmittelrückstrom in das erste Gefäß. Damit schließt sich aber der Kreislauf des Lösungsmittels. Die gelösten Stoffe werden zwischen den beiden osmotischen Zellen rein passiv vom Lösungsmittelstrom mitbewegt. Wie im Xylem findet in unserem Modellversuch eine reine Massenströmung statt.

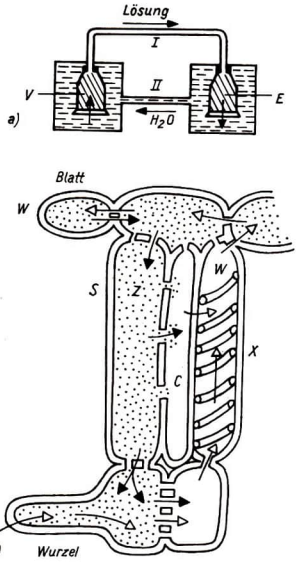


Abb. 218/1 Druckstrom-Theorie der Assimilatleitung (a Modell, b Pflanze)
Durch Aufnahme von Wasser in die Zelle V mit der konzentrierten Lösung nimmt das Lösungsvolumen zu. Es kommt zu einem Massenstrom durch das Verbindungsrohr I in die Zelle E. Durch die semipermeable Wand dieser Zelle wird passiv Wasser ausgepreßt. Es fließt durch das Verbindungsrohr II in das Gefäß zurück, das die Zelle V umgibt, denn dort vermindert sich die Wassermenge durch die Wasseraufnahme. — In den Pflanzen entsprechen die an Assimilaten reichen Phloemabschnitte in der Nähe des photosynthetisch aktiven Gewebes den Verhältnissen in Zelle V. Sie nehmen Wasser auf, das die gelösten Stoffe im Massenstrom mit sich abwärts bewegt. Die den Verbrauchsorten für Assimilate anliegenden Enden der Siebröhren lassen sich mit Zelle E des Modells vergleichen (z. B. in Wurzeln).

Überträgt man diese Verhältnisse auf die Stoffbewegung in den Siebröhren, so entsprächen der osmotischen Zelle mit der hohen Konzentration an gelösten Stoffen die dem assimilierenden Parenchym in den Blättern benachbarten Endabschnitte der Siebröhren, welche mit Assimilaten angereichert sind. Sie sollen dem Xylem Wasser entziehen. Die infolge der Wasseraufnahme einsetzende Massenströmung transportiert die gelösten Stoffe in den Siebröhren mit sich abwärts. Die Phloemzellen der Wurzeln stellen dann die Zellen mit der geringen osmotisch wirksamen Stoffkonzentration dar. Hier wird das Wasser wieder ausgepreßt und gelangt erneut in die Gefäße, wo der Wassertransport aufwärts in Verbindung mit der Transpiration erfolgt. Die Aufnahme von Assimilaten in das Phloem und die am Verbrauchsort stattfindende Abgabe gelöster Stoffe aus dem Phloem (z. B. in den Wurzeln) sollen durch aktive Stoffbewegung bewirkt werden.

Diese Theorie kann allerdings nicht erklären, wie der Transport von Assimilaten im Phloem in aufsteigender Richtung vor sich gehen soll, der mit Sicherheit festgestellt worden ist. Außerdem setzt eine Massenströmung in den Siebröhren voraus, daß nur geringe Transportwiderstände vorhanden sind. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen weiß man heute mit Sicherheit, daß in voll entwickelten Siebröhren kein

Tonoplast als Grenze zwischen Lumen und Plasmaschlauch der Siebröhrenzellen vorhanden ist. Damit fehlt ein wesentliches Transporthindernis. Da die Siebröhren mit der ganzen Querschnittsfläche am Ferntransport der Assimilate beteiligt sein sollen, dürften auch die Siebplatten als Transporthindernis in Frage kommen. Die endgültige Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Stoffbewegung im Phloem ist bis heute nicht erfolgt.

Andere Theorien nehmen eine „aktiv" beschleunigte Diffusion an. In einer weiteren Theorie wird die Plasmaströmung als Transportmechanismus angesehen. Allerdings hat man bisher keine so großen Geschwindigkeiten der Plasmaströmung messen können, um damit die Geschwindigkeit der Assimilatbewegung erklären zu können.

Beeinflussung des Assimilattransports durch innere und äußere Faktoren

Ebenso wie der Transport des Nährstoffstroms im Xylem hängt auch die Stoffbewegung im Phloem von inneren und äußeren Faktoren ab. Quantitative und qualitative Zusammensetzung des Siebröhreninhalts, Transportgeschwindigkeit und bewegte Stoffmenge werden davon beeinflußt.

Die wichtigsten inneren Faktoren sind Intensität des oxydativen Stoffwechsels, Rückfluß, Zustrom von Syntheseprodukten aus angrenzenden Geweben, Abfluß von Assimilaten aus den Siebröhren in angrenzende Gewebe und sogar der Konzentrationsgradient innerhalb des Siebröhreninhalts. An Baumwolle konnte festgestellt werden, daß die Zucker stets einen positiven Gradienten der Konzentration aufweisen. Die Zuckerkonzentration ist in den oberen Teilen der Baumwollpflanze größer als in den unteren Teilen. Dabei soll annähernde Proportionalität zwischen Zuckerkonzentration und Zuckerbewegung bestehen.

Unterbricht man einen Teil der leitenden Fläche des Phloems, so erhöht sich oberhalb der Einschnürungsstelle die Zuckerkonzentration durch den verringerten Abtransport. Der Konzentrationsgradient vergrößert sich infolgedessen. Der Zuckerdurchstrom; bezogen auf die gleiche Querschnittsfläche, erhöht sich gegenüber dem nicht eingeschnürten Zustand.

Der Konzentrationsgradient der Zucker bleibt nicht während der ganzen Vegetationsperiode konstant. Im Falle der Stachyose erfolgt nach Laubabwurf in Bäumen eine Umkehrung des Gradienten.

Die äußeren Faktoren können den Assimilatstrom direkt oder indirekt beeinflussen. Direkten Einfluß besitzt die Temperatur. Bei *Phaseolus vulgaris* existiert ein Temperaturoptimum zwischen 20 °C und 30 °C. Damit ist der Transport als typischer physiologischer Vorgang gekennzeichnet. Der indirekte Temperatureinfluß wirkt über Veränderungen in allen physiologischen Prozessen, welche in irgendeiner Weise mit den Transportvorgängen im Phloem zusammenhängen.

Besonders hervorzuheben ist der Einfluß des Mineralstoffmangels. Bor- und Phosphatmangel wirken sich dabei am stärksten hemmend aus. Während für die Wirkung des Bors noch keine eindeutige Erklärung gefunden werden konnte, ist der Einfluß des Phosphatmangels leicht zu verstehen. Schon bei der Behandlung der chemischen Grundlagen erwähnten wir, daß die Zucker in den Zellen der Lebewesen überwiegend in Form von Phosphorsäureestern vorliegen. Nur in dieser Verbindung sind die Zucker reaktionsfähig. Die Umwandlung der unmittelbaren Photosyntheseprodukte in die Transportformen der Zucker hängt in gleichem Maße von vorhandenen Phosphorsäuremengen ab, wie die Atmungs- und Photosynthesereaktionen selbst.

Die Abgabe von Stoffen aus der Pflanze

Übersicht

Die Pflanzen besitzen kein ausgesprochenes Ausscheidungssystem wie die Tiere (s. S. 166). Dennoch werden auch von den Pflanzen ständig Stoffe abgegeben. Dabei überwiegt die Wasserabgabe bei weitem. Andere Stoffe werden nur in geringen Mengen ausgeschieden. Sie gelangen in Räume außerhalb des lebenden Teiles der Zelle. Dazu gehören neben der Umgebung der Pflanzen auch die Zellwand und die Vakuolen.

Die Stoffe werden als Gase, Flüssigkeiten und in einigen Fällen auch in fester Form ausgeschieden. Als Gase verlassen Sauerstoff bei der Photosynthese, Kohlendioxid bei der Atmung und Wasser bei der Transpiration die Pflanzen. Sie werden an die Umgebung der Pflanze abgegeben. Bei niederen Pflanzen und Bakterien können auch andere Verbindungen gasförmig abgeschieden werden, z. B. N_2O oder N_2 bei der Denitrifikation (*Bacillus nitroxus*, *Bacterium denitrificans* u. a. Bakterien unter anaeroben Bedingungen) und Schwefelwasserstoff bei der Desulfurikation (*Vibrio desulfuricans* u. a. unter anaeroben Bedingungen). Meist bleiben diese Verbindungen in Wasser gelöst.

In gelöster Form können Ionen beim Ionenaustausch im Verlaufe der Stoffaufnahme durch die Wurzeln abgegeben werden. Besonders Wasserstoff wird dabei ausgeschieden. Das läßt sich einfach nachweisen, indem man die Wurzeln einer Pflanze, z. B. *Vicia faba* (Pferdebohne), an einer Marmorplatte im Boden entlang wachsen läßt. Nach etwa drei Wochen lassen sich an den Stellen, wo die Wurzeln der Platte angelegen haben, Spuren von Verätzungen nachweisen. Sie entstanden durch Abgabe von Wasserstoffionen und Säurebildung an der Oberfläche der Wurzeln. Außer Wasserstoffionen werden auch viele andere Ionen ausgetauscht. Es handelt sich bei diesem Vorgang allerdings um keinen Ausscheidungsprozeß im strengen Sinne, denn die abgegebenen Stoffe sind keine Stoffwechselendprodukte oder Stoffwechselüberschüsse, welche in die Umgebung ausgeschieden werden müssen.

In anderen Fällen finden allerdings auch in den Pflanzen echte Ausscheidungsvorgänge statt. So werden Gerbstoffe und Alkaloide an die Vakuole abgegeben. Dort sind sie vom Protoplasma getrennt und unschädlich. Ätherische Öle werden in besonderen Ölbehältern aufbewahrt. Sie sind ebenso wie die Vakuole durch submikroskopisch dünne Membranen vom Protoplasma abgegrenzt. Harze und Inhaltsstoffe der Milchröhren von Pflanzen gehören ebenfalls zu den Verbindungen, die in flüssiger Form abgeschieden werden. In einigen Fällen erfolgt die Ausscheidung auch durch Ablagerung der betreffenden Stoffe in Haaren (Drüsenhaare bei *Rosmarinus* u. a.).

Feste Abfallstoffe und Ausscheidungen finden wir bei den Pflanzen in Form der Kalziumoxalatkristalle, der Kalkabscheidungen und Wachsbildungen. Kalziumoxalat wird ausgefällt und die schädliche Oxalsäure auf diese Weise aus dem Protoplasma entfernt. Gleichzeitig wird ein Teil des Kalziums beseitigt, das nicht wie andere Ionen wieder mit dem absteigenden Assimilatstrom abtransportiert wird, sondern sich in den Zellen der oberirdischen Organe mit zunehmendem Lebensalter der Gewebe anreichert. — Kalkabscheidungen finden wir an den Blättern submerser Pflanzen. Sie zeigen einen polaren Stofftransport durch die Blätter. Durch die Blattunterseite wird Hydrogenkarbonat aufgenommen. An der Blattoberseite kommt es zur Ausscheidung von Kalziumkarbonat oder Kalziumhydroxid, das sich mit dem Kohlendioxid des Wassers zu Karbonat umsetzt. Auf der Blattoberseite entsteht infolgedessen nach einiger Zeit eine Kalkschicht, die mit bloßem Auge sichtbar ist. Gut erkennbar ist diese Kalkschicht auf

den Blättern von *Elodea canadensis* (Kanadische Wasserpest) und der *Potamogeton*-Arten (Laichkräuter). — Wachsabscheidungen treten hauptsächlich auf Blättern und Früchten auf. Sie dienen dort als Transpirationsschutz.

Alle genannten Abgabevorgänge führen zur Ausscheidung von Stoffen aus der Pflanze, wobei in den meisten Fällen Stoffe austreten, die für die Pflanze überschüssig oder sogar schädlich sind. Dabei haben jedoch zwei der erwähnten Vorgänge noch eine weitere Funktion. Sie sind an Stoffaufnahme und Stofftransport beteiligt. Das gilt für die Wasserabgabe durch Transpiration oder Guttation und für die Abgabe von Ionen beim Ionenaustausch an der Oberfläche der Wurzeln. Während wir die Ionenaustauschprozesse bereits im Zusammenhang mit der Stoffaufnahme behandelt haben, sollen in den folgenden Abschnitten besonders die Vorgänge bei der Wasserabgabe erläutert werden.

Wasserabgabe durch Transpiration

Transpiration der Pflanzen ist die Verdunstung von Wasser durch die Oberfläche ihrer Organe. Dabei wird die Wasserabgabe teilweise physiologisch reguliert.

Der größte Teil des abgegebenen Wassers tritt durch die Blätter in die umgebende Atmosphäre über. Der Anteil der Stengel an der Verdunstung ist verhältnismäßig gering. In den Blättern findet auch die physiologische Regulation des rein physikalischen Verdunstungsvorganges statt. Dazu dienen die Schließzellen der Spaltöffnungen, die durch einen Turgormechanismus geöffnet oder geschlossen werden können. Die Wasserabgabe durch die Spaltöffnungen (Stomata) bezeichnet man auch als stomatäre Transpiration. Daneben wird durch die äußeren Zellwände der anderen Epidermiszellen Wasser verdunstet. Diese Wasserabgabe kann nicht aktiv physiologisch reguliert werden. Da die Blattepidermis in mehr oder weniger starkem Maße von einer Kutikula überzogen ist, spricht man auch von kutikulärer Transpiration. Verholzte Sproßachsen, die von Borke überzogen sind, besitzen in ihrer Korkschicht ebenfalls besondere Öffnungen, die dem Gasaustausch und der Wasserabgabe dienen. Sie werden Lentizellen genannt. Im Gegensatz zu den Spaltöffnungen der Blätter können die Lentizellen nicht geöffnet oder geschlossen werden.

Die physiologische Regulation der Transpiration durch die Spaltöffnungen

Die Spaltöffnungen wirken bei der Verdunstung als Poren. Durch die Randfeldaktivität, welche bei der rein physikalischen Wasserverdunstung mitwirkt, vergrößert sich die abgegebene Wassermenge gegenüber einer geschlossenen Wasserfläche, deren Fläche gleich der Summe der Spaltöffnungsareale ist, erheblich. Die Ursache dafür liegt in der „Brechung" der Richtung, welche die Wassermoleküle bei ihrem Austritt aus den Spaltöffnungen nehmen. Ein Teil dieser Moleküle wird seitlich abgelenkt. Die Wasserdampfhülle verbreitert sich über das Areal der Spaltöffnung hinaus. Daher können mehr Wassermoleküle austreten als aus einem Teilareal einer geschlossenen Wasserfläche, das die Größe der Öffnung zwischen zwei Schließzellen besitzt. Die Randfeldaktivität der Spaltöffnungen ist die physikalische Erklärung dafür, daß die Epidermis der Blätter gleichzeitig einen wirksamen Abschluß gegenüber der Umwelt darstellen und genügend Öffnungen besitzen kann, durch die der notwendige Kontakt zur Umgebung hergestellt wird.

Durch die Spaltöffnungen erfolgt nicht nur die Abgabe von Wasserdampf, Kohlendioxid und Sauerstoff, sondern diese Gase können auch durch die Stomata aufgenommen werden. Dabei sind Gasaufnahme oder -abgabe nur eine Bilanz der Verbrauchs- und Ausscheidungsvorgänge in den Zellen, denn beide laufen dort gleichzeitig ab. Wasser wird durch die Stomata vorwiegend abgegeben. Eine Aufnahme kann nur bei Infiltration unter besonderen Umständen stattfinden.

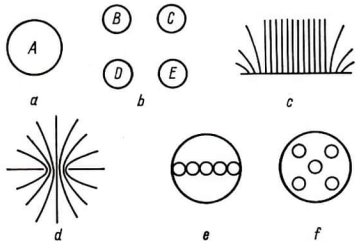


Abb. 222/1
Wirkungsweise der Spaltöffnungen

Die Summe der Porenareale in Abbildung b ist gleich der Porenfläche in Abbildung a. Aus den Gefäßen in Abbildung b wird jedoch bedeutend mehr Wasser evaporiert als aus dem Gefäß A. Die Abbildungen c und d erklären diese Tatsache. Durch die „streuende" Wirkung des Porenrandes entstehen an den kleineren Poren B, C, D und E so große Dampfkappen, daß ihre Summe größer ist als die Dampfkappe, welche sich bei A bilden kann. Aus den fünf kleinen Poren, die in e und f in eine größere hineingezeichnet sind, diffundiert die gleiche Wassermenge wie aus der großen Pore.

Davon macht man bei experimentellen Untersuchungen über den Stofftransport Gebrauch. Man kann auf diesem Wege Stoffe in die Blätter bringen, deren Transport im Assimilatstrom untersucht werden soll, z. B. fluoreszierende Farbstoffe oder radioaktiv markierte Verbindungen.

Spaltöffnungen besitzen eine Breite von 3 bis 12 μm und sind 10 bis 40 μm lang. Für die Spaltöffnungen auf einem Maisblatt wurden eine mittlere Breite von 3,5 μm und eine mittlere Länge von 25,6 μm gemessen. Das entspricht einer Spaltenfläche von 89 μm^2.

Die Anzahl der Spaltöffnungen auf einem Quadratzentimeter der Blattfläche hängt einerseits von der Art der Pflanze ab, andererseits aber auch von den Ernährungsbedingungen, unter denen die betreffende Pflanze aufgewachsen ist. Bei unseren Getreidearten findet man 1000 bis 2000 Stomata je cm^2. Im oben erwähnten Beispiel besaß die Maispflanze auf der oberen Epidermis durchschnittlich 7684, auf der unteren Epidermis 9300 Öffnungen. Durchschnittlich besitzen die Pflanzen 10000 Stomata je cm^2. Bei *Quercus coccinea* (Nordamerikanische Scharlacheiche) konnten sogar 100000 je cm^2 gezählt werden. Die Summe der Porenareale nimmt nicht mehr als 1 bis 2 Prozent der gesamten Blattfläche ein.

Nach der Lage der Stomata auf der Blattober- oder -unterseite unterscheidet man hypostomatische und amphistomatische Blätter. Im ersten Fall liegen die Spaltöffnungen fast ausschließlich auf der Blattunterseite. Das ist bei den meisten Landpflanzen der Fall. Daneben findet man aber Pflanzen, welche sowohl auf der Ober- als auch auf der Unterseite der Blätter Stomata tragen. Sie werden amphistomatisch genannt.

Schwimmblattpflanzen besitzen ihre Spaltöffnungen in der Blattoberseite. Aus den Angaben über die Stomatazahlen beim Mais ist zu entnehmen, daß der Mais zu den amphistomatischen Pflanzen gehört. Hypostomatische Blätter besitzen z. B. *Syringa vulgaris* (Flieder) und *Helleborus niger* (Schneerose).

Die physiologische Regulation der Wasserabgabe aus den Stomata geschieht dadurch, daß der Spalt zwischen den Schließzellen vergrößert oder verkleinert wird. Diese Regulation unterliegt einer Vielzahl von äußeren und inneren Einflüssen. Der Öffnungszustand der Stomata ist das Ergebnis des Zusammenwirkens von inneren und äußeren Faktoren mit den Eigenarten der Schließzellen. Die wichtigsten beeinflussenden Faktoren sind: Photosynthese, Wasserhaushalt und Temperatur. Daneben kommen viele andere Faktoren von untergeordneter Bedeutung in Frage.

Als Grundlage für das Verständnis der physiologischen Regulationsvorgänge bei der Transpiration sollen zuerst die anatomischen Eigenarten der Schließzellen erklärt werden.

Eigenschaften der Schließzellen — physiologische Regulation der Wasserabgabe

Die Bewegungen der Schließzellen beruhen bei allen Schließzellentypen auf der gleichen anatomischen Basis. Die Zellwände sind ungleichmäßig verdickt. Daher dehnen sich die Schließzellen bei einer Volumenvergrößerung infolge Wasseraufnahme gerichtet aus, und der Spalt zwischen den Schließzellen öffnet sich. Bei Wasserabgabe verkleinert sich das Volumen der Schließzellen. Als Folge davon schließt sich die Spaltöffnung. Die verschiedenen Spaltöffnungstypen unterscheiden sich in der Art und Lage der Zellwandverdickungen an der Peripherie der Schließzellen. Dadurch unterscheiden sich die Richtungen, in denen sich die Volumenvergrößerungen auswirken.

Man unterscheidet folgende Spaltöffnungstypen, die nach den Pflanzen benannt sind, bei denen sie in der charakteristischen Form auftreten. **Mniumtyp** — charakteristisch für viele Moose und Farne, **Helleborus-** und **Amaryllideentyp** — charakteristisch für viele Mono- und Dikotyledonen, **Gramineentyp** — charakteristisch für viele Gräser.

An allen Stomata kann man Vorhof, Zentralspalt und Hinterhof erkennen. Die Zellwände der Schließzellen treffen bei Spaltenschluß nur in der Gegend des Zentralspaltes aufeinander. Vorhof und Hinterhof sind auch bei geschlossenen Stomata noch als Hohlräume vorhanden. Die Seiten der Schließzellen, welche beim Schließen zusammentreffen und beim Öffnen den Zentralspalt frei lassen, bezeichnet man als Bauchseiten. Die gegenüberliegende Zellwand wird Rückenwand oder Rückenseite genannt. Während bei Amaryllideentyp und Helleborustyp die bauchseitige Zellwand im Bereich des Vor- und Hinterhofes verdickt ist, besitzen die Schließzellen des Mniumtyps bauchseitige Verdickungen im Bereich des Zentralspaltes. Der Gramineentyp weist Verdickungen auf, die an der Rückseite am stärksten sind und im Gegensatz zu den vorher genannten Typen, bei denen die Verdickungen auf der ganzen Länge etwa gleich stark sind, nur wenig über die Länge des Zentralspaltes hinausreichen. Die Zellwände dieser Schließzellen sind an den Zellenden unverdickt.

Vergrößert sich das Volumen der Schließzellen beim Mniumtyp, so entfernen sich die wenig oder unverdickten Außen- und Innenwände voneinander. Die am meisten verstärkte Rückenwand ändert ihre Lage kaum. Die Bauchwände werden infolgedessen voneinander entfernt. Der Zentralspalt öffnet sich. — Beim Helleborustyp sind die geringsten Verdickungen an der Rückenwand und im Bereich des Zentralspaltes zu finden. Bei einer Volumenvergrößerung können daher wie beim Mniumtyp die Außen- und Innenwände auseinander weichen. Gleichzeitig erfolgt aber eine Dehnung der Rückenwand. Die Zellen krümmen sich und die Zellwände

der Schließzellen entfernen sich im Bereich des Zentralspaltes voneinander. Die Stomata werden geöffnet. — Die Schließzellen des Amaryllideentyps krümmen sich rückwärts, da die Verdickungen bauchseitig am stärksten ausgebildet sind. Dadurch öffnet sich der Zentralspalt. — Nimmt die Zellspannung bei den Schließzellen des Gramineentyps zu, dann kommt es besonders an den Zellenden zu Volumenvergrößerungen. Die Aufblähung der Zellenden zieht eine Entfernung der verdickten Teile der Bauchseite im Bereich des Zentralspaltes nach sich. Die strukturellen Besonderheiten und ihre Auswirkungen auf den Mechanismus der Bewegungen der Schließzellen sind in Abbildung 224/1 schematisch dargestellt.

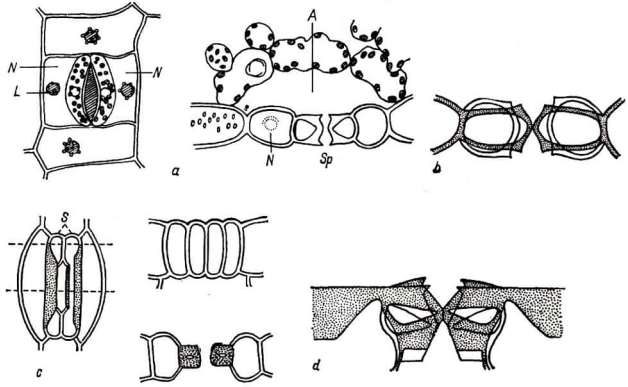


Abb. 224/1 Verschiedene Spaltöffnungstypen bei Pflanzen
a Untere Epidermis eines Blattes von *Tradescantia* spec. mit Spaltöffnung (links Aufsicht, rechts Querschnitt), N Nebenzellen, L Leukoplasten, A Atemhöhle, Sp Spaltöffnung
b Mnium-Typ (punktiert = geschlossen, weiß = geöffnet)
c Gramineen-Typ (links Aufsicht, rechts oben Querschnitt im Bereich der Zellenden — Wände unverdickt —, rechts unten Querschnitt im Bereich der Zellmitte — Wände verdickt)
d Helleborus-Typ (punktiert = geschlossen, weiß = geöffnet)

Die Schließzellen der Stomata entstehen durch inäquale Zellteilungen in der Epidermis. Sie gehören daher mit den gleichzeitig aus derselben Mutterzelle entstandenen Nebenzellen der gleichen Zellgeneration an. Sie unterscheiden sich jedoch von den Nebenzellen und den übrigen Zellen der Epidermis dadurch, daß sie Chloroplasten besitzen. Diese sind allerdings zum Unterschied von den anderen Chloroplasten führenden Zellen der Blätter nur blaßgrün gefärbt. Oft werden die Chloroplasten der Schließzellen durch die Einlagerung großer Stärkemengen deformiert. Obwohl H. VON MOHL bereits bei den ersten Theorien über die Regulierung der Stomataapertur Photosynthesevorgänge in den Schließzellen angenommen hatte, gelang der eindeutige Nachweis dafür erst hundert Jahre später. Die Photosyntheseintensität ist so gering, daß sie früher nicht festgestellt werden konnte.

Im Gegensatz zu den anderen Zellen der Epidermis konnten zwischen den Schließzellen einer Spaltöffnung keine Verbindungen durch Plasmodesmen gefunden werden. Nach bisherigen Auffassungen bestehen zwischen den beiden Schließzellen einer Spaltöffnung nur geringe oder keine Verbindungen.

Die Nebenzellen sind nicht nur genetisch eng mit den Schließzellen verbunden, sondern sie stehen auch physiologisch zur Stomatabewegung in Beziehung. Sie unterscheiden sich bei einigen Pflanzen von den übrigen Zellen der Epidermis durch den hohen Gehalt an stärkeführenden Leukoplasten, z. B. bei *Tradescantia virginiana*. Man spricht oft von einem Spaltöffnungsapparat und meint damit den Komplex der Schließ- und Nebenzellen.

Die Leistungen der Spaltöffnungen werden häufig auch durch anatomische Besonderheiten ihrer Umgebung in der Epidermis beeinflußt. So können die Spaltöffnungen zur Verminderung der Transpiration bei xeromorphen Pflanzen in die Blattoberfläche eingesenkt sein. Das ist z. B. bei *Nerium oleander* der Fall.

Die Schließzellenbewegung und ihre Beeinflussung durch innere und äußere Faktoren

Die Bewegungen der Schließzellen werden durch Änderungen in der Turgeszenz hervorgerufen. Dabei kann sich entweder die Zellspannung in den Schließzellen selbst verändern, oder die Schließzellen werden passiv durch Zunahme oder Abnahme der Zellspannung in den Zellen des umgebenden Gewebes bewegt. Daher können auch die Nebenzellen der Stomata an der Schließzellenbewegung beteiligt sein. — Es gibt verschiedene Ursachen für Turgeszenzänderungen in den Schließzellen oder in ihrem umgebenden Gewebe. Entweder vermehrt oder vermindert sich der osmotische Druck der Zellsäfte oder die Permeabilitätsverhältnisse werden verändert.

Die wichtigsten Faktoren, welche den Turgor im Spaltöffnungsapparat ändern können, sind Licht, Wasserhaushalt der Pflanzen und Temperaturverhältnisse. Daneben wirken auch Sauerstoffmangel, Verletzungen und Einflüsse von Chemikalien ändernd auf den Turgor im Spaltöffnungsapparat. Diese Faktoren spielen am natürlichen Standort der Pflanze jedoch eine untergeordnete Rolle.

Lichtwirkung auf die Stomatabewegung

Das Licht kann auf dem Umweg über die Photosynthese oder direkt auf die Schließzellen einwirken. Schon vor hundert Jahren vermutete H. VON MOHL, daß die Lichtwirkung auf die Stomataöffnung dadurch zustande kommt, daß in den Chloroplasten der Schließzellen Photosyntheseprodukte gebildet werden, welche osmotisch wirksam sind und auf diesem Wege den Zusammenhang zwischen Lichtwirkung und Stomatabewegung herstellen. Allerdings ließ sich in keinem Falle eine genügend große photosynthetische Stoffproduktion der Schließzellen nachweisen, die als Basis für die Veränderungen in der Turgeszenz gereicht hätte. Außerdem erfolgen die Bewegungen wesentlich schneller als eine hinreichend große Menge osmotisch wirksamer Stoffe produziert werden kann. Auch der neuerdings gelungene Nachweis der Photosyntheseaktivität in den Chloroplasten der Schließzellen zeigte, daß die Intensität dieser Photosynthese nicht ausreicht, um die Turgeszenzänderungen auf dem Wege über die Produktion von osmotisch wirksamen Verbindungen zu erklären.

Auf verschiedenen Wegen konnte nachgewiesen werden, daß die Kohlendioxidkonzentration in den Blattinterzellularen für die Bewegungen der Stomata wichtig ist. So hängen steigende Kohlendioxidkonzentration und Stomataverschluß einerseits und sinkende Kohlendioxidkonzentration und Stomataöffnung andererseits miteinander zusammen. Damit kann auch der tägliche Rhythmus im Öffnungszustand der Spaltöffnungen erklärt werden. Mit sinkender Lichtintensität am Abend vermindert sich die Photosynthese. Als Folge davon verringert sich der Kohlendioxidverbrauch aus der Interzellularenluft. Da die Atmung praktisch unverändert weiterläuft, reichert sich Kohlendioxid in den Gasräumen des Blattes an. Unter diesen Bedingungen schließen sich die Stomata am Abend. Umgekehrt öffnen sie sich am Morgen, da nun mit steigender Lichtintensität auch der photosynthetische Kohlendioxidverbrauch ansteigt. Die Konzentration des Kohlendioxids in den Interzellularen vermindert sich wieder. Parallel dazu öffnen sich die Stomata. An verschiedenen Pflanzen wurde der Zusammenhang zwischen Kohlendioxidkonzentration und Stomatabewegung untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine Regulation nur bis zu einer unteren Grenze von 0,01 Prozent CO_2 in der Luft stattfindet. Darunter bleiben die Reaktionen aus. Die obere Grenze verändert sich mit steigender Lichtintensität zu größeren Werten. Die Wirkung des Kohlendioxids ist auf verschiedene Weise erklärt worden.

Nach SAYRE (1926) wird das Kohlendioxid in den Zellen des Blattmesophylls verbraucht und unterliegt dort einer photosynthetischen Reduktion zu Kohlenhydraten. Da CO_2 verbraucht wird, steigt der *p*H-Wert an. Der erhöhte *p*H-Wert begünstigt den enzymatischen Abbau von Stärke zu Zuckern. Diese erhöhen den osmotischen Wert. Die Stomata öffnen sich durch verstärkte Wasseraufnahme. Umgekehrt soll dieser Vorgang dann bei abnehmender Photosynthese am Abend infolge verringerten Kohlendioxidverbrauches ablaufen. Diese Theorie trägt der Tatsache Rechnung, daß man immer wieder Veränderungen in der Stärkekonzentration und im Zuckergehalt der Schließzellen feststellen konnte, die den Öffnungs- und Schließbewegungen parallel liefen. So vermindert sich morgens der Stärkegehalt der Schließzellen, während gleichzeitig die Konzentration an löslichen Zuckern ansteigt. Umgekehrt erhöht sich abends der Stärkegehalt bei gleichzeitigem Absinken der Zuckerkonzentration. Ob es sich dabei um echte korrelative Beziehungen handelt, ist unklar. Nach den heutigen Kenntnissen sind unterschiedliche Enzyme am Auf- und Abbau der Stärke beteiligt. Diese zeigen unterschiedliche Ansprüche in bezug auf das *p*H-Optimum. Daher ist es kaum denkbar, daß sich das Stärke-Zucker-Verhältnis einfach durch *p*H-Wert-Änderungen verschieben soll. An anderer Stelle wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Stomatabewegungen oft wesentlich schneller ablaufen als eine Umwandlung von Stärke in Zucker oder umgekehrt.

Es gibt gegenwärtig keine befriedigende Erklärung für die Wirkung der Kohlendioxidschwankungen als Folge unterschiedlicher Lichtintensitäten. Tatsächlich bestimmt das Verhältnis zwischen Produktion von Atmungskohlendioxid und Verbrauch von Kohlendioxid in der Photosynthese die Kohlendioxidkonzentration in den Zellen. Dabei können Respiration und Assimilation des Kohlenstoffs indirekt über die Zellen des Blattmesophylls oder direkt durch die Schließzellen die Stomataöffnung beeinflussen.

Wirkungen des Wasserhaushaltes der Schließzellen und anderer Blattgewebe

Die unmittelbare Ursache für Stomatabewegungen sind Turgeszenzänderungen in den Schließzellen. Daher liegt der Gedanke nahe, daß der Wasserhaushalt der Schließzellen und der angrenzenden Gewebe den Öffnungszustand der Stomata maß-

geblich beeinflussen kann. Dafür sprechen auch Beobachtungen, die im Zusammenhang mit dem Welken der Pflanzen angestellt wurden.

Bei allmählichem Welken schließen sich die Stomata. Sie öffnen sich, wenn die normale Gewebespannung durch Wasserzufuhr wieder hergestellt wird. Kommt es allerdings unter extremen Bedingungen zu schnellem Welken, dann schließen sich die Stomata anfangs nicht, sondern sie werden geöffnet. Wird Blättern, die auf diese Weise angewelkt wurden, wieder Wasser zugeführt, dann schließen sich die Stomata zuerst, ehe sie sich wieder öffnen.

Diese Unterschiede können durch hydroaktives oder hydropassives Öffnen und Schließen der Spaltöffnungen erklärt werden. Dabei sind die Begriffe aktiv oder passiv hier nicht im Sinne einer aktiven, stoffwechselabhängigen Wasseraufnahme oder -abgabe verwendet worden. Hydroaktiv bedeutet, daß die Turgeszenz der Schließzellen für die Bewegung verantwortlich ist, während bei hydropassiven Bewegungen die Turgeszenz der umgebenden Gewebe die Bewegung hervorrufen soll. Dann wäre bei langsamem Welken infolge erhöhter Wasserabgabe aus den Stomata und ungenügendem Wassernachfluß aus dem umgebenden Gewebe eine hydroaktive Bewegung der Schließzellen vorhanden. Erfolgt das Welken sehr schnell durch stark herabgesetzte Wasserzufuhr aus dem Boden, dann vermindert sich die Turgeszenz in den umgebenden Geweben schneller als in den Schließzellen. Die relative Turgeszenz ist unter diesen Umständen zunächst in den Schließzellen größer als in den umgebenden Geweben. Daher öffnen sich die Stomata, ehe sie sich dann unter dem Einfluß des Welkezustandes schließen. Bei genügender Wasserzufuhr aus den Wurzeln erhöht sich die Turgeszenz in den Zellen außerhalb des Schließzellenbereiches eher als in den Schließzellen selbst. Daher schließen sich die Stomata hydropassiv. Sie werden von den umliegenden Zellen „zusammengedrückt" und öffnen sich erst, nachdem sie ebenfalls ihren Turgor wieder erhöhen konnten.

Bei genügender Wasserversorgung überwiegt die Regulation durch den Lichteinfluß. Eine hinreichende Wasserversorgung am Tage ermöglicht bei geöffneten Stomata den notwendigen photosynthetischen Gasaustausch. Tritt jedoch Wassermangel ein, dann bestimmen die Wasserverhältnisse den Öffnungszustand der Stomata.

Einfluß der Temperatur auf die Stomatabewegungen

Gegenüber den Wirkungen des Lichtes und des Wasserhaushaltes ist der Temperatureinfluß relativ gering. Allgemein wird die Geschwindigkeit der Stomatabewegungen durch niedrige Temperaturen vermindert, dagegen bei Temperaturerhöhung gesteigert.

Temperaturschwankungen beeinflussen nicht nur die Stoffwechselprozesse und die Permeabilität des Protoplasmas, sondern auch den Kohlendioxidgehalt der substomatären Interzellularen. Bei Temperaturerhöhungen zwischen 25 und 35 °C steigt der Kohlendioxidgehalt in den Interzellularen bei manchen Pflanzen besonders stark an (z. B. Zwiebel und Kaffeestrauch). Daher schließen sich die Stomata bei diesen Pflanzen mittags. Pflanzen, die unter dem Einfluß einer Temperaturerhöhung kein Kohlendioxid anreichern, öffnen die Stomata unter den gleichen Bedingungen.

Der Umfang der transpiratorischen Wasserabgabe

Eine Maispflanze verdunstet während einer Vegetationsperiode über 200 Liter Wasser. Buchen geben in einem Waldbestand 60% des jährlich auf sie fallenden Niederschlags durch Transpiration wieder an die umgebende Atmosphäre ab. Eine Sonnenblume kann an einem sonnigen Tage 1 Liter Wasser verdunsten. Bei einer Birke mit 200000 Blättern beträgt die Wasserabgabe normalerweise 60 bis 70 Liter täglich. An heißen und trockenen Tagen kann die Wasserabgabe jedoch bis auf 400 Liter ansteigen! Unter normalen Bedingungen werden die abgegebenen Wassermengen durch die Wasseraufnahme wieder ersetzt. Das bedeutet aber, daß die Pflanzen ständig von weit größeren Wassermengen durchströmt werden, als ihr tatsächlicher Wassergehalt beträgt.

An der Transpiration sind die verschiedenen Formen der Wasserabgabe in sehr unterschiedlichem Maße beteiligt. Bei Bäumen und Sträuchern werden durch die Lentizellen nur 0,1% der Wassermenge verdunstet, welche durch die Krone mit den Blättern abgegeben wird. Dabei beträgt die Wassermenge, welche die Lentizellen passiert, 20% derjenigen, die insgesamt durch die Borke abgegeben wird, obwohl die Öffnungen der Lentizellen nur maximal 2% der Achsenoberfläche ausmachen.

Der Anteil der kutikulären Transpiration an der gesamten Wasserabgabe schwankt in Abhängigkeit von der Pflanzenart stark. Hygrophyten mit geringem Transpirationsschutz weisen eine relativ hohe kutikuläre Transpiration auf. Sie beträgt aber in jedem Falle wesentlich weniger als 50% der gesamten transpiratorischen Wasserabgabe.

Besonders hoch ist der Anteil der stomatären Transpiration bei den Xerophyten. Sie besitzen auch die geringste kutikuläre Transpiration. Bei der Birke beträgt der Anteil der stomatären Transpiration 92 bis 94%. Hygrophyten besitzen einen geringeren Anteil der stomatären Transpiration an der Gesamtwasserabgabe.

Nur 1,5 bis 2,0 Teile auf 1000 Teile aufgenommenen Wassers werden von den Pflanzen im Organismus verwertet. Die gesamte übrige aufgenommene Wassermenge verläßt die Pflanze wieder auf dem Wege der Transpiration. Dabei hängt die Größe der Transpiration von verschiedenen äußeren und inneren Faktoren ab (s. S. 229).

Die durchschnittliche Produktivität der Transpiration beträgt in unseren Breiten 1 bis 8 g Trockenmasse auf 1 kg transpirierten Wassers. Die Wassermenge, welche von den Pflanzen benötigt wird, um 1 g Trockensubstanz zu bilden, variiert dabei von Art zu Art. Man bezeichnet diese Kenngröße der Transpiration auch als Transpirationskoeffizient. *Medicago sativa* (Luzerne) besitzt bei gut gewässertem Boden einen mittleren Transpirationskoeffizienten von 657 bis 1068. Wesentlich günstiger liegen die Transpirationskoeffizienten bei einigen unserer Waldbäume: *Fagus sylvatica* (Rot-Buche) 170, *Pinus sylvestris* (Gemeine Kiefer) 300, *Betula verrucosa* (Hänge-Birke) 317 und *Quercus robur* (Stiel-Eiche) 394.

Die Intensität der Transpiration, gemessen in der Wassermenge, die je m^2 pflanzlicher Oberfläche abgegeben wird, beträgt bei Tage im Mittelwert 15 bis 250 g, in der Nacht 1 bis 20 g.

Von besonderem Interesse ist das Verhältnis der Transpiration zur rein physikalischen Evaporation. Durchschnittlich wird von den Blättern die Hälfte der Wassermenge transpiriert, die von einer gleich großen freien Wasserfläche verdunstet werden würde, obwohl die Stomata nur 1 bis 2% der Blattfläche ausmachen. Daran ist nochmals die außerordentliche Wirksamkeit der Spaltöffnungen zu erkennen, die auf der Randfeldaktivität beruht.

Beeinflussung der Transpiration durch innere und äußere Faktoren

Innere Faktoren: Von besonderer Bedeutung für die Größe der Transpiration sind Anzahl und Bau der Stomata. Allgemein gilt, daß mit steigender Anzahl der Stomata auch mehr Wasser abgegeben wird. Allerdings spielt dabei auch die Größe der Spaltöffnungen eine Rolle. Darüber hinaus wird die Transpiration wesentlich vom Größenverhältnis zwischen Wurzel und Sproß bestimmt. Für Xerophyten ist charakteristisch, daß der Anteil der Wurzel an der Gesamtmasse der Pflanze wesentlich größer ist als bei Meso- oder Hygrophyten. In trockenen und warmen Klimaregionen transpirieren die Pflanzen etwa die 2- bis 3fache Wassermenge, verglichen mit unseren gemäßigten Breiten. Unter diesen Bedingungen wird die Wurzelmasse vergrößert, während die oberirdischen Organe relativ weniger Anteil an der Gesamtmasse der Pflanze haben.

Die Transpiration hängt auch vom Wassergehalt der Blätter ab. Haben diese bereits Wasser verloren, dann sinkt die Transpiration erheblich unter die normalen Werte (Welken, s. S. 233). Die Ursache für diese Transpirationsverminderung bildet der Spaltenverschluß bei Wasserverlust.

Die morphologische Struktur der Blätter beeinflußt die Transpirationsgröße ebenfalls. Häufig besitzen Blätter von Pflanzen, die unter trockenen Klimabedingungen leben, neben einer starken Kutikula auch eine abgerundete Gestalt. Dadurch wird die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen des Blattes verkleinert. Die Zellen des Mesophylls dienen bei diesen Pflanzen oft der Wasserspeicherung. Man bezeichnet sie als Sukkulenten. Hierzu gehören unter unseren einheimischen Pflanzen einige *Sedum*-Arten. Im Extremfall sind die Blätter sukkulenter Pflanzen völlig reduziert und die fleischigen Sproßachen besitzen Assimilationsparenchym. Das ist z. B. bei den *Cactaceae* (Kakteen) der Fall.

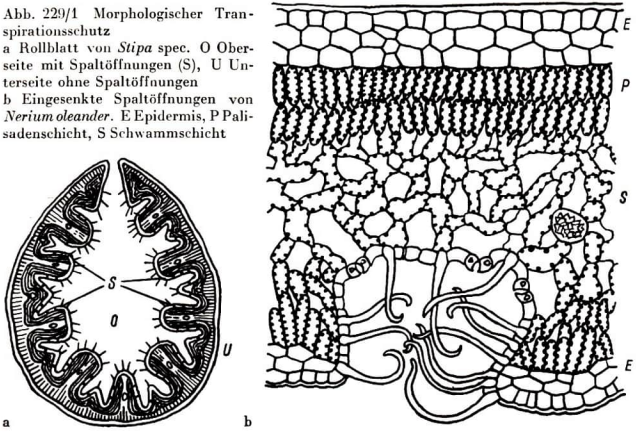


Abb. 229/1 Morphologischer Transpirationsschutz
a Rollblatt von *Stipa* spec. O Oberseite mit Spaltöffnungen (S), U Unterseite ohne Spaltöffnungen
b Eingesenkte Spaltöffnungen von *Nerium oleander*. E Epidermis, P Palisadenschicht, S Schwammschicht

Andere morphologische Anpassungen an die Transpirationsbedingungen am natürlichen Standort von Trockenpflanzen finden wir in Form der Rollblätter bei den einheimischen *Festuca*-Arten (Schwingel). Die Stomata liegen hier in einer Röhre, die dadurch gebildet wird, daß sich beispielsweise die Blattränder des Schaf-Schwingels (*Festuca ovina*) einrollen. Die Verdunstung wird herabgesetzt, da die Konvektion durch die Luftbewegung geringer als auf der offenen Blattfläche ist. Außerdem bildet sich über den Stomata ein Raum mit verhältnismäßig hoher Luftfeuchtigkeit. Der gleiche Effekt wird bei *Nerium oleander* dadurch erzielt, daß die Spaltöffnungen in die Blattoberfläche eingesenkt sind. So entsteht eine äußere Atemhöhle, welche die Transpiration ebenso herabsetzt wie in einem Rollblatt. Auch die Umbildung von Epidermiszellen zu Haaren dient der Transpirationsverminderung. Bekannt ist der filzige Haarüberzug auf den Blättern von *Verbascum*-Arten (Königskerze). Auf Früchten bilden Wachsüberzüge einen wirksamen Transpirationsschutz.

Äußere Faktoren: In erster Linie wird die Transpirationsgröße durch das Dampfdruckgefälle zwischen der Luft in den Interzellularen und der umgebenden Luft bestimmt. Je geringer die relative Luftfeuchtigkeit der Außenluft ist, desto größer ist das Dampfdruckgefälle zwischen Blatt und Außenluft. Infolgedessen steigt die Wasserabgabe durch Transpiration allgemein an, wenn die relative Luftfeuchtigkeit sinkt.

Auch die Temperatur beeinflußt die Transpiration erheblich, denn die relative Luftfeuchtigkeit hängt u. a. von der Temperatur ab.

Da die Größe der Evaporation auch von der Konvektion über der verdunstenden Fläche abhängig ist, hat der Wind großen Einfluß auf die Wasserabgabe der Pflanzen. Schon geringe Windgeschwindigkeiten können die Transpiration beträchtlich steigern. Starke Luftbewegungen beeinflussen die Verdunstung nicht nur durch die Konvektion, sondern auch indirekt durch mechanische Effekte auf das Protoplasma (Schütteln).

Der Tagesgang der Verdunstung wird unter normalen Wasserverhältnissen vom Licht bestimmt. Allgemein öffnen sich die Stomata morgens mit Beginn der Belichtung und schließen sich abends mit abnehmender Belichtung. Sie sind gegen Mittag maximal geöffnet. Diese Regel gilt für Pflanzen in den gemäßigten Breiten. Aber auch sie können gegen Mittag eine zeitweise Depression der Transpiration zeigen. Dann besitzt die Tageskurve der Wasserabgabe durch Transpiration zwei Maxima, eines davon am Vormittag, das andere am frühen Nachmittag. Verschiedene Arten zeigen Unterschiede in Dauer und Grad des Öffnens und Schließens der Stomata.

Die Öffnung der Stomata wechselt nicht nur im Tageslauf, sondern auch im Jahresgang. Jahresgang der relativen Luftfeuchtigkeit, der Wassergehalt des Bodens und die morphologischen sowie physiologischen Eigenarten, welche die Reaktionsnorm der Pflanzen bestimmen, sind die wichtigsten Faktoren, welche den Jahresgang der Transpiration bestimmen.

Die Bedeutung der Wasserversorgung durch die Wurzeln wird im Zusammenhang mit dem Welken eingehender behandelt.

Die Bedeutung der Transpiration für die Pflanzen

Der Transpiration wird Bedeutung für den Stofftransport in den Gefäßen und für die Oberflächenabkühlung an Stengeln und Blättern zugeschrieben.

Von einigen Autoren wird sie jedoch allein als ein notwendiges Übel angesehen, das bei den Pflanzen als Folge ihrer besonderen Struktur auftritt. Diese Auffassung beruht darauf, daß zur Nährstoffversorgung bei vielen Pflanzen der Stofftransport durch den Wurzeldruck ausreicht. Zum Beispiel gedeihen die Pflanzen in den Gewächshäusern selbst bei hoher Luftfeuch-

tigkeit und geringer Transpiration ebenso gut wie unter Bedingungen, die eine stärkere Transpiration gestatten. Die Wassermenge, welche die Pflanzen zur Deckung ihres Bedarfs außerhalb der transpirationsbedingten Wasserverluste benötigen, ist so gering (s. o.), daß die Transpiration dazu theoretisch nicht erforderlich ist.

Wasserabgabe aus den Pflanzen durch Guttation

Unter Guttation versteht man die Wasserabgabe in flüssiger Form. Sie erfolgt vorwiegend durch die Blätter, jedoch kann auch aus den Lentizellen der Stengel flüssiges Wasser abgegeben werden. Die Abgabe aus den Blättern geschieht durch Hydathoden. Das sind Wasserspalten an den Blatträndern, die aus locker gelagerten Parenchymzellen bestehen, zwischen denen das Wasser austreten kann. Die Hydathoden können mit den Gefäßen in Verbindung stehen.

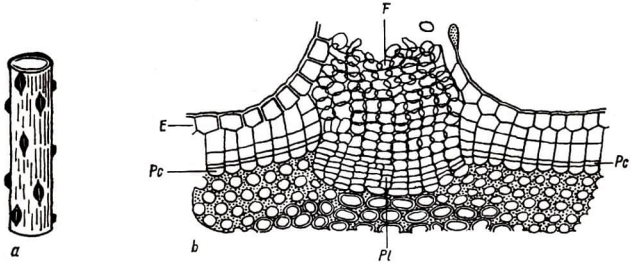


Abb. 231/1 Lentizellen von Holunder (*Sambucus nigra*)
a Übersicht, b Querschnitt. F Füllgewebe, E Epidermis, Pl und Pc Korkbildungsgewebe

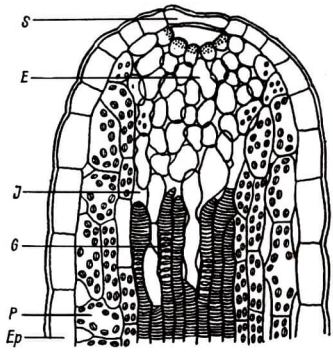


Abb. 231/2 Hydathode vom Blattrand der *Primula sinensis* (Blattquerschnitt)
E Epithem, locker gelagerte parenchymatische Zellen, S Schließzelle des Spalts, I Interzellularen, G Gefäße, P Palisadenzellen, Ep Epidermis

Guttation wurde bei über 330 Pflanzenarten festgestellt. Davon sind nur wenige unverholzt, z. B. *Alchemilla* (Frauenmantel) oder Getreidepflanzen. Am häufigsten tritt die Guttation bei Holzgewächsen auf. Sie ist jedoch auf Laubhölzer beschränkt. Bei Koniferen wurde bisher keine Guttation gefunden.

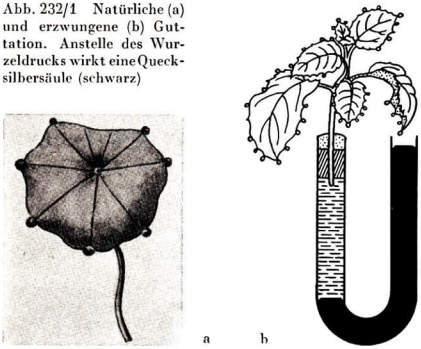


Abb. 232/1 Natürliche (a) und erzwungene (b) Guttation. Anstelle des Wurzeldrucks wirkt eine Quecksilbersäule (schwarz)

Guttationswasser findet man an den Blättern unserer Pflanzen nur dann, wenn die umgebende Luft fast zu 100% mit Wasserdampf gesättigt ist. Dann kann man morgens nach Taufall an den Blatträndern des Frauenmantels Guttationstropfen beobachten. In den tropischen Regenwäldern herrschen vielfach derartige Bedingungen. Dort sollen die Bäume nachts literweise Guttationswasser abgeben. Immer dann, wenn die Pflanzen einen intensiven transpiratorischen Wasserverlust aufweisen, fehlt die Ausscheidung von Guttationswasser. Offensichtlich sind die Kräfte, welche das Wasser durch die Hydathoden auspressen, so gering, daß sie gegenüber den großen Saugkräften der Transpiration nicht ins Gewicht fallen.

Als Triebkraft der Guttation wird der Wurzeldruck angesehen. Er beträgt ungefähr 1 bis 2 Atmosphären. Der Wurzeldruck bewirkt, daß in den Gefäßen von unten her Wasser nach oben in die „Krone" der Pflanzen gedrückt wird. Unklar ist, auf welche Weise dieser Druck zustande kommt. Es gibt dafür eine Reihe von Hypothesen, die bereits beschrieben worden sind (s. S. 213).

Das Bluten der Bäume an Wunden ist ein Beweis dafür, daß ein aufsteigender Saftstrom auch ohne Mitwirkung der Transpiration vorhanden ist. Eine Weinrebe kann in 24 Stunden 1 Liter Flüssigkeit durch Blutung abgeben. Bei der Birke können aus einem abgesägten Stamm in der gleichen Zeit sogar 5 Liter und bei Palmen 10 bis 15 Liter Blutungssaft austreten.

Guttation und Blutung lassen sich durch die Wurzelernährung, die Bodentemperatur, Bodenfeuchtigkeit und -durchlüftung beeinflussen. Kälte, Wassermangel und schlechte Bodendurchlüftung verringern Guttation und Blutung. Auch durch Atmungshemmstoffe lassen sich diese Erscheinungen über den Wurzeldruck beeinflussen, da es sich beim Wurzeldruck um ein stark stoffwechselabhängiges Phänomen handelt.

Bei 100prozentiger Luftfeuchtigkeit läßt sich für einige Pflanzen eine Tagesperiodizität der Guttation nachweisen. Die stärkste Wasserabgabe erfolgt am Tage, die geringste in unseren Breiten um Mitternacht. Auch das Entwicklungsstadium einer Pflanze ist für die Guttationsintensität von Bedeutung. So besitzt eine *Saxifraga*-Art (Steinbrech) ein Guttationsmaximum zur Blütezeit.

Wasserbilanz und Welken der Pflanzen

Unter normalen Bedingungen der Wasserversorgung durch die Wurzeln und der Wasserabgabe durch die oberirdischen Pflanzenteile wird der Wasserverlust bei der Transpiration von der Wasseraufnahme aus dem Boden ausgeglichen. Wasseraufnahme und Wasserabgabe sind demnach etwa gleich groß. Bildet man den sogenannten Bilanzquotienten aus den je Zeiteinheit abgegebenen und aufgenommenen Wassermengen, dann ergibt sich unter diesen Umständen durchschnittlich ein Wert von 1.

$$\text{Bilanzquotient} = \frac{T}{R} = \frac{\text{abgegebene Wassermenge je Zeiteinheit}}{\text{aufgenommene Wassermenge je Zeiteinheit}}$$

Übersteigt die Wasserabgabe die Wasseraufnahme, dann wird der Bilanzquotient größer als 1. Die Pflanze welkt.

Das Welken einer Pflanze kann verschiedene Ursachen haben. Es kann durch zu starke Wasserabgabe bei der Transpiration hervorgerufen werden. Da die Transpiration im Tagesgang ein Minimum und ein Maximum durchläuft, muß man erwarten, daß bei normaler Wasserversorgung der Pflanze nur ein zeitweiliges Welken vorkommt. Auf diese Weise kommt das mittägliche Welken bei Rüben zustande. Zur Zeit des Transpirationsminimums kann der Verlust an Wasser wieder ausgeglichen werden.

Die Pflanzen können jedoch auch welken, wenn bei normaler Transpiration Wassermangel im Boden herrscht. Hier kann auf die Dauer auch die nächtliche Senkung der Transpiration keinen Ausgleich herbeiführen.

Seltener kommt es zu einem Welken infolge krankhafter Verstopfung der Gefäße. Auch Gefäßembolien treten unter natürlichen Bedingungen kaum auf.

Vorübergehendes Welken kann von den Pflanzen ohne Schaden ertragen werden. Allerdings vermindert sich bei unseren Kulturpflanzen dadurch teilweise der Ertrag. Führt dauerndes Welken zu Schädigungen des Plasmas, dann kann der normale Wasserbilanzquotient nicht wieder hergestellt werden. Die Pflanze wird dauernd geschädigt. Im Extremfall kann sie absterben.

Sonnenpflanzen ertragen einen größeren Wasserverlust als Schattenpflanzen. Bei der Kartoffel oder der Sonnenblume können die Stomata noch bei 25- bis 30prozentigem Wasserverlust geöffnet bleiben. Schattenpflanzen schließen ihre Stomata dagegen schon bei einem 2- bis 3prozentigen Defizit. Sonnenpflanzen können daher bei starker Transpiration wesentlich länger assimilieren als Schattenpflanzen. Die Substanzproduktion wird bei Sonnenpflanzen unter Wassermangelbedingungen also später als bei Schattenpflanzen beeinträchtigt.

Als Maß des Wasserverlustes verwendet man die Größe des Wasserdefizits. Dabei wird zwischen aktuellem und kritischem Wasserdefizit unterschieden. Das aktuelle Wasserdefizit gibt das Verhältnis des aktuellen Wasserverlustes zum maximal möglichen Wassergehalt des

Blattes an. Der Wasserverlust wird als Differenz zwischen maximal möglichem Wassergehalt und dem zur Zeit vorhandenen Wassergehalt ermittelt.

$$\text{Aktuelles Wasserdefizit } D_a = \frac{W_{max} - W_a}{W_{max}} \cdot 100\%$$

Darin bedeuten W_{max} — maximal möglicher Wassergehalt
W_a — zur Zeit vorhandener Wassergehalt (aktueller Wassergehalt)
D_a — aktuelles Wasserdefizit

Als kritisches Wasserdefizit D_k bezeichnet man das Verhältnis des maximal erträglichen Wasserverlustes zum maximal möglichen Wassergehalt. Den maximal erträglichen Wasserverlust drückt man als Differenz zwischen dem maximal möglichen Wassergehalt (W_{max}) und demjenigen Wassergehalt aus, welcher nicht ohne bleibende Schädigungen unterschritten werden darf (W_{min}).

$$D_k = \frac{W_{max} - W_{min}}{W_{max}} \cdot 100\%$$

Da die Stomata beim Welken bald geschlossen werden, ist die Transpiration angewelkter Pflanzen herabgesetzt. Der weitere Welkeprozeß wird dadurch verzögert. Gleichzeitig erhöht sich die Dürreresistenz bei vermindertem Wassergehalt. Die Resistenzerscheinungen stehen im engen Zusammenhang mit den Wasserverhältnissen in den Pflanzen.

Die Assimilation von Kohlenstoff durch die Pflanzen

Die Existenz des Lebens auf der Erde ist an den Kreislauf der meisten lebensnotwendigen chemischen Elemente gebunden, denn der Gehalt der Erde (einschließlich der Atmosphäre) an diesen chemischen Elementen ist praktisch konstant. Werden durch den Stoffwechsel der grünen Pflanzen bestimmte chemische Elemente aus anorganischen in organische Verbindungen übergeführt (Assimilation), so verringert sich die Menge der anorganischen Nährstoffe, während die Menge der organischen Verbindungen zunimmt. Ohne die Rückbildung der anorganischen Verbindungen des Kohlenstoffs und Stickstoffs aus den organischen Verbindungen würde der entsprechende anorganische Nährstoffvorrat nach einer gewissen Zeit aufgebraucht werden. Die Rückbildung geschieht durch den oxydativen Abbau (Atmung und Gärungen) der organischen Verbindungen, die bei der Assimilation gebildet wurden. Da es sich beim Stoffwechsel der Lebewesen um eine komplizierte Folge vieler chemischer Reaktionen handelt, für die das Gesetz von der Erhaltung der Masse gilt, gleichen sich die Mengen anorganischer Verbindungen, die durch Lebewesen assimiliert werden, und jene, die beim oxydativen Abbau dieser Stoffe wieder entstehen. Die Elemente wechseln laufend ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der organischen oder anorganischen Verbindungen.

Das wichtigste Element für die Lebewesen ist der Kohlenstoff. Seine Atome besitzen die Eigenschaft, sich untereinander zu langen Ketten zu verbinden.

Verbindungen, die als Naturstoffe in den Organismen vorkommen und dort die Grundlagen für Strukturen und Funktionen bilden, besitzen ein Gerüst aus mehreren bis vielen Kohlenstoffatomen. Einer der wichtigsten Lebensprozesse auf der Erde ist daher die Umwandlung von anorganischen in organische Kohlenstoffverbindungen. Nur die grünen Pflanzen sind in der Lage, diese Umwandlung in größerem Umfange durchzuführen. Von ihrer Lebenstätigkeit hängt daher heute die Existenz aller anderen Lebewesen auf der Erde ab.

Die Umwandlung von anorganischen Kohlenstoffverbindungen in organische durch die Pflanzen bezeichnet man als Assimilation des Kohlendioxids, denn diese gasförmige Verbindung, die mit 0,03 Volumenprozent an der Zusammensetzung der Luft beteiligt ist, bildet die Kohlenstoffquelle der grünen Pflanzen. Die wichtigste Form dieser Kohlenstoffassimilation ist die **Photosynthese**. Sie ist ein Fundamentalvorgang des Lebens. Durch den Photosyntheseprozeß findet der Kohlenstoff Eingang in die lebende Natur.

Alle Lebewesen, die zur Assimilation des anorganischen Kohlendioxids fähig sind, bezeichnet man als **kohlenstoffautotroph**. Dazu gehören die grünen Pflanzen und eine Reihe von Bakterien. Tierische Organismen, nichtgrüne Pflanzen und Pflanzenteile müssen organische Kohlenstoffverbindungen aufnehmen. Sie werden als **kohlenstoffheterotroph** bezeichnet. Die assimilatorische Leistung der grünen Pflanzen ist so groß, daß alle heterotrophen Lebewesen oder Organe von Lebewesen mit den gebildeten organischen Kohlenstoffverbindungen ernährt werden können.

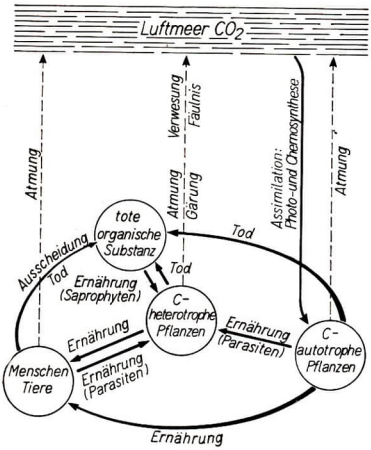


Abb. 236/1 Kreislauf des Kohlenstoffs in der Natur

Die ersten Produkte der Kohlendioxidassimilation in den Pflanzen sind Kohlenhydrate in Alkanal- oder Alkanonform (Aldo- und Ketozucker). Vergleicht man die allgemeinen Formeln der Kohlenhydrate mit der Formel des Ausgangsstoffes Kohlendioxid, so ergibt sich, daß die Assimilation des Kohlendioxids unter Reduktion vor sich gehen muß.

$$nCO_2 \xrightarrow[-\frac{n}{2}\,O_2]{+\,nH_2} (CH_2O)$$

Chemische Reduktionsvorgänge benötigen meist Energie. Auch die Reduktion des Kohlendioxids bei der Assimilation des Kohlenstoffs verläuft unter Energiezufuhr. Die Photosynthese ist endotherm und endergon (s. S. 85 f.). Die Wärmeenergie und die arbeitsfähige Energie der gebildeten Verbindungen sind erheblich größer als in den Ausgangsstoffen.

Als energieliefernde Reaktionen sind aus der Chemie die Oxydationen bekannt. Allerdings gewinnt nur ein kleiner Teil der kohlenstoffautotrophen Lebewesen die zur Assimilation des Kohlenstoffs notwendige Energie aus Oxydationsprozessen. Da ihre Energiequelle eine chemische Reaktion ist, bezeichnet man diese Form der Assimilation des Kohlenstoffs als **Chemosynthese.** Die chemosynthetischen Lebewesen gehören zu den Bakterien. Sie besitzen kein Chlorophyll.

Alle grünen, Chlorophyll besitzenden Pflanzen verwenden die Sonnenstrahlung als Energiequelle. Daher rührt auch die Bezeichnung **Photosynthese.** Damit steht ihnen eine nahezu unerschöpfliche Energiereserve zur Verfügung.

Während es einen Kreislauf der chemischen Elemente gibt, der eine Voraussetzung

für die Erhaltung des Lebens ist, fehlt ein entsprechender Energiekreislauf, da unter gleichbleibenden Bedingungen natürliche chemische Prozesse nicht reversibel ablaufen. Die Umsetzungen sind auf Grund des 2. Hauptsatzes der Wärmelehre mit einem Verlust an arbeitsfähiger Energie verbunden. Daher hängt das Leben nicht nur vom Stoffkreislauf auf der Erde, sondern auch in gleichem Maße von der Energiezufuhr aus der Sonne ab. Die Photosynthese ist der Prozeß, durch den der Kreislauf des Kohlenstoffs mit der Umwandlung von anorganischem Kohlendioxid in organische Kohlenstoffverbindungen geschlossen wird. Gleichzeitig ist die Photosynthese aber auch der Vorgang, bei dem durch die Reduktion des Kohlendioxids Strahlungsenergie des Sonnenlichtes in chemische Energie der gebildeten organischen Verbindungen umgewandelt wird.

Der Formelvergleich zwischen Kohlendioxid und gebildeten Kohlenhydraten (s. o.) zeigt, daß Wasserstoff als Reduktionsmittel im Assimilationsvorgang verwendet wird. Als Wasserstoffquelle dient meist das Wasser. Bei den photosynthetischen Bakterien kann dieser Wasserstoff auch aus anderen Verbindungen gewonnen werden, z. B. aus organischen Säuren oder aus Schwefelwasserstoff.

Vergleicht man alle möglichen Formen der autotrophen Kohlenstoffassimilation, so stellt man fest, daß Kohlendioxid die universelle Kohlenstoffquelle ist. Unterschiede bestehen dagegen in den Energie- und Wasserstoffquellen. In der folgenden Übersicht sind alle Formen der Kohlenstoffassimilation noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 14

Organismen	Kohlenstoffquelle	Energiequelle	Wasserstoffquelle
autotrophe: grüne Pflanzen (ohne Bakterien)	CO_2	Sonnenstrahlung	Wasser
Photosynthetische Bakterien	CO_2	Sonnenstrahlung	organische Säuren u. a.
Chemosynthetische Bakterien	CO_2	Oxydationsprozesse	Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Wasser
heterotrophe	Energie-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgewinn aus organischen Verbindungen		

Voraussetzung für die Assimilation des Kohlenstoffs ist, daß Kohlendioxid, Wasser und eine Energiequelle vorhanden sind. Man faßt diese Faktoren mit der Temperatur zu den äußeren Bedingungen der Photosynthese zusammen.

Neben den äußeren Bedingungen bestimmen auch innere Faktoren Leistung und Ablauf der Assimilation des Kohlenstoffs. Sie umfassen alle morphologischen und physiologischen Eigenschaften der Pflanzen, welche die assimilatorische Leistung beeinflussen. Dazu gehören in erster Linie die photosynthetisch wirksamen Pigmente in den grünen Pflanzen, darunter besonders die Chlorophylle. Daneben wird die assimilatorische Aktivität einer Pflanze durch Menge und Qualität der Enzymgarnitur bestimmt, die am Assimilationsgeschehen beteiligt ist. Auch die Struktur der assimilierenden Organe ist ein maßgeblicher Faktor, da von ihr die physikalischen Bedingungen der Zufuhr von Ausgangsstoffen und die Intensität der Einflüsse von Außenfaktoren abhängen. Die Art und Weise der Effekte der wichtigsten äußeren und inneren Bedingungen wird in besonderen Abschnitten eingehender behandelt.

Das Zusammenwirken aller äußeren und inneren Faktoren bestimmt die assimilatorische Leistung des einzelnen Lebewesens. Die Summe der Leistungen der einzelnen Individuen ergibt dann die Produktivität der autotrophen Assimilation des Kohlenstoffs auf der gesamten Erdoberfläche. Gegenüber der photosynthetischen Produktion organischer Kohlenstoffverbindungen kann die Leistung der chemosynthetischen Lebewesen vernachlässigt werden.

Produktivität der Photosynthese auf der Erde

Mehr als die Hälfte aller photosynthetisch auf der Erdoberfläche produzierten organischen Kohlenstoffverbindungen entsteht in den Ozeanen, die übrige Menge wird auf den Kontinenten erzeugt. Insgesamt werden auf der Erde 5×10^{10} t Kohlenstoff je Jahr durch die autotrophe Kohlenstoffassimilation in organische Verbindungen übergeführt. Da das Ausgangsmaterial Kohlendioxid sich im gasförmigen Aggregatzustand befindet, spricht man bildlich von einer Kohlenstoffixierung.

Zur Fixierung der genannten Kohlenstoffmenge werden jährlich etwa $3 \cdot 10^{17}$ cal aus der Sonnenenergie benötigt, die auf die Erde eingestrahlt wird. Dabei nutzen die Pflanzen unter natürlichen Bedingungen nur rund 1 bis 2 Prozent jener Energie aus, die in Sonnenstrahlung mit einer für die Assimilation des Kohlendioxids nutzbaren Wellenlänge enthalten ist. Eine der wichtigsten Aufgaben grundlegender und angewandter biologischer Forschung besteht darin, den Ausnutzungsgrad des Sonnenlichts bei der Photosynthese der grünen Pflanzen in landwirtschaftlichen Kulturen erhöhen zu helfen.

Die jährliche Produktion der Montanindustrie beläuft sich auf der gesamten Erde auf etwa 10^9 t, von denen rund 80% auf die Kohle- und Erdölförderung entfallen. Diese Bodenschätze sind biologischer Herkunft. Die enthaltenen organischen Kohlenstoffverbindungen wurden vor vielen Millionen Jahren durch Lebewesen erzeugt. Ihre Entstehung läßt sich ebenfalls auf die photosynthetische Kohlenstoffassimilation zurückführen. Die damals biologisch synthetisierten Stoffe wurden unter klimatischen und tektonischen Einflüssen verändert (z. B. Inkohlungsvorgang). Sie stehen heute in Form von Kohle und Erdöl als Energiequellen für die Wirtschaft der Menschen auf der Erde zur Verfügung. Sie bilden vielfach auch die Ausgangsstoffe für die Produktion anderer synthetischer Kohlenstoffverbindungen, z. B. in der Kunststoffindustrie. Da gegenwärtig die rentable Nutzung der Atomenergie im industriellen Maßstab erst beginnt, wird die industrielle Produktion energetisch und rohstoffmäßig zum großen Teil aus den Kohlenstoffverbindungen betrieben, welche in vergangenen Epochen der Erdgeschichte durch die Kohlenstoffixierung in Pflanzen gebildet worden sind. Die photosynthetische Leistung der Lebewesen ist damit heute noch die wichtigste Grundlage der gesamten menschlichen Produktion in Landwirtschaft, Forstwirtschaft und Industrie.

Fände keine Rückbildung des Kohlendioxids durch den oxydativen Abbau der organischen Verbindungen statt, so würden die Kohlenstoffvorräte in Tropo- und Hydrosphäre auf der Erde auf assimilatorischem Wege in 300 bis 400 Jahren verbraucht werden. Da jedoch der organisch gebundene Kohlenstoff im Kreislauf wieder in Kohlendioxid übergeführt wird, besteht keine Gefahr, daß die für die Kohlenstoffassimilation verwendbaren Kohlenstoffvorräte der Erdoberfläche aufgebraucht werden.

Die photosynthetische Kohlenstoffaufnahme der einzelnen lebenden grünen Pflanze wird teilweise durch die Kohlendioxidabgabe aus der Atmung wieder aufgehoben. Daher unterscheidet man zwischen reeller Photosynthese, welche die gesamte assimilierte

Kohlendioxidmenge umfaßt, und apparenter Photosynthese, welche der Differenz zwischen photosynthetisch aufgenommener und oxydativ entwickelter Kohlendioxidmenge entspricht. Der meßbare Gasstoffwechsel ist also das Ergebnis zweier Stoffwechselvorgänge mit gegenläufigem Gasaustausch.

Für die nutzbaren Produkte der Assimilation des Kohlendioxids ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nur die apparente Photosynthese von Interesse.

Die erntefähigen Produkte sind das Ergebnis der apparenten Photosynthese und des übrigen Stoffgewinns, vermindert um den sonstigen Verlust während der Wachstumsperiode vor der Ernte. Den langfristigen Stoffgewinn kann man in folgender Formel ausdrücken:

$$S = rP - (R + V) .$$

Darin bedeuten: S = langfristiger Stoffgewinn, rP = reelle Photosynthese, R = respiratorischer Stoffverlust, V = Verlustmasse (abgeworfene Blätter u. ä.).

Der Stoffgewinn läßt sich am besten in der Trockenmasse der Pflanzen erfassen. Formuliert man ihn auf dieser Grundlage in einer Formel, so ergibt sich:

$$rP - R = M + m .$$

Die Bezeichnungen rP und R entsprechen denen in der obenstehenden Formel, M = Trokkenmasse der Pflanze und m = Trockenmasse der abgeworfenen Teile.

Die Verlustmasse ist bei verschiedenen landwirtschaftlichen Erzeugnissen unterschiedlich aufzufassen, je nachdem, welcher Teil der Pflanze das eigentliche Ziel des Anbaus ist. So ergibt sich die Erntemasse des Roggens als Differenz aus den vorhandenen photosynthetischen Produkten und jenen Teilen, die bei der Ernte als Abfall- oder Nebenprodukte anfallen. Dazu gehören — berechnet man den Gewinn an Roggenkörnern — Stengel, Blätter, Spreu und Wurzeln. Die Erntemasse einer Buche in der Forstwirtschaft wird durch die nutzbaren Stammteile und einige große Äste gebildet. Alle übrigen Teile sind unproduktive Pflanzenmasse. Unter diesen wirtschaftlichen Gesichtspunkten interessiert man sich also in erster Linie für die photosynthetischen Leistungen in Hinsicht auf einen bestimmten Teil der Pflanze, der vom Menschen zu speziellen Zwecken genutzt werden kann. Die eigentliche Leistung der Pflanze übersteigt die Leistung im Sinne der menschlichen Wirtschaft bei weitem.

Die Produktivität einer Pflanze wird durch zwei Hauptfaktoren bestimmt: 1. Durch die genetische Potenz, aus anorganischem Kohlendioxid organische Kohlenstoffverbindungen zu bilden, und 2. durch die Umweltfaktoren. Die Erbanlagen stecken die Grenzen ab, in denen sich die photosynthetische Produktivität der Pflanze bewegen kann. Ob die maximal mögliche photosynthetische Arbeit von der Pflanze tatsächlich auch verrichtet werden kann, hängt von den Umweltbedingungen ab. Daher ergeben sich zwei Wege für die Erhöhung der Produktivität unserer Kulturpflanzen: 1. Die Änderung der genetischen Potenz der Pflanzen für die photosynthetische Produktion, und 2. die Änderung der Umweltbedingungen, so daß die genetische Potenz der Pflanzen soweit wie möglich ausgeschöpft werden kann. Die genetische Potenz der einzelnen Pflanzen kann durch züchterische Maßnahmen verbessert werden. Andererseits besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, neue Pflanzen zu nutzen, die besonders geeignete Anlagen besitzen. Solche Gedanken haben zum Beispiel zu den Versuchen geführt, einzellige Grünalgen für wirtschaftliche Zwecke zu nutzen. — Die Verbesserung der Umweltbedingungen bietet in der Praxis deshalb große Schwierigkeiten, weil gerade solche Faktoren günstiger gestaltet werden müßten, die in der Landwirtschaft nicht oder nicht im erforderlichen Maße beeinflußt werden können. Dazu gehört, wie wir noch sehen werden, besonders der Kohlendioxidfaktor.

Biochemie der Photosynthese

Schon um das Jahr 1800 waren einige der grundlegenden Tatsachen über die Photosynthese bekannt. DE SAUSSURE faßte die damaligen Kenntnisse folgendermaßen zusammen:

1. Die Pflanze erhält ihren Kohlenstoff aus dem Kohlendioxid der Atmosphäre;
2. die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff werden zusammen mit dem Kohlenstoff assimiliert, und zwar in den Mengenverhältnissen, welche im Wasser vorliegen;
3. die Zunahme an Trockenmasse bei der Photosynthese der Pflanzen ist eine Folge der unter 1. und 2. beschriebenen Prozesse;
4. die Photosynthese wird mit Lichtenergie betrieben.

Damals war auch schon bekannt, daß bei der Photosynthese Sauerstoff entwickelt und von den Blättern der Pflanzen an die Umgebung abgegeben wird. Nachdem man später die Beteiligung des grünen Blattfarbstoffs an der Photosynthese nachgewiesen hatte, formulierte man die autotrophe Assimilation des Kohlendioxids in der bekannten Summengleichung der Photosynthese:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \xrightarrow[\text{Chlorophyll}]{\text{Sonnenlicht}} C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 - 674\ \text{kcal}$$

Die angegebene Wärmemenge bezieht sich auf den Wärmegehalt, den man bei der vollständigen Verbrennung eines Grammoleküls Glukose in der kalorimetrischen Bombe messen kann. Sie sagt nichts über den Gehalt an arbeitsfähiger Energie im Traubenzucker aus. 674 kcal sind die geringste Energiemenge, welche von den Pflanzen aufgewendet werden muß, um 1 Mol Glukose bilden zu können. Damit ist jedoch nicht gesagt, daß Glukose als Ergebnis der Kohlendioxidassimilation gebildet werden muß. Meist ist Glukose nur eine der vielen Kohlenstoffverbindungen, die als Produkte der Photosynthese entstehen. Schon aus diesen wenigen Bemerkungen geht hervor, daß die Summengleichung nichts über die komplizierten Vorgänge bei der Photosynthese der Pflanzen aussagt.

Mißt man den photosynthetischen Kohlendioxidverbrauch einer Pflanze unter variierten Beleuchtungsverhältnissen, wobei alle anderen Faktoren, welche die Photosyn-

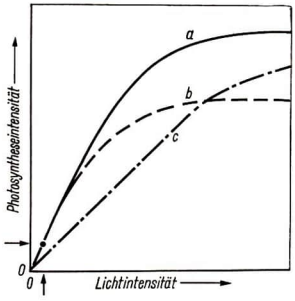


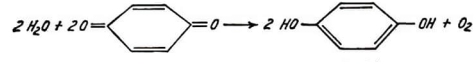
Abb. 240/1 Allgemeine Darstellung der Photosyntheseintensität in Abhängigkeit von der Lichtintensität (Licht-Assimilations-Kurve). Die ausgezogene Linie gibt den normalen Kurvenverlauf wieder, während in Kurve b das Photosynthesemaximum schon eher erreicht wird, da CO_2-Mangel herrscht. Kurve c zeigt den Verlauf der Licht-Assimilationskurve bei Chlorophyllmangel. Hier wird besonders die Lichtreaktion betroffen (1. Kurventeil). Die Pfeile weisen auf die Lage des Kompensationspunktes zwischen Atmung und Photosynthese im Gasstoffwechsel hin.

these beeinflussen, auf optimale Werte einreguliert sein sollen, dann ergibt sich die in Abbildung 240/1 dargestellte Kurve. Sie besitzt einen linear ansteigenden Ast, der oberhalb einer bestimmten Beleuchtungsstärke allmählich in einen zweiten Ast übergeht. Dieser nähert sich asymptotisch einer Parallelen zur Abszisse, auf der als unabhängige Variable die Beleuchtungsstärke in Lux angegeben ist.

Während im ersten Teil der Kurve Proportionalität zwischen einfallender Menge an Lichtenergie und photosynthetischer Leistung besteht, fehlt im horizontalen Ast eine derartige Beziehung. An der Kohlendioxidassimilation müssen daher zwei verschiedene Vorgänge beteiligt sein, von denen der erste lichtabhängig ist und den linear aufsteigenden Ast der Kurve bestimmt. Der zweite Prozeß ist lichtunabhängig und ruft den horizontalen Kurvenverlauf oberhalb einer bestimmten Beleuchtungsstärke hervor. Hier kann durch eine Steigerung der Intensität des einfallenden Lichts die Kohlendioxidassimilation nicht mehr erhöht werden — stets unter der Voraussetzung, daß alle anderen Faktoren sich bei Versuchsbeginn nicht im Minimum befinden (der Einfluß der verschiedenen, bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnten Faktoren wird in einem späteren Abschnitt genauer behandelt). Ausgehend von ihrer unterschiedlichen Beziehung zum Licht bezeichnete man früher die beiden verschiedenen Teilvorgänge der Photosynthese als Licht- und Dunkelreaktion. Diese Begriffe haben seitdem jedoch ihre Bedeutung gewandelt (s. S. 243). Die tatsächliche Existenz der beiden Teilvorgänge konnte bewiesen werden, als es gelang, sie voneinander zu trennen.

EMERSON und ARNOLD (1932) beleuchteten einzellige Grünalgen mit intermittierendem Licht. Sie konnten feststellen, daß oberhalb einer Grenze von $^1/_4$ der Lichtmenge bei Dauerbelichtung die Photosyntheseleistung trotz der Dunkelpausen nicht vermindert wurde. Das erklärten sie damit, daß in den Beleuchtungsperioden Stoffe gebildet werden, welche in einem zweiten Teilvorgang der Photosynthese während der Dunkelpausen verbraucht werden. Unterschreitet man die angegebene Summe der Lichtmenge bei intermittierender Beleuchtung, dann reicht die Menge der im Licht gebildeten Verbindungen nicht mehr aus, um die nachfolgenden Dunkelvorgänge auszulasten, es verringert sich die Photosyntheseleistung. Temperaturänderungen während der Versuche beeinflußten nur die Dunkelprozesse, jedoch nicht die Lichtreaktionen.

1937 konnte der englische Biochemiker R. HILL an isolierten Chloroplasten die Lichtreaktion demonstrieren. (Über die Möglichkeiten, isolierte Zellorganelle zu gewinnen, wurde bereits auf Seite 130 f. im Abschnitt über die Zellfraktionierung durch Zentrifugieren geschrieben.) HILL beleuchtete die isolierten Chloroplasten ohne Zugabe von CO_2 und stellte fest, daß Sauerstoff entwickelt wurde, wenn er eine Verbindung zusetzte, die als Akzeptor für das Reduktionsprodukt (Wasserstoff) des ablaufenden Vorganges dienen konnte. Er benutzte dazu Ferrioxalat (Eisen-III-oxalat). Dieses wurde durch photosynthetisch entwickelten Wasserstoff zu Ferrooxalat (Eisen-II-oxalat) reduziert. Offensichtlich konnte man durch Oxydationsmittel jenen Stoff ersetzen, der in der Dunkelreaktion in vivo als Akzeptor für den Wasserstoff dient. HILL war es damit gelungen, Licht- und Dunkelreaktion zu entkoppeln und die Lichtreaktion allein in vitro durchzuführen. WARBURG hat später gezeigt, daß Benzochinon besser als Hill-Akzeptor ge-



Hill-Reaktion mit Benzochinon

eignet ist als das verwendete Ferrioxalat. Benzochinon wird dann zu Hydrochinon reduziert. Man bezeichnet seitdem alle Stoffe, die in vitro als Wasserstoffakzeptoren in Hill-Experimenten dienen können, als Hill-Reagenzien. Alle Reaktionen, bei denen der natürliche Akzeptor für den photosynthetisch gebildeten Wasserstoff durch Hill-Reagenzien ersetzt wird, werden Hill-Reaktionen genannt.

Zur gleichen Zeit gelang es VAN NIEL nachzuweisen, daß bei Purpurbakterien Schwefelwasserstoff als Wasserstoffdonator in der Photosynthese verwendet wird. Aus diesen Versuchen und den Ergebnissen der Hillschen Untersuchungen entstand der Gedanke, daß in der Lichtreaktion der Photosynthese höherer grüner Pflanzen eine photochemische Zerlegung des Wassers stattfinden könnte. Der Wasserstoff könnte dann für die Reduktion des Kohlendioxids zu einem Kohlenhydrat benutzt werden. Demnach spielt das Wasser die Rolle eines Wasserstoffdonators (Wasserstoffspenders), während das Kohlendioxid als Wasserstoffakzeptor fungiert (Wasserstoffempfänger). Bei der Bakterienphotosynthese tritt anstelle des Wassers ein anderer Wasserstoffdonator, das H_2S (s. S. 280). Nach dieser Vorstellung war zu erwarten, daß der photosynthetisch entwickelte Sauerstoff aus dem Wasser stammen mußte.

Der Nachweis dafür glückte 1941 RUBEN und KAMEN mit Hilfe von ^{18}O-markiertem Wasser. Wurde der Sauerstoff als Folge einer Photolyse des Wassers freigesetzt, so mußte das Isotop ^{18}O aus markiertem Wasser gasförmig ausgeschieden werden. Die Versuchsergebnisse bestätigten diese Hypothese.

Die von EMERSON und ARNOLD voneinander getrennten Licht- und Dunkelreaktionen bestanden demnach aus der Photolyse des Wassers im Licht und der Reduktion des Kohlendioxids durch diesen Wasserstoff in der nachfolgenden Dunkelreaktion. Unterschritten sie die oben erwähnte Grenze der zugeführten Gesamtlichtmenge, dann wurde in der Lichtreaktion nicht mehr genügend „Reduktionsenergie" gebildet, um die folgende Dunkelreaktion zu speisen. Daher sank die Photosyntheseleistung der Zellen ab.

Die Erkenntnisse über die Lichtreaktion und die Photolyse des Wassers bedeuten, daß auch die alte Summenformel der Photosynthese eine Korrektur erfahren muß, denn aus den darin verwendeten 6 H_2O können keine 6 O_2 gebildet werden. So bekommt die summarische Gleichung der Photosynthese folgende Fassung:

$$6\ CO_2 + 12\ H_2O \xrightarrow[\text{Chlorophyll}]{\text{Sonnenlicht}} C_6H_{12}O_6 + 6\ H_2O + 6\ O_2$$

$$\Delta H = 674\ \text{kcal},\ \Delta G'_o = 686\ \text{kcal}$$

Heute weiß man, daß die ersten Kohlenhydrate, die in der Dunkelreaktion gebildet werden, keinesfalls Glukose und auch keine anderen Hexosen sind. Das erste photosynthetisch gebildete Kohlenhydrat ist eine Triose. Neben weiteren Kohlenhydraten werden aber auch bald Aminosäuren synthetisiert. Nimmt man an, daß Kohlenhydrate entstehen, dann muß die summarische Gleichung der Photosynthese nach heutigem Wissen folgende allgemeine Formulierung erfahren:

$$6\ CO_2 + 12\ H_2O \xrightarrow[\text{Chlorophyll}]{\text{Sonnenlicht}} 6(CH_2O) + 6\ H_2O + 6\ O_2$$

$$\Delta H = 674\ \text{kcal},\ \Delta G'_o = 686\ \text{kcal}$$

Inzwischen kann auch die Dunkelreaktion getrennt von der Lichtreaktion durchgeführt werden. Derartige Versuche erfordern jedoch die Zugabe jener Stoffe, die in der Lichtreaktion unter natürlichen Bedingungen gebildet werden und den Wasserstoff auf die Dunkelreaktionen übertragen.

Die Energieübertragung aus der Licht- in die Dunkelreaktion geschieht nicht allein

durch wasserstoffübertragende Enzyme, sondern die Dunkelreaktion benötigt darüber hinaus noch ATP, das ebenfalls in der Lichtreaktion gebildet wird (s. u.).

Alle photosynthetischen Reaktionen finden in den Chloroplasten statt, in denen die Pigmente und die Glieder der photosynthetischen Elektronentransportkette strukturell gebunden in bestimmter räumlicher Ordnung vorliegen und in bestimmter Reihenfolge Teilreaktionen katalysieren.

Teilprozesse der Photosynthese

Die bis zur Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelten Vorstellungen über Licht- und Dunkelreaktion als die beiden hauptsächlichen Teilprozesse der Photosynthese haben auf der Grundlage späterer Ergebnisse wesentliche Veränderungen erfahren. Der Begriff Lichtreaktion wurde auf den photochemischen Primärvorgang, der unter Mitwirkung der photosynthetisch aktiven Pigmente vor sich geht, eingeschränkt. Dabei handelt es sich nicht um eine Lichtreaktion, sondern wenigstens um zwei, die sich an zwei unterschiedlichen Komplexen von Molekülen, den Photosystemen I und II, im Chloroplasten vollziehen. Der photochemische Primärvorgang ereignet sich in der außerordentlich kurzen Zeit von 10^{-15} bis 10^{-9} Sekunden. Er leitet eine zweite Phase ein, die von KAMEN als „Akkumulation stabilisierter photochemischer Produkte" bezeichnet worden ist und einen Zeitraum von 10^{-9} bis 10^{-4} Sekunden umfaßt. In diesem Zeitraum erfolgen jene Redoxreaktionen, deren Endprodukte reduziertes NADP und ATP sind. Diese mit Energie beladenen chemischen Verbindungen bilden die stoffliche Verbindung zwischen der 2. und der anschließenden 3. Phase, in der die Reduktion des Kohlendioxids erfolgt und die ersten Syntheseprodukte entstehen. Für diese Phase setzt KAMEN einen Zeitraum von 10^{-4} bis 10^{1} Sekunde an. Schließlich folgt die 4. Etappe, in der sich die Photosynthese als Grundlage von Wachstum und Entwicklung der Zellen manifestiert und die photosynthetische Stoffproduktion sichtbar und meßbar wird.

Übersicht über die Teilprozesse der Photosynthese (nach KAMEN 1963)

zeitliche Folge in sec	Vorgang
10^{-15} bis 10^{-9}	Quantenabsorption und -umwandlung $[Chl_{A}] + h \cdot \nu \longrightarrow \underbrace{[Chl^{\uparrow} + Chl^{\downarrow}]}_{Chl^{*}}$
10^{-9} bis 10^{-4}	Akkumulation stabiler photochemischer Produkte $Chl^{*} \cdot \square \longrightarrow Chl + \square'$ $\square'$ = oxydierende und reduzierende Systeme
10^{-4} bis 10^{1}	CO_2 - Assimilation und einsetzende Synthesen $CO_2 + 2\,H_2A \xrightarrow{h \cdot \nu} CH_2O + 2A + 2H_2O$
10^{1}	Zellwachstum und Zellentwicklung

1. Teilschritt: Lichtreaktionen 1 und 2

Auf die Chlorophyllmoleküle treffende Lichtquanten geben Energie an die Elektronen der am Aufbau des photosynthetisch aktiven Pigmentes beteiligten Atome ab. Durch diese Energiezufuhr können die Elektronen entgegen der vom positiv geladenen Atomkern ausgehenden elektrostatischen Anziehung auf eine weiter vom Atomkern entfernte Elektronenschale bewegt werden. Das betreffende Molekül gelangt auf diese Weise in einen „angeregten Zustand". Innerhalb kürzester Zeit kehrt es jedoch meist in den Grundzustand zurück, wobei die Anregungsenergie des Elektrons als Wärme- oder Fluoreszenzstrahlung wieder abgegeben oder für chemische Reaktionen verwendet wird (Abb. 244/1). Auf diesem Prozeß beruht die Fluoreszenz des Chlorophylls, deren Untersuchung bei der Erforschung der photosynthetischen Lichtreaktionen außerordentlich aufschlußreich gewesen ist.

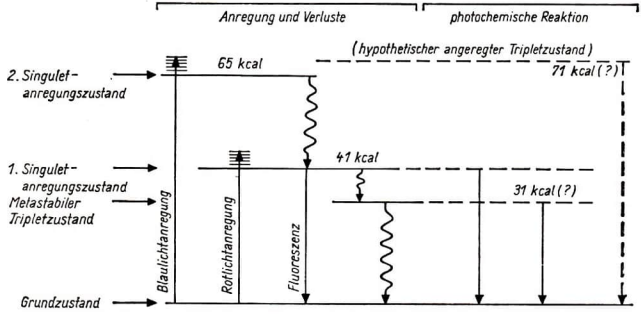


Abb. 244/1 Grundzustand und Anregungsniveaus des Chlorophyllmoleküls, die für die Photosynthese von Bedeutung sein können. Absorbiertes energiearmes Rotlicht von etwa 680 nm erzeugt den ersten angeregten Singuletzustand. Absorbiertes energiereiches Blaulicht von etwa 430 nm erzeugt den zweiten angeregten Singuletzustand. Wellenlinien kennzeichnen unspezifische Energieverluste in Form von Wärme. Der Übergang zum metastabilen Tripletzustand konkurriert mit Fluoreszenz, Wärmeverlusten und photochemischen Energieumwandlungen (aus Fogg 1968, nach Gaffron 1960).

Da die Elektronen in den Atomen auf Schalen mit bestimmten Energieniveaus angeordnet sind, können nur dann Elektronen von einer Schale auf die nächste, übernächste oder noch weiter nach außen folgende Schale befördert werden, wenn die Energie, welche durch die Quanten zugeführt wird, denjenigen Beträgen entspricht, die für die „Sprünge" der Elektronen auf die entsprechenden Anregungsniveaus erforderlich sind. Bei Übereinstimmung dieser Energiebeträge wird das Licht der betreffenden Wellenlänge absorbiert und wirkt „anregend". In Molekülen werden die dargestellten Verhältnisse durch die Wechselbeziehungen zwischen den Atomen der am Aufbau der betreffenden Verbindung beteiligten Elemente modifiziert, gelten jedoch prinzipiell

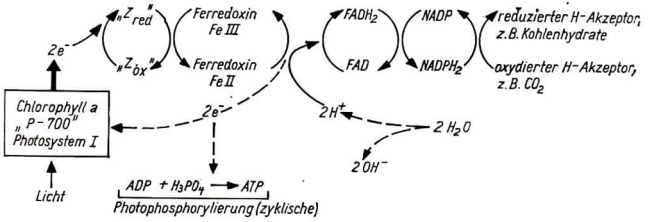
ebenfalls. Aus den Absorptionsspektren der Chlorophylle geht hervor, daß die Anregung dieser photosynthetisch aktiven Pigmente im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes bei etwa 670 nm und im kurzwelligen Bereich bei ungefähr 430 nm erfolgt (s. S. 266). Quanten des kurzwelligen Bereiches sind energiereicher als diejenigen des langwelligen Bereiches. Es ist also zu erwarten, daß Quanten des Blaulichtes die Elektronen auf höhere Anregungsniveaus heben als das mit Quanten aus dem Rotlichtbereich möglich ist. Erstaunlich ist unter diesen Umständen, daß das emittierte Fluoreszenzlicht des Chlorophylls bei Anregung mit Blaulicht wellenlängengleich mit dem bei Anregung im Rotlicht ist. Der Übergang von den höheren Anregungsniveaus, die bei Absorption von Blaulichtquanten durch Elektronen des Chlorophyllmoleküls erreicht werden, auf das Grundniveau muß sich demnach in zwei Schritten vollziehen: 1. Schritt zurück auf das Anregungsniveau, das von den Elektronen nach Rotlichteinfall erreicht wird; 2. Schritt zurück auf das Grundniveau, wobei dieser Schritt für beide Anregungsfälle gleich sein muß. Der beim ersten Schritt wieder abgegebene Energiebetrag wird als Wärme abgestrahlt. Der zweite Schritt erzeugt in beiden Fällen die bekannte Rotfluoreszenz des Chlorophylls. Dieser zweite Schritt, der zurück zum Grundniveau des nicht angeregten Chlorophyllmoleküls führt, ist auch die Quelle der Energie für die photosynthetischen Redoxprozesse. Wird die Energie nicht als Wärme bzw. Fluoreszenz abgestrahlt, sondern für die Reduktion einer Verbindung „Z" genutzt, deren Redoxpotential (s. S. 87 ff.) etwas kleiner als das des angeregten Chlorophylls ist, so kann auf diese Weise das erste photochemische Produkt der Photosynthese erzeugt werden. Dieser Vorgang vollzieht sich in den Chloroplasten. Das erste photochemische Produkt ist noch unbekannt. Sein Redoxpotential wird zwischen $-0{,}44$ und $-0{,}40$ V angenommen.

Als photochemisch aktives Pigment wird heute eine Form des Chlorophylls *a* angesehen, die nur etwa 0,2 Prozent des Gesamtchlorophyllgehaltes der Chloroplasten ausmacht, ein Absorptionsmaximum von 700 nm und im Ruhezustand ein Redoxpotential von $+0{,}46$ V hat. Durch die Anregung wird ein Potentialsprung von 0,9 V bewirkt. Dieses Potential bildet die Grundlage für die spätere Reduktion des Kohlendioxids, an welcher ATP und $NADPH_2$ als Überträger von Energie und Reduktionspotential beteiligt sind. Die Bildung dieser Verbindungen und die Rücküberführung des Chlorophylls in den Grundzustand durch Elektronenzufluß sind die wesentlichen Aufgaben der 2. Etappe des Photosyntheseprozesses. Den bisher geschilderten Teil der Photosynthese bezeichnet man als Lichtreaktion1 und das daran beteiligte Pigmentsystem als Photosystem I, dessen photochemisch aktives Zentrum die Chlorophyll-*a*-Variante „P-700" (auch als Chlorophyll a_I bezeichnet) ist. Über die Beteiligung anderer Chloroplastenpigmente wird an anderen Stellen geschrieben (s. S. 265 ff.). 2. Lichtreaktion und Photosystem II funktionieren nach dem gleichen Prinzip, das für die 1. Lichtreaktion geschildert worden ist. Am Beginn steht eine durch photosynthetisch aktive Pigmente vermittelte Reduktion eines primären Elektronenakzeptors, der in diesem Falle mit „*X*" bezeichnet wird und ebenfalls noch nicht bekannt ist. Das Pigment unterscheidet die beiden Lichtreaktionen. Mit Sicherheit wirkt P-700 nicht in der 2. Lichtreaktion, wahrscheinlich wird seine Rolle durch eine als Chlorophyll a_{II} bezeichnete Form des Chlorophylls *a* übernommen, die im angeregten Zustand ein Redoxpotential von etwa $-0{,}1$ V haben soll. Die angeregten Elektronen aus dieser 2. Lichtreaktion werden unter schrittweiser Verminderung des Redoxpotentials durch eine Reihe von Reaktionen dem Photosystem I zugeleitet, wo sie die in der 1. Lichtreaktion herausgelösten Elektronen ersetzen. Das Pigmentsystem der 2. Lichtreaktion füllt seinen Elektronenbestand dadurch auf, daß es mit der Photolyse des Wassers gekoppelt ist (s. S. 247).

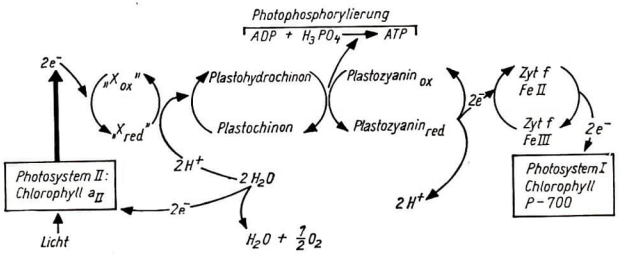
2. Teilschritt: Akkumulation stabilisierter photochemischer Produkte

Die vom angeregten P-700 abgegebenen Elektronen werden von der unbekannten und teilweise als Ferredoxinreduktase beschriebenen Verbindung „Z" auf Ferredoxin, ein Eisenproteid, dessen Redoxpotential −0,42 V beträgt, übertragen. „Z" wird oxydiert und auf diese Weise regeneriert, kann also erneut Elektronen aufnehmen. Die Regeneration des oxydierten Ferredoxins geschieht durch Reduktion von Flavinadenindinukleotid (FAD, s. S. 72 f.), das in $FADH_2$ übergeht, da die Elektronen gleichzeitig von 2 Protonen aufgenommen werden, die bei der Photosynthese höherer Pflanzen aus der Photolyse des Wassers, bei Mikroorganismen aus verschiedenen anderen Verbindungen stammen können. $FADH_2$ reduziert seinerseits Nikotinadenindinukleotidphosphat (NADP, s. S. 72 f.), das in $NADPH_2$ übergeht, während das Flavindinukleotid oxydiert und in FAD zurückverwandelt wird. Die Oxydation des $NADPH_2$ erfolgt dann bei der Reduktion des CO_2 in der 3. Etappe des Photosyntheseprozesses. Der Elektronenstrom fließt demnach vom angeregten Chlorophyll über $NADPH_2$ in die Produkte der CO_2-Reduktion. Der Vorgang ist nicht zyklisch, schließt daher bei funktionierender CO_2-Reduktion eine unmittelbare Rückführung des Chlorophylls P-700 in den Grundzustand aus. Unter diesen Umständen muß die Regeneration des photochemisch aktiven Pigmentes auf anderen Wegen, nämlich von der 2. Lichtreaktion (also letztlich vom gespaltenen Wassermolekül) her, stattfinden. Wird die CO_2-Reduktion allerdings unterbunden, dann fließen die Elektronen wieder dem Chlorophyll P-700 zu. Das geschieht nicht spontan, sondern durch eine für biologische Prozesse typische Folge von Reduktions- und Oxydationsreaktionen, die ein Angleichen des Energieniveaus über verschiedene, nach sinkenden negativen bzw. steigenden positiven Redoxpotentialen miteinander reagierende Zwischenverbindungen bewirkt, wobei die Potentialdifferenz teilweise ausreicht, um aus ADP und anorganischem Phosphat ATP zu bilden und arbeitsfähige Energie zu speichern. Die Reihenfolge der verschiedenen Redoxreaktionen und die entsprechenden Energiedifferenzen sind aus dem Schema auf S. 248 zu entnehmen.

Über die eigentlichen Reaktionen bei der Photolyse des Wassers ist so gut wie nichts bekannt. Eine besondere Funktion scheint das Mangan dabei zu haben. Im ersten Reaktionsschritt wird Wasser oxydiert (Elektronenentzug), wobei Protonen und Hy-



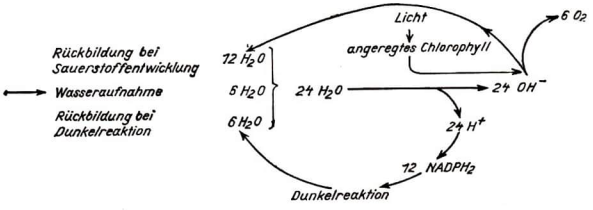
Bildung von $NADPH_2$ und Übertragung des Reduktionspotentials von der Lichtreaktion auf den CO_2-Reduktionszyklus



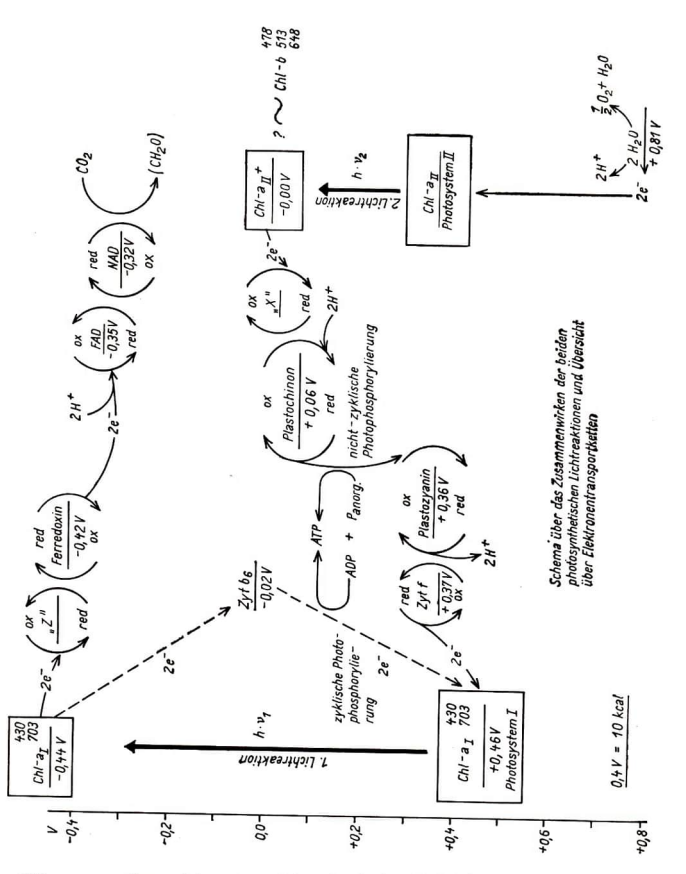
Elektronenübertragung von der Photolyse des Wassers auf das Photosystem I und nichtzyklische Photophosphorylierung

droxylradikale entstehen. Die Hydroxylradikale setzen sich sofort zu H_2O und O_2 um. Man kann sich vorstellen, daß die Protonen im Verlaufe der an die 1. Lichtreaktion anschließenden Kette von Redoxreaktionen durch die Elektronen aus dieser Lichtreaktion reduziert und zur Reduktion von FAD verwendet werden. Die reduzierten Hydroxylgruppen werden bei der Ergänzung des Elektronenbestandes vom Pigment des Photosystems II oxydiert. Als Folge dieser Oxydation entsteht molekularer Sauerstoff, der beim photosynthetischen Gaswechsel bekanntlich ausgeschieden wird.

Da die Photolyse des Wassers auf 2 H_2O nur $^1/_2$ O_2 liefert, nach der Summengleichung der Photosynthese aber bei der Bildung eines Hexosemoleküls 6 O_2 entwickelt werden sollen, müssen 12mal 2 H_2O gespalten werden. Es entstehen daraus dann 24 OH^-, die nach Elektronenentzug 12 H_2O und 6 O_2 liefern. Weitere 6 H_2O werden im Verlauf der Dunkelreaktion gebildet. Der Nettowasserverbrauch beläuft sich tatsächlich nur auf 6 H_2O.



An der Kette von Reaktionen, durch welche die Elektronen aus der 2. Lichtreaktion dem P-700 im Photosystem I zugeführt werden, sind folgende Verbindungen beteiligt (Aufzählung nach sinkendem negativen bzw. steigendem positiven Redoxpotential): Plastochinon/Plastohydrochinon (+0,06 V), $Plastozyanin_{ox}/Plastozyanin_{red}$ (+0,36 V), Zytochrom f-Fe^{III}/Zytochrom f-Fe^{II} (+0,37 V).



Chinone unterliegen leicht reversiblen Oxydations-Reduktionsreaktionen, wovon man bei der Photographie seit langem Gebrauch gemacht hat. Das Plastochinon wurde erst in den letzten zehn Jahren als Bestandteil der photosynthetischen Redoxkette erkannt, nachdem man die Mitwirkung einer verwandten Verbindung, des Ubichinons,

an den Redoxreaktionen des respiratorischen Stoffwechsels bereits früher gefunden hatte. — Das Plastozyanin gehört wie Ferredoxin zu den erst in letzter Zeit entdeckten Metallproteinverbindungen aus Lebewesen und enthält Kupfer als Metallkomponente. — Die Beteiligung der Zytochrome, die zu den Protein-Porphyrinverbindungen gehören (s. S. 82f.) und Eisen enthalten, an den Redoxreaktionen des Atmungsstoffwechsels war seit langer Zeit bekannt. Dort sind es die Zytochrome *c*, *b* und *a*, die als Glieder der Endoxydation gefunden wurden. In den photosynthetischen Redoxreaktionen ist es das Zytochrom *f*, das eine entsprechende Funktion hat.

Vergleicht man die Redoxreaktionsfolgen und deren Glieder aus photosynthetischem und respiratorischem Stoffwechsel, so zeigt sich nicht nur im Funktionsprinzip und der Rolle im biologischen Energiehaushalt eine Übereinstimmung, sondern auch in der chemischen Verwandtschaft der daran als Redoxkatalysatoren beteiligten Verbindungen. In beiden Fällen gibt es bestimmte Schritte in der Folge der Redoxreaktionen, die mit einer Energiespeicherung durch Synthese von ATP aus ADP und anorganischem Orthophosphat gekoppelt verlaufen. In Verbindung mit dem Atmungsstoffwechsel spricht man von oxydativer, bei der Photosynthese von photosynthetischer Phosphorylierung.

Die **Photophosphorylierung** kann sowohl in der Reaktionsfolge, die an die 1. Lichtreaktion anschließt, als auch mit den Reaktionen im Anschluß an die 2. Lichtreaktion gekoppelt erfolgen. Sie findet in Verbindung mit dem Photosystem I statt, wenn die Bildung von Reduktionsäquivalenten für die CO_2-Reduktion aus irgendeinem Grunde unterbunden ist und die Elektronen deshalb zum P-700 zurückfließen. Man spricht in diesem Fall von zyklischer Photophosphorylierung. Eines der Glieder in der zugehörigen Redoxreaktionsfolge ist das Zytochrom b_6. Die Bildung von ATP ist mit einer Reaktion gekoppelt, die auf dem Wege der Elektronen zwischen Zytochrom b_6-Fe^{II} und P-700 liegt. Die nichtzyklische Photophosphorylierung ist an das Photosystem II gekoppelt. Sie erfolgt in Verbindung mit der Oxydation des Plastohydrochinons durch das oxydierte Plastozyanin.

Die quantitative Bilanz der Reaktionen im Verlaufe des 2. Teilschrittes der Photosynthese, die zur Bildung von Reduktionsäquivalenten und von energiereichen Phosphaten, $NADPH_2$ und ATP, führen, läßt sich in folgender Reaktionsgleichung ausdrücken:

$$NADP + 2\,H_2O + ADP + H_3PO_4 + 4 \cdot h \cdot \nu \rightarrow NADPH_2 + ATP + {}^1/_2\,O_2 + H_2O$$

3. Teilschritt: CO_2-Reduktion und Bildung der ersten Syntheseprodukte

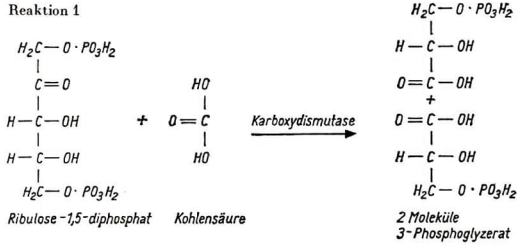
Die Reduktion des Kohlendioxids und die Synthese der ersten Kohlenhydrate, organischen Säuren und Aminosäuren kann in 2 verschiedenen Reaktionsfolgen vor sich gehen, die nicht nebeneinander bei ein und derselben Pflanzenart anzutreffen sind, sondern verschiedene Gruppen von Pflanzen charakterisieren. In beiden Fällen handelt es sich um zyklisch ablaufende Reaktionsfolgen. Sie entsprechen der klassischen Auffassung der Dunkelreaktionen.

CO_2-Reduktionszyklus nach Calvin

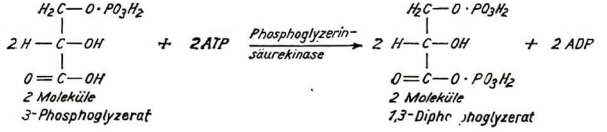
Das CO_2 wird zunächst an eine zweifach phosphorylierte Ketopentose (Ribulose-1,5-Diphosphat = R-1,5-DP) gebunden. Diese wird dabei karboxyliert und verlängert

ihre C-Kette um 1 Kohlenstoffatom. Das Karboxylierungsprodukt ist unbekannt. Die neugebildete Kette von 6 C-Atomen wird über unbekannte Zwischenreaktionen in die ersten stabilen Photosyntheseprodukte, 2 Moleküle 3-Phosphoglyzerinsäure, zerlegt

Reaktion 1

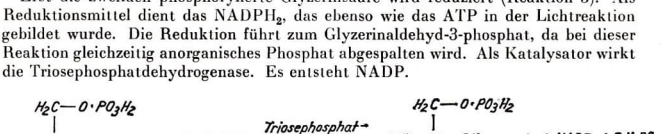


(Reaktion 1). Erst diese werden mit Hilfe des $NADPH_2$ aus den Reaktionen des 2. Teilschrittes der Photosynthese reduziert. Dazu wird 3-Phosphoglyzerinsäure auf Kosten von ATP, das aus der Photophosphorylierung stammt, durch eine Phosphotransferase zu 1,3-Diphosphoglyzerinsäure phosphoryliert, wobei ADP entsteht (Reaktion 2). Die Regeneration des ATP aus ADP und anorganischem Phosphat geschieht bei der photosynthetischen Phosphorylierung.



Reaktion 2

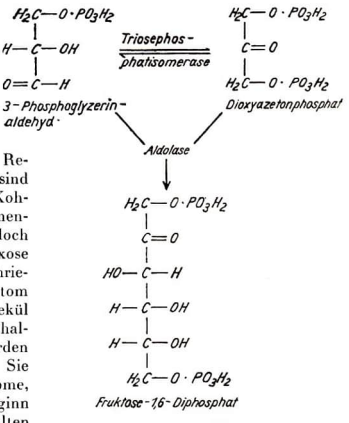
Erst die zweifach phosphorylierte Glyzerinsäure wird reduziert (Reaktion 3). Als Reduktionsmittel dient das $NADPH_2$, das ebenso wie das ATP in der Lichtreaktion gebildet wurde. Die Reduktion führt zum Glyzerinaldehyd-3-phosphat, da bei dieser Reaktion gleichzeitig anorganisches Phosphat abgespalten wird. Als Katalysator wirkt die Triosephosphatdehydrogenase. Es entsteht NADP.



Reaktion 3

Bereits bei der Behandlung der Kohlenhydrate im ersten Kapitel dieses Buches wurde darauf hingewiesen, daß die Zucker in isomeren Formen als Aldosen oder Ketosen vorkommen können. Beim Glyzerinaldehyd-3-phosphat handelt es sich um eine Aldotriose (s. S. 28f.). Ihre isomere Form ist das Dioxyazetonphosphat. In einer Lösung liegen beide nebeneinander in einem stark zur Seite der Ketoform verschobenen Gleichgewicht vor. Das gilt auch innerhalb der Zellen (Reaktion 4).

Durch ein Enzym, das als Aldolase bezeichnet wird, werden die beiden isomeren Formen der Triosen dimerisiert, und es entsteht eine Hexose (Reaktion 5). Sie gehört zu den Ketozuckern. Es ist die zweifach phosphorylierte Fruktose (Fruktose-1,6-diphosphat). Die ersten stabilen Kohlenhydrate im Verlaufe der Kohlendioxidreduktion sind also Triosen. Die ersten auftretenden Hexosen sind phosphorylierte Fruktosemoleküle. Erst durch eine Reihe weiterer Umwandlungen kann Fruktose-1,6-diphosphat in Glukose, Saccharose oder andere Zucker verwandelt werden. Unter bestimmten Umständen werden diese Verbindungen angehäuft. Meist sind sie jedoch Intermediärverbindungen, die sofort in weiteren Reaktionen umgesetzt werden. Sie sind daher auch nur in sehr geringer Konzentration in den Zellen enthalten.



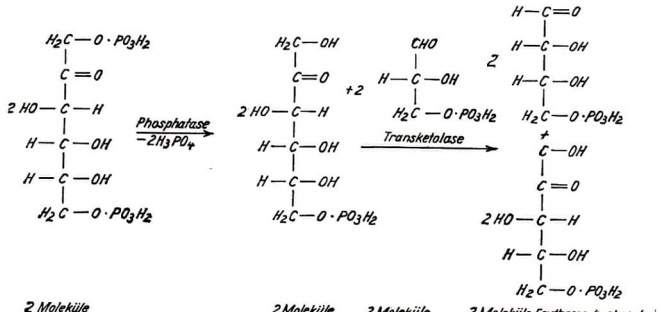
Reaktionen 4 und 5

Bei unseren Betrachtungen über die Reaktionen der Kohlendioxidreduktion sind wir davon ausgegangen, daß 1 Molekül Kohlendioxid reduziert wird. Nach der Summengleichung der Photosynthese sollen jedoch 6 CO_2 reduziert werden, wenn eine Hexose entsteht. Im Ergebnis der bisher beschriebenen Reaktionen ist auch nur 1 C-Atom assimiliert worden. Es ist in dem Molekül zweifach phosphorylierter Fruktose enthalten. Bei der Reduktion von 6 CO_2 werden 6 phosphorylierte Fruktosen gebildet. Sie enthalten zusammen 36 Kohlenstoffatome, von denen 30 C-Atome bereits vor Beginn der Reaktionsfolge im Organismus enthalten waren. Sie wurden als Kohlendioxidakzeptoren (6 Moleküle Ribulose-1,5-diphosphat) vom Zellstoffwechsel als „Starter" investiert. Sollen die photosynthetischen Reaktionen nicht dadurch zum Erliegen kommen, daß die Akzeptorvorräte erschöpft werden, so müssen die Akzeptoren wieder regeneriert werden. Der eigentliche photosynthetische Gewinn steckt demnach in einem Molekül Hexose, dem Fruktose-1,6-diphosphat.

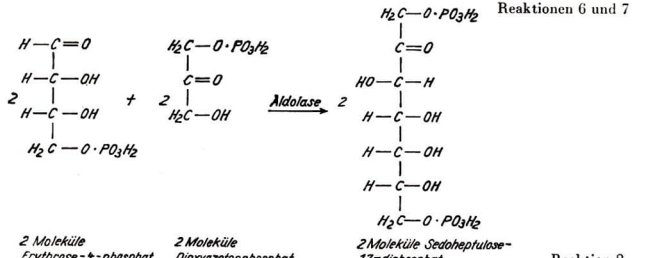
Von den restlichen 30 Kohlenstoffatomen werden nur 12 (2 weitere Hexosen) ebenfalls als Fruktosephosphate ausgebildet. Die übrigen 18 C-Atome werden bereits aus dem Reservoir („pool") der Triosen zur Regeneration des Akzeptors entnommen.

Regeneration des Kohlendioxidakzeptors: Der Vorgang der Regeneration des Kohlendioxidakzeptors geht von Triosen und Hexosen aus. Alle Reaktionen finden nur an den Phosphorsäureestern dieser Monosaccharide statt.

2 Moleküle Fruktose-1,6-diphosphat werden durch eine Phosphatase am 1. C-Atom dephosphoryliert. Es entsteht Fruktose-6-phosphat (Reaktion 6). Beide Moleküle Fruktose-6-phosphat reagieren mit einem Molekül Glyzerinaldehyd-3-phosphat, welches aus dem Reservoir der Triosen entnommen werden muß, noch bevor sie weiter zu Fruktose-1,6-diphosphat dimerisiert werden können. Die Reaktion wird von dem Enzym Transketolase katalysiert. Aus den insgesamt 9 Kohlenstoffatomen eines Moleküls Fruktose und eines Moleküls Glyzerinaldehyd werden eine Pentose (D-Xylulose-5-phosphat) und eine Tetrose (Erythrose-4-phosphat) gebildet (Reaktion 7). Da unsere Überlegungen von zwei Molekülen Fruktose-1,6-diphosphat ausgingen, werden im Ergebnis dieser Umsetzungen bereits 2 Pentosen gebildet, die durch ein Enzym, die Ribulose-5-phosphatepimerase, in Ribulose-5-phosphat übergeführt werden.



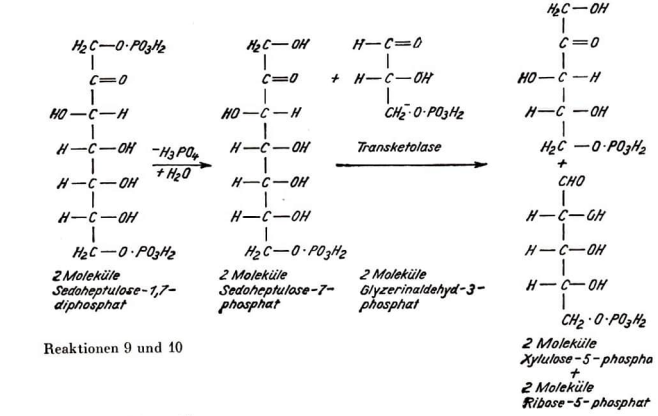
Reaktionen 6 und 7



Reaktion 8

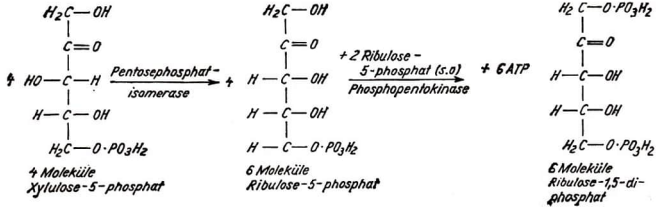
Die beiden Moleküle Tetrose, welche bei diesen Reaktionen entstanden waren, reagieren (Reaktion 8) nun erneut mit 2 Molekülen Triose (Dioxyazetonphosphat). Dabei entstehen 2 Heptosen (Sedoheptulose-1,7-diphosphat). Beide werden durch eine Phosphatase am 1. C-Atom dephosphoryliert (Reaktion 9), so daß Sedoheptulose-7-phosphat entsteht. Die Synthese der Heptulose aus einer Tetrose und einer Triose wird durch eine Aldolase katalysiert, denn es handelt sich hier ebenfalls, wie bei der Bildung der Fruktose, um eine Aldodimerisation.

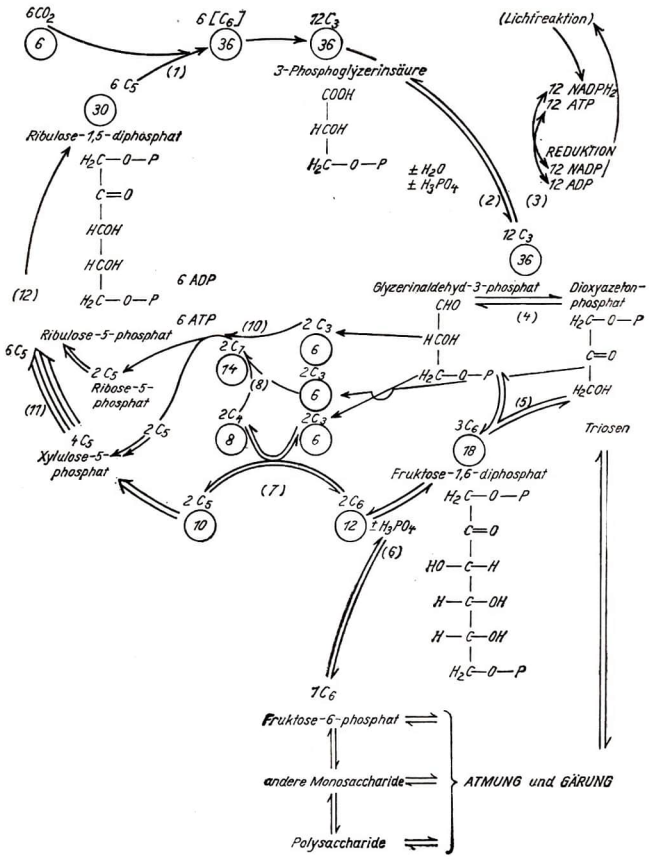
Auch die Heptulose reagiert wieder mit einer Triose (Reaktion 10), diesmal mit der Aldehydform (Glyzerinaldehyd-3-phosphat). Als Enzym wirkt erneut die Transketolase (vgl. Reaktion 7) mit. Aus zwei Heptosen mit je 7 C-Atomen und zwei Triosen mit je drei C-Atomen entstehen in dieser Reaktion 4 Pentosen (2 Moleküle Xylulose-5-phosphat und zwei Moleküle Ribose-5-phosphat). Das Ribose-5-phosphat wird durch eine Phosphoriboseisomerase in Ribulose-5-phosphat übergeführt, während die Xylulose-5-



Reaktionen 9 und 10

Reaktionen 11 und 12





Vereinfachtes Schema des Calvin-Zyklus

phosphatmoleküle durch die schon erwähnte Ribulose-5-phosphatepimerase ebenfalls zu Ribulose-5-phosphat umgewandelt werden (Reaktion 11). Insgesamt entstehen also 6 Moleküle dieser Pentose. Sie werden durch Phosphorylierung in die entsprechenden Diphosphorsäureester übergeführt (Reaktion 12), wobei Adenosintriphosphat als Phosphorsäuredonator dient.

Am Ende des gesamten Regenerationsprozesses ist die gleiche Menge an Akzeptormolekülen für das Kohlendioxid vorhanden, die anfangs vom Organismus eingesetzt worden war, um die Reduktion des Kohlendioxids zu starten.

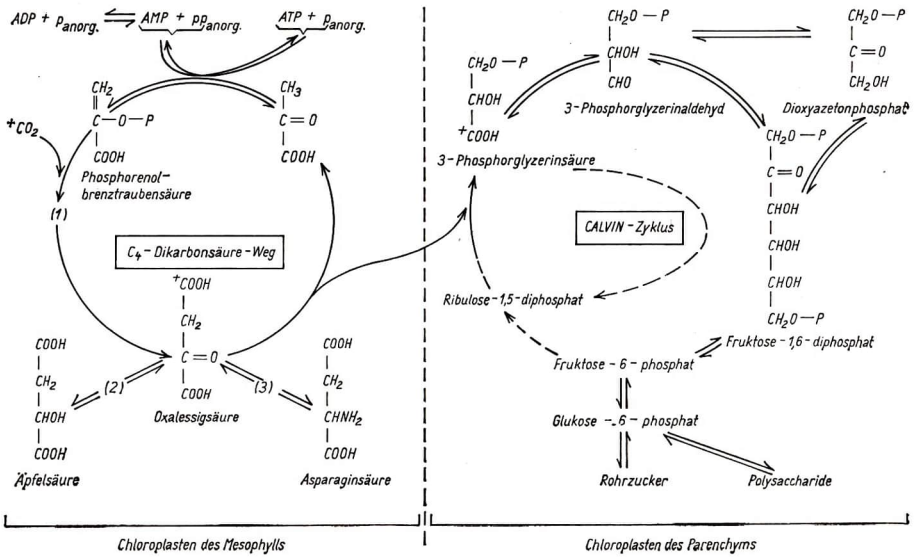
Die hier durchgeführte Berechnung der Molekülzahlen zeigt, daß der Reduktionsweg des Kohlendioxids zusammen mit den Vorgängen in der Lichtreaktion auch den Forderungen der summarischen Gleichung der Photosynthese gerecht wird. Man muß sich aber im klaren sein, daß eine derartige Berechnung formalen Charakter trägt und nur begrenzt gültig ist. In der Natur stehen die Reaktionen des Photosyntheseprozesses mit vielen anderen Stoffwechselvorgängen in Verbindung. Daher werden an verschiedenen Stellen des zyklischen Prozesses Stoffe entnommen oder eingeführt, welche in unserem Schema nicht berücksichtigt werden können, da es unter der Voraussetzung aufgestellt wurde, daß alle assimilierten Kohlendioxidmoleküle in Hexosen erscheinen, wobei die C-Atome eines Hexosemoleküls nicht mit denen identisch sein können, die als Kohlendioxid in die Zelle aufgenommen worden sind. Es ist jedoch möglich, daß bereits Triosen in den Atmungsstoffwechsel übergehen oder durch Reduktion zum Glyzerinphosphorsäureester als alkoholische Komponente in die Fette eingebaut werden. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, daß ebenso schnell wie Hexosen auch Aminosäuren aus dem photosynthetischen Stoffwechsel hervorgehen können. Die Reaktionen der Kohlendioxidreduktion sind also sehr eng mit dem Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße verknüpft.

An der Photosynthese sind viele Reaktionen beteiligt, deren Zwischenprodukte ausschließlich Kohlenhydrate sind. Die Reaktionen dieser Kette von Umwandlungen kehren im Stoffwechsel in umgekehrter Reihenfolge teilweise nochmals bei der sogenannten direkten Oxydation der Hexosen (Hexosemonophosphatzyklus) wieder (s. S. 312).

Auch die Reaktionsfolge vom Glyzerinaldehyd-3-phosphat bis zum Fruktosephosphat war schon vor der Entdeckung der Kohlendioxidreduktion aus dem oxydativen Stoffwechsel bekannt. Sie stellt in umgekehrter Folge einen Teil der sogenannten Glykolyse dar (s. S. 294).

Trotz der Übereinstimmung vieler Reaktionen des photosynthetischen und des oxydativen Stoffwechsels verlaufen diese entgegengesetzten Vorgänge nicht über dieselben Ketten von Reaktionen. Bisher hat man in den Chloroplasten noch keine Atmungsaktivität feststellen können. Der oxydative Stoffwechsel ist besonders auf die Mitochondrien konzentriert. Energiegewinnende Reduktion in der Photosynthese und energiefreisetzende Oxydationsvorgänge sind offensichtlich in den Zellen räumlich voneinander getrennt. Dadurch wird nochmals unterstrichen, daß in den Zellen durch räumliche und zeitliche Trennung bestimmter Vorgänge jener Ordnungszustand der chemischen und physikalischen Prozesse hergestellt wird, welcher die Grundlage für die speziellen Eigenarten der Lebensprozesse bildet.

Die bisher dargestellte Theorie der Reduktion des Kohlendioxids ist nicht die einzige Erklärung, welche man gegenwärtig für die Vorgänge bei der photosynthetischen Kohlendioxidassimilation hat. Es existieren teilweise variierte Vorstellungen, die aber grundsätzlich der Calvinschen Theorie gleichen.



Zusammenhang zwischen C_4-Dikarbonsäure-Zyklus und Calvin-Zyklus

Der C_4-Dikarbonsäure-Weg der Photosynthese

Nach der brillanten experimentellen Begründung der Calvinschen Theorie der CO_2-Reduktion wurde so stark angenommen, nun den universellen Weg der Kohlendioxidassimilation zu kennen, daß man Ergebnisse, die sich diesem Schema nicht einfügen ließen, ungenügend beachtete. Erst in den letzten Jahren hat sich herausgestellt, daß es noch einen zweiten, andersartigen Weg der CO_2-Reduktion geben muß. Die Erforschung dieses Weges ist besonders mit den Namen der beiden Australier M. D. HATCH und C. R. SLACK verknüpft. Wegen der besonderen Rolle, die darin Dikarbonsäuren mit 4 C-Atomen (vgl. S. 44 f.) spielen, nennt man ihn C_4-Dikarbonsäure-Weg.

Bei Mais und Zuckerrohr wurde festgestellt, daß Oxalessigsäure, Äpfelsäure und Asparaginsäure nach kurzzeitiger Assimilation von $^{14}CO_2$ den größten Teil des radioaktiven Kohlenstoffs enthielten und noch vor den klassischen ersten Produkten der CO_2-Assimilation nach dem Calvin-Schema, 3-Phosphorglyzerinsäure und 3-Phosphorglyzerinaldehyd, markiert wurden. Erst später erschien der Radiokohlenstoff in anderen Verbindungen, darunter auch solchen, die aus der Theorie von CALVIN schon als Zwischenprodukte der Kohlendioxidreduktion bekannt waren. Durch qualitative und quantitative Analyse der in zeitlicher Aufeinanderfolge nach Zugabe von $^{14}CO_2$ radioaktiv markierten Verbindungen und Untersuchungen über die zugehörigen Enzyme konnte mit ähnlichen Methoden, wie sie CALVIN und seine Gruppe etwa 15 Jahre früher bereits angewandt hatten, eine Theorie für den C_4-Dikarbonsäure-Weg der CO_2-Reduktion aufgestellt werden.

Als Akzeptor für das Kohlendioxid fungiert phosphorylierte Enolbrenztraubensäure, die durch ein Enzym, die Phosphorpyruvat-Karboxylase (1) karboxyliert wird. Das CO_2 gelangt dabei an die 4-Position der gebildeten Oxalessigsäure. Diese kann durch eine NADP-spezifische Malatdehydrogenase (2) rasch zu Äpfelsäure reduziert werden, ohne daß diese Dikarbonsäure direkt am CO_2-Reduktionszyklus beteiligt ist. Das gleiche gilt für die Aminierung von Oxalessigsäure durch Aspartat-Aminotransferase (3), wobei Asparaginsäure entsteht. — Auf dem Wege der CO_2-Reduktion folgt die Dekarboxylierung der Oxalessigsäure. Die aus dem assimilierten CO_2 entstandene Karboxylgruppe wird auf einen bisher noch unbekannten Akzeptor übertragen, so daß 3-Phosphorglyzerinsäure entsteht, die auf dem gleichen Wege wie im Calvin-Schema über 1,3-Diphosphorglyzerinsäure zu 3-Phosphorglyzerinaldehyd reduziert wird (s. S. 250). Gleichzeitig mit der Karboxylierungsreaktion entsteht aus Oxalessigsäure Brenztraubensäure, die durch ATP und anorganisches Phosphat wieder phosphoryliert und erneut in den Zyklus eingeführt werden kann. Nach diesen Reaktionen befindet sich das assimilierte C-Atom in 3-Position des 3-Phosphorglyzerinaldehyds, der die gleiche Reihe von Reaktionen wie im Calvin-Zyklus durchläuft. Am Ende dieser Umsetzungsfolge stehen Kohlenhydrate — insbesondere Rohrzucker — als Assimilationsprodukte und der regenerierte Akzeptor des Calvin-Zyklus, das Ribulose-1,5-Diphosphat. Es wird angenommen, daß dieses oder eine daraus abgeleitete Verbindung als Akzeptor in der Karboxylgruppenübertragung mit Oxalessigsäure als Donator dient, wodurch der Anschluß des 2. Zyklus, der dem Calvin-Schema entspricht, an den ersten, den C_4-Dikarbonsäure-Zyklus, hergestellt wäre. Diese Zusammenhänge sind in dem Schema auf Seite 256 dargestellt.

Systematische Zuordnung und Vergleich der beiden CO_2-Reduktionswege

Bei der Untersuchung verschiedener Pflanzenfamilien schien es zunächst so, als könnte die Art des CO_2-Reduktionsweges als Merkmal für bestimmte Taxa dienen. Inzwischen wurde jedoch festgestellt, daß innerhalb einer Gattung beide Mechanismen vorkommen können.

Tabelle 15

Familie	Pflanzen mit Merkmalen des C_4-Dikarbonsäure-Weges	Pflanzen mit Merkmalen des Calvin-Weges
Monokotyledonen		
Gramineae	*Saccharum, Sorghum, Erianthus, Zea, Chloris, Eragrostis, Axonopus, Paspalum, Digitaria, Eriachne, Arundinella, Sporobolus, Aristida, Setaria, Panicum maximus, P. coloratum, P. bulbosum*+, *P. miliaceum*+.	*Triticum, Avena, Leersia, Bambus, Isachne, Arundo, Phragmites, Cortaderia, Hordeum, Oplismeaus, Ottochloa, Panicum pygmaeum, P. lindheimeri*+, *P. commutatum*+, *P. pacificum*+.
Cyperaceae	*Cyperus bowmanii, C. polystachios, C. rotundus, C. brevifilius.*	*Cyperus gracilis, C. albastriatus, Gahnia, Lepidosperma.*
Dikotyledonen		
Amaranthaceae	*Amaranthus, Gomphrena.*	*Celosia, Achyranthes*+.
Chenopodiaceae	*Atriplex semibaccata, A. holocarpa, A. vesicaria, A. lindleyi, A. spongiosa, A. nummularia.*	*Atriplex hastata*+, *A. oblongifolia*+, *A. hortensis, Chenopodium, Spinacea, Beta.*
Portulacaceae	*Portulaca.*	

Vorkommen der beiden unterschiedlichen Wege der CO_2-Reduktion bei Gattungen und Arten einiger Pflanzenfamilien. Merkmal für die Einordnung sind die Ergebnisse von 14-C-Markierungsversuchen bzw. bei den mit + gekennzeichneten Formen andere, mit den unterschiedlichen CO_2-Reduktionswegen gekoppelt vorkommende Eigenarten.

Betrachtet man die geographische Verbreitung der genannten Formen, so fällt auf, daß der C_4-Dikarbonsäure-Weg nur bei tropischen und subtropischen Pflanzen anzutreffen ist, während der Calvin-Weg auf Pflanzen aller Breiten verteilt zu sein scheint. In den tropischen und subtropischen Zonen besiedeln die Pflanzen mit C_4-Dikarbonsäure-Weg besonders Standorte mit extremen Witterungsschwankungen, wie Regenzeit/Trockenzeit. Pflanzen mit C_4-Dikarbonsäure-Weg zeichnen sich durch sehr hohe Produktivität ihrer Photosynthese aus. Sie kann doppelt so hoch wie bei Pflanzen mit Calvin-Weg liegen. Während letztere eine starke Photorespiration aufweisen (vgl. S. 333) fehlt diese bei den Pflanzen mit C_4-Dikarbonsäure-Weg fast völlig. Dementsprechend liegt der CO_2-Kompensationspunkt der Photosynthese (s. S. 274 ff.) bei C_4-Dikarbonsäure-Pflanzen weit niedriger als bei Pflanzen mit Calvin-Weg. Teilweise wurde darin die Ursache der höheren Produktivität der Photosynthese bei den Pflanzen mit C_4-Dikarbonsäure-Weg gesehen. Die bisherigen quantitativen Untersuchungen dieser Frage haben

allerdings gezeigt, daß darin nicht die einzige Ursache für die höhere photosynthetische Produktivität liegen kann.

Mit den beiden verschiedenartigen Wegen der CO_2-Reduktion sind auch anatomische Unterschiede korreliert. Bei den Pflanzen des C_4-Dikarbonsäure-Typs fehlt die Bündelscheide aus dickwandigen Zellen, die z. B. die Leitbündel derjenigen Gramineen umgibt, die dem Calvin-Typ des CO_2-Reduktionsweges angehören. Anstelle dieser Bündelscheide umhüllt eine Parenchymschicht das Leitbündel. Die Parenchymschicht wird vom Mesophyll umgeben. Beide Gewebe enthalten Chloroplasten, allerdings von unterschiedlicher Struktur und Funktion. Im Rohrzuckerdichtegradienten erweisen sich die Chloroplasten aus den Parenchymzellen schwerer als die Chloroplasten aus dem Mesophyll. Letztere sind chlorophyllreicher und enthalten vorwiegend die Enzyme des ersten Zyklus, d. h. der Karboxylierung der Phosphorenolbrenztraubensäure zu Oxalessigsäure, der Umwandlung von Oxalessigsäure in Äpfel- und Asparaginsäure und die Enzyme der Brenztraubensäurephosphorylierung. In den Chloroplasten der Parenchymschicht sind die Enzyme des Calvin-Zyklus enthalten. Außerdem befindet sich in diesen Chloroplasten Stärke, welche die Ursache für die unterschiedlichen Sedimentationskonstanten der beiden Chloroplastentypen ist. Entfernt man die Stärke aus den Chloroplasten der Parenchymschicht, dann lassen sich die beiden Chloroplastentypen in der Ultrazentrifuge nicht mehr trennen. Beide Chloroplastentypen müssen bei der CO_2-Reduktion im C_4-Dikarbonsäure-Weg zusammenwirken und dazu durch den Transport von Zwischenprodukten zwischen den beiden Zyklen des Systems verbunden sein.

Obwohl die Untersuchungen über die Eigenarten der beiden photosynthetischen CO_2-Reduktionswege keinesfalls abgeschlossen sind, ist bereits zu erkennen, daß eine enge Beziehung zwischen ökologischem Pflanzentyp und herrschendem CO_2-Reduktionsweg besteht.

Der Einfluß äußerer und innerer Faktoren auf die Photosynthese

Die Photosynthese hängt stofflich und energetisch von Kohlendioxid, Wasser und Sonnenlicht ab, die aus der Umgebung aufgenommen werden müssen. Es ist daher zu erwarten, daß diese Faktoren Schwankungen, denen sie selbst unterliegen. auch auf die Photosynthese übertragen.

Die Einflüsse der Außenfaktoren werden über das Stoffwechselsystem der betreffenden Pflanze wirksam. Die tatsächlichen Effekte der Außenfaktoren sind daher das Ergebnis des Zusammenwirkens von äußeren und inneren (pflanzenspezifischen) Faktoren. Von besonderer Bedeutung unter den inneren Faktoren sind die Photosynthesepigmente.

Der Lichtfaktor

Unter Licht versteht man den sichtbaren Teil der Sonnenstrahlung. Dieser ist gleichzeitig auch der photosynthetisch wirksame Teil der Sonnenstrahlung. Er umfaßt etwa 8 Prozent der Strahlung, welche von der Sonne ausgehend bereits die Atmosphäre

passiert hat. Diese Strahlung fällt auf die Oberflächen der photosynthetisch aktiven Organe der Pflanzen. Dort wird ein Teil reflektiert, ein anderer Teil geht durch die Transmission verloren. Der Rest wird vom Blatt absorbiert und kann nun theoretisch die Photosynthese beeinflussen. Nur ungefähr 0,08 Prozent jener Strahlungsmenge mit λ 300 bis 700 nm, die in Meereshöhe auf die Erde fällt, werden tatsächlich photosynthetisch gebunden.

Die Strahlung des sichtbaren Lichtes kann direkt durch Umwandlung in chemische Energie wirken, wie das bei der Photosynthese in der Lichtreaktion der Fall ist. Sie kann jedoch auch durch Wärmeentwicklung einen Einfluß ausüben. Der Wärmeeinfluß kann die Reaktionen der Kohlendioxidreduktion betreffen oder indirekt über den Plasmazustand wirksam werden. Auch Kohlendioxiddiffusion und Stomataöffnungsweite werden von der Temperatur beeinflußt (Temperaturwirkungen, s. S. 277 ff.).

Der photosynthetisch wirksame Bereich des Lichtes liegt zwischen 400 und 700 nm Wellenlänge. Indirekte Effekte können auch von Strahlung mit Wellenlängen ausgehen, die außerhalb dieses Bereiches liegen. So schädigt kurzwellige Strahlung das Plasma und beeinflußt auf diese Weise die autotrophe Kohlenstoffassimilation. Langwelligeres Licht kann den Entwicklungsablauf der Pflanzen beeinflussen und auf diesem Umweg auch die Photosynthese betreffen. Am eingehendsten wurden die Strahlungswirkungen innerhalb der Grenzen zwischen 400 und 700 nm untersucht.

Nur die absorbierte Strahlung ist photosynthetisch wirksam. Dabei ist es sehr schwierig, die wirkliche Absorption am lebenden Objekt zu messen und die Beziehungen zwischen absorbierter Strahlungsmenge und photosynthetischer Wirkung herzustellen. Die Ursache für diese Schwierigkeit liegt darin, daß der Weg des Lichtes innerhalb des absorbierenden Organs praktisch nicht bestimmt werden kann, da die Lichtstrahlen innerhalb der Zelle, an den Grenzen zwischen den Zellen sowie zwischen den Zellen und den Interzellularen vielfach gebrochen und gestreut werden, so daß der gleiche Lichtstrahl mehrfach wirksam sein kann oder auf seinem Wege keine photosynthetisch aktiven Pigmente trifft und anderweitig absorbiert wird. Blätter mit 3 bis 4 mg Chlorophyll je Quadratdezimeter Blattfläche absorbieren ungefähr 83 bis 91 Prozent der einfallenden Strahlung.

Während die quantitativen Angaben über die Strahlungsabsorption an lebenden Objekten spärlich sind, liegen genaue Untersuchungen über die qualitative Seite der Lichtabsorption vor. Alle grünen Blätter besitzen übereinstimmend zwei Absorptionsmaxima: 1. Maximum im kurzwelligen Teil des sichtbaren Lichtes zwischen 400 und 500 nm, hervorgerufen durch Chlorophylle und Karotine, und 2. Maximum im langwelligen Bereich bei 680 nm, verursacht durch Chlorophylle, besonders Chlorophyll *a*. — Das Absorptionsminimum liegt etwa bei 560 nm im grünen Bereich. Die Absorptionswirkung der verschiedenen photosynthetisch wirksamen Pigmente wird an anderer Stelle beschrieben (s. S. 265 ff.). Die Absorptionsmaxima bestimmt man häufig an methanolischen Blattextrakten. Dabei werden die Pigmente jedoch aus ihrer natürlichen Verbindung mit den Lipoproteiden der Plastiden gelöst, so daß die gefundenen Werte ebenfalls nicht völlig den natürlichen Verhältnissen entsprechen.

Vergleicht man Absorptions- und Wirkungskurven des Lichtes, dann läßt sich die Umsetzung der absorbierten Strahlung in Photosynthesevorgängen erkennen. Trotz unterschiedlicher Ansichten über die Höhe der Quantenausbeute bei der Photosynthese wurde doch bei allen Untersuchungen festgestellt, daß Absorptions- und Wirkungskurven des Lichtes die gleichen Maxima im roten und blauen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes aufweisen. Völlige Deckung derartiger Kurven bedeutet, daß die absor-

bierte Lichtenergie vollständig in der Photosynthese verbraucht worden ist. Das ist z. B. in dünnen Suspensionen der Grünalge *Chlorella* der Fall. Die Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Wirkungskurven ist im langwelligen, roten Bereich stets am größten. Hier wird allgemein der größte Anteil des absorbierten Lichtes für die Photosynthese verwendet.

Die Quantenwirkung des Lichtes

Die Wirkung der Lichtquanten verschiedener Lichtqualitäten ist unabhängig von ihrem Energiegehalt, das heißt, nur die Zahl der einfallenden Quanten ist entscheidend für die Wirkung in der Photosynthese (vgl. S. 244 f.). Das bedeutet aber, daß die Energie eines energiereichen Lichtquants weniger ausgenutzt wird als die geringere Energie eines energieärmeren Quants. Der Energiegehalt der Quanten hängt von der Wellenlänge des Lichtes ab. Je kurzwelliger das Licht ist, desto energiereichere Quanten besitzt es. Kurzwelliges Blaulicht besitzt bei gleicher Lichtintensität wie langwelliges Rotlicht weniger Quanten. Bei gleicher Menge einfallenden Lichtes muß also Rotlicht wirksamer sein als Blaulicht, da es unter diesen Bedingungen mehr Quanten enthält als Blaulicht. Langwelliges Licht ist bei gleicher Lichtintensität photosynthetisch wirksamer als kurzwelligeres Licht.

Trotz intensiver Forschungen konnte bisher die Mindestzahl der Lichtquanten, welche für die Assimilation von 1 Molekül Kohlendioxid (= Entwicklung von 1 Molekül O_2) unter optimalen Bedingungen benötigt wird, nicht genau bestimmt werden.

Die Bildung von 1 Mol Hexose ($C_6H_{12}O_6$) erfordert H = 674 kcal bzw. $G'_0 = 686$ kcal, d. h. auf 1 Mol assimiliertes CO_2 bzw. 1 Mol freigesetzten O_2 entfallen 674/6 = 112 (H) bzw. 686/6 = 114 kcal (G'_0). 1 Mol Lichtquanten der photosynthetisch wirksamen roten Wellenlängen besitzt jedoch nur einen Energiegehalt von 40 bis 42 kcal (1 Mol Lichtquanten = N_0 Lichtquanten, N_0 = Loschmidtsche Zahl). Theoretisch wären demnach 3 Mol Lichtquanten zur Assimilation von 1 Mol Kohlendioxid bzw. zur Freisetzung von 1 Mol Sauerstoff erforderlich. Da die Assimilation des Kohlendioxids aber im oben dargestellten Reduktionszyklus verlaufen soll, müssen je Mol Kohlendioxid 2 Mol Wasserstoff — gebunden an Nikotinamid-Adenin-Dinukleotidphosphat — und 3 Mol Adenosintriphosphat gebildet werden.

Stellt man die erforderliche Reduktion von 2 NADP auf der Basis der Photolyse des Wassers und der Entwicklung von 1 Mol O_2 in folgender Gleichung dar, dann ergibt sich als Quantenbedarf für die Entwicklung eines Mols O_2 die Zahl von 3 Mol Quanten.

$$2\ NADP^+ + 2\ H_2O \rightarrow 2\ NADPH_2 + O_2, \quad -\Delta G'_0 = 104\ kcal$$

Nimmt man als Bedarf an arbeitsfähiger Energie für die Bildung von 1 Mol ATP $G'_0 = 10$ kcal an, dann sind für die Bildung von 3 Mol ATP pro Mol reduziertes CO_2 nochmals 30 kcal erforderlich, die 1 Mol Quanten entsprechen. Theoretisch könnte die Reduktion von 1 Mol CO_2 also mit Hilfe von 4 Mol Quanten vor sich gehen.

Legt man die Theorie der 2 Lichtreaktionen zugrunde, dann ergibt sich jedoch ein praktischer Quantenbedarf von wenigstens 8 bis 10 Mol pro 1 Mol assimiliertes CO_2, denn auf dem Wege der an das Photosystem I angeschlossenen Reihe von Oxydations-Reduktions-Reaktionen zum reduzierten NADP werden 8 Mol Quanten benötigt, um 2 Mol $NADPH_2$ zu bilden (pro Mol Elektronen, das die Redoxkette passiert, 2 Mol Quanten).

Gleichzeitig werden 2 Mol ATP auf dem Wege der nichtzyklischen Photophosphory-

lierung gebildet, wenn 4 Mol Elektronen aus der Photolyse des Wassers über die Elektronentransportkette vom angeregten Pigment des Photosystems II auf das Pigment des Photosystems I übertragen werden. Damit fehlt ein weiteres Mol ATP, um den Bedarf der Kohlendioxidreduktion auf dem Wege des Calvin-Zyklus decken zu können. Zur Bildung dieses Mol ATP wären weitere 2 Mol Quanten erforderlich. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese Berechnung nur zur Verdeutlichung der Mechanismen zur Deckung des Energiebedarfs der CO_2-Reduktion angestellt wurde. In den assimilierenden Zellen gibt es eine große Anzahl von endergonen Reaktionen, die aus dem Pool des bei den Photophosphorylierungen gebildeten ATP und des reduzierten NADP gespeist werden. Insofern handelt es sich bei der oben ausgeführten Bilanzierung nur um den Netto-Mindestbedarf bis zur Bildung des 3-Phosphorglyzerinaldehyds und für die Phosphorylierung von Ribulose-5-phosphat zu Ribulose-1,5-diphosphat (Regeneration des CO_2-Akzeptors). Alle weiteren Synthesen, z. B. die Biosynthese von Polysacchariden, Polypeptiden oder Fetten, erhöhen den ATP-Bedarf.

Der experimentell ermittelte Quantenbedarf beträgt 8 bis 10 (Algensuspensionen) bzw. 10 bis 14 (isolierte Chloroplasten), bezogen auf die Oxydation von 1 Mol H_2O, d. h. die Freisetzung von 1 Mol O_2.

Beziehungen zwischen Beleuchtungsstärke und photosynthetischer Leistung

Verfolgt man die Photosynthese in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke unter sonst optimalen Bedingungen, so ergibt sich eine zweiteilige Kurve, wie sie bereits bei der Lichtreaktion beschrieben wurde. Ihr erster, linear ansteigender Kurvenast kennzeichnet den Bereich, in welchem die Photosynthese der Lichtintensität proportional ist. Der zweite, horizontale Ast charakterisiert den Bereich der Lichtsättigung. Im ansteigenden Kurventeil stellt das Licht den begrenzenden Faktor dar, während im horizontalen Ast die Dunkelreaktion begrenzend wirkt. Der allmähliche Übergang zwischen den beiden Kurventeilen wird damit erklärt, daß nicht alle photosynthetisch aktiven Zell- und Gewebeteile gleichzeitig den Zustand der Lichtsättigung erreichen. Auf die Schwierigkeiten, welche bei der Beurteilung des Lichtweges in derartigen Geweben und Zellen bestehen, wurde bereits hingewiesen (s. S. 260). Die gleichen Gründe bestimmen auch den allmählichen Übergang zwischen den beiden Teilen der Licht-Photosynthese-Kurve.

Die Licht-Photosynthese-Kurve wird durch verschiedene andere Faktoren beeinflußt. Dabei kann man Starklicht- und Schwachlichtfaktoren unterscheiden, je nachdem, ob vorwiegend der horizontale Teil der Kurve (im starken Licht) oder der linear ansteigende Teil (bei geringerer Beleuchtungsstärke) betroffen wird. Zu den Starklichtfaktoren gehören Temperatur (Temperaturfaktor, s. S. 277), Kohlendioxidkonzentration (CO_2-Faktor, s. S. 274), Wasser (Wasserfaktor, s. S. 279), Nährsalzversorgung und die Konzentrationen der Enzyme und Akzeptorverbindungen, die an der Dunkelreaktion beteiligt sind. Die darin ablaufenden enzymatisch katalysierten Umsetzungen sind der begrenzende Faktor des horizontalen Astes der Licht-Photosynthese-Kurve. — Als Schwachlichtfaktoren wirken besonders die Konzentration der photosynthetisch wirksamen Pigmente und die Struktur der photosynthetisch aktiven Organe. Der Einfluß des Pigmentfaktors wird ebenfalls noch in einem besonderen Abschnitt eingehender behandelt (s. S. 265).

Auch das Alter von Organismen kann den Verlauf der Licht-Photosynthese-Kurve

mitbestimmen. So wird bei *Chlorella* zuerst der obere Teil der Kurve verändert, später auch der untere Abschnitt. In allen Fällen vermindert die Alterung aber die Photosyntheseleistung. Ähnliche Ergebnisse liegen auch für höhere Pflanzen vor.

Die Photosyntheseintensität ist einem bestimmten Tagesgang unterworfen, der in erster Linie von den wechselnden Lichtverhältnissen abhängt. Während in der Nacht durch den oxydativen Abbau von organischen Verbindungen Kohlendioxid an die Umgebung abgegeben wird, beginnt mit zunehmender Beleuchtungsstärke am Morgen die Kohlendioxidassimilation. Dabei werden die organischen Kohlenstoffverbindungen, die in der Atmung oder Gärung verbraucht werden, anfangs nur unvollständig ersetzt. Mit der weiteren Zunahme der Sonneneinstrahlung erreicht die Photosyntheseleistung einen Punkt, in dem Verbrauch und Produktion organischer Kohlenstoffverbindungen einander die Waage halten. Man bezeichnet diejenige Beleuchtungsstärke, bei der Abgabe von Atmungskohlensäure und Aufnahme von Kohlendioxid bei der Photosynthese einander gleichen, als Kompensationspunkt.

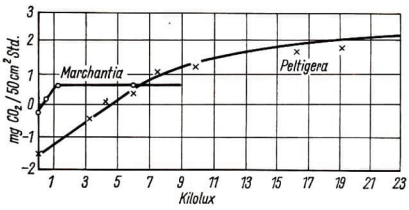
Erhöht sich die Beleuchtungsstärke darüber hinaus, so hat die Pflanze einen photosynthetischen Gewinn an Kohlenstoffverbindungen. Man spricht bei der Photosyntheseleistung oberhalb des Kompensationspunktes von der apparenten Photosynthese (s. S. 239). Die wirkliche synthetische Leistung der Pflanze ist jedoch um den Betrag an Kohlendioxid größer, welcher bei der Atmung bereits wieder abgegeben wird. Man bezeichnet die gesamte Photosyntheseleistung der Pflanze als reelle Photosynthese (s. S. 238). Sie ist schwer bestimmbar, da es kaum möglich ist, die Atmung auszuschalten, ohne gleichzeitig auch andere Stoffwechselprozesse, besonders die Photosynthese selbst, zu schädigen. Daher behilft man sich damit, daß im Wechsel von Dunkelheit und Beleuchtung Abgabe von Atmungskohlendioxid und apparente Photosyntheseleistung ermittelt werden. Dann addiert man die Dunkelabgabe und Lichtaufnahme an Kohlendioxid und erhält so die reelle Photosyntheseleistung. Dieses Verfahren geht von der Voraussetzung aus, daß kein Lichteinfluß auf die Atmung vorliegt und daher die Mengen des abgegebenen Kohlendioxids in Licht- und Dunkelperioden gleich groß sind.

Der Kompensationspunkt der Licht-Photosynthese-Kurven liegt bei verschiedenen Pflanzen bei unterschiedlichen Beleuchtungsstärken. Außerdem besitzen auch Licht- und Schattenpflanzen oder Licht- und Schattenblätter charakteristische Unterschiede in ihren Kompensationspunkten.

Licht- und Schattenblätter unterscheiden sich in ihrer Lage an einer Pflanze. Besonders gut sind die Unterschiede an Bäumen zu erkennen. Die Rot-Buche besitzt an der Peripherie ihrer Baumkrone Blätter, welche als Lichtblätter bezeichnet werden, und die sich durch hellere Farbe, größere Blattdicke (mehrere Schichten des Assimilationsparenchyms) und derbere Gestalt von den innen in der Baumkrone vorhandenen Schattenblättern unterscheiden. — Ähnliche Unterschiede sind an den Licht- und Schattenpflanzen festzustellen. Eine typische Lichtpflanze ist *Syringa vulgaris* (Flieder). Als Beispiel für die Schattenpflanze kann *Oxalis acetosella* (Sauerklee) dienen.

Schattenpflanzen erreichen den Kompensationspunkt bereits bei geringeren Beleuchtungsstärken als die Lichtpflanzen. Sie haben daher schon bei niedrigeren Beleuchtungsstärken als die Lichtpflanzen einen apparenten photosynthetischen Gewinn. Diese verlieren bei derartig geringen Lichtintensitäten noch mehr Kohlendioxid durch die Atmung als sie photosynthetisch assimilieren. Schattenpflanzen sind den Lichtpflanzen hinsichtlich des photosynthetischen Gewinns bei geringen Beleuchtungsstärken überlegen.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei höheren Beleuchtungsstärken. Die Schatten-



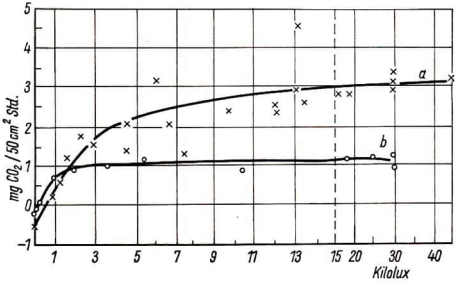


Abb. 264/1 Oben Lage der Kompensationspunkte bei Licht- und Schattenpflanzen. Beispiele: Lichtpflanze — *Peltigera* (Flechte), Schattenpflanze — *Marchantia* (Lebermoos). Unten Lage der Kompensationspunkte bei Licht- und Schattenblättern von *Fagus sylvatica* (Rot-Buche)

pflanzen erreichen bald ihren Lichtsättigungspunkt. Oberhalb dieser Grenze kann die Photosyntheseleistung nicht mehr ohne weiteres gesteigert werden. Lichtpflanzen erhöhen ihre Kohlendioxidassimilation noch bei weit stärkeren Beleuchtungsstärken als die Schattenpflanzen. Ihr Lichtsättigungsbereich liegt bei größeren Beleuchtungsstärken als bei den Schattenpflanzen. Lichtpflanzen sind in diesem Bereich den Schattenpflanzen in der photosynthetischen Leistungsfähigkeit weit überlegen. So wurden für Lichtpflanzen teilweise Lichtsättigungspunkte gemessen, welche drei- bis siebenmal höher lagen als bei Schattenpflanzen.

Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei den Licht- und Schattenblättern vor. Die Schattenblätter von *Fraxinus excelsior* (Esche) zeigen bereits bei 5000 Lux Lichtsättigung, während die Lichtblätter erst bei 15000 bis 20000 Lux ihren Sättigungspunkt erreichen. Die Photosyntheseleistung der Schattenblätter beträgt im Maximum nur etwa die Hälfte der Leistung der Lichtblätter. Licht- und Schattenblätter unterscheiden sich auch in ihrem Chlorophyllgehalt (s. S. 271 f.).

Im Tagesgang der Photosynthese können gegen Mittag in unseren Breiten Depressionen auftreten, welche durch die Stomatabewegung verursacht werden. Das bereits früher erwähnte mittägliche Schließen der Stomata verringert den photosynthetischen Gasaustausch und senkt die Photosyntheseleistung. Die Beeinflussung der Stomataöffnung durch den Lichtfaktor wurde bereits im Zusammenhang mit der Transpiration behandelt.

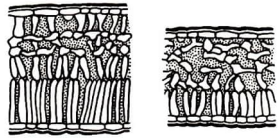


Abb. 265/1 Blattquerschnitte durch Licht- und Schattenblätter von *Fagus*

Bei extrem hohem Lichteinfall können Schädigungen des Photosyntheseapparates der Pflanzen auftreten, welche die Photosyntheseleistung der Pflanzen verringern. In erster Linie handelt es sich dabei um photooxydative Schädigungen des Pigmentapparates. Die Sättigungskurve der Licht-Photosynthese-Beziehungen geht dann in eine Optimumskurve über, da im Bereich schädigender Beleuchtungsstärken ein abfallender Kurvenast hinzukommt. Besonders stark schädigend sind die kurzwelligen Bestandteile des einfallenden Lichtes. Sie können bei höheren Beleuchtungsstärken so großen Anteil an der einfallenden Strahlung haben, daß die Pflanze geschädigt wird.

Der Pigmentfaktor

Während das Licht zu den äußeren photosynthesebeeinflussenden Faktoren gehört, ist der Pigmentfaktor Teil der inneren Bedingungen der Photosynthese.

Bei allen photosynthetisch aktiven Lebewesen sind die Thylakoide strukturelle Grundlage der Photosynthese und Sitz der Photosynthesepigmente. Bei den oft als *Schizophyta* zusammengefaßten Bakterien und Blaualgen liegen die Thylakoide frei im Protoplasma, während sie bei höher organisierten Pflanzen in den Chloroplasten vorkommen. In den Chloroplasten sind ausschließlich lipophile Farbstoffe enthalten, die Chlorophylle und Karotinoide.

Die Chlorophylle

Die Chlorophylle gehören, wie der rote Blutfarbstoff und die Zytochrome (s. S. 78 ff.), zu den Pyrrolderivaten.

Die Pyrrolringe sind im Porphinring vereinigt. Dieser trägt in der Mitte ein Magnesiumatom. Der Porphinring ist mit einem ungesättigten Alkohol, dem Phytol, verestert, der ein Kohlenstoffgerüst mit 20 C-Atomen besitzt. Das Phytol ist ein Isoprenderivat und gehört somit in die gleiche Stoffgruppe wie die Karotinoide.

Man unterscheidet Chlorophyll *a*, *b*, *c*, *d* und *e*. Chlorophyll *a* und *b* kommen bei allen höheren und in vielen niederen Pflanzen vor. Chlorophyll *b* fehlt bei Phaeophyceen, Rhodophyceen, Diatomeen und Cyanophyceen. Sie besitzen jedoch alle Chlorophyll *a*. Die Formen *c*, *d* und *e* wurden nur bei Algen gefunden. Chlorophyll *c* wurde bei den Phaeophyceen, Dinophyceen und Diatomeen ermittelt, während Chlorophyll *d* bei Rhodophyceen vorkommt. Xanthophyceen sollen auch noch ein Chlorophyll *e* besitzen. Alle Chlorophyllmodifikationen unterscheiden sich in den Seitenketten des Porphinrings und damit im Oxydationsgrad. Diese geringfügigen Unterschiede in der chemischen Konstitution wirken sich in Verschiebungen der Wellenlängen maximaler Lichtabsorp-

tion aus. — Bakterien besitzen das Bakteriochlorophyll. Es zeichnet sich durch Lichtabsorption im ultraroten Bereich aus (s. u.). Sein langwelliges Absorptionsmaximum liegt bei 880 nm.

Tabelle 16 Absorptionsmaxima von Chlorophyllen bei kurz- und langwelligem Licht

Farbstoff	Kurzwelliges Maximum	Langwelliges Maximum	
		monomer in Äther	in vivo
Chlorophyll *a* Chlorophyll *b*	430 nm 455 nm	662 nm 644 nm	650—700 nm[1])
[1]) Vom Chlorophyll *a* wurden Formen mit verschiedenen Absorptionsmaxima gefunden: C_a656, C_a673, C_a695, C_a707, s. S. 246 f.			
Bakteriochlorophyll	366 nm	778 nm	800, 850, 890 nm

Chlorophyll *a* und *b* unterscheiden sich in ihrer chemischen Konstitution (s. S. 80 f.) und im Ton der grünen Färbung. Chlorophyll *a* ist blaugrün gefärbt, während Chlorophyll *b* gelbgrün aussieht. Die strukturellen Unterschiede bewirken, daß die Absorptionsmaxima von Chlorophyll *b* gegenüber Chlorophyll *a* im langwelligen Bereich zu kürzeren und im kurzwelligen Bereich zu längeren Werten verschoben werden.

Die Grenzen der Lichtabsorption durch die Chlorophylle liegen bei 360 nm im kurzwelligen und 700 nm im langwelligen Teil des Spektrums. Auch außerhalb der erwähnten Wellenlängen maximaler Absorption wird von den Chlorophyllen Strahlung aufgenommen. — Die Angaben über diese Kenngrößen der Lichtabsorption von Blattfarbstoffen schwanken in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, das zur Extraktion der Farbstoffe verwendet wurde. Außerdem unterscheiden sich auch die Maximalwerte von Farbstoffextrakten und von Pigmenten im natürlichen Verband des Chloroplasten. Chlorophyll *a* besitzt in alkoholischer Lösung ein langwelliges Maximum von 660 nm. Im Chloroplastenverband beträgt es 680 nm. Das kurzwellige Maximum der Lichtabsorption ist bei den Chlorophyllen stärker ausgeprägt als das langwellige Maximum.

Chlorophyll *a* und Bakteriochlorophyll sind die einzigen Porphinfarbstoffe, welche direkt die photochemischen Reaktionen bei der Photosynthese katalysieren können. Alle anderen derartigen Pigmente übertragen die absorbierte Lichtenergie wahrscheinlich auf Chlorophyll *a* (bei allen photosynthetisch aktiven Pflanzen außer den Bakterien). Dieses steht in unmittelbarer Beziehung zu den übrigen Reaktionspartnern der photochemischen Reaktion. Zwischen den photosynthetisch aktiven Pigmenten der Chloroplasten finden bei Belichtung ständig Energieübertragungen statt. Sie können auch zwischen gleichartigen Farbstoffen vor sich gehen, z. B. zwischen zwei Molekülen Chlorophyll *a*.

Man geht heute von der Vorstellung aus, daß die dem Photosystem I bzw. II zugehörigen Pigmente so zueinander angeordnet sind, daß sie sich funktionell um 1 Molekül des photochemisch aktiven Pigments des jeweiligen Photosystems scharen und die An-

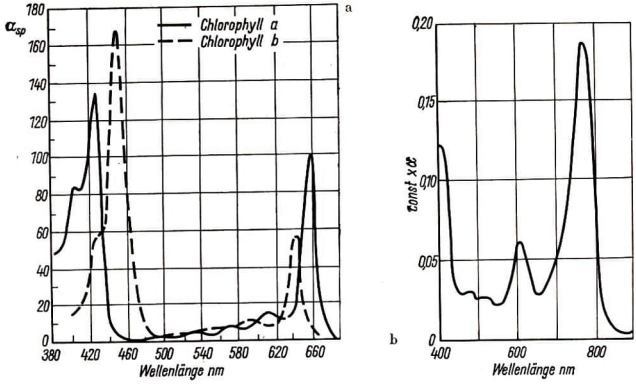


Abb. 267/1 a Absorptionsspektren von Chlorophyll a und b in Diäthylätherextrakten
b Absorptionsspektrum des Bakteriochlorophylls aus *Spirillum rubrum*, aufgenommen in absolutem Methanol ($\alpha_{sp} \cdot c \cdot d = \log [I/I]$, c = g/l, d = cm, c = Konzentration, d = Schichtdicke)

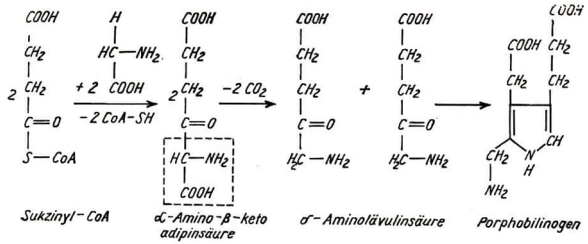
regungsenergie auf dieses Pigment übertragen. Diese Anordnung ist in ihrer Funktion einem Trichter vergleichbar, der allen Inhalt auf die engste Stelle, den Auslauf, hinlenkt. Im Photosystem I bildet das Chlorophyll *a* „P-700", im Photosystem II das Chlorophyll a_{II} diesen Energiedurchlaß. Das photochemisch aktive P-700 hat mengenmäßig nur mit 0,2 Prozent Anteil am Gesamtchlorophyll. Das erklärt, weshalb man stets nur einen weit unter 1 Prozent liegenden Teil des gesamten Chlorophylls als photochemisch aktiv gefunden hatte.

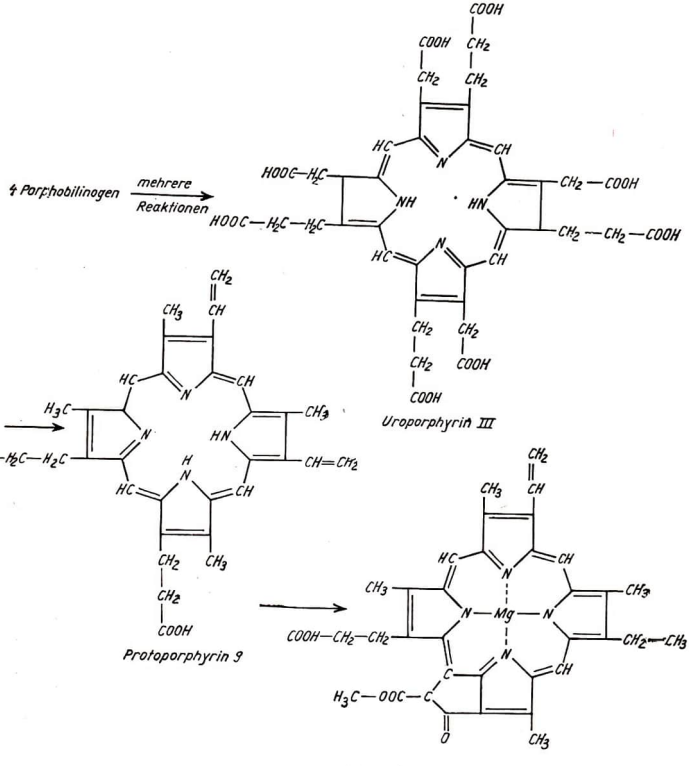
Dadurch, daß alle photosynthetisch aktiven Pigmente mit dem Chlorophyll *a* zusammenwirken, kann eine größere Energiemenge absorbiert werden, als das allein durch das Chlorophyll *a* möglich wäre, das die Transformation von Strahlungs- in chemische Energie vornehmen kann.

Ein Blatt enthält etwa 0,2 bis 0,3 Prozent der Frischmasse bzw. rund 0,8 Prozent der Trockenmasse an Chlorophyll *a* und *b*. In einem Chloroplasten sind bis zu 8 Prozent Chlorophyll enthalten. Bezogen auf ein „Granum" können es bis zu 30 Prozent sein.

Biosynthese der Chlorophylle

Alle Pyrrolfarbstoffe entstehen in den Lebewesen auf dem gleichen Biosyntheseweg. Durch Verwendung von C- und N-Isotopen in Glyzin und Azetaten konnte festgestellt werden, daß der Porphinring des Chlorophyllmoleküls aus diesen Verbindungen aufgebaut werden kann. Durch systematischen chemischen Abbau der Pyrrolringe eines Porphinrings wurden die Positionen bestimmt, die von den verschiedenen C- und


+ 2
- 2 CoA-SH
- 2 CO2
+
Sukzinyl-CoA
α-Amino-β-keto adipinsäure
δ-Aminolävulinsäure
Porphobilinogen


4 Porphobilinogen
mehrere Reaktionen
Uroporphyrin III
Protoporphyrin 9
Magnesium-Vinylphaeoporphyrin

N-Atomen der Ausgangssubstanzen eingenommen werden. Daraus ließen sich Hypothesen über den möglichen Biosyntheseweg entwickeln, die nach entsprechenden experimentellen Untersuchungen dazu führten, daß der Biosyntheseweg des Porphinrings aufgeklärt werden konnte.

Die Biosynthese der Pyrrolringe erfolgt so, daß bereits die Seitenketten vorhanden oder vorgebildet sind. Sie geht von einer „aktivierten" Form der Bernsteinsäure aus. Die Bernsteinsäure ist darin an das Koenzym A (s. S. 303) gebunden. Diese gebundene Form wird als Sukzinyl-Koenzym A bezeichnet (Salze der Bernsteinsäure-Sukzinate). Durch Verbindung des Bernsteinsäurerestes mit dem C-Atom der Methylengruppe des Glyzins (2-Aminoessigsäure, früher Glykokoll) entsteht eine 2-Amino-3-oxo-hexandisäure (6 C-Atome), die α-Amino-β-ketoadipinsäure. Sie wird zur δ-Aminolävulinsäure dekarboxyliert (Abspaltung der terminalen Karboxylgruppe aus dem Glyzin). Zwei Moleküle dieser Aminolävulinsäure werden dann zu einem Pyrrolvorläufer vereinigt. Er trägt den Namen Porphobilinogen und besitzt drei verschiedene Seitenketten: Essigsäurerest, Propionsäurerest und eine aminierte Methylgruppe aus dem α-C-Atom des Glyzins. Dieses α-C-Atom aus dem Glyzin dient im weiteren Verlauf der Biosynthese des Porphinrings zur Verknüpfung der vier Pyrrolringe über Methenbrücken.

Vier Moleküle des Porphobilinogens bilden zusammen das Uroporphyrin III (da verschiedene Kombinationsmöglichkeiten der vier Pyrrolringe bestehen, unterscheidet man sie durch römische Ziffern). Aus diesem Vorläufer des Porphins entsteht dann über mehrere Zwischenreaktionen das Protoporphyrin 9, welches in der Biosynthese der verschiedenen Porphinderivate eine Schlüsselstellung einnimmt. Bis zu dieser Verbindung erfolgt die Biosynthese aller Porphinderivate auf einem gemeinsamen Wege. Danach aber trennen sich die Synthesevorgänge in einen „Eisenzweig", der zu den Zytochromen und anderen Eisenporphyrinen führt, und einen „Magnesiumzweig", welcher zu den Chlorophyllen führt.

Der Phytolschweif wird auf einem anderen Wege synthetisiert. Die Biosynthese geht von der aktivierten Essigsäure, dem Azetyl-Koenzym A, aus. Der Bildungsprozeß entspricht dem Biosyntheseweg aller Isoprenderivate in den Pflanzen (Karotinoide und Terpene, s. S. 441 f.).

Die Bausteine für alle Teile des Chlorophyllmoleküls werden aus dem Atmungsstoffwechsel bezogen. Die Biosynthese der Porphinderivate ist daher eng mit dem Atmungsstoffwechsel verknüpft (s. S. 303).

Nach dem Einbau des Magnesiums in den Porphinring wird dieser in einer lichtabhängigen Reaktion zu Chlorophyllid *a* reduziert, das anschließend lichtunabhängig mit dem Phytol zu Chlorophyll *a* verestert werden kann. Aus Chlorophyll *a* entsteht zuletzt Chlorophyll *b*.

Die Ableitung der Phykobilinpigmente, die bei den Algen vorkommen und dort auch photosynthetisch aktiv sind, ist noch unsicher. Sie soll auf einer frühen Stufe des gemeinsamen Biosyntheseweges der Pyrrolverbindungen stattfinden, denn die Phykobiline besitzen zwar auch vier Pyrrolbausteine, jedoch keinen geschlossenen Porphinring. Die Pyrrolringe sind bei diesen Pigmenten linear angeordnet (s. S. 83 f.).

Die Karotinoide

Diese zu den Isoprenderivaten gehörenden Verbindungen besitzen ein Kohlenstoffgerüst mit 40 C-Atomen, die meist über konjugierte Doppelbindungen miteinander ver-

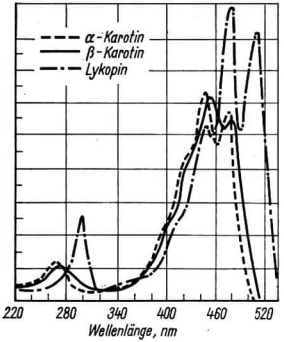
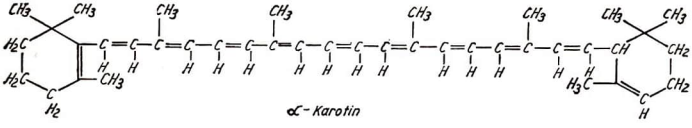


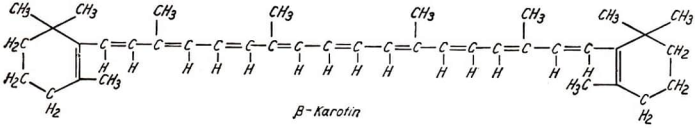
Abb. 270/1 Absorptionsspektren für Karotinoide in 80%igem Äthanol und 20%igem Diäthyläther

knüpft sind. Die Enden der langen Kohlenstoffketten sind häufig ringförmig geschlossen. Das ist bei den vorwiegend in den Chloroplasten vorkommenden Formen α-Karotin und β-Karotin der Fall. β-Karotin besitzt einen zur Molekülmitte symmetrischen Aufbau, während sich im α-Karotin die beiden Molekülhälften geringfügig voneinander unterscheiden. Dabei gleicht die eine Hälfte im α-Karotinmolekül einem halben Molekül β-Karotin. Gleichzeitig bildet $^1/_2$ Molekül β-Karotin 1 Molekül Provitamin A, das im tierischen Körper in Vitamin A übergeführt wird. Vitamin A ist dort u. a. für die Bildung des Sehpurpurs von Bedeutung. In grünen Pflanzen überwiegt β-Karotin unter den Karotinoiden. Als Xanthophylle bezeichnet man Oxydationsprodukte der Karotine. Unter den Xanthophyllen herrschen vor: Kryptoxanthin (3-Hydroxy-β-Karotin), Zeaxanthin (3,3'-Dihydroxy-β-Karotin), Lutein (3,3'-Dihydroxy-α-Karotin), Violaxanthin (5,6,5',6'-Diepoxyzeaxanthin) und Neoxanthin. Karotine und Xanthophylle zusammen bezeichnet man als Karotinoide (karotinähnliche Verbindungen).

In den Plastiden absorbieren die Karotinoide vorwiegend Licht des kurzwelligen blauen Bereiches (Maximum 480 nm). Einige gelbe Xanthophylle sollen photosynthetisch aktive akzessorische Pigmente sein, während den Karotinen eine Schutzfunktion für die anderen Chloroplastenpigmente zugeschrieben wird. Unter den Karotinen überwiegt in den Plastiden das β-Karotin.

Außer in den Chloroplasten finden wir auch in den Chromoplasten Karotinoide, welche hier die Gelbfärbung hervorrufen. Sie besitzen in diesen Plastiden jedoch keine photosynthetische Aktivität.


α-Karotin


β-Karotin

Die Phykobiline

Unter Phykobilinen versteht man Pyrrolfarbstoffe, welche den Gallenfarbstoffen verwandt sind und in Rhodophyceen und Cyanophyceen vorkommen. Beispiele für ihre Strukturformeln wurden bereits auf Seite 83 f. angegeben. Zu den Phykobilinen („pflanzliche Bilinfarbstoffe") gehören Phykoerythrobilin und Phykozyanobilin. Diese Farbstoffkomponenten sind sehr fest an Proteine gebunden, die zusammen mit ihren Farbstoffen als Phykoerythrin und Phykozyan bekannt sind. Sie gehören zu den Chromoproteiden.

Beide Phykobiline entwickeln starke photosynthetische Aktivität. Obwohl sie die Umwandlung von Strahlungs- in chemische Energie nicht selbst katalysieren können, entfalten sie doch eine Wirksamkeit, welche der des Chlorophylls *a* gleichkommt. Die Energieübertragung zwischen diesen Pigmenten und dem Chlorophyll *a* muß schnell und ohne wesentliche Verluste vor sich gehen.

Den speziellen Algenpigmenten, zu denen neben den Phykobilinen auch Vertreter der Karotinoide, z. B. das Fukoxanthin der Braunalgen, gehören, kommt besondere Bedeutung für die sogenannte „Chromatische Adaptation" zu (s. S. 274).

Der Pigmentgehalt in Blättern

Der Pigmentgehalt photosynthetischer Organe, unter denen die Blätter der höheren Pflanzen den ersten Platz einnehmen, schwankt in Abhängigkeit vom ontogenetischen Entwicklungszustand und von den Ernährungsbedingungen. Bei normal ernährten Pflanzen nimmt im Verlaufe der Jugendentwicklung der Pigmentgehalt der Photosyntheseorgane zu. Er bleibt dann bei ausgewachsenen Pflanzen über längere Zeit etwa konstant. In der Altersphase der Pflanzenentwicklung sinkt der Pigmentgehalt wieder ab.

Laubabwerfende Gewächse nehmen im Frühjahr in ihren Photosyntheseorganen an Pigmenten zu, während der Pigmentgehalt im Herbst wieder absinkt. Dabei werden die Chlorophylle schneller abgebaut als die Karotinoide, weshalb die Laubfärbung durch zunehmende Gelb-, Rot- und Brauntöne gekennzeichnet wird. Die Laubfärbung wird jedoch nicht allein durch die Plastidenpigmente bestimmt. Außer diesen sind auch die Farbstoffe des Zellsaftes (Anthozyane und Flavone) beteiligt. Abgestorbene Blatteile färben sich auch durch Oxydationsprozesse, die nicht im Zusammenhang mit den Farbstoffen der Plastiden oder des Zellsaftes stehen, braun oder schwarz.

Der Pigmentgehalt der Blätter wird auch durch die Umweltbedingungen verändert. Die wichtigsten Faktoren dafür sind Lichtmenge und mineralische Ernährung. So besitzen Lichtblätter oder -pflanzen einen geringeren Chlorophyllgehalt als die Schattenblätter oder Schattenpflanzen. Typische Pigmentdefekte werden durch Eisen- oder Stickstoffmangel hervorgerufen. Man bezeichnet diese Erscheinungen als Chlorosen. Chlorosen sind krankhafte Vergilbungen. Sie können außer durch Mineralstoffmangel auch durch Infektionen hervorgerufen werden. Neben den krankhaften Veränderungen im Pigmentgehalt und in der Pigmentzusammensetzung sind erbliche Abweichungen vom normalen Farbbild bekannt. Man unterscheidet dabei variegate Formen und Aureavarietäten. Variegate Formen besitzen weißgrün gefelderte Assimilationsorgane. Aureavarietäten zeichnen sich durch goldgelbe bis gelbgrüne Blätter aus. Aureavarietäten und variegate Formen haben für den Zierpflanzenbau großen Wert. In Parkan-

lagen und anderen Ziergehölzen werden Aureaformen gern verwendet, um das Farbbild zu beleben. Häufig findet man die Goldform des *Acer negundo* (Eschen-Ahorn). Von den meisten unserer Laubbäume sind Aureavarietäten bekannt. Auch von einigen Nadelbäumen gibt es derartige Mutationen. — Unter den variegaten Formen sind besonders *Chlorophytum comosum* und *Pelargonium zonale* bekannt, da sie gern als Zimmerpflanzen gehalten werden. — Unabhängig davon, ob es sich um erbliche oder nichterbliche krankhafte Veränderungen der Farbe eines Blatteiles oder des ganzen Blattes handelt, wird in allen Fällen der Gehalt an photosynthetisch aktiven Pigmenten verringert. Über die Auswirkungen auf die photosynthetische Leistung wird auf Seite 273 berichtet.

Normalgrüne Pflanzen besitzen unter ausreichenden Ernährungsbedingungen in ausgewachsenen Blättern folgende Pigmentmengen (nach WILLSTÄTTER und STOLL 1913, 1918):

Tabelle 17

Farbstoffe	% der Frischmasse	% der Trockenmasse
Chlorophylle	0,15 bis 0,35	0,6 bis 1,2
Karotinoide	0,02 bis 0,07	0,07 bis 0,2
Gesamtpigmentgehalt	0,17 bis 0,42	0,67 bis 1,4

Algen besitzen allgemein einen geringeren Pigmentgehalt als die photosynthetischen Organe höherer Pflanzen. Der Chlorophyllgehalt von Grünalgen konnte jedoch unter geeigneten Ernährungsbedingungen auf Werte zwischen 0,01 und 6 Prozent der Trokkenmasse verändert werden.

Auch die Mengenverhältnisse zwischen den verschiedenen Pigmenten sind gewissen Schwankungen unterworfen. Charakteristische Unterschiede weisen in dieser Hinsicht wiederum die Licht- und Schattenblätter auf.

Als Kenngrößen für die Pigmentverhältnisse verwendet man einerseits die Quotienten aus den Mengen an Chlorophyll *a* und *b* sowie aus dem Gehalt an Xanthophyllen und Karotinen, andererseits aber auch das Mengenverhältnis der Chlorophylle zu den Karotinoiden.

Tabelle 18

	$\frac{\text{Chlorophyll } a}{\text{Chlorophyll } b}$	$\frac{\text{Xanthophylle}}{\text{Karotine}}$	$\frac{\text{Chlorophylle } a \text{ u. } b}{\text{Xanthophylle u. Karotine}}$
Lichtblätter	$\frac{3 \text{ bis } 4}{1}$	$\frac{4}{1}$	$\frac{3}{1}$
Schattenblätter	$\frac{2 \text{ bis } 3}{1}$	$\frac{4{,}5 \text{ bis } 5{,}5}{1}$	$\frac{3 \text{ bis } 4}{1}$

Die Schattenblätter unterscheiden sich dadurch von den Lichtblättern, daß sie bei den Karotinoiden einen höheren Xanthophyllanteil besitzen, relativ mehr Chlorophyll *b*

gegenüber Chlorophyll *a* enthalten und anteilmäßig mehr Chlorophyll gegenüber den Karotinoiden aufweisen. Außerdem besitzen sie auch absolut mehr Chlorophyll als die Lichtblätter, was bereits früher erwähnt wurde.

Einfluß des Pigmentgehaltes auf die Photosynthese

Die Pigmente absorbieren das photosynthetisch wirksame Licht und katalysieren gleichzeitig den photochemischen Prozeß (Chlorophyll *a*). In gewissen Grenzen ist die Photosyntheseleistung der Pflanzen tatsächlich vom Pigmentgehalt abhängig. In erster Linie wurden dabei die Beziehungen zwischen Pigmentgehalt und Absorption des Lichtes untersucht.

Dunkel- bis hellgrüne Blätter mit einem Chlorophyllgehalt von 3 bis 7 mg je 100 cm^2 absorbieren 83 bis 91 Prozent des einfallenden Lichtes mit Wellenlängen zwischen 400 und 700 nm. Bei 0,5 mg Chlorophyll je 100 cm^2 (z. B. in Blättern von *Pelargonium zonale* möglich) beträgt die Absorption nur noch 50 Prozent. Rein weiße Blätter von *Pelargonium zonale* absorbieren immer noch 27 Prozent des Lichtes der genannten Qualität. Proportionalität zwischen Pigmentgehalt und Lichtabsorption besteht nur bei ganz geringen Farbstoffkonzentrationen in den Blättern. Unter natürlichen Bedingungen spielt dieser Bereich keine Rolle.

Die Beziehungen zwischen Pigmentgehalt und photosynthetischer Leistung wurden an höheren und niederen Pflanzen untersucht. Durch entsprechende Wahl der Zusammensetzung der Nährlösung erzeugte man *Chlorella*-Modifikationen, deren Chlorophyllgehalte sich wie 1:4 verhielten. Bei Lichtsättigung wiesen die stärker chlorophyllhaltigen Zellen eine um das 3,4-fache höhere Photosyntheseleistung auf als die chlorophyllarmen Formen. Es bestand annähernde Proportionalität zwischen Photosyntheseleistung und Chlorophyllgehalt der Zellen.

Ein Vergleich chlorotischer Mais- und Sonnenblumenpflanzen mit normalen Formen ergab keine sichtbaren Unterschiede in der Photosyntheseleistung. GABRIELSEN (1948) stellte bei 1500 Lux Messungen über den Sättigungspunkt der Photosynthese in bezug auf den Pigmentgehalt an. Er prüfte 17 verschiedene Blattypen, darunter auch Aureavarietäten und andere Farbvarianten, mit Chlorophyllgehalten zwischen 0,2 und 8,7 mg je 100 cm^2 Blattfläche und stellte bei 6 mg einen Sättigungspunkt fest, der allerdings nur bei der verwendeten Lichtintensität gilt. Die Pflanzen verhalten sich offensichtlich unterschiedlich in ihren Beziehungen zwischen Pigmentgehalt und Photosyntheseleistung. Im Falle des *Chlorella*-Beispiels kann angenommen werden, daß der chlorophyllabhängige Teil der Lichtreaktion den begrenzenden Teilschritt darstellt, während das bei den anderen Beispielen nicht eindeutig der Fall ist.

Licht und Schattenblätter verhalten sich auch hinsichtlich ihres Sättigungspunktes im Pigmentgehalt unterschiedlich. Obwohl die Schattenblätter einen höheren Chlorophyllgehalt besitzen, weisen sie doch einen niedrigeren Sättigungsgehalt an Pigmenten auf als die Lichtblätter.

Für die Größe der Absorption ist nicht nur der Pigmentgehalt, sondern auch die Pigmentverteilung von Bedeutung. Eine große Anzahl Plastiden mit geringerem Pigmentgehalt wirkt anders als eine geringere Anzahl Plastiden, welche bei gleicher Gesamtfarbstoffmenge einen höheren individuellen Pigmentanteil besitzen.

Chromatische Adaptation

Der Begriff der chromatischen Adaptation stammt aus der Algenphysiologie. Rotalgen, Braunalgen und Grünalgen besiedeln die Unterwasserregionen der Küsten mit zunehmender Tiefe in bestimmter Reihenfolge. Die Anordnung soll von den Farbstoffen abhängen, welche in den Algen komplementär zum einfallenden Licht am Standort vorhanden sind. Da langwelligeres Licht energieärmer als kurzwelligeres Licht ist, dringt es weniger tief ins Wasser ein als das kurzwelligere Licht. Grünalgen sollen deshalb die oberflächennahen Bereiche besiedeln, während die Rotalgen durch ihren Gehalt an Phykoerythrin noch in tieferen Schichten in der Lage sein sollen, das kurzwelligere Blaulicht auszunutzen, das bis in diese Tiefen durchdringt. Die Braunalgen besiedeln die mittleren Bereiche.

Die chromatische Adaptation der Algen ist phylogenetisch erworben worden und hängt mit der erblichen Pigmentgarnitur zusammen.

Cyanophyceen zeigen eine „ontogenetische Adaptation". Sie ändern ihre Pigmentzusammensetzung in Abhängigkeit von den einfallenden Wellenlängen des Lichts.

Bei allen diesen Adaptationserscheinungen handelt es sich um sehr komplexe Vorgänge, die nicht nur von der Wellenlänge des Lichtes, sondern auch von der einfallenden Lichtmenge und von den herrschenden Ernährungsbedingungen abhängen.

Auch bei höheren Pflanzen wurde versucht, Erscheinungen ähnlich der chromatischen Adaptation der Algen nachzuweisen. Es wurden dabei jedoch wenig sichere Beziehungen zwischen der als Adaptation gedeuteten Erscheinung und der Photosyntheseleistung gefunden. Höhere Pflanzen besitzen eine wesentlich einheitlichere Pigmentausrüstung als Algen, oder umgekehrt ausgedrückt: Die Pigmente, welche bei den Algen als Grundlage der Adaptation dienen, fehlen bei den höheren Pflanzen. Es wurden auch keine anderen Pigmente festgestellt, welche als Äquivalente für die Algenpigmente angesehen werden könnten. Sicher ist, daß sich der Farbstoffgehalt der Pflanzen innerhalb der genetisch gegebenen Grenzen verändern kann. Es handelt sich dabei um Anpassungen an bestimmte Umweltbedingungen, z. B. die Ausbildung von Licht- und Schattenblättern.

Der Kohlendioxidfaktor

Das Kohlendioxid stellt als Kohlenstoffquelle der autotrophen Kohlenstoffassimilation einen besonders wichtigen Faktor dar. Während das Licht die Quelle der notwendigen Energie ist, bildet das Kohlendioxid die Kohlenstoffquelle der Pflanzen. Es kann als Kohlendioxid gasförmig, als Kohlensäure oder in Einzelfällen auch als Hydrogenkarbonat in gelöster Form in den pflanzlichen Organismus gelangen.

Bei allen Landpflanzen wird Kohlendioxid hauptsächlich durch die Spaltöffnungen der Blätter aufgenommen. Bei normalem CO_2-Partialdruck in der Luft ist die Menge an Kohlendioxid, welche durch die Kutikula aufgenommen wird, verschwindend gering. Bei 1 Volumen-Prozent CO_2 in der Luft erhöht sich die kutikuläre Aufnahme auf Werte, wie sie bei der stomatären Aufnahme in Luft mit 0,03 Volumen-Prozent CO_2 vorliegen. Unter normalen Umständen kann die kutikuläre Kohlendioxidaufnahme gegenüber der stomatären bei Landpflanzen vernachlässigt werden.

Die Verwertbarkeit des Hydrogenkarbonates für die Photosynthese wurde in erster Linie bei Wasserpflanzen untersucht. Für einzellige Grünalgen fand man, daß nicht alle Formen in der Lage sind, Hydrogenkarbonat als Kohlenstoffquelle für die Photosynthese zu verwenden. Das Hydrogenkarbonat ist schon aus physikalischen Gründen dem gelösten Kohlendioxid als

Kohlenstoffquelle für Wasserpflanzen unterlegen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Hydrogenkarbonats ist wesentlich geringer als die des Kohlendioxids. Daher wird die Pflanze im Wasser, selbst wenn beide Verbindungen in gleicher Konzentration vorliegen sollten, schneller mit Kohlendioxid versorgt als mit Hydrogenkarbonationen. Allgemein erfolgt die Kohlenstoffversorgung bei den Wasserpflanzen gegenüber den Landpflanzen langsamer, da die Diffusionsgeschwindigkeiten im Wasser um mehrere Zehnerpotenzen geringer sind als in Luft.

Das Kohlendioxid muß aus der Luft auf einem komplizierten Wege vorwiegend durch Diffusionsvorgänge zu den Plastiden gelangen. Dabei diffundiert das Gas von der Außenluft durch die Stomata in die Interzellularen. An der Grenze zwischen Zellwänden und Interzellularenluft wird das Kohlendioxid im Wasser der Zellwände gelöst. Von hier aus erfolgt die Diffusion im wäßrigen Medium und daher wesentlich langsamer als in den Interzellularen. Auf dem weiteren Wege zu den Plastiden passiert das Kohlendioxid eine Vielzahl von plasmatischen Grenzschichten und innerplasmatischen Strukturen. Es ist offensichtlich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlendioxids die Photosyntheseleistung beeinflussen kann.

Die Luft enthält etwa 0,03 Volumen-Prozent Kohlendioxid. Diese Menge genügt unter natürlichen Bedingungen, um ungefähr die halbe Photosynthesekapazität der Landpflanzen abzusättigen, vorausgesetzt, daß nicht andere begrenzende Faktoren der Photosyntheseleistung wirksam sind. Unter Lichtsättigungsbedingungen kann daher die Photosyntheseleistung gesteigert werden, wenn man die Kohlendioxidkonzentration der Luft erhöht. Als optimale Konzentration werden 0,1 bis 0,3 Volumen-Prozent Kohlendioxid in der Luft angegeben. Auch höhere Konzentrationen schaden meist nicht, wenn sie unter 1 Volumen-Prozent bleiben. Steigt der Kohlendioxidgehalt der Luft über diesen oberen Grenzwert an, dann verringert sich die Photosyntheseintensität.

Die obere Grenze der verträglichen Kohlendioxidkonzentration für die Landpflanzen hängt auch von verschiedenen anderen Bedingungen der Photosynthese ab. So liegt diese Grenze bei hohen Beleuchtungsstärken niedriger als bei geringeren Beleuchtungsstärken. Bei *Chlorella* wurde als oberer Grenzwert 1 Volumen-Prozent ermittelt, wenn die Zellen mit einer Lichtintensität von 7000 bis 9000 Lux bestrahlt wurden. Betrug die Beleuchtungsstärke nur 600 Lux, so lag die obere Grenze der erträglichen Kohlendioxidkonzentration bei 2 Volumen-Prozent. — Als Ursache für die schädigende Wirkung höherer Kohlendioxidkonzentrationen in der Luft oder im Wasser werden Störungen enzymatischer Vorgänge angenommen. Davon können Prozesse betroffen werden, die direkt an der Photosynthese beteiligt sind, der Effekt kann aber auch auf indirektem Wege zustande kommen, indem andere Stoffwechselvorgänge geschädigt werden, wodurch die Photosynthese erst sekundär betroffen wird.

Ebenso wie es eine obere Grenze der Photosynthese in Abhängigkeit von der Kohlendioxidkonzentration gibt, konnte auch eine untere Grenze ermittelt werden. Es war schon lange bekannt, daß in einem geschlossenen Raum nicht alles vorhandene Kohlendioxid von Pflanzen verbraucht wird, sondern daß stets ein Rest erhalten bleibt. Dieser Rest hängt vom Größenverhältnis zwischen photosynthetischem Kohlendioxidverbrauch und respiratorischer Kohlendioxidabgabe ab. Es handelt sich also um einen Kompensationspunkt in bezug auf den Kohlendioxidgehalt der Luft, ebenso wie wir bereits einen Kompensationspunkt im Verhältnis der Photosyntheseleistung der Pflanze zur Beleuchtungsstärke kennengelernt haben (s. S. 263). Die apparente Assimilation ist bei einem bestimmten Kohlendioxidgehalt im Kompensationspunkt gleich Null. Die Lage des Kompensationspunktes ist in gewissen Grenzen artabhängig. Auch die Beleuchtungsstärke, bei der die Bestimmung des Kompensationspunktes vorgenommen wird, beeinflußt das Ergebnis. Zwischen 5 °C und 35 °C ist der Kohlendioxid-

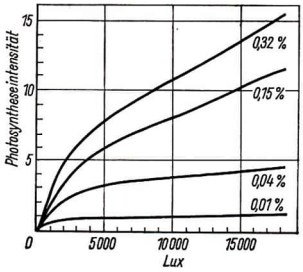


Abb. 276/1 Licht-Photosynthese-Kurven aus Messungen bei verschiedenen CO_2-Konzentrationen
CO_2-Quelle: $KHCO_3$ (Konzentrationsangaben in %)
Objekt: Wassermoos *Fontinalis antipyretica*

Kompensationspunkt unabhängig von Temperaturschwankungen. Er liegt etwa bei 0,01 Volumen-Prozent Kohlendioxid in Luft oder Wasser. Dieser Mittelwert gilt sowohl für Land- als auch für Wasserpflanzen.

Bestimmt man die Abhängigkeit der Photosyntheseleistung der Pflanzen vom Kohlendioxidgehalt der Luft unter sonst optimalen Bedingungen, so ergibt sich eine ähnliche Kurve, wie wir sie für die Beziehungen zwischen Beleuchtungsstärke und Photosyntheseintensität kennengelernt haben. Die Kurve besitzt einen ungefähr linear ansteigenden Ast, der allmählich in einen horizontalen Ast übergeht. Der Verlauf des ansteigenden Teils der Kurve wird von der Kohlendioxidzufuhr bestimmt. Als begrenzender Faktor wirkt hierbei in erster Linie die Diffusion. Im horizontalen Teil der Kurve ist der Kohlendioxidfaktor nicht begrenzend.

Mißt man zum Beispiel die Photosyntheseintensität bei verschiedenen Kohlendioxid-

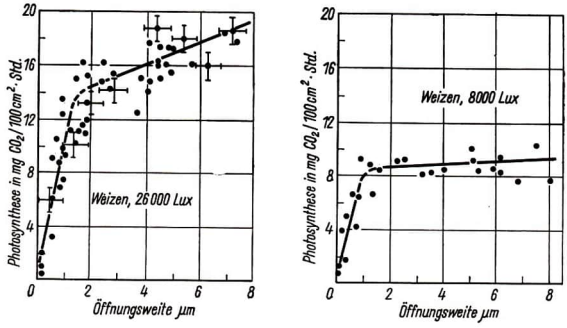


Abb. 276/2 Beziehungen zwischen Spaltenapertur der Stomata und Photosynthese in normaler Luft (0,03% CO_2). Messungen bei zwei verschiedenen Lichtintensitäten. Die Kreuze kennzeichnen die Größe des mittleren Fehlers.

konzentrationen in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke, so liegt der Lichtsättigungspunkt um so höher, je höher die CO_2-Konzentration ist.

Von großer Bedeutung für die Kohlendioxidversorgung der Pflanze ist die Öffnungsweite der Stomata. Hohe Kohlendioxidkonzentrationen können bewirken, daß sich die Spaltöffnungen schließen (s. S. 226). Umgekehrt beeinflußt der Öffnungszustand der Stomata die Kohlendioxidzufuhr in den Blättern. Hafer zeigt bei 8000 Lux und 2 µm weit geöffneten Stomata eine Kohlendioxidassimilation von 8 mg CO_2 je cm^2 der Blattfläche und Stunde. Wurden die Pflanzen mit 26000 Lux beleuchtet, so waren die Stomata 8 µm weit geöffnet und die Kohlendioxidassimilation betrug 19 bis 20 mg CO_2 je cm^2 der Blattfläche und Stunde. Am stärksten hängt die Photosynthese von der Spaltenapertur bei weniger als 2 µm Spaltenbreite ab. Darüber nähert sich die Kurve asymptotisch einem Höchstwert. Die Neigung dieses Kurventeiles ist von der Beleuchtungsstärke abhängig. Je größere Beleuchtungsstärken verwendet werden, desto steiler ist der Anstieg auch noch in diesem Teil der Kurve. Je geringer die Beleuchtungsstärke ist, desto weniger wirkt sich eine Änderung in der Spaltenbreite auf die Photosynthese aus.

Der Temperaturfaktor

Die Photosynthese umfaßt physikalische und chemische Teilprozesse, die in einer ganz bestimmten Reihenfolge ablaufen. Im Ergebnis der gesamten Reaktionsfolge wird Kohlendioxid unter Verwendung von Lichtenergie reduziert. Dabei spielen enzymatische Katalyse und physikalische Vorgänge wie Diffusion und Konvektion eine Rolle.

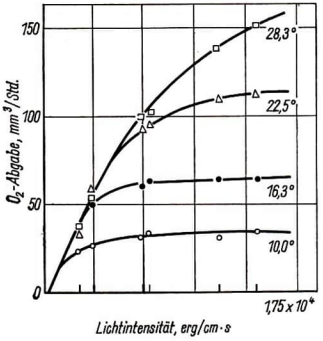


Abb. 277/1 Licht-Photosynthese-Kurven aus Messungen bei verschiedenen Temperaturen (Objekt: *Chlorella* spec.)

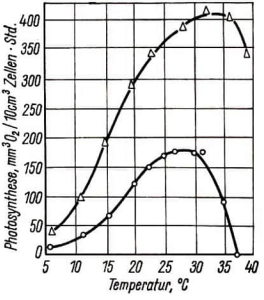


Abb. 277/2 Temperaturabhängigkeit der Photosyntheseintensität bei verschiedenen Diatomeen: *Nitzschia closterium* (○) und *N. palea* (△)

Sie sind alle durch Temperaturänderungen beeinflußbar. Daher ist auch die Photosynthese temperaturabhängig.

Der primäre photochemische Vorgang der Photosynthese allerdings ist unabhängig von Temperaturänderungen. Befinden sich die Pflanzen daher unter Bedingungen, wie sie im lichtbegrenzten Teil der Licht-Photosynthese-Kurve vorliegen, dann ist der primäre photochemische Vorgang bestimmend für die Photosyntheseleistung. Infolgedessen ist die Kohlendioxidassimilation unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht temperaturabhängig. Herrscht Lichtsättigung, so sind alle anderen Teilprozesse der Photosynthese von Temperaturänderungen beeinflußbar. Die Dunkelreaktion ist in ihrer Gesamtheit temperaturabhängig.

Zeichnet man die Abhängigkeit der photosynthetischen Leistung einer Pflanze von der Temperatur in einer Kurve auf, so erhält man das Bild einer Optimumkurve. Sie besitzt einen aufsteigenden Ast, bis bei einer bestimmten Temperatur die maximale Photosyntheseleistung erreicht ist. Oberhalb dieses Wertes vermindert sich die Leistung wieder. Sie erreicht dann einen maximalen Temperaturwert, der die obere Grenze der Photosynthesefähigkeit der Pflanze bestimmt.

Die Lage des Optimums kann sich verschieben. Andauernde Wirkung höherer Temperaturen verschiebt das Optimum zu niedrigeren Werten, da sich allmählich die schädigenden Temperatureffekte bemerkbar machen. Bei niedrigen Beleuchtungsstärken besitzt dieselbe Pflanze einen geringeren optimalen Temperaturwert als bei höheren. Auch durch den Jahreszeitenwechsel kann sich das Temperaturoptimum verschieben. Im Frühjahr ist es niedriger als in anderen Jahreszeiten. Frühjahrsblüher besitzen eine geringere optimale Photosynthesetemperatur als später blühende Pflanzen. Bei alpinen Sonnenpflanzen wurde ein Optimum von 24 °C bis 30 °C gemessen, während Schattenpflanzen Werte von 8 °C bis 15 °C aufwiesen. Algen zeigten Temperaturoptima der Photosynthese, die den Monatsmitteltemperaturen jener Monate entsprachen, in denen sie ihre optimale Entwicklung besitzen. So stimmte das Optimum von *Fucus*-Arten mit der Monatsmitteltemperatur des August überein, während *Delesseria*, die ihre Hauptentwicklung im Winter hat, ein Optimum um 0 °C besitzt. Tropenbäume besitzen bei 20 °C bis 30 °C die gleiche Photosyntheseleistung wie Bäume der gemäßigten Zonen bei 20 °C und arktische Holzgewächse bei 10 °C und weniger.

Als untere Temperaturgrenze der Photosynthese gilt bei sommergrünen Gewächsen 0 °C. Wintergrüne Pflanzen zeigen noch unter 0 °C einen photosynthetischen Gasaustausch. Wintergetreide nimmt zwischen 0 °C und −10 °C noch Kohlendioxid auf und gibt Sauerstoff infolge photosynthetischer Reaktionen ab.

Eine genaue obere Temperaturgrenze der Photosynthese ist bisher nicht bekannt. Sie liegt ungefähr bei 40 °C bis 50 °C. Thermophile Algenstämme können sicher noch bei höheren Temperaturen assimilieren. So wurde in Nordamerika ein thermophiler Stamm der einzelligen Grünalge *Chlorella pyrenoidosa* isoliert, welcher ein Optimum von 39 °C besitzt.

Für die chemischen Reaktionen gilt allgemein die vant'Hoffsche Regel, wonach eine Temperaturerhöhung um 10 °C ungefähr eine Reaktionsbeschleunigung um das Zwei- bis Dreifache hervorruft (Q_{10}). Für die photosynthetischen Umsetzungen gilt diese Regel nicht, obwohl auch hier die Reaktionen in bestimmten Grenzen beschleunigt werden. Bei Temperaturen unterhalb der minimalen Grenze sind die Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten so gering, daß praktisch keine Umsetzungen ablaufen. Steigert man die Temperatur, so erreicht man die untere Temperaturgrenze und überschreitet sie. In diesem Bereich ruft eine geringe Temperaturerhöhung eine praktisch

unendlich große Beschleunigung gegenüber dem vorherigen Zustand hervor. Erhöht man die Temperatur weiter, so verringert sich dieser Temperaturfaktor in zunehmendem Maße. Wir haben also mit steigender Temperatur einen sinkenden Wert von Q_{10}.

Der Temperaturkoeffizient verändert sich auch mit der Beleuchtungsstärke. Er sinkt mit abnehmender Beleuchtungsstärke. Umgekehrt steigt er mit steigender Beleuchtungsstärke. Es ist also nicht möglich, einen allgemein gültigen Temperaturkoeffizienten für Pflanzen zu bestimmen. Gemessene Werte gelten immer nur für die betreffende Pflanzenart unter bestimmten Bedingungen und innerhalb eines begrenzten Temperaturbereiches.

Der Wasserfaktor

Eine direkte Beeinflussung der Photosynthese durch den Wasserfaktor ist nicht zu erwarten, da Wasser in so geringen Mengen in die Reaktionen der Photosynthese eingeht, daß diese Wassermenge unter allen Umständen zur Verfügung steht. Es lassen sich daher auch keine Kurven für die Beziehungen zwischen Photosyntheseleistungen und Wassergehalt der Pflanzen aufstellen, wie das bei Kohlendioxid- und Lichtfaktor der Fall ist. Derartige Zusammenhänge bestehen jedoch zwischen Wasserstoffkonzentration und Photosyntheseleistung bei jenen Lebewesen, die in der Lage sind, reinen Wasserstoff zur Photoreduktion zu verwenden. Dazu gehören photosynthetische Bakterien und adaptierte einzellige Grünalgen. Sie entwickeln die entsprechenden adaptiven Enzyme erst nach einer gewissen Periode der Vorkultur in Wasserstoff. Als Sättigungswert ergab sich eine Wasserstoffkonzentration von 10 bis 15 Prozent. Der Kurvenverlauf entsprach dem Bild jener Kurven, die die Beziehungen zwischen Kohlendioxidkonzentration oder Beleuchtungsstärken und Photosyntheseleistung widerspiegeln.

Spielt eine direkte Beeinflussung durch das Wasser praktisch keine Rolle, so kann der Wasserfaktor doch einen erheblichen indirekten Einfluß ausüben. Sinkender Wassergehalt einer Pflanze bei Wasserdefizit bewirkt zuerst, daß die Spaltöffnungen geschlossen werden. Davon wird auch die Photosynthese betroffen. 6- bis 10prozentiger Wasserverlust führt bereits zum Verschluß der Stomata. Die Veränderungen im Wasserhaushalt wirken sich in diesem Falle zuerst über die Kohlendioxidversorgung aus. Kürzeres oder längeres Welken schädigt das Protoplasma reversibel oder irreversibel. Auch auf diesem Wege können die Photosynthesevorgänge durch den Wasserfaktor beeinflußt werden. Der Schädigungsgrad hängt von den Eigenarten der Pflanzen ab. Schonende Trockenbehandlung kann eine Pflanze gegen schädliche Einflüsse abhärten, welche durch Wasserdefizite hervorgerufen werden können.

Photosynthese bei Bakterien

Wie aus der Tabelle auf Seite 237 hervorgeht, unterscheidet sich die Photosynthese der Bakterien von der autotrophen Kohlendioxidassimilation grüner Pflanzen dadurch, daß die Bakterien andere Wasserstoffdonatoren verwenden. Den Bakterien fehlt das Photosystem II. Daher wird bei der Photosynthese der Bakterien auch kein Sauerstoff

gebildet. Ein weiterer Unterschied zur Photosynthese höherer Pflanzen besteht darin, daß energieärmeres Licht des ultraroten Bereiches noch ausgenutzt werden kann. Die Grundlage dafür bildet die schon früher erwähnte langwellige Absorptionsbande des Bakteriochlorophylls. Es unterscheidet sich nur wenig von der Struktur des Chlorophylls *a* der höheren grünen Pflanzen. Bakteriochlorophyll ist gegenüber Chlorophyll *a* am Ring II reduziert, der zwei Wasserstoffatome mehr enthält. Anstelle des Vinylrestes am Ring I des Chlorophylls *a* besitzt Bakteriochlorophyll einen Azetylrest.

Photosynthetische Bakterien sind meist anaerobe Organismen. Daher spielen auch die Atmungsvorgänge keine so große Rolle wie bei aeroben pflanzlichen Lebewesen. Im Gegensatz zu den Pflanzen scheinen Hexosen eine untergeordnete Bedeutung zu haben. Nach zweiminutiger Photosynthese von markiertem Kohlendioxid konnten noch keine Hexosen als Photosyntheseprodukte gefunden werden. Erst eingehendere Untersuchungen haben gezeigt, daß die ursprüngliche Annahme, die photosynthetischen Bakterien seien nicht in der Lage, Hexosen zu synthetisieren, nicht ganz zutrifft. Sicher ist, daß sich unter den ersten Photosyntheseprodukten Phosphoglyzerinsäure befindet, wie das auch von der Photosynthese der Pflanzen her bekannt ist. Die weiteren Reaktionen sollen sich jedoch von denen des Photosyntheseschemas nach CALVIN unterscheiden, wobei organischen Säuren, wie Äpfel- und Essigsäure, besondere Bedeutung beigemessen wird. Während der Reduktionsweg des Kohlendioxids offensichtlich anders als bei den Pflanzen abläuft (allerdings sind die Reaktionen der Kohlendioxidreduktion bei den Bakterien noch nicht aufgeklärt), stimmen die Vorgänge bei der Lichtreaktion weitgehend überein. Auch die Quantenausbeute soll sich von jener der Pflanzen nicht unterscheiden.

Zu den photosynthetischen Bakterien gehören drei verschiedene Gruppen: die grünen Schwefelbakterien, die schwefelverarbeitenden Purpurbakterien und die schwefelfreien Purpurbakterien. Die beiden Gruppen der Purpurbakterien werden als *Thiorhodaceae* und *Athiorhodaceae* bezeichnet. Stoffwechselmäßig sind die *Thiorhodaceae* mehr mit den grünen Schwefelbakterien verwandt als mit den *Athiorhodaceae*. Alle drei Typen besitzen Bakteriochlorophyll. Daneben treten bei den Purpurbakterien jedoch in so starkem Maße Karotinoide auf, daß die grüne Farbe des Chlorophylls von ihnen überlagert wird und das purpurfarbene Aussehen entsteht.

Die grünen Schwefelbakterien sind Anaerobier. Sie reduzieren das Kohlendioxid mit Hilfe des Wasserstoffs aus dem H_2S, wobei Schwefel entsteht.

$$CO_2 + 2\,H_2S \xrightarrow{\text{Licht}} (CH_2O) + 2\,S + H_2O$$

Bei den *Thiorhodaceae* wird der Schwefelwasserstoff nicht nur bis zum elementaren Schwefel, sondern weiter bis zum Sulfat oxydiert.

$$2\,CO_2 + H_2S + 2\,H_2O \xrightarrow{\text{Licht}} 2\,(CH_2O) + H_2SO_4$$

Die *Athiorhodaceae* verwenden organische Verbindungen als Wasserstoffdonatoren für die Photosynthese. Sie stehen damit den heterotrophen Lebewesen insofern nahe, als sie organische Verbindungen oxydieren. Während die heterotrophen Lebewesen mit der Verarbeitung organischer Verbindungen Stoff- und Energiegewinn verbinden, können die photosynthetischen Bakterien im Licht alle Nährstoffe mit Hilfe von Lichtenergie aus der anorganischen Form in die organische überführen. Sie sind also autotroph im echten Sinne.

Beispiel 1: Oxydation von iso-Propanol durch einen Athiorhodaceen-Stamm

$$2\ CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 + CO_2 \xrightarrow{\text{Licht}} 2\ CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O + (CH_2O)$$

iso-Propanol Azeton

Beispiel 2: Oxydation von Buttersäure durch Athiorhodaceen

$$1/5\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 1/5\ CO_2 + 1/5\ H_2O \xrightarrow{\text{Licht}} (CH_2O)$$

n-Buttersäure

Die Untersuchung der Bakterienphotosynthese hat wesentlich zur Aufklärung der Lichtreaktion aller Photosyntheseformen beigetragen. Nachdem die summarischen Gleichungen der verschiedenen Formen der Bakterienphotosynthese aufgestellt worden waren, legte ein Vergleich den Gedanken nahe, daß es sich bei der Photosynthese um lichtinduzierte Redoxvorgänge handeln müsse, wobei die Bakterien, die nur über das Photosystem I verfügen, verschiedene Wasserstoffdonatoren verwenden können, während im Verlaufe der phylogenetischen Entwicklung der Pflanzen die Photolyse des Wassers als leistungsfähigste Form der photochemischen Anfangsreaktion der Photosynthese zusammen mit dem Photosystem II erworben worden ist.

Einige Bakterien sind sogar in der Lage, eine Photoreduktion mit molekularem Wasserstoff durchzuführen. Damit entfällt die Photolyse eines Wasserstoffdonators. Auch einzellige Grünalgen können nach Adaptation an das Leben in einer Wasserstoffatmosphäre Kohlendioxid mit Hilfe reinen Wasserstoffs reduzieren. An dieser Stelle bestehen echte Beziehungen zu den chemosynthetischen Vorgängen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden sollen.

Chemoautotrophe Assimilation des Kohlendioxids

Übersicht

Die chemoautotrophe Assimilation des Kohlendioxids — kurz Chemosynthese genannt — unterscheidet sich von der photoautotrophen Form in der Energiequelle, die zur Reduktion des Kohlendioxids verwendet wird. Die notwendige Energie wird aus oxydativen Prozessen gewonnen. Der Unterschied zu den heterotrophen Lebewesen besteht darin, daß die Energie der Oxydationsvorgänge keine Assimilation organischer Verbindungen ermöglicht, sondern daß auch hier alle Stoffe aus der anorganischen Form in die organische überführt werden müssen. Chemosynthese findet nur bei Bakterien statt.

Bei der Chemosynthese werden die verschiedensten Substrate oxydiert. Eine Reihe der chemosynthetischen Vorgänge hat auch wirtschaftliche Bedeutung für den Menschen. Die Erforschung der chemosynthetischen Bakterien begann gerade damit, daß ein wirtschaftlich wichtiger Vorgang, die Nitrifikation, untersucht wurde. Sie ist für die Erhaltung des Stickstoffs bei den Humifizierungsprozessen im Boden wichtig (s. S. 284). Obwohl diese Untersuchungen bis in das vorige Jahrhundert zurückreichen, sind die biochemischen Vorgänge bei der Chemosynthese noch weitgehend ungeklärt.

Auch in den Chemosyntheseprozessen müssen Energiefreisetzung in den oxydativen Vorgängen und Energieverbrauch bei der Reduktion des Kohlendioxids miteinander

verbunden sein. Im Verlaufe der Lichtreaktion werden bei der Photosynthese Elektronen, die aus dem Wasser stammen, von einer Reihe von Redoxenzymen umgesetzt, wobei die Energie der Umsetzungen zum Aufbau energiereicher Phosphate, des ATP, verbraucht wird. Derartige Redoxketten dienen auch in den Atmungsvorgängen als Elektronentransportwege und sind mit der Bildung energiereicher Nukleotide verbunden. Es handelt sich dabei um einen allgemein verbreiteten Mechanismus zur Gewinnung von arbeitsfähiger Energie aus Oxydationsvorgängen, der im Zusammenhang mit der Atmung eingehender behandelt werden wird. Der gleiche Mechanismus liegt auch dem Elektronentransport bei der Chemosynthese zugrunde.

Die Elektronen werden bei der Oxydation der anorganischen Substrate gewonnen. Es gelang bei *Thiobacillus denitrificans*, *Nitrosomonas* spec. und *Nitrobacter Winogradskyi* einige jener Redoxkatalysatoren nachzuweisen, die aus den Redoxketten der Atmung und der Photosynthese bereits bekannt waren. Dazu gehören Zytochrome der C-Gruppe, Zytochromoxydase und Dehydrogenasen, welche für die anorganischen Substrate spezifisch sind.

Mit dem Weg der Elektronen von den Substraten über die Dehydrogenasen, Zytochrome der C-Gruppe, Zytochromoxydase bis zum Luftsauerstoff ist die Bildung der energiereichen Phosphate gekoppelt. Dieser Vorgang wird bei der Atmung als Atmungskettenphosphorylierung und bei der Photosynthese als Photophosphorylierung bezeichnet.

PECK und andere Forscher konnten in den Jahren 1961 und 1962 zeigen, daß bei *Thiobacillus*-Arten die Bildung von ATP mit der Oxydation von Wasserstoff verbunden ist. Da zwischen Phosphat, das mit ^{18}O markiert worden war, und Sulfat Sauerstoff ausgetauscht wurde, mußte auf irgendeiner Stufe des Prozesses eine direkte Verbindung zwischen Phosphat und Sulfat bestehen. Diese Verbindung konnte nur über eine Sauerstoffbrücke zustande kommen, wobei das Sauerstoffatom seine Zugehörigkeit zwischen Phosphat und Sulfat wechselte. Durch eingehendere Untersuchungen dieser Vorgänge konnten folgende Umsetzungen nachgewiesen werden:

(1) $4\,H^+$	$+ 4\,e + 2\,S_2O_3^{--}$	$\rightarrow 2\,SO_3^-$	$+ 2\,H_2S$
(2) $2\,H_2S$	$+ O_2$	$\rightarrow 2\,S$	$+ 2\,H_2O$
(3) $2\,SO_3^{--}$	$+ 2$ AMP	$\rightarrow 2$ APS	$+ 4\,e$
(4) 2 APS	$+ 2\,PO_4^{---}$	$\rightarrow 2$ ADP	$+ 2\,SO_4^{--}$
(5) 2 ADP		$\rightarrow$ AMP	$+$ ATP

Summe:

$$2\,S_2O_3^{--} + O_2 + \text{AMP} + 2\,PO_4^{---} + 4\,H^+ \rightarrow 2\,S + 2\,SO_4^{--} + \text{ATP} + 2\,H_2O$$

(nach ENGEL 1962, Reaktionen 3 bis 5 reversibel).

Die unmittelbare Verbindung zwischen Sulfat und Phosphat besteht im Adenosin-5′-phosphosulfat (APS), das die stoffliche Verbindung zwischen Substratoxydation und energiereichem ATP herstellt.

Es liegen Hinweise darauf vor, daß die Energie auch bei den Nitrat- und Nitritbakterien auf diesem Wege auf ATP übertragen wird. Damit besteht grundsätzliche Übereinstimmung zwischen den energieübertragenden Prozessen heterotropher und autotropher Organismen. Anders als bei den Atmungsvorgängen kann aber die Energie, welche aus der Oxydation anorganischer Verbindungen in der Chemosynthese gewonnen wird, nur zur Reduktion des Kohlendioxids und nicht auch in anderen Stoffwechselreaktionen verwendet werden.

Das Kohlendioxid wird auf dem gleichen Wege reduziert wie bei den höheren Pflanzen in der Photosynthese. Mit markiertem Kohlendioxid konnten die Verbindungen des Calvin-Zyklus und deren regelmäßige Umwandlungen nachgewiesen werden. Es muß daher angenommen werden, daß die Reduktion des Kohlendioxids ebenfalls durch Wasserstoff vor sich geht. Die Wasserstoffquelle ist allerdings bisher unbekannt. Es fehlt nicht an Hypothesen, wonach auch bei der Chemosynthese der Wasserstoff aus dem Wasser stammen soll. Dafür fehlen jedoch experimentelle Belege. Ebenso gibt es bisher keine experimentellen Beweise für die Herkunft des Wasserstoffs aus anderen Verbindungen.

Wie bei den höheren Pflanzen sind die Triosephosphate des Reduktionszyklus mit Eiweiß- und Fettstoffwechsel und anderen Stoffwechselvorgängen verknüpft.

Nach bisheriger Kenntnis sind die chemosynthetischen Lebewesen nicht in der Lage, von außen aufgenommene organische Verbindungen zu verarbeiten. Die Ursachen für diese Erscheinung, die vom Stoffwechselverhalten der übrigen Organismen abweicht, sind noch unbekannt.

Tabelle 19

Sammelbezeichnung	Species	*e*-Donator	Oxydationsprodukt
Nitrifizierende Bakterien	*Nitrosomonas* spec.	NH^+	NO_2^-
	Nitrobacter spec.	NO_2^-	NO_3^-
Farblose Schwefelbakterien	*Beggiatoa* spec.	H_2S	S
	Thiotrix spec.	2 S	SO_4^{--}
	Thiobacillus thiooxydans	S	SO_4^{--}
		$S_2O_3^{--}$	$2\ SO_4^{--}$
	Thiobacillus thioparus	$5/4\ S_2O_3^{--}$	$3/2\ SO_4^{--} + S$
	Thiobacillus denitrificans	5 S	$5\ SO_4^{--}$
	Thiobacillus thiocyanooxydans	CSN^-	$SO_4^{--} + CO_2 + NH_4$
Wasserstoffbakterien	*Hydrogenomonas facilis*	H_2	H_2O
	Desulfovibrio desulfuricans	H_2	H_2O
Eisenbakterien	*Ferrobacillus ferrooxydans*	Fe^{++}	Fe^{+++}
	Thiobacillus ferrooxydans	Fe^{++}	Fe^{+++}
Methanbakterien	*Bacillus oligocarbophilus*	CO	$CO_2 + CH_4$

Übersicht über die Formen der chemoautotrophen Assimilation des Kohlendioxids (Angaben nach STEWARD 1960 und RIPPEL-BALDES 1952)

Neben der chemoautotrophen Assimilation von Kohlendioxid ließ sich bei den chemosynthetischen Bakterien eine Dunkelfixierung von Kohlendioxid nachweisen, wie sie auch bei Pflanzen vorkommt. Dabei wird Oxalessigsäure durch Karboxylierung von Phosphoenolbrenztraubensäure gebildet. Diese Reaktionen sind nicht nur von Pflanzen bekannt, sondern konnten auch bei Tieren nachgewiesen werden. Es handelt sich

auch dabei um einen allgemein verbreiteten Stoffwechselprozeß. Er soll erst im Zusammenhang mit den biochemischen Vorgängen der Atmung näher erläutert werden (s. S. 304).

Formen der Chemosynthese

Nitrifikation: Unter Nitrifikation versteht man die Oxydation des Ammoniaks im Boden durch Bakterien, wobei zuerst Nitrit und später Nitrat gebildet wird. Nitrat ist die wichtigste Stickstoffquelle für die höheren Pflanzen. Nitrat wird von ihnen unter erheblichem Energieaufwand (s. S. 362 f.) zu Ammoniak reduziert. Ammoniak tritt dann in den Aminosäuren als Aminogruppe ($-NH_2$) auf. Bei der Mineralisierung toter organischer Bestandteile im Boden entsteht aus den Aminogruppen Ammoniak. Dieses ist leicht flüchtig und entweicht daher in großen Mengen in die Luft. Dadurch geht es für die pflanzliche Ernährung verloren. Durch die Nitrifikation wird der Stickstoff in großem Umfang im Boden fixiert und kann erneut in den Kreislauf des Stickstoffs einbezogen werden.

An den Vorgängen der Nitrifikation sind zwei verschiedene Bakterien beteiligt, von denen das eine als Nitritbakterium bezeichnet wird, während das andere den Namen Nitratbakterium trägt. Die wissenschaftlichen Namen der beiden Gattungen lauten: *Nitrosomonas* und *Nitrobacter*. Die bekannteste Form der Nitratbakterien erhielt ihren Artnahmen nach WINOGRADSKYI (*Nitrobacter Winogradskyi*), der sich als erster eingehend mit der Nitrifizierung befaßte.

Die Nitritbakterien oxydieren Ammoniak zu Nitrit, das dann von den Nitratbakterien weiter zum Nitrat oxydiert wird. Beide Organismen kommen zusammen vor, da *Nitrobacter* auf die Bildung von Nitrit durch die Nitritbakterien angewiesen ist. Die Anhäufung größerer Nitritmengen wirkt schädigend auf Lebewesen.

Reaktion 1: *Nitrosomonas* sp. (Nitritbakterien)

$$NH_4^+ + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NH_2OH + H^+, \qquad \Delta G'_0 = -\ 0{,}7 \text{ kcal}$$

$$NH_2OH + \quad O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + H^+, \quad \Delta G'_0 = -\ 83{,}3 \text{ kcal}$$

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2\ H^+, \ \Delta G'_0 = -\ 84{,}0 \text{ kcal}$$

Reaktion 2: *Nitrobacter* sp. (Nitratbakterien)

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 \rightarrow NO_3^-, \qquad \Delta G'_0 = -\ 17{,}8 \text{ kcal}$$

Summe der Reaktionen 1 und 2: Nitrifikation

$$NH_4^+ + 2\ O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2\ H^+$$

Farblose Schwefelbakterien: Während die farbigen Schwefelbakterien (*Thiorhodaceae* und grüne Schwefelbakterien) auf photosynthetischem Wege die Energie zur Reduktion des Kohlendioxids gewinnen, dient bei den farblosen Schwefelbakterien die Oxydation schwefelhaltiger Verbindungen mit Luftsauerstoff (nur in Ausnahmefällen auch andere Sauerstoffquellen möglich) als Energiequelle. Die farblosen Schwefelbakterien haben im Kreislauf des Schwefels etwa die gleiche Funktion wie die Nitrifizierer im Kreislauf des Stickstoffs. Durch die chemosynthetische Tätigkeit der farblosen Schwefelbakterien wird der flüchtige Schwefelwasserstoff, welcher besonders bei Fäulnisprozessen in sumpfigen Gewässern gebildet wird, im Boden fixiert. Da allerdings der

Schwefelmangel in den Böden nicht so stark ausgeprägt ist wie der Mangel an Stickstoffverbindungen, die von den Pflanzen genutzt werden können, ist die Bedeutung der meisten chemosynthetischen Schwefelfixierungen nicht so groß wie die der Stickstofffixierung.

Wir unterscheiden zwei Gruppen unter den farblosen Schwefelbakterien: die fädigen Formen, mit *Beggiatoa* und *Thiotrix* als bekanntesten Vertretern, und die einzelligen Formen der Gattung *Thiobacillus*. Die fädigen farblosen Schwefelbakterien lagern den oxydierten Schwefel in elementarer Form innerhalb der Zellen ab. *Thiobacillus* bildet den Schwefel außerhalb der Zellen und kann außerdem noch den elementaren Schwefel weiter zu Sulfat oxydieren.

Reaktionen bei *Beggiatoa* und *Thiotrix*:

$$S^{--}, HS^- \text{ oder } H_2S + 0{,}5\ O_2 \rightarrow S + H_2O, \quad \Delta G_0 = -\ 50{,}2 \text{ kcal}$$

$$S + 1{,}5\ PO_2 + H_2O \rightarrow SO^{--} + 2\ H^+, \quad \Delta G_0 = -\ 119{,}4 \text{ kcal}$$

Reaktionen bei Arten der Gattung *Thiobacillus*:

(1) S^{--}, HS^- oder $H_2S + 0{,}5\ O_2 \rightarrow S + H_2O$, $\Delta G_0 = -\ 50{,}2$ kcal

(2) $2\ S + O_2 + H_2O \rightarrow S_2O_3^{--} + 2\ H^+$, $\Delta G_0 = -\ 17{,}0$ kcal

(3) $2\ S_2O_3^{--} + 0{,}5\ O_2 + 4\ H^+ \rightarrow S_4O_6^{--} + 2\ H^+ + H_2O$, $\Delta G_0 = -\ 2{,}6$ kcal

(4) $2\ S_2O_3^{--} + 2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2\ SO_4^{--} + 2\ H^+$, $\Delta G_0 = -\ 100{,}0$ kcal

(5) $CNS^- + 2\ O_2 + 2\ H_2O \rightarrow SO_4^{--} + NH_4^+ + CO_2$, $\Delta G_0 = -\ 224{,}0$ kcal

Wirtschaftlich wichtig ist auch *Thiobacillus denitrificans*. Der Name bringt zum Ausdruck, daß dieses Bakterium eine Denitrifikation hervorruft. Als Sauerstoffquelle für die Oxydation von Schwefel zu Sulfat kann dieser Bazillus Nitrate verwenden. Sie werden zu molekularem Stickstoff reduziert, der gasförmig in die Luft entweicht. Durch Denitrifikation entstehen der Landwirtschaft alljährlich erhebliche Verluste an Stickstoff aus dem Boden.

Eisenbakterien: Die Energie wird durch Oxydation von Verbindungen, die zweiwertiges Eisen enthalten, gewonnen. Durch diesen Vorgang kann Eisen in der Nähe der Bakterien oder wie bei den Chlamydobakterien in den Scheiden dieser Formen angereichert werden. Die Energieausbeute ist bei dieser Art der Chemosynthese gering, weshalb größere Mengen an Eisenverbindungen umgesetzt werden müssen, damit der Energiebedarf der Zellen gedeckt werden kann. In einigen Fällen kann auch eine Oxydation von Mangan stattfinden.

$$4\ Fe\ CO_3 + 6\ H_2O + O_2 \rightarrow 4\ Fe(OH)_3 + 4\ CO_2 + 64{,}8 \text{ kcal}$$

Thiobacillus ferrooxydans ist auch zur Oxydation von Schwefel in der Lage.

Wasserstoffbakterien: Diese Bakterien besitzen die bemerkenswerte Fähigkeit, Kohlendioxid mit Wasserstoff zu reduzieren. So erfolgt bei *Clostridium acidi urici* die Bildung von Essigsäure unter Energiegewinn.

$$2\ CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + 2\ H_2O + 64 \text{ kcal}$$

Die Wasserstoffbakterien besitzen, verglichen mit anderen chemosynthetischen Organismen, einen sehr günstigen Ausnutzungsgrad der Energie. Der Ausnutzungsgrad beträgt etwa 20 Prozent.

Methanbakterien: Die Bildung von Methan aus anderen organischen oder anorganischen Verbindungen kommt bei verschiedenen Bakterien vor. So reduziert *Bacillus oligocarbophilus* Kohlenmonoxid zu Methan, während bei anderen Formen durch

gekoppelte Oxydation und Reduktion aus Äthanol und Kohlendioxid Essigsäure und Methan gebildet werden:

$$2\ C_2H_5OH + CO_2 \rightarrow 2\ CH_3COOH + CH_4 + 22{,}8\ kcal$$

Ein Vergleich der autotrophen Assimilationsvorgänge durch Photo- und Chemosynthese bei grünen Pflanzen, Algen und Bakterien zeigt, daß die Bakterien in Chemosynthese und Photosynthese über Möglichkeiten verfügen, aus unterschiedlichen Quellen die Energie zur Reduktion des anorganischen Kohlendioxids zu gewinnen. Höhere Pflanzen besitzen diese Vielfalt der Möglichkeiten nicht mehr, da sich im Verlaufe der Phylogenie der Pflanzen eine Form als diejenige herausgebildet hat, welche genügend leistungsfähig ist, auf dem Lande lebende Organismen autotroph mit Kohlenstoff zu ernähren.

In allen Fällen basiert jedoch die Assimilation des Kohlenstoffs auf den gleichen chemischen Vorgängen: Unter Verwendung der Energie aus unterschiedlichen Quellen wird mit Hilfe des Wasserstoffs einer Donatorverbindung Kohlendioxid reduziert, das als Wasserstoffakzeptor dient. Es sind stets Prozesse der Energiebindung und Energietransformation beteiligt. Alle Formen der autotrophen Kohlendioxidassimilation lassen sich daher in einer gemeinsamen Formel zusammenfassend darstellen:

$$CO_2 + 2\ H_2X + \text{Energie} \rightarrow CH_2O + H_2O + X$$

Dissimilation von organischen Kohlenstoffverbindungen durch Atmung und Gärungen in den Pflanzen

Während durch die autotrophe Assimilation des Kohlenstoffs organische Kohlenstoffverbindungen in endergonen Vorgängen aufgebaut werden, findet bei der Dissimilation der organischen Kohlenstoffverbindungen der gegenläufige Prozeß statt: Die organischen Kohlenstoffverbindungen werden auf oxydativem Wege zu anorganischen abgebaut. Endprodukte einer vollständigen Oxydation von organischen Stoffen durch die Lebewesen sind Kohlendioxid und Wasser. Kohlendioxid wird wieder in den Kreislauf des Kohlenstoffs auf der Erde einbezogen (s. S. 236). Die vollständige Oxydation organischer Verbindungen zum Kohlendioxid unter Beteiligung des Sauerstoffs der Luft wird als **Atmung** bezeichnet. Verläuft die Oxydation unter Sauerstoffabschluß, so werden die Ausgangsstoffe nur teilweise oxydiert. Es entstehen organische Endprodukte, die noch relativ energiereich sind und unter Umständen mit Energiegewinn weiter oxydiert werden können. Derartige Dissimilationsvorgänge nennt man **Gärungen.**

Die Energieausbeute, bezogen auf die gleiche Menge oxydierten Substrates, ist bei den Atmungsvorgängen wesentlich größer als bei Gärungen. Gärungsvorgänge sind besonders bei Mikroorganismen verbreitet. Pflanzen oxydieren ihre Substrate überwiegend auf dem Wege der Atmung.

Die autotrophe Assimilation des Kohlenstoffs verläuft mit einem Energiegewinn für die Pflanzen. Bereits in jenen Pflanzen, die in der Lage sind, auf autotrophem Wege Kohlenstoff zu assimilieren, gibt es eine Reihe von Geweben und Organen, welche diese Fähigkeit nicht besitzen. Sie müssen ihren Energiebedarf auf Kosten derjenigen Organe — vorwiegend der Blätter — decken, die Chlorophyll enthalten und Photosynthese durchführen. Dazu findet ein Transport der Energie von den Orten des Gewinns zu den Orten des Bedarfs statt. Der Energietransport vollzieht sich in stofflicher Form. Die Produkte der Kohlendioxidassimilation werden direkt oder nach vorheriger Umwandlung in transportierbare Verbindungen in die „heterotrophen" Organe und Gewebe bewegt. Dort wird ein Teil dieser Verbindungen für Synthesen verwendet, während ein anderer Teil als Energiequelle benutzt wird. Die Energie wird durch Oxydation der organischen Verbindungen freigesetzt, in denen die Energie als Ergebnis eines Reduktionsvorganges gespeichert worden war.

Die hier geschilderte Beziehung zwischen autotrophen und heterotrophen Organen einer grünen Pflanze gelten in gleicher Weise für die Beziehungen zwischen den autotrophen grünen Pflanzen und allen heterotrophen Lebewesen auf der Erde. Sie gelten sogar innerhalb der Zellen, die in ihren Plastiden durch Photosynthese organische Kohlenstoffverbindungen bilden. Alle anderen Teile der Zelle werden durch Transport der Photosyntheseprodukte mit Baustoffen und oxydierbarem Material versorgt. Die Oxydation organischer Kohlenstoffverbindungen, in erster Linie von Kohlenhydraten, ist die allgemeine Form der Energiefreisetzung in den Lebewesen. Die gebildete arbeitsfähige Energie wird für alle anderen endergonen Vorgänge in den Zellen benutzt.

Die Energiefreisetzung kann durch entsprechende steuernde Prozesse den wechselnden Bedürfnissen des Lebewesens angeglichen werden. Der oxydative Stoffwechsel nimmt daher in allen Lebewesen die zentrale Stellung unter den Lebensvorgängen ein. Die oxydativen Vorgänge gleichen sich bei allen Lebewesen in den grundlegenden Reaktionen. Viele der Teilprozesse, welche bei tierischen Lebewesen erforscht wurden, konnten später auch für die Pflanzen nachgewiesen werden. Umgekehrt gelang es, Ergebnisse, die an pflanzlichen Organismen gewonnen worden waren, an tierischen Untersuchungsobjekten zu bestätigen. Die größte Mannigfaltigkeit der oxydativen Reaktionen weisen die Mikroorganismen auf.

Die Beziehungen zwischen autotropher Bildung von organischen Verbindungen und oxydativem Verbrauch dieser Stoffe lassen sich gut an solchen Lebewesen demonstrieren, die sowohl autotroph als auch heterotroph ernährt werden können. Das ist beispielsweise bei einzelligen Grünalgen der Gattungen *Chlorella* oder *Scenedesmus* der Fall. In anorganischer Nährlösung sind sie bei genügender Kohlendioxidversorgung und hinreichender Beleuchtungsstärke zu intensiver Photosynthese fähig. Ihre Leistungsfähigkeit ist so groß, daß man Versuche gemacht hat und gegenwärtig auch weiter durchführt, diese Lebewesen wirtschaftlich zu nutzen. — Die gleichen Zellen lassen sich aber auch ohne Kohlendioxid und Belichtung kultivieren, wenn man geeignete organische Kohlenstoffverbindungen in die Nährlösung gibt. Man nimmt dazu solche Stoffe, die auch bei der Photosynthese gebildet werden. Am häufigsten verwendet man Glukose als exogenes Atmungssubstrat. Die aufgenommene Glukose wird teilweise oxydiert, der Rest wird assimiliert. Daher trägt dieser Vorgang auch die Bezeichnung oxydative Assimilation. Etwa 15 Prozent der aufgenommenen Glukose werden oxydiert, während rund 85 Prozent assimiliert werden. Bei der oxydativen Glukoseassimilation durch *Chlorella* im Dunkeln wird der Prozeß der autotrophen Energie- und Kohlenstoffgewinnung ausgeschaltet und durch die Zugabe von organischen Kohlenstoffverbindungen ersetzt, die von den Zellen oxydiert werden können. Das gleiche Verhältnis, das hier zwischen autotroph und heterotroph ernährten Grünalgen besteht, gilt für die Beziehungen zwischen allen autotrophen grünen Pflanzen und den heterotrophen Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren.

Alle biologischen Oxydationsvorgänge zeigen gemeinsame biochemische Merkmale. In allen Fällen wird die Hauptmenge an Energie bei der Oxydation des Wasserstoffs freigesetzt, welcher aus den Substraten stammt. Die organischen Verbindungen, welche als Atmungssubstrate dienen, sind Wasserstoffdonatoren. Wir können daher stets zwei verschiedene Formen der oxydativen Prozesse unterscheiden: 1. Die Oxydation der organischen Verbindungen als Atmungssubstrate und 2. die Oxydation des Wasserstoffs, welcher bei der Substratoxydation freigesetzt wird. Beide Vorgänge ver-

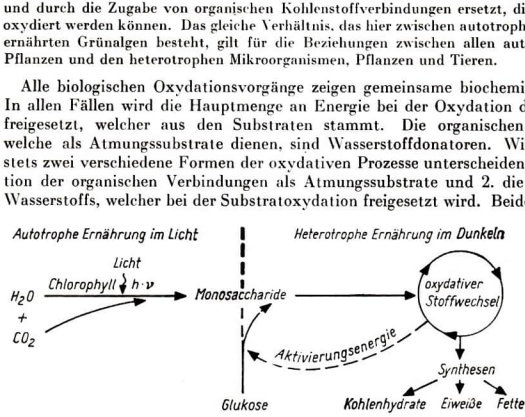


Abb. 288/1 Schema zur auto- und heterotrophen Ernährung bei *Chlorella pyrenoidosa*. Im Dunkeln wird die Photosynthese durch die Zugabe eines Photosyntheseproduktes (Glukose) ersetzt.

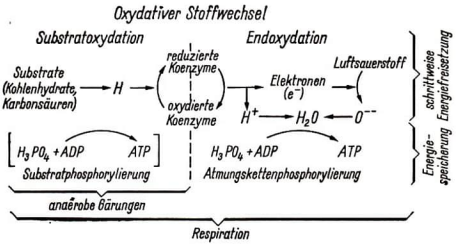


Abb. 289/1 Schema der beiden verschiedenen Abschnitte des oxydativen Stoffwechsels: Substrat- und Endoxydation. Mit beiden Oxydationsvorgängen kann die Energieübertragung auf ATP verbunden sein (Substrat- und Atmungskettenphosphorylierung).

laufen über eine Reihe regelmäßig aufeinander folgender und wiederholbarer Reaktionen. Jede davon vollzieht einen Teilschritt des gesamten Oxydationsprozesses.

Dieser verläuft also mit schrittweiser Veränderung der Substrate, mit schrittweiser Freisetzung der Reduktionsenergie des Wasserstoffs und damit gekoppelter Bindung der frei werdenden Energie. Die Energie wird dadurch gebunden, daß Adenosintriphosphat aus anorganischem Phosphat und Adenosindiphosphat gebildet werden. Die ATP-Synthese ist mit jenen oxydativen Reaktionsschritten gekoppelt, welche genügend Energie liefern, um die Bindung zwischen dem zweiten und dritten Phosphatrest des ATP herzustellen. Verschiedene Zwischenprodukte der Atmungsprozesse dienen auch als Ausgangsstoffe für die Synthese von Aminosäuren, Fetten und anderen wichtigen Verbindungen des Grundstoffwechsels der Pflanzen.

Atmung und Gärungen lassen sich ebenso wie die Photosynthese in summarischen Gleichungen ausdrücken. Häufig wird für die Atmung folgende Formulierung verwendet, welche davon ausgeht, daß ein Kohlenhydrat als Substrat der Oxydationsvorgänge dient:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + 674\ \text{kcal}$$

Setzt man aber zur Klärung des Weges des Sauerstoffes in der Atmung wie bei der Photosynthese das schwerere Isotop ^{18}O anstelle des ^{16}O ein, so zeigt sich, daß der Sauerstoff im Wasser erscheint. Das gebildete Kohlendioxid bleibt frei von markiertem Sauerstoff. Demnach müssen nicht 6 H_2O, sondern 12 H_2O gebildet werden. Da sich nachweisen ließ, daß beim Atmungsvorgang auch schwerer Sauerstoff zwischen „Atmungswasser" und dem übrigen Zellwasser ausgetauscht wird, muß im Verlaufe der Reaktionen bei der Oxydation der Glukose vorher vorhandenes zelleigenes Wasser verbraucht werden. Damit ergibt sich ebenso wie bei der Photosynthese die Notwendigkeit einer besseren Formulierung der summarischen Gleichung der Atmung. Die Gleichung könnte wie folgt lauten:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 12\,H_2O + 674\ \text{kcal}$$

Ähnliche Summengleichungen gibt es für die beiden wichtigsten Gärungsvorgänge, die alkoholische Gärung und die Milchsäuregärung:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5 \cdot OH \quad + 50\ \text{kcal}$$
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\,CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + 36\ \text{kcal}$$

Die Angaben über die Energieausbeute beziehen sich allein auf die maximale Menge an Wärmeenergie, die bei vollständiger Verbrennung der Substrate freigesetzt werden würde. Der Gewinn an freier Energie ist bei alkoholischer Gärung und Milchsäuregärung etwa gleichgroß. Daher ist die Energieausnutzung bei der Milchsäuregärung wesentlich größer als bei der alkoholischen Gärung. In beiden Fällen ist jedoch das Endprodukt des Gärungsvorganges noch so energiereich, daß der Energiegewinn im Vergleich zur Atmung relativ gering bleibt. Dieser Mangel der anaeroben Gärungen wird durch einen besonders hohen Umsatz an Atmungssubstraten kompensiert.

Biochemie der Atmung und Gärungen

Aktivierung der oxydierbaren Verbindungen

Betrachtet man die Reservestoffe der Pflanzen als Ausgangsmaterial der oxydativen Stoffwechselprozesse, so werden drei Hauptetappen der Umwandlungen unterschieden:

1. Abbau der hochmolekularen Verbindungen (Eiweiße, Kohlenhydrate und Fette) bis zu ihren Grundbausteinen, den Aminosäuren, Monosacchariden oder niederen Monokarbonsäuren.
2. Umwandlungen dieser Bausteine in Verbindungen, welche in die oxydativen Prozesse an entsprechenden Stellen einbezogen werden können (teilweise Aktivierung der Monosaccharide durch Phosphorylierungen).
3. Eigentliche Oxydationsvorgänge.

Die Vorgänge der 1. und 2. Etappe sind von geringeren Energieumsetzungen begleitet als die der 3. Etappe.

Ungefähr die gleichen Etappen lassen sich auch in umgekehrter Reihenfolge bei den Vorgängen der autotrophen Assimilation des Kohlenstoffs unterscheiden: 1. Eigentliche Reduktion des Kohlendioxids, ein stark endergoner Vorgang, 2. Aufbau der Grundbausteine zur Biosynthese von Eiweißen, Fetten und Kohlenhydraten und 3. Bildung hochmolekularer Verbindungen aus den vorher erzeugten Grundbausteinen. Dabei bedürfen die beiden letzten Stufen nur eines geringen Energieaufwandes im Vergleich zur 1. Stufe.

Diejenigen Verbindungen, welche aus dem Bestand der Zellen an organischen Stoffen stammen und als Atmungssubstrate verwendet werden, bezeichnet man als endogene Substrate. Neben den Reserveeiweißen, -fetten und -kohlenhydraten können dies auch andere Verbindungen sein, die im Stoffwechsel gebildet werden. Hierzu gehören in erster Linie solche Stoffe, die bei der Photosynthese entstehen und die sofort wieder in den oxydativen Stoffwechsel einbezogen werden, z. B. Triosen und Hexosen.

Neben den endogenen Substraten können die meisten Pflanzen auch exogene Atmungs- und Gärungssubstrate verwenden. Ein Beispiel dafür wurde bereits im Zusammenhang mit der oxydativen Assimilation der Glukose durch Grünalgen erwähnt, wobei die Hexose als exogenes Atmungssubstrat zugegeben wurde. Außer den Monosacchariden können auch viele Aminosäuren, Glyzerin, Fettsäuren und andere Verbindungen als exogene Atmungssubstrate verwendet werden. Die meisten Stoffe, welche als Zwischenprodukte des Atmungs- und Gärungsstoffwechsels vorkommen, können auch als Substrate der biologischen Oxydationsprozesse dienen. Die Kompensation des Ver-

brauchs an anorganischem Kohlenstoff bei der autotrophen Kohlenstoffassimilation auf der Erde durch die Produktion von anorganischen Kohlenstoffverbindungen beim oxydativen Abbau der organischen Substanzen beweist, daß alle von Organismen erzeugten organischen Stoffe auch wieder von Lebewesen oxydativ abgebaut werden können.

Alle exogenen Substrate der biologischen Oxydation müssen ebenso wie die endogenen Atmungs- und Gärungsmaterialien durch die Reaktionen der genannten Hauptetappen gehen. Monosaccharide werden in die Reaktionen der 2. Etappe eingeschleust, höhermolekulare Kohlenhydrate müssen erst die Reaktionen der 1. und 2. Etappe passieren, ehe sie dann oxydiert werden können. Der Energieaufwand des Organismus zur Aktivierung exogener Substrate ist oft größer als bei den gleichen Verbindungen, welche aus dem eigenen Bestand der Zelle stammen. Meist sind endogene Atmungssubstrate bereits teilweise durch Phosphorylierungen oder Verbindung mit Koenzym aktiviert, während alle exogenen Substrate erst vollständig aktiviert werden müssen.

Ein Beispiel für die Aktivierung exogener Substrate bei der Aufnahme in die Zelle ergab sich aus Untersuchungen von TAYLOR (1960) über die Glukoseaufnahme in die einzellige Grünalge *Scenedesmus quadricauda*. Die Glukose wird bei der Berührung mit der äußeren Plasmamembran durch Phosphohexokinasen unter Verbrauch von ATP aktiviert. Es bildet sich Glukose-6-phosphat, das die ersten Reaktionen der 2. Etappe durchlaufen kann.

Respiratorischer Gasaustausch

Die oxydativen Vorgänge der Atmung sind dadurch ausgezeichnet, daß Sauerstoff aufgenommen und Kohlendioxid abgegeben wird. Dieser Gasaustausch stellt die Umkehrung des photosynthetischen Gasstoffwechsels dar. Die Mengen abgegebenen Kohlendioxids hängen von der Anzahl der Kohlenstoffatome ab, welche im Atmungssubstrat vorhanden sind. Der verbrauchte Sauerstoff erscheint im gebildeten Wasser. Daher wird die Menge des verbrauchten Sauerstoffs von der Anzahl der zu oxydierenden Wasserstoffatome bestimmt. Diese ist um so höher, je stärker reduziert das betreffende Atmungsmaterial ist. Den höchsten Reduktionsgrad besitzen die Fettsäuren und damit auch die Fette, deren Kohlenstoffatome vorwiegend aus den Fettsäuren stammen. Den geringsten Reduktionsgrad weisen organische Oxy- oder Oxodikarbonsäuren auf. Der unterschiedliche Oxydationsgrad der verschiedenen Atmungssubstrate bildet die Ursache dafür, daß die aufgenommenen Sauerstoffmengen zu den abgegebenen Kohlendioxidmengen sich nicht immer wie 1:1 verhalten.

Man bezeichnet den Quotienten aus abgegebener Kohlendioxidmenge und aufgenommener Sauerstoffmenge als **respiratorischen Quotienten**. Aus der Größe des respiratorischen Quotienten kann mit einiger Vorsicht das Substrat ermittelt werden, welches zur Zeit der Messung von den untersuchten Zellen vorwiegend oxydiert wurde.

Für die Oxydation von Kohlenhydraten ist ein respiratorischer Quotient von 1 charakteristisch. Da die Molvolumina von verschiedenen Gasen unter Normalbedingungen gleich groß sind und bei der Kohlenhydratoxydation gleiche Molzahlen an gasförmigen Stoffen aufgenommen und abgegeben werden, ergibt sich der Wert von 1 aus der oben bereits erwähnten Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O + 6\,O_2 \rightarrow 6\,CO_2 + 12\,H_2O$$

$$\text{Respiratorischer Quotient } RQ = \frac{6\,CO_2}{6\,O_2} = 1$$

Die Größe des respiratorischen Quotienten wird allgemein durch den Oxydationsgrad der betreffenden organischen Verbindung bestimmt. In den Fettsäuren, die den Hauptanteil der Kohlenstoffatome in den Fetten liefern, ist meist nur das Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe oxydiert. Alle anderen Kohlenstoffatome der Kette sind im maximalen Reduktionszustand. Sie erfordern zu ihrer vollständigen Oxydation jeweils 2 Sauerstoffatome, während zur Oxydation des Wasserstoffs auf 2 Wasserstoffatome nochmals 1 Sauerstoffatom benötigt wird. Daraus ergibt sich, daß die vollständige Oxydation der Fettsäuren und damit auch der Fette mehr Molvolumina an Sauerstoff erfordert als an Kohlendioxid abgegeben werden. Der Quotient RQ ist daher kleiner als 1.

Beispiel: Oxydation von Tripalmitin

$$C_{51}H_{98}O_6 + 72{,}5\ O_2 \rightarrow 51\ CO_2 + 49\ H_2O + 7590\ \text{kcal}$$

$$\text{Respiratorischer Quotient RQ} = \frac{51}{72{,}5} = 0{,}73$$

Die Oxydation einer bestimmten Fettmenge liefert weit mehr Energie als die Oxydation einer entsprechenden Kohlenhydratmenge. Der relativ hohe Reduktionsgrad der Fette ist die Ursache dafür, daß Fette das Reservematerial der Pflanzen und Tiere sind, welches am energiereichsten ist. In Fetten kann bei gleich langen Kohlenstoffketten mehr Energie gespeichert werden als in Kohlenhydraten und Eiweißen.

Respiratorische Quotienten mit Werten, die größer als 1 sind, treten dann auf, wenn die Pflanze organische Säuren von relativ hohem Oxydationsgrad als Atmungssubstrat verwendet.

Beispiel: Oxydation von Äpfelsäure

$$C_4H_6O_5 + 3\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 3\ H_2O$$

$$\text{Respiratorischer Quotient RQ} = \frac{4}{3} = 1{,}33$$

Nicht immer ist es möglich, aus den respiratorischen Quotienten auf das veratmete Substrat zu schließen, da andere Nährstoffe den RQ-Wert beeinflussen können. So ist der respiratorische Quotient bei Oxydation von Glukose durch *Chlorella* im Dunkeln bei Anwesenheit von Ammoniumstickstoff gleich 1. Dient aber Nitrat als Stickstoffquelle, dann erhöht sich der RQ-Wert auf über 1. Die Ursache dafür liegt darin, daß wohl alle Kohlenstoffatome des Atmungssubstrates vollständig zum Kohlendioxid oxydiert werden, dabei aber nicht alle Wasserstoffatome zu Wasser oxydiert werden können, da ein Teil davon zur Reduktion des Nitrats verwendet wird. In Anwesenheit von Ammoniumsalzen kann aller Wasserstoff zu Wasser oxydiert werden, da sich der Stickstoff hier bereits im Reduktionszustand der Aminogruppen befindet.

Sind die Ernährungsbedingungen einer Pflanze jedoch hinreichend bekannt, so kann durch die Bestimmung des respiratorischen Quotienten schon Auskunft über die veratmeten Substanzen gewonnen werden.

Die Größe der Sauerstoffaufnahme hängt nur in ihrem Verhältnis zur abgegebenen Kohlendioxidmenge davon ab, wie weit die Atmungssubstrate bereits oxydiert sind. Der absolute Wert der Sauerstoffaufnahme wechselt von Art zu Art, von Organ zu Organ und im Verlaufe der Entwicklung eines pflanzlichen Organismus.

Ein Vergleich zwischen den absoluten Werten der Sauerstoffaufnahme verschiedener Gewebe, Organe oder Lebewesen setzt voraus, daß gleiche Bezugssysteme verwendet werden. Meist werden Frischmasse, Trockenmasse oder Proteinstickstoffgehalt als Bezugswerte benutzt. Dabei ist dem Proteinstickstoff als Bezugsgröße der Vorzug zu geben, da der Eiweißgehalt eines

Gewebes, Organes oder einer Pflanze einen relativ konstanten Wert bildet. Er steht darüber hinaus auch in direkter Beziehung zur Atmungsaktivität, da diese von den Enzymen als Biokatalysatoren abhängt, welche in der Hauptsache aus Eiweißstoffen bestehen. Bezieht man die Atmungsaktivität auf die Trockenmasse, so werden häufig inaktive Verbindungen in das Bezugssystem einbezogen, z. B. die inaktiven Reservestoffe in Samen oder die toten Holzzellen in Holzproben. Je höher der relative Anteil solcher inaktiver Trockenmasse ist, desto geringer muß der Absolutwert des Sauerstoffverbrauchs ausfallen. Vergleicht man nun Proben mit hohem Anteil an inaktiver Trockensubstanz mit solchen, bei denen dieser Anteil gering ist, so wird bei den ersten Proben eine geringere Atmungsaktivität vorgetäuscht, obwohl beide den gleichen Sauerstoffverbrauch zeigen können, wenn man den Gehalt an Proteinstickstoff als Bezugsgröße benutzt. — Aus den gleichen Gründen ist die Verwendung der Frischmasse als

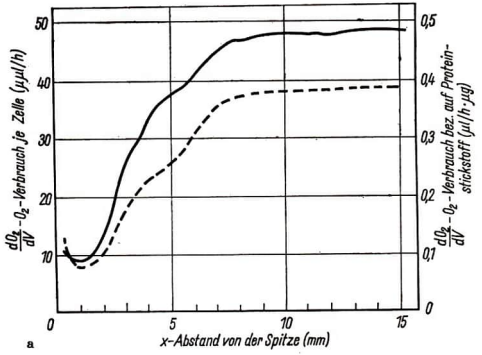
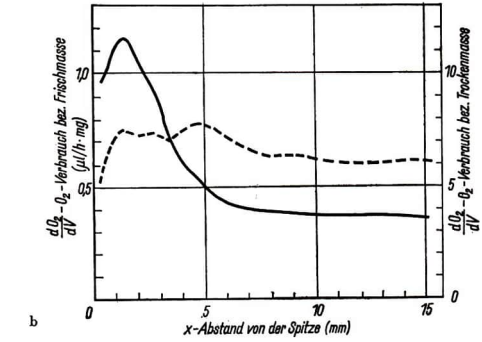


Abb. 293/1 Einfluß des Bezugssystems auf die Werte des Sauerstoffverbrauchs bei der Atmung
a Die ausgezogene Kurve zeigt den Sauerstoffverbrauch der Gewebe in verschiedenen Abständen von der Wurzelspitze des Maises, bezogen auf die Frischmasse, während für die gestrichelte Kurve die Trockenmasse als Bezugsgröße gewählt wurde.



b In dieser Abbildung wurden die gleichen Werte für den Sauerstoffverbrauch bei der Atmung auf die Zellzahl (ausgezogene Kurve) bzw. den Gehalt an Stickstoff (gestrichelte Kurve) bezogen. In 0,7 bis 2,2 mm Abstand von der Spitze finden die Zellteilungen statt, während sich die Zellen zwischen 4. und 9. mm am stärksten strecken.

Bezugsgröße nicht zu empfehlen. Hier kann unterschiedlicher Wassergehalt als Fehlerquelle wirken. Grundsätzlich können nur solche Werte des Sauerstoffverbrauchs miteinander verglichen werden, die gleiche Bezugssyteme besitzen. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Werte für den Sauerstoffverbrauch, bezogen auf die Trockenmasse bzw. Frischmasse, aufgeführt.

Die Abbildung 293/1 gibt Beispiele für den Einfluß des Bezugssystems auf die Werte des Sauerstoffverbrauchs.

Tabelle 20

Trockene Samen	weniger als 0,1	µl/g TM · h
Meristeme	7500	µl/g TM · h
Chlorella pyrenoidosa — endogenes Atmungssubstrat	350 bis 1500	µl/g TM · h
Chlorella pyrenoidosa — exogenes Atmungssubstrat (Glukose)	20000	µl/g TM · h
Bäckerhefe — endogenes Atmungssubstrat	400 bis 800	µl/g TM · h
Bäckerhefe — exogenes Atmungssubstrat (Glukose)	40000 bis 80000	µl/g TM · h
Hordeum vulgare — Wurzeln	4840 bis 7400	µl/g TM · h
Hordeum vulgare — trockene Samen	0,05	µl/g TM · h
Arum maculatum — Spadix	15600 bis 31800	µl/g TM · h
Pirus malus — Früchte	20 bis 30	µl/g FM · h
Atmung des Menschen in Ruhe	220	µl/g FM · h
Atmung des Menschen bei maximaler Arbeit	4000	µl/g FM · h

Sauerstoffverbrauch bei der Atmung verschiedener Lebewesen.
(Aus Steward 1960; 1 µl ≙ 10^6 l; TM = Trockenmasse, FM = Frischmasse)

Glykolytischer Abbau der Kohlenhydrate bis zur Brenztraubensäure

Hauptweg der Atmung und echte anaerobe Gärungen stimmen mit einer Reihe von Reaktionen überein, welche als Glykolyse bezeichnet werden, da in ihrem Verlaufe die Hexosemoleküle unter teilweiser Oxydation zerlegt werden. Als Endprodukt dieser Reaktionsfolge erscheint die Brenztraubensäure. Sie kann durch eine Vielzahl verschiedener Reaktionen dann in unterschiedlichen Stoffwechselprozessen umgesetzt werden. Einige davon führen zu den Gärungen oder zur vollständigen Oxydation in der Atmung.

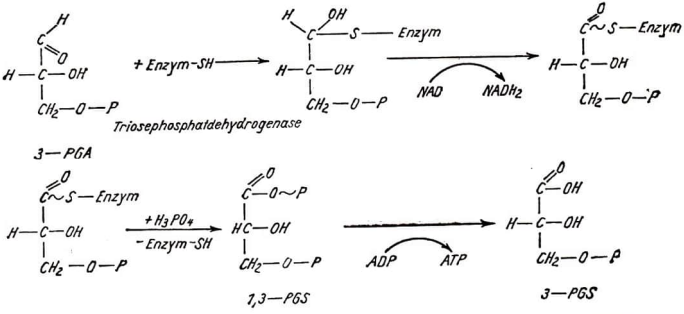
Ausgangsstoff der Glykolyse ist jene Verbindung, die uns aus dem Reduktionszyklus des Kohlendioxids in der Photosynthese als erste synthetisierte Hexose bekannt ist, das Fruktose-1,6-diphosphat. Alle polymeren Kohlenhydrate werden zuerst in ihre Monosaccharidbausteine zerlegt, ehe diese nach nichtoxydativer Umwandlung zu Fruktose-1,6-diphosphat in die Glykolyse eingehen können. Die zweifach phosphorylierte Fruktose ist daher eine Schlüsselverbindung im Stoffwechsel der Kohlenhydrate.

Die ersten vom Fruktose-1,6-diphosphat ausgehenden Reaktionen bilden eine Umkehrung jener Vorgänge, die wir aus dem Calvin-Zyklus als Reduktionsschritte kennen. Durch das Enzym Aldolase wird Fruktose-1,6-diphosphat (abgekürzt: F-1,6-P) in Glyzerinaldehyd-3-phosphat (3-GAP) und Dioxyazetonphosphat (DOAP) zerlegt. Aus

einer Hexose entstehen zwei Triosen. Diese stehen durch die Triosephosphatisomerase miteinander im Gleichgewicht. Es ist stark zugunsten des Dioxyazetonphosphates verschoben, so daß nur dann Glyzerinaldehyd-3-phosphat aus dem Dioxyazetonphosphat gebildet werden kann, wenn in anderen Reaktionen Glyzerinaldehydphosphat verbraucht wird. Eine derartige Reaktion ist die Oxydation des Glyzerinaldehyd-3-phosphats zur 3-Phosphoglyzerinsäure (3-PGS), die Umkehrung der Reduktion der 3-PGS zum 3-GAP bei der Reduktion des Kohlendioxids im Calvin-Zyklus. Wurden bei dieser Reaktion im Calvin-Zyklus ATP und $NADPH_2$ benötigt, so werden bei der Glykolyse durch den Oxydationsschritt ATP und $NADH_2$ gebildet. Die Reaktion wird durch die gleichen Enzyme katalysiert wie bei der Photosynthese.

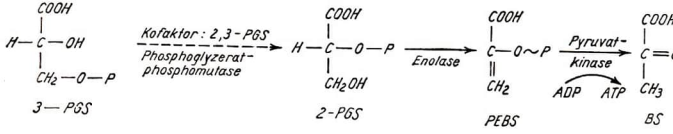
Die Oxydation des Triosephosphates verläuft über mehrere Teilschritte, welche durch die Triosephosphatdehydrogenase katalysiert werden. Dabei handelt es sich um ein Enzym, welches das Substrat der oxydativen Reaktion über eine Sulfhydrylgruppe (— SH) an sich bindet. Gleichzeitig ist auch das Koenzym I, das Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid, in oxydiertem Zustand an das Enzym gekoppelt. In diesem Substrat-Enzym-Koenzym-Komplex erfolgt nun die Übertragung des Wasserstoffs auf das oxydierte NAD, das dadurch in den reduzierten Zustand, $NADH_2$, übergeht. Das Reaktionsprodukt ist 3-PGS, welche auch weiterhin mit dem Enzymprotein verbunden bleibt. Diese Bindung wird erst durch einen phosphorolytischen Vorgang gelöst. Dabei entsteht aus 3-PGS die doppelt phosphorylierte 1,3-PGS.

Am ersten Kohlenstoffatom und dem daran gebundenen Phosphat treten nun zwei doppelt gebundene Sauerstoffatome in „konjugierter" Nachbarschaft auf. Diese Anordnung der Bindungen ist die Grundlage dafür, daß der Phosphatrest vom 1. C-Atom auf ADP übertragen und ATP gebildet werden kann. Bei der Umwandlung des 3-GAP in 3-PGS wird NAD zu $NADH_2$ reduziert und aus ADP und anorganischem Phosphat ATP gebildet. Da ein Molekül F-1,6-P in zwei Moleküle Triose zerlegt wurde, müssen also 2 $NADH_2$ und 2 ATP entstehen.



Im weiteren Verlauf der glykolytischen Reaktionen wird die 3-PGS in die 2-PGS (2-Phosphoglyzerinsäure) umgewandelt. Die Reaktion wird durch Phosphoglyzeratphosphomutase katalysiert. An dieser Umwandlung ist 2,3-Phosphoglyzerinsäure als Kofaktor beteiligt.

2-PGS wird durch Wirkung des Enzyms Enolase unter Abspaltung von Wasser in 2-Phosphoenolbrenztraubensäure verwandelt. In dieser Verbindung treten erneut Doppelbindungen in Konjugation auf, welche sich ebenso zueinander verhalten wie in der 1,3-PGS. Damit besteht zum zweiten Male im Verlaufe der Glykolyse die Möglichkeit, Phosphat aus dem Substrat auf ADP zu übertragen und ATP aufzubauen. Da aus der Spaltung des F-1, 6-P zwei Triosen hervorgegangen sind, müssen nun auch zwei Moleküle Phosphoenolbrenztraubensäure vorliegen. Es werden daher auch 2 Moleküle ATP aus zwei Molekülen ADP gebildet. Die Übertragung des Phosphatrestes geschieht durch ein Enzym, die Pyruvatkinase (Pyruvate — Salze der Brenztraubensäure). Dabei entsteht Brenztraubensäure, das Endprodukt der Glykolyse. Sie nimmt eine Schlüsselstellung im Stoffwechsel aller Lebewesen ein.



Die Reaktionsfolge der Glykolyse ist unter Umgehung der irreversiblen Pyruvatkinasereaktion mit Hilfe anderer Enzyme umkehrbar, weshalb aus Brenztraubensäure auch Zucker aufgebaut werden können.

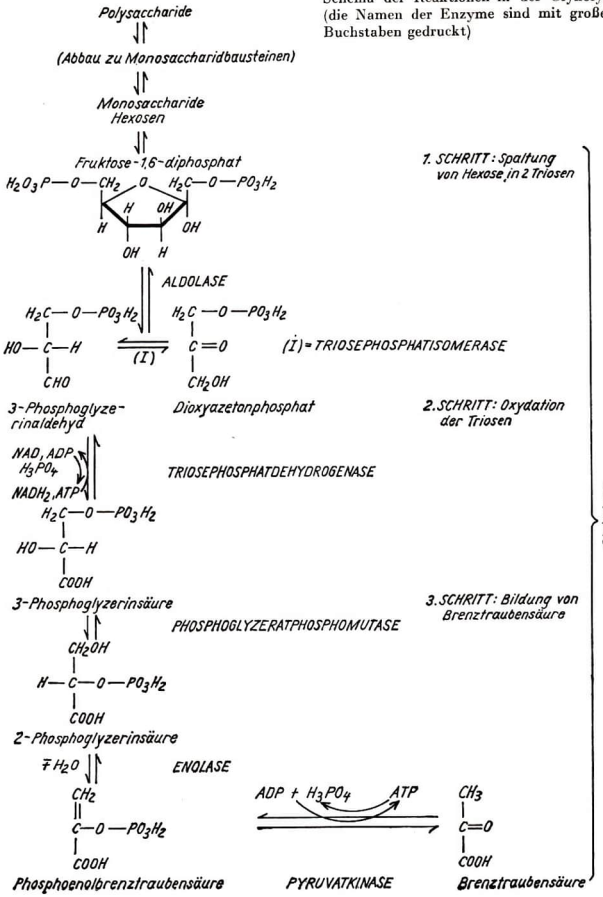
Die Glykolyse umfaßt drei Hauptabschnitte:

1. Spaltung der Fruktose, welche doppelt phosphoryliert in aktivierter Form vorliegt, wobei zwei Moleküle Triosephosphat entstehen;
2. Oxydation der Triosephosphate unter Reduktion von NAD zu $NADH_2$ und Übertragung eines Phosphatrestes auf ADP, Bildung von ATP;
3. Umwandlung des Oxydationsproduktes, 3-PGS, in Brenztraubensäure, wobei im Verlaufe der Reaktionsfolge nochmals ein Phosphatrest auf ADP übertragen und ATP gebildet wird.

Der eigentliche oxydative Vorgang vollzieht sich nur innerhalb eines kleinen Abschnitts des gesamten glykolytischen Zuckerabbaus. Der Gewinn an freier Energie aus diesen Umsetzungen ist im ATP enthalten. Da im Verlaufe der Glykolyse bei der Oxydation der Substrate (Triosephosphate) energiereiche Phosphatbindungen aufgebaut werden, spricht man von einer Substratphosphorylierung. Die gebildeten energiereichen Phosphate müssen ebenso wie das reduzierte NAD in anderen Reaktionen „entladen" werden, damit NAD und ADP erneut als Akzeptoren für Wasserstoff und Phosphatrest zur Verfügung stehen. Erfolgt keine Regeneration von Adenosindi- aus dem Adenosintriphosphat und der oxydierten Koenzyme aus den reduzierten, dann wird die Glykolyse gebremst, da einige der notwendigen Reaktionspartner in ungenügender Menge zur Verfügung stehen. Die Glykolyse kommt wieder in Gang, wenn der Verbrauch der gebildeten Verbindungen einsetzt.

Das gilt auch für die Umsetzung von Brenztraubensäure, von der auf 1 Molekül Hexose, welches in die Glykolyse eingeht, zwei Moleküle entstehen. Brenztraubensäure kann durch viele verschiedene Reaktionen im Stoffwechsel weiter umgesetzt werden.

Schema der Reaktionen in der Glykolyse (die Namen der Enzyme sind mit großen Buchstaben gedruckt)



Reaktionen der Brenztraubensäure

Die weiteren Reaktionen der Brenztraubensäuremoleküle, die noch alle C-Atome enthalten, die ursprünglich in der Hexose vorhanden waren, lassen sich in 4 Gruppen unterteilen:

1. Reduktion durch reduziertes $NADH_2$, 2. Dekarboxylierung, 3. Karboxylierung, 4. Aminierung.

Welche dieser Reaktionen sich vollzieht, wird von verschiedenen inneren und äußeren Faktoren bestimmt. Unter anaeroben Bedingungen oder in Organismen, welche nicht in der Lage sind, das reduzierte Pyrinnukleotid in der Atmungskette (s. S. 316 f.) mit Sauerstoff zu oxydieren, findet z. B. eine Oxydation von $NADH_2$ durch Brenztraubensäure statt, wobei Milchsäure gebildet wird. Das ist bei Milchsäurebakterien (z. B. *Streptococcus lactis* und *Bacterium delbrückii*) und in Muskeln der Säugetiere bei intensiver Arbeitsleistung der Fall. — Unter den inneren Bedingungen spielen der Besitz geeigneter Enzyme und die Konzentration der Reaktionspartner die entscheidende Rolle bei der Steuerung des weiteren Reaktionsweges der Brenztraubensäure. Die genannten Milchsäurebakterien besitzen kein Enzym, mit dem die Dekarboxylierung der Brenztraubensäure vollzogen werden könnte, weshalb die Reduktion unter anaeroben Bedingungen an Brenztraubensäure vor sich geht, während Hefen unter anaeroben Bedingungen erst ein Dekarboxylierungsprodukt der Brenztraubensäure, den Azetaldehyd, reduzieren, wodurch Äthanol entsteht.

Reduktion der Brenztraubensäure durch $NADH_2$ zu Milchsäure (Milchsäuregärung)

In den Milchsäurebakterien wird die Brenztraubensäure mit dem $NADH_2$, das im Verlaufe der Glykolyse bei der Oxydation der Triosen gebildet wurde, zur Milchsäure (2-Hydroxypropansäure) reduziert (Milchsäuregärung).

$$CH_3 \cdot \underset{\underset{O}{\|}}{C} \cdot COOH + NADH_2 \rightarrow CH_3 \cdot CHOH \cdot COOH + NAD$$

Die Reaktion wird durch das Enzym Laktatdehydrogenase katalysiert. Das gebildete oxydierte Pyridinkoenzym wird im Verlaufe der Oxydation weiterer Monosaccharide erneut reduziert. Auf 1 Molekül Hexose entstehen 2 Moleküle Milchsäure. Die Änderung der freien Energie beträgt −38 kcal. Sie sind in den beiden Molekülen ATP enthalten, welche bei der Substratphosphorylierung je Molekül Hexose gebildet werden. Sie stellen den Nettoenergiegewinn dar, denn tatsächlich werden 4 Moleküle ATP gebildet (je Molekül Triose 2 Moleküle ATP). Von diesen 4 ATP bilden 2 jedoch das Äquivalent für jene 2 Moleküle ATP, die der Organismus verwenden mußte, um die Hexose durch zweifache Phosphorylierung zu aktivieren und in das Fruktose-1,6-diphosphat zu verwandeln.

Die Laktatdehydrogenase kommt nicht nur bei Mikroorganismen vor, sondern sie spielt auch in den Muskelgeweben der Tiere eine bedeutende Rolle. Unter Bedingungen intensiver Arbeit genügt die Sauerstoffzufuhr durch das Blut nicht, um eine vollständige Oxydation der Atmungssubstrate — in erster Linie Hexosen aus dem Abbau von

Glykogen — durchführen zu können. Daher findet zeitweilig eine unvollständige Oxydation statt, deren Endprodukt Milchsäure ist. Erst nach Abschluß der Arbeitsphase der betreffenden Muskeln wird in der Erholungsphase die angehäufte Milchsäure abgebaut. Hierbei wirkt die Laktatdehydrogenase in entgegengesetzter Richtung wie bei der Milchsäuregärung.

In Pflanzen sind nur unsichere Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß eine Milchsäuregärung stattfinden kann.

Die Milchsäuregärung ist wirtschaftlich von großer Bedeutung, da auf diesem Vorgang die Sauerfutterbereitung in der Landwirtschaft beruht. Für die menschliche Ernährung wird die Milchsäuregärung bei der Herstellung von sauren Gurken, Sauermilch, Käse und Sauerkraut verwendet. Die konservierende Wirkung beruht auf der Anhäufung von Milchsäure.

Dekarboxylierung der Brenztraubensäure (Alkoholische Gärung, Buttersäuregärung und andere Gärungsformen)

Alle Organismen, die das Enzym Pyruvatdekarboxylase enthalten, können die Kohlenstoffkette der Brenztraubensäure um 1 C-Atom kürzen. Es entsteht Kohlendioxid, das gasförmig entweicht und den Charakter der Gärung äußerlich sichtbar macht. Man spricht bei Gärungen, die unter intensiver Gasentwicklung ablaufen, von stürmischen Gärungen. Dazu gehört die alkoholische Gärung. Bei der Milchsäuregärung erfolgt keinerlei Gasentwicklung (vorausgesetzt, daß es sich um reine Milchsäuregärung wie beim *Bacterium delbrückii* handelt!). Man nennt sie daher eine stille Gärung.

Das Dekarboxylierungsprodukt der Brenztraubensäure ist Azetaldehyd (Äthanal). Es kommt jedoch nicht frei vor, sondern ist gleich an das Koenzym der Dekarboxylierungen, das Thiaminpyrophosphat (s. S. 301) gebunden.

Alkoholische Gärung: Der Azetaldehydrest wird unter Mitwirkung des Enzyms Alkoholdehydrogenase zum Alkohol (Äthanol) reduziert und gleichzeitig vom Thiaminpyrophosphat getrennt. Als Reduktionsmittel dient wie bei der Milchsäuregärung das reduzierte Pyridinkoenzym aus der Glykolyse. Das $NADH_2$ wird dabei oxydiert und kann erneut in der Glykolyse reduziert werden. Die alkoholische Gärung vollzieht sich unter anaeroben Bedingungen. Der Azetaldehydrest dient als Akzeptor für den Wasserstoff aus der Substratoxydation in der Glykolyse. Während in der Milchsäuregärung nur ein Endprodukt, Milchsäure, entsteht, werden bei der alkoholischen Gärung zwei Produkte gebildet, das Äthanol und das Kohlendioxid. Auf 1 Molekül Hexose werden 2 Moleküle Äthanol und 2 Moleküle Kohlendioxid gebildet. Der Gewinn an arbeitsfähiger Energie steckt wie bei der Milchsäuregärung in zwei Molekülen ATP, die als Nettoenergieprodukt der Substratphosphorylierung aufgebaut werden.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow[\text{Thiaminpyro-phosphat}]{\text{Dekarboxylase}} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} + CO_2 \xrightarrow[\text{genase} + NADH_2]{\text{Alkoholdehydro-}} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + NAD + \text{Thiaminpyrophosphat}$$

Die alkoholische Gärung wird in erster Linie von Hefen bewirkt. Der gebildete Alkohol hemmt in einer bestimmten Konzentration den Gärungsvorgang dadurch, daß

die Gärungserreger abgetötet werden. Die Verträglichkeit ist bei verschiedenen Stämmen der Hefen unterschiedlich groß. Daher bilden z. B. verschiedene Weinhefestämme unterschiedlich stark alkoholhaltige Weine. — Die alkoholische Gärung der Hefen wird vom Menschen besonders bei der Herstellung von alkoholischen Getränken und im Bäckereigewerbe wirtschaftlich genutzt.

Neben den Hefen können auch viele Bakterien Hexosen zu Äthanol vergären. Auch Pflanzen zeigen unter bestimmten Umständen alkoholische Gärung. So findet man in Meristemen, die sehr arm an Interzellularen sind, jedoch einen intensiven oxydativen Stoffwechsel aufweisen, häufig Gärungsvorgänge.

Buttersäuregärung: Buttersäuregärung kommt nur bei Bakterien der Gattung *Clostridium* vor. Die einzelnen Arten bilden unterschiedliche Mengen an Buttersäure (Butansäure) bezogen auf die Menge des oxydierten Substrates. Neben Buttersäure können Ameisen-, Essig-, Propionsäure, Butanol, Azeton, Propanol und Äthanol entstehen. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Gärprodukte werden teilweise durch die Ernährungsbedingungen bestimmt. Neben Buttersäure wird Kohlendioxid gebildet, das bei der Dekarboxylierung der Brenztraubensäure entsteht.

Der Chemismus der Buttersäuregärung ist vielfach untersucht worden. Seine Aufklärung ist, soweit sie bisher gelang, ebenfalls mit der Anwendung radioaktiver Isotope verbunden. Der Abbau und die Oxydation der Monosaccharide, welche als Substrate dienen, erfolgt wie bei Milchsäuregärung und alkoholischer Gärung über die Glykolyse bis zur Brenztraubensäure. Dabei werden netto 2 ATP und 2 $NADH_2$ je Molekül Hexose erzeugt. Die Brenztraubensäure wird ebenso wie bei der alkoholischen Gärung dekarboxyliert. Der gebundene Azetaldehydrest ist dann aber Substrat eines weiteren Oxydationsvorganges, bei dem der Azetylrest entsteht. Dieser tritt ebenfalls nicht frei auf, sondern ist an das Koenzym der Azetylierungen (s. S. 73), Koenzym A, gebunden. Im Ergebnis dieser Umsetzungen, die im Zusammenhang mit der vollständigen Oxydation der Brenztraubensäure unter aeroben Bedingungen noch eingehender behandelt werden, liegen Azetyl-Koenzym A (abgekürtzt Azetyl-CoA) und reduziertes NAD vor. Reagieren nun zwei Moleküle Azetyl-CoA miteinander, so entstehen Azetazetyl-CoA und freies CoA. Diese Reaktion bildet also aus zwei Azetylresten mit je 2 C-Atomen eine Verbindung, welche 4 C-Atome enthält. Sie besitzt damit das Kohlenstoffgrundgerüst, welches auch in der Buttersäure vorliegt. Das Azetazetyl-CoA wird nun durch Reduktion in Butyryl-CoA übergeführt. Dazu werden je Molekül Buttersäurerest 2 $NADH_2$ oxydiert. Da im Verlaufe der Oxydation und Dekarboxylierung von 2 Triosen bis zum Azetylrest mehr reduziertes NAD gebildet, als bei der Reduktion des Azetazetyl-CoA zur Buttersäure verbraucht wird, wird bei der Buttersäuregärung ein drittes Produkt, Wasserstoff, gebildet. Er kann an die Umgebung der Zellen abgegeben werden, da die Buttersäuregärung unter anaeroben Bedingungen abläuft. Werden neben der Buttersäure andere Gärungsprodukte gebildet (z. B. Butanol, Azeton), was meist der Fall ist, dann wird die Wasserstoffentwicklung vermindert, da das reduzierte NAD teilweise durch andere Reaktionen innerhalb der Zellen oxydiert werden kann.

Auf die Biosynthese der anderen möglichen Gärungsprodukte der Buttersäuregärer soll hier nicht weiter eingegangen werden.

Übersicht über die Reaktionen, welche zur Bildung einiger Gärprodukte bei Buttersäurebakterien führen

(1) Hexosephosphate via Glykolyse → Brenztraubensäure

(2) Brenztraubensäure + Thiaminpyrophosphat (TPP) → CO_2 + Azetaldehyd-TPP

(3) Azetaldehyd-TPP + NAD + CoA $\xrightarrow[\text{Kofaktoren)}]{\text{(andere}}$ Azetyl-CoA + $NADH_2$ + TPP

(4) 2 Azetyl-CoA → Azetazetyl-CoA + CoA

(5) Azetazetyl-CoA + 2 $NADH_2$ → Butyryl-CoA + 2 NAD + H_2O

(6) Butyryl-CoA + H_2O → Buttersäure + CoA

(7) Buttersäure + 4 H → Butanol + H_2O

(8) Azetazetyl-CoA + H_2O → Azeton + CO_2 + CoA

(9) Azeton + 2 H → iso-Propanol

Die Reaktionen, welche von der Brenztraubensäure über Azetyl-CoA zur Buttersäure führen, sind auch Bestandteile der Fettsäuresynthese in Pflanzen und Tieren. Sie werden daher im Zusammenhang mit dem Fettsäurestoffwechsel (s. S. 422 f.) ausführlicher behandelt.

Übergang zur vollständigen Oxydation der Brenztraubensäure: Die vollständige Oxydation der Brenztraubensäure findet unter aeroben Bedingungen statt. Die Brenztraubensäure wird dazu, wie bei alkoholischer Gärung und Buttersäuregärung, dekarboxyliert. Das Dekarboxylierungsprodukt wird oxydiert. Es entsteht der Azetylrest, welcher an das Koenzym A gebunden vorliegt. Bis zu dieser Verbindung sind von den 6 C-Atomen, welche in einer Hexose zu Beginn der Glykolyse enthalten waren, noch 4 in 2 Molekülen Azetyl-CoA vorhanden. Ein Drittel der Hexose ist bereits vollständig zu Kohlendioxid oxydiert worden. Die restlichen zwei Drittel werden erst nach Verbindung des Azetylrestes mit einer Oxodikarbonsäure, der Oxalessigsäure, vollständig oxydiert. Dieser Vorgang findet im sogenannten Trikarbonsäurezyklus statt (s. S. 306 f.).

Hier sollen zuerst die Reaktionen beschrieben werden, welche bei der Dekarboxylierung und Oxydation der Brenztraubensäure zum Azetyl-CoA ablaufen.

(1) Brenztraubensäure + Thiaminpyrophosphat → Azetaldehyd-Thiaminpyrophosphat + CO_2

(2) Azetaldehyd-Thiaminpyrophosphat + oxydierte α-Liponsäure → Thiaminpyrophosphat + Azetylliponsäure

(3) Azetylliponsäure + CoA-SH → Azetyl-S-CoA + reduzierte α-Liponsäure

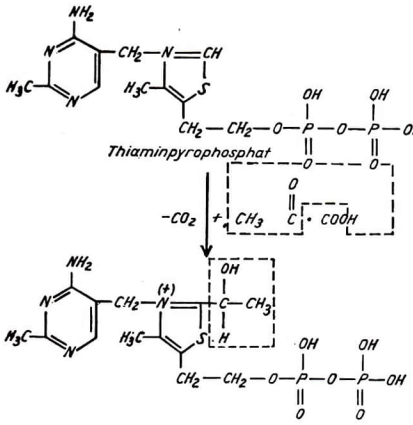
(4) Reduzierte α-Liponsäure + NAD → $NADH_2$ + oxydierte α-Liponsäure

(5) Azetyl-CoA + Oxalessigsäure + H_2O → Zitronensäure + CoA-SH

Brenztraubensäure + Oxalessigsäure + NAD + H_2O → Zitronensäure + CO_2 + $NADH_2$

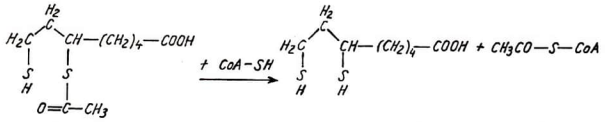
Die vollständige Oxydation der Brenztraubensäure beginnt mit einem Komplex von Reaktionen, an denen wenigstens 4 Kofaktoren mit den dazugehörigen Enzymen beteiligt sind. Alle Kofaktoren werden im Verlaufe der oxydativen Dekarboxylierung der Brenztraubensäure regeneriert, so daß der Prozeß erneut beginnen kann. Die Regeneration des CoA erfolgt bei der Verbindung des Azetylrestes mit Oxalessigsäure durch das kondensierende Enzym. Diese Reaktion führt in den Trikarbonsäurezyklus.

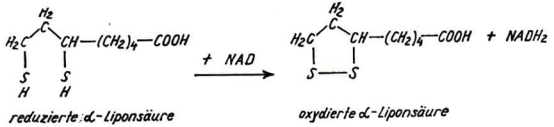
Auf die Bedeutung des **Thiaminpyrophosphates** als Kofaktor der oxydativen Dekarboxylierung wurde bereits früher (s. S. 105) und im Zusammenhang mit den Gärungen hingewiesen.



Bei der **α-Liponsäure** handelt es sich um einen Kofaktor für Redoxvorgänge. Die Redoxreaktion vollzieht sich an der Disulfidbrücke, die durch Reduktion in zwei Sulfhydrylgruppen übergeht und durch Rückoxydation wieder aufgebaut werden kann.

Die beiden anderen Kofaktoren wurden bereits bei der Besprechung der Nukleotide näher erläutert (s. S. 72f.).

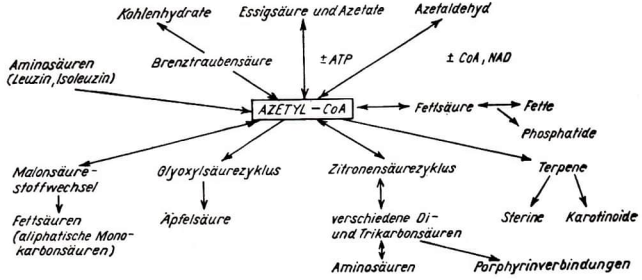




Die gleiche Reaktionsfolge finden wir bei der Dekarboxylierung anderer Karbonsäuren im oxydativen Stoffwechsel der Lebewesen. Auch bei diesen Umsetzungen sind als Kofaktoren Thiaminpyrophosphat, α-Liponsäure, NAD und CoA-SH beteiligt. Es handelt sich dabei um ein **Multienzymsystem**, das gemeinsam strukturell fixiert ist und in bestimmter Reihenfolge der Reaktionen die oxydative Dekarboxylierung katalysiert.

Die wichtigste Verbindung dieses Systems ist das **Azetyl-Koenzym A**. Es nimmt eine zentrale Stellung im Stoffwechsel der Monokarbonsäuren, der vollständigen Oxydation von Kohlenhydraten, der Umwandlung von Kohlenhydraten in Fette und umgekehrt, im Stoffwechsel einiger Aminosäuren und im Stoffwechsel verschiedener sekundärer Pflanzenstoffe, z. B. der Terpenverbindungen (ätherische Öle, Karotinoide u. a.), ein. Durch Koppelung mit Koenzym A werden exogene Substrate des Atmungsstoffwechsels aktiviert und in den reaktionsfähigen Zustand versetzt. Einige der wichtigsten Verbindungen, die mit Hilfe des Azetyl-Koenzym A hergestellt werden, sind im nachfolgenden Schema zusammengefaßt. Die Entdeckung des Koenzyms der Azylierungen ist besonders mit dem Namen von LIPMAN verbunden, welcher für seine bahnbrechenden Arbeiten über diese wichtige Verbindung 1953 den Nobelpreis erhielt.

Die Verbindungen, welche oberhalb des Azetyl-CoA im Schema aufgeführt sind, können normalerweise als Donatoren des Azetylrestes angesehen werden, während die unten stehenden Stoffe als Akzeptorverbindungen zu betrachten sind. Es muß dabei jedoch beachtet werden, daß einige der Akzeptorverbindungen auch als Donatoren fungieren können, z. B. die Fettsäuren, welche bei ihrem oxydativen Abbau in Azetyl-CoA überführt werden. Von hier aus können andere Verbindungen aufgebaut werden.



Übersicht über Stoffwechselreaktionen, die mit Azetyl-Koenzym A verbunden sind (etwas vereinfacht nach DECKER 1959)

Karboxylierung der Brenztraubensäure

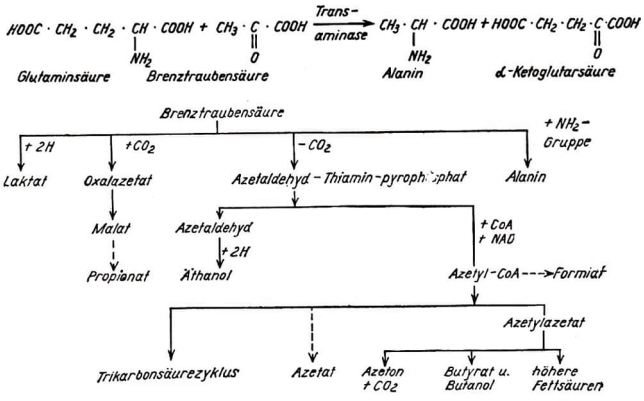
Die Karboxylierung von Brenztraubensäure erfolgt bei Pflanzen mit C_4-Dikarbonsäureweg der CO_2-Reduktion bei der Photosynthese (s. S. 257) in den Chloroplasten und führt zur Bildung von Oxalessigsäure, die dann zu Äpfelsäure reduziert, zu Asparaginsäure aminiert oder erneut zu Brenztraubensäure dekarboxyliert werden kann. Mit Hilfe dieser Reaktionen kann man eine Erscheinung interpretieren, die als „Säurestoffwechsel der Sukkulenten" bezeichnet wird. Bei diesen Pflanzen kommt es zu einer starken Anreicherung von Äpfelsäure in der Dunkelheit während der Nacht, wobei eine deutliche Ansäuerung in den Zellen erfolgt. Bei Tageslicht wird der Äpfelsäurepool abgebaut. Die C-Atome der Äpfelsäure werden zur Biosynthese von Kohlenhydraten verwendet. Eine Biosynthese von Kohlenhydraten aus Dikarbonsäure erfolgt ebenfalls bei der CO_2-Reduktion auf dem Wege des C_4-Dikarbonsäureweges. Beide daran beteiligten Zyklen (C_4-Dikarbonsäure- und Calvinzyklus) gehen gleichzeitig und abhängig vom Licht vor sich. Im Falle des „diurnalen Säurezyklus" bei Sukkulenten, d. h. der Ansäuerung während der Nacht und der Absäuerung während des Tages, könnte nachts eine CO_2-Fixierung durch Karboxylierung von phosphorylierter Brenztraubensäure erfolgen, wobei die Reaktionen mit denen des C_4-Dikarbonsäureweges identisch sein könnten. Am Tage würde dann der 2. Teil der Reaktionen folgen, durch den die Kohlenhydrate synthetisiert werden. Dazu müßte die Äpfelsäure unter Oxydation dekarboxyliert und das freigesetzte CO_2 dann assimiliert werden. Der Beweis für diese Hypothese steht noch aus, insbesondere fehlt der Beweis dafür, daß bei Sukkulenten die Reaktionen des C_4-Dikarbonsäureweges vorkommen. Andererseits sind Synthese von Äpfelsäure aus Brenztraubensäure und oxydative Dekarboxylierung der Äpfelsäure bei Sukkulenten bewiesen.

Auch andere Karbonsäuren können im Stoffwechsel der Pflanzen karboxyliert werden. Mit den Karboxylierungsreaktionen im oxydativen Stoffwechsel (Wood-Werkman-Reaktionen) der Pflanzen und Tiere haben wir einen Vorgang kennengelernt, der eine nicht photosynthetische Kohlendioxidfixierung gestattet. Diese ist jedoch mengenmäßig allgemein nicht mit den Leistungen der Photosynthese zu vergleichen.

Die Bedeutung dieser Karboxylierungen besteht auch darin, daß bei Entnahme von Zwischenverbindungen aus dem Trikarbonsäurezyklus der Akzeptor für die aktivierte Essigsäure, das Oxalazetat, in genügendem Maße regeneriert werden kann, damit die Startreaktionen des Zyklus nicht unterbrochen werden. Eine solche Regeneration der Oxalessigsäure kann besonders im Zusammenhang mit der Bildung primärer Aminosäuren aus Ketosäuren des Trikarbonsäurezyklus von Bedeutung sein (s. S. 367).

Aminierung der Brenztraubensäure

Die Aminosäuren entstehen im Stoffwechsel allgemein durch Aminierung von Oxosäuren. Auch die Brenztraubensäure gehört zu den Oxosäuren. Die entsprechende Aminosäure ist das Alanin, die α-Aminopropionsäure. Sie entsteht durch Transaminierung in einer Reaktion mit einer anderen Aminosäure. Dabei wird die Aminogruppe aus dieser anderen Aminosäure auf die Brenztraubensäure übertragen, während die Donatoraminosäure in eine Oxosäure übergeht. Als Beispiel für diese Reaktion, welche beim Stoffwechsel der Aminosäuren eingehender beschrieben werden wird, soll hier die Transaminierung zwischen Glutaminsäure und Brenztraubensäure stehen:



Übersicht über die Reaktionen der Brenztraubensäure im Stoffwechsel (nach KREBS und KORNBERG 1957, vereinfachtes Schema)

Vollständige Oxydation der Brenztraubensäure

Im Verlaufe der Glykolyse waren 2 Moleküle Brenztraubensäure als Abbauprodukte eines Hexosemoleküls entstanden. Im oxydativen Schritt der Glykolyse wurden 2 Moleküle reduziertes NAD ($NADH_2$) gebildet. Durch die oxydative Dekarboxylierung der Brenztraubensäure entstanden 2 Azetyl-Koenzym A neben 2 CO_2 und weiteren 2 $NADH_2$. Die verschiedenen Formen der Gärungen verwandeln Brenztraubensäure in eine Reihe anderer Stoffe, die jedoch alle mehr oder weniger lange organische Kohlenstoffgerüste besitzen. Diese Stoffe enthalten noch einen großen Teil der Energie, welche anfangs im Hexosemolekül vorhanden war. Sie sind das Ergebnis eines unvollständigen oxydativen Abbaus der Hexosen, wie er sich unter anaeroben Bedingungen hauptsächlich bei Mikroorganismen vollzieht. Alle Pflanzen, Tiere und viele Mikroorganismen können die Brenztraubensäure jedoch vollständig zu Kohlendioxid und Wasser oxydieren. Sie erreichen dadurch das Vielfache der Energieausbeute, die bei den unvollständigen Oxydationsvorgängen erzielt wird.

Die Erforschung des Hauptweges der vollständigen Oxydation der Brenztraubensäure im Trikarbonsäurezyklus ist besonders mit den Namen KREBS und MARTIUS verbunden. Schon bevor KREBS 1936 seine Untersuchungsergebnisse publiziert hatte, waren Hypothesen über einen zyklischen Weg der Oxydation von Brenztraubensäure entwickelt worden, an dem Dikarbonsäuren beteiligt sein sollten. Zwischen diesen Dikarbonsäuren, die auch im Trikarbonsäurezyklus eine wesentliche Rolle spielen, waren Beziehungen festgestellt worden, die mit den Oxydationsvorgängen an organischen Atmungssubstraten im Zusammenhang stehen mußten. Erst durch die Untersuchungen von KREBS, welche an Taubenbrustmuskelgewebe durchgeführt

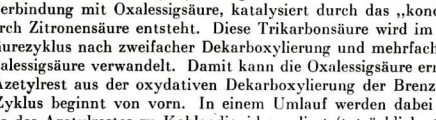
wurden, konnten der wirkliche Zusammenhang und die Beteiligung von organischen Trikarbonsäuren nachgewiesen werden, worauf der Name Trikarbonsäurezyklus zurückzuführen ist. Daneben werden synonym folgende Bezeichnungen verwendet: Säurezyklus, Zitronensäurezyklus, Krebs-Zyklus oder Krebs-Martius-Zyklus. Später erst hat man weitere Wege der vollständigen Oxydation von Hexosen gefunden. Es handelt sich hierbei besonders um die sogenannte direkte Hexoseoxydation durch den Hexosemonophosphat-Zyklus. Einige grundlegende Tatsachen daraus waren ebenfalls schon in den dreißiger Jahren unseres Jahrhunderts bekannt geworden. Diese Forschungen sind besonders mit dem Namen von O. WARBURG verbunden. Aber es gelang erst wesentlich später, die Zusammenhänge im zyklischen Hexosemonophosphatstoffwechsel aufzuklären. Besondere Erfolge hatte HORECKER, weshalb dieser Oxydationsweg teilweise auch als Horecker-Zyklus bezeichnet wird (s. S. 312).

Der Trikarbonsäurezyklus

Im Zusammenhang mit den Reaktionen der Brenztraubensäure wurde bereits auf den Mechanismus der Dekarboxylierung und Oxydation hingewiesen, welcher zur Bildung des Azetyl-Koenzym A führt. Azetyl-Koenzym A kann in einer Vielzahl von verschiedenen Stoffwechselvorgängen umgesetzt werden. Einer der wichtigsten davon ist die Verbindung mit Oxalessigsäure, katalysiert durch das „kondensierende Enzym", wodurch Zitronensäure entsteht. Diese Trikarbonsäure wird im Verlaufe des Trikarbonsäurezyklus nach zweifacher Dekarboxylierung und mehrfacher Oxydation wieder in Oxalessigsäure verwandelt. Damit kann die Oxalessigsäure erneut als Akzeptor für den Azetylrest aus der oxydativen Dekarboxylierung der Brenztraubensäure dienen. Der Zyklus beginnt von vorn. In einem Umlauf werden dabei theoretisch beide C-Atome des Azetylrestes zu Kohlendioxid oxydiert (tatsächlich stammt nur 1 C-Atom aus dem Azetylrest, das andere aus Oxalazetat), während die Wasserstoffatome zur Reduktion von NAD verwendet werden. Im Trikarbonsäurezyklus werden 4 mal 2 H auf NAD bzw. FAD übertragen.

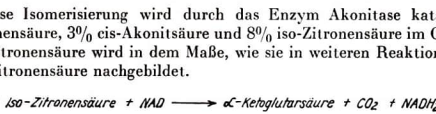
Die wichtigsten Reaktionen des Trikarbonsäurezyklus sind:

(1) Zitronensäure ⟶ cis-Akonitsäure + H_2O ⟶ iso-Zitronensäure



Diese Isomerisierung wird durch das Enzym Akonitase katalysiert, wobei 89% Zitronensäure, 3% cis-Akonitsäure und 8% iso-Zitronensäure im Gleichgewicht stehen. Iso-Zitronensäure wird in dem Maße, wie sie in weiteren Reaktionen verbraucht wird, aus Zitronensäure nachgebildet.

(2) Iso-Zitronensäure + NAD ⟶ α-Ketoglutarsäure + CO_2 + $NADH_2$



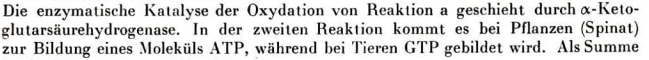
Diese Reaktion ist der erste oxydative Schritt im Zyklus. Sie läuft in Verbindung mit einer Dekarboxylierung ab. Als Zwischenverbindung dieser Reaktion tritt Oxalbernsteinsäure auf, die meist enzymgebunden vorliegt. Bei dieser Trikarbonsäure handelt es sich, ebenso wie bei der Brenztraubensäure, um eine 2-Oxosäure. Das Reaktionsprodukt, die um 1 C-Atom gegenüber der iso-Zitronen- oder Oxalbernsteinsäure kürzere α-Ketoglutarsäure, ist auch eine solche 2-Oxosäure. Diese wird in einer dritten Reaktion dekarboxyliert. — Die Oxydation der iso-Zitronensäure wird von der iso-Zitronensäuredehydrogenase katalysiert.

(3) Oxydative Dekarboxylierung der α-Ketoglutarsäure. Die Reaktion läßt sich in folgenden 2 Gleichungen ausdrücken:

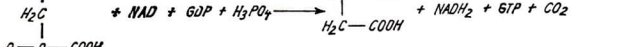
a. α-Ketoglutarsäure + CoA + NAD
→ Bernsteinsäure-S-CoA (Sukzinyl-CoA) + $NADH_2$ + CO_2

b. Sukzinyl-S-CoA + ADP + H_3PO_4 → Bernsteinsäure + ATP + CoA-SH

Die Reaktionsfolge entspricht jener oxydativen Dekarboxylierungsreaktion, die Brenztraubensäure in Azetyl-Koenzym A verwandelt. Der Azetylrest wird in der Startreaktion des Trikarbonsäurezyklus auf Oxalessigsäure übertragen, wobei gleichzeitig das Koenzym A regeneriert wird. Es gibt jedoch auch hier die Möglichkeit einer Reaktion des Azetyl-Koenzym A mit anorganischem Phosphat und ADP unter Bildung von freier Essigsäure, Koenzym A und ATP. Auf diesem Wege erfolgt die im Schema der Reaktionen von Brenztraubensäure auf Seite 305 beschriebene Azetatbildung. Die enzymatische Katalyse der Oxydation von Reaktion a geschieht durch α-Ketoglutarsäurehydrogenase. In der zweiten Reaktion kommt es bei Pflanzen (Spinat) zur Bildung eines Moleküls ATP, während bei Tieren GTP gebildet wird. Als Summe beider Umsetzungen ergibt sich:

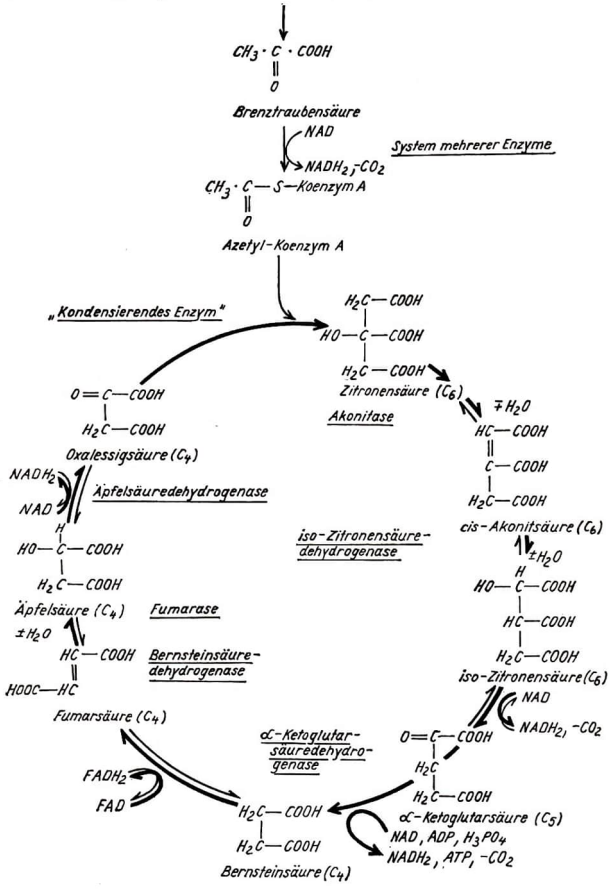


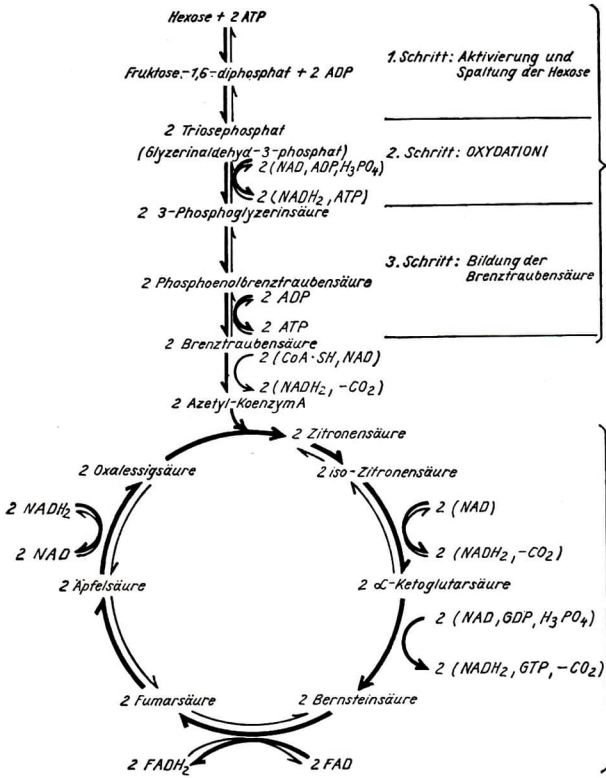
Durch das Enzym Bernsteinsäurehydrogenase wird Bernsteinsäure zur Fumarsäure (Buten-(2)-disäure) oxydiert. In diesem Falle dient nicht NAD, sondern FAD, also ein Flavinkoenzym, als Akzeptor für den Wasserstoff. Daraus ergeben sich an dieser Stelle besondere Probleme im Zusammenhang mit der Endoxydation des Wasserstoffs (s. S. 316 f.).



Fumarsäure wird durch Fumarase zu Äpfelsäure umgewandelt. In der 6. Reaktion wird der Akzeptor für das Produkt der oxydativen Dekarboxylierung von Brenztraubensäure, den Azetylrest, zurückgebildet. Das katalysierende Enzym heißt Äpfelsäure-

Schema des Trikarbonsäurezyklus (Enzymnamen unterstrichen)





$$\text{Hexose} + 10\ \text{NAD} + 2\ \text{FAD} + 4\ \text{ADP} + 4\ H_3PO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 10\ NADH_2 + 2\ FADH_2 + 4\ \text{ATP}$$

$$\text{Endoxydation: } 10\ NADH_2 + 2\ FADH_2 + 34\ \text{ADP} + 34\ H_3PO_4 + 6\ O_2 \rightarrow 12\ H_2O + 34\ \text{ATP} + 10\ \text{NAD} + 2\ \text{FAD}$$

$$\text{Bilanz: Hexose} + 6\ H_2O + 6\ O_2 + 38\ \text{ADP} + 38\ H_3PO_4 \rightarrow 6\ CO_2 + 12\ H_2O + 38\ \text{ATP}$$

Stark vereinfachtes Schema der vollständigen Oxydation einer Hexose auf dem Wege der Glykolyse, des Säurezyklus und der Atmungskette

dehydrogenase. Damit kann die Startreaktion des Trikarbonsäurezyklus erneut ablaufen. Summiert man diese 6 Gleichungen der Umsetzungen im Trikarbonsäurezyklus unter Einbeziehung der summarischen Gleichung für die oxydative Dekarboxylierung der Brenztraubensäure (Oxalazetat + Pyruvat + NAD + $H_2O \rightarrow$ Zitrat + CO_2 + $NADH_2$), so erhält man für die vollständige Oxydation der Brenztraubensäure folgende Gleichung:

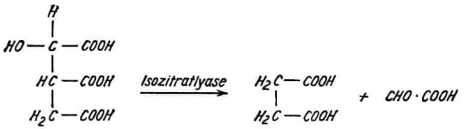
$$\text{Pyruvat} + 4\,\text{NAD} + \text{FAD} + \text{ADP} + H_3PO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,NADH_2 + FADH_2 + \text{ATP}$$

Die 3 C-Atome des Kohlenstoffgerüsts der Brenztraubensäure erscheinen formal auf der rechten Seite unserer Gleichung in 3 Kohlendioxidmolekülen. Außerdem liegen auf dieser Seite der Gleichung 5mal 2 Wasserstoffatome an Kofaktoren der wasserstoffübertragenden Enzyme gebunden vor. Sie stammen formal betrachtet aus verschiedenen Wasserstoffdonatoren unter den Verbindungen auf der linken Gleichungsseite und werden in der Atmungskette (s. S. 316) mit Luftsauerstoff zu Wasser oxydiert. Durch Glykolyse und Trikarbonsäurezyklus wird also ein Hexosemolekül zu 6 CO_2 und (netto) 6 H_2O oxydiert (s. Schemata auf S. 308 und 309).

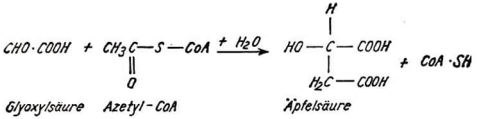
Der Glyoxylsäurezyklus

Bei der Untersuchung des Mechanismus der Oxydation von Verbindungen mit 2 C-Atomen wurde eine Variante des Trikarbonsäurezyklus entdeckt, welche als Glyoxylsäurezyklus bezeichnet wird. Auch die Erforschung dieses Mechanismus des Säurestoffwechsels ist eng mit dem Namen von KREBS verbunden. Der Glyoxylsäurezyklus hat besondere Bedeutung für die Regulation des Oxalessigsäurespiegels bei Mikroorganismen und in fettreichen Geweben höherer Pflanzen. Wird für die Biosynthese von Aminosäuren aus dem Trikarbonsäurezyklus α-Ketoglutarsäure oder Oxalessigsäure abgezweigt, so kann die vom Organismus für die Startreaktion des Trikarbonsäurezyklus zur Verfügung gestellte Oxalessigsäuremenge nicht regeneriert werden. Der Zyklus käme zum Stillstand, wenn kein Ersatz der Oxalessigsäure stattfände. Dieser Ersatz kann in gewissem Umfang durch die Karboxylierung von Brenztraubensäure geschaffen werden. In den genannten Objekten ist die Synthese der Oxalessigsäure über den Glyoxylsäurezyklus möglich.

Die ersten Reaktionen des Trikarbonsäure- und des Glyoxylsäurezyklus gleichen sich. Auch beim Glyoxylsäureweg erfolgt eine Verbindung von Oxalessigsäure mit Azetyl-Koenzym A unter Bildung von Zitronensäure. Diese wird über die beschriebene Gleichgewichtsreaktion in iso-Zitronensäure umgewandelt. Iso-Zitronensäure reagiert nun nicht unter Dekarboxylierung zu α-Ketoglutarsäure, sondern wird durch das Enzym Isozitratlyase in Bernsteinsäure und Glyoxylsäure gespalten.



Die Glyoxylsäure, welche dem Zyklus auch den Namen gab, reagiert weiter mit einem Molekül Azetyl-Koenzym A, wobei Äpfelsäure entsteht. Diese Reaktion entspricht der Startreaktion des Trikarbonsäurezyklus, bei der Zitronensäure gebildet wird.

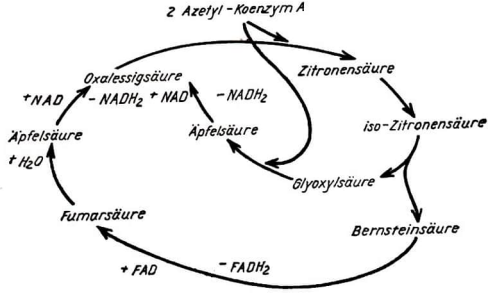


Auch die Bernsteinsäure kann durch zwei Reaktionen, die uns schon aus dem Trikarbonsäurezyklus bekannt sind, in Äpfelsäure umgewandelt werden:

1. Bernsteinsäure + FAD → Fumarsäure + $FADH_2$
2. Fumarsäure + H_2O → Äpfelsäure

Beide Äpfelsäuremoleküle werden dann durch die Äpfelsäuredehydrogenase in Oxalessigsäure verwandelt. Sie können jedoch auch für Synthesen verwendet werden.

Die Enzyme des Glyoxylsäurezyklus sind bisher aus Mikroorganismen und Pflanzen bekannt. Er wurde an solchen Lebewesen erforscht, die ihren Energiebedarf bei heterotropher Ernährung ausschließlich aus solchen organischen Kohlenstoffverbindungen decken können, welche nur 2 Kohlenstoffatome besitzen (Azetate, Äthanol u. a.).



Bilanz der Reaktionen des Glyoxylsäurezyklus

Azetyl-CoA + Oxalessigsäure + H_2O	→ Zitronensäure + CoA-SH
Zitronensäure	→ iso-Zitronensäure
iso-Zitronensäure	→ Bernsteinsäure + Glyoxylsäure
Azetyl-CoA + Glyoxylsäure + H_2O	→ Äpfelsäure + CoA-SH
Bernsteinsäure + FAD	→ Fumarsäure + $FADH_2$
Fumarsäure + H_2O	→ Äpfelsäure
2 Äpfelsäure + 2 NAD	→ 2 Oxalessigsäure + 2 $NADH_2$

Summe: 2 Azetyl-CoA + 3 H_2O + FAD + 2 NAD
→ **Oxalessigsäure** + $FADH_2$ + 2 $NADH_2$ + 2 CoA-SH

Im Endosperm von *Ricinus*-Samen und in *Phaseolus*-Blättern hat man in den letzten Jahren zytoplasmatische Partikel entdeckt, in denen die Enzyme des Glyoxylsäurezyklus und im Falle des *Ricinus*-Endosperms auch alle Peroxydaseaktivität dieses Gewebes lokalisiert sind. Diese Partikel haben den Namen Glyoxysomen erhalten. Über ihre Funktion ist noch nichts Näheres bekannt.

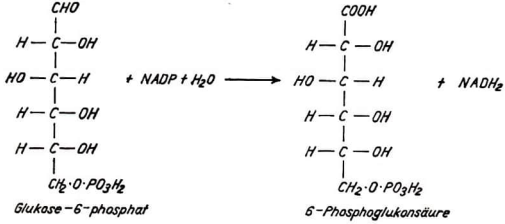
Direkte Oxydation im Hexosemonophosphatweg nach HORECKER

Glykolyse und Zitronensäurezyklus führen zur vollständigen Oxydation einer Hexose, ohne daß daran direkt eine Dekarboxylierung oder Oxydation vollzogen wird. Die eigentlichen Schritte der Substratoxydation vollziehen sich an Abbau- und Umwandlungsprodukten, die aus dem Ausgangssubstrat entstanden sind. Später wurde jedoch ein zweiter Weg zur Hexoseoxydation gefunden, der in vielen Teilschritten dem umgekehrten Reaktionsmechanismus der Pentose-Regeneration im Zyklus nach CALVIN entspricht.

Die einzelnen Reaktionen dieses ebenfalls zyklisch verlaufenden Prozesses sind folgende:

(1) Oxydation der Glukose in ihrer phosphorylierten Form (Glukose-6-phosphat) durch ein Enzym, die Glukose-6-phosphat-dehydrogenase, wobei nicht wie im Trikarbonsäurezyklus NAD, sondern NADP als Kofaktor dient.

Reaktion (1):



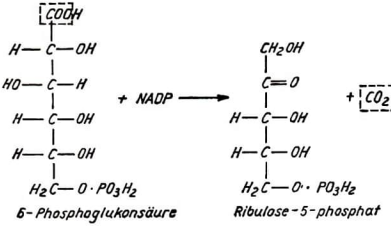
Das Produkt dieses oxydativen Vorganges ist eine organische Säure. Da der Zucker am 1. C-Atom oxydiert wurde, handelt es sich um eine „on-Säure" (zur Nomenklatur der Oxydationsprodukte von Zuckern s. S. 32).

(2) Die zweite Reaktion ist eine oxydative Dekarboxylierung. Das katalysierende Enzym heißt 6-Phosphoglukonatdehydrogenase. Als Kofaktor wirkt wiederum NADP mit. Das Reaktionsprodukt ist eine Pentose, das Ribulose-5-phosphat.

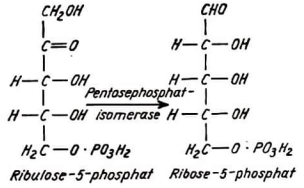
(3) und (4) In diesen beiden Reaktionen erfolgen Epimerisierung des Ribulose-5-phosphates in Ribose- und Xylulose-5-phosphat. Die Enzyme sind Pentosephosphatisomerase und Pentosephosphatepimerase.

(5) Durch eine Transketolasereaktion reagieren Ribose-5-phosphat und Xylulose-5-phosphat miteinander zu Sedoheptulose-7-phosphat und Glyzerinaldehyd-3-phosphat.

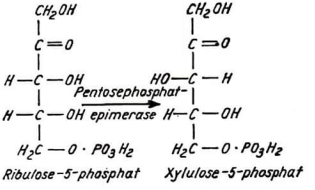
Reaktion (2):



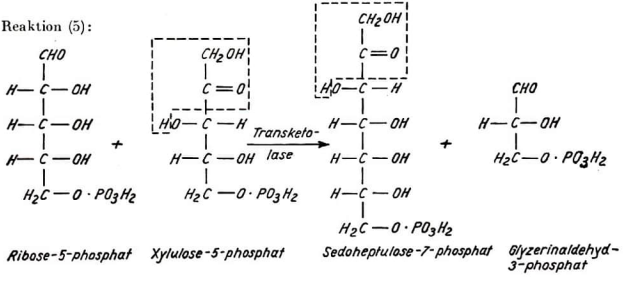
Reaktion (3):



Reaktion (4):

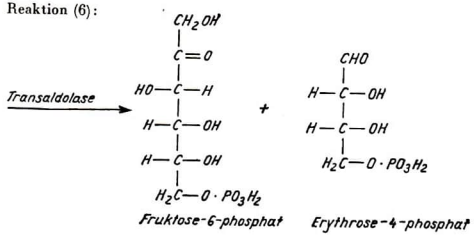


Reaktion (5):



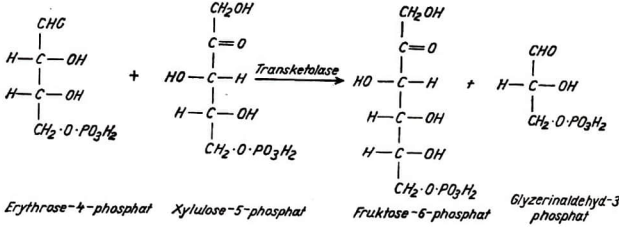
(6) Durch Reaktion von Sedoheptulose-7-phosphat mit 1 Molekül Glyzerinaldehyd-3-phosphat kommt es zur Bildung von Erythrose-4-phosphat und Fruktose-6-phosphat. Diese Umsetzung wird durch das Enzym Transaldolase katalysiert. In Fortsetzung des rechten Teils der Gleichung von Reaktion (5) kann diese Umsetzung folgendermaßen formuliert werden:

Reaktion (6):



(7) Erythrose-4-phosphat reagiert mit einem weiteren Molekül Xylulose-5-phosphat zu Fruktose-6-phosphat und Glyzerinaldehyd-3-phosphat. Auch diese Reaktion wird von der Transketolase katalysiert.

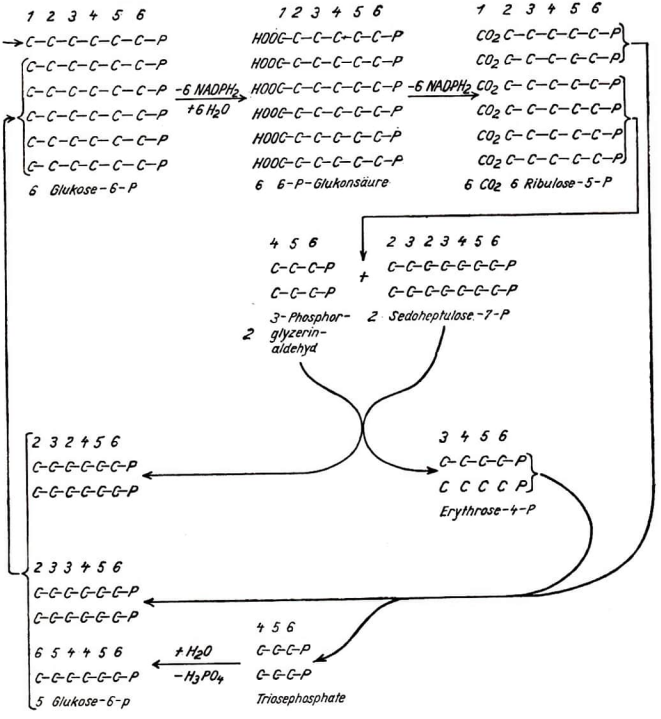
Reaktion (7):



(8) Glyzerinaldehyd-3-phosphat liegt im Gleichgewicht mit seiner isomeren Form, dem Dioxyazetonphosphat, vor. Beide reagieren miteinander und bilden ein Molekül Fruktose-6-phosphat. Als Enzym wirkt Aldolase mit. Diese Reaktion wurde ebenfalls bereits im Zusammenhang mit der Photosynthese beschrieben (s. S. 251).

Die Reaktionsgleichungen wurden ohne Rücksicht auf die quantitativen Verhältnisse wiedergegeben. So geht an verschiedenen Stellen Glyzerinaldehyd-3-phosphat in die Reaktion ein, welches vorher nicht in den Umsetzungen der direkten Glukoseoxydation entstanden sein kann. Diese Triosephosphatmoleküle können durch Überführung aus dem glykolytischen Abbauweg in den Horecker-Zyklus gelangen. Sie lassen sich jedoch auch zwanglos aus dem System dieser Reaktionen herleiten, wenn man von mehr als 1 Molekül Hexosephosphat ausgeht. Aus 6 Molekülen Hexosephosphat werden im Verlaufe der direkten Oxydation 6 CO_2 abgespalten. Es entstehen 6 Pentosen, die im Verlaufe der übrigen Reaktionen wieder in 5 Hexosen verwandelt werden können. Es wird also im Ergebnis der Umsetzungen der gesamten Reaktionskette 1 Molekül Hexose vollständig oxydiert. Wird in den Zyklus nun 1 weiteres Hexosemolekül eingeführt, dann kann erneut 1 Molekül Hexose vollständig oxydiert werden. Die Oxydation eines

Glukosemoleküls im Hexosemonophosphatweg führt neben der Bildung von 6 CO_2 auch zur Reduktion von 12 Molekülen NADP. Diese werden synthetischen Stoffwechselreaktionen zugeführt oder der Wasserstoff wird nach Übertragung auf NAD in der Atmungskette (s. S. 316 ff.) zu Wasser oxydiert wie bei der vollständigen Glukoseoxydation über Glykolyse und Trikarbonsäurezyklus. Eine direkte Oxydation des $NADPH_2$ scheint auf dem Wege der Atmungskette nicht möglich zu sein.



Summe.: 6 Glukose-6-phosphat + $7H_2O$ + 12 NADP ⟶ 6 CO_2 + 12 $NADPH_2$ + H_3PO_4

Durch das Vorkommen von Triosen als Zwischenprodukte des direkten Abbauweges besteht eine enge Beziehung zum Glykolysesystem. Daher können die Triosephosphate auch über diesen Weg weiter oxydiert werden. Zusammen mit der Oxydation im Trikarbonsäurezyklus erfolgt dann ebenfalls eine vollständige Oxydation der Hexosephosphate.

Die Bedeutung dieses Weges der direkten Oxydation von Hexosephosphaten ist heute noch nicht vollkommen erforscht. Da nur in seltenen Fällen eine Transhydrogenase nachgewiesen werden konnte, welche den Wasserstoff von $NADPH_2$ auf NAD übertragen kann (z. B. bei Hefen), außerdem aber eine direkte Oxydation von $NADPH_2$ auf dem Wege der üblichen Atmungskette nicht möglich zu sein scheint, dürfte der Hexosemonophosphatweg nach heutigem Wissen weniger dem Energiegewinn als synthetischen Leistungen dienen. So erfolgen innerhalb dieses Reaktionssystems verschiedene Umsetzungen mit Pentosen, die aus dem Hexosemonophosphatweg für den Aufbau von Nukleotiden, Nukleinsäuren und Pentosanen abgezweigt werden können.

Durch Einsatz von markierten Atmungssubstraten hat man versucht, den Anteil der direkten Oxydation am oxydativen Abbau der Hexosen in den verschiedenen Organismen zu bestimmen. Dabei ging man von der Überlegung aus, daß bei der direkten Oxydation allein das 1. C-Atom der Hexose durch Dekarboxylierung als Kohlendioxid abgespalten werden kann. Wird die Hexose auf dem Wege über Glykolyse und Trikarbonsäurezyklus oxydiert, dann unterliegen auch andere Kohlenstoffatome der Dekarboxylierung. Füttert man nun in einem Versuch Glukose-$^{14}C_1$ und Glukose-$^{14}C_6$, das heißt an verschiedenen Kohlenstoffatomen radioaktiv markierte Hexosen, dann kann aus dem Anteil des radioaktiven Kohlenstoffs, welcher bei Fütterung der einen oder anderen Verbindung entwickelt wird, auf die Größe der Beteiligung der beiden verschiedenen Abbauwege geschlossen werden. Die Hauptfehlerquelle dieser Methode liegt darin, daß innerhalb der Zellen keine Trennung der beiden Stoffwechselwege besteht, so daß Triosephosphatmoleküle zwischen Hexosemonophosphatweg und dem Glykolyse-Trikarbsonsäure-System ausgetauscht werden können (s. o.). Trotz dieser Einschränkung des Wertes derartiger Untersuchungen haben sie doch gezeigt, daß ein wesentlich geringerer Teil der Hexoseoxydation über den direkten Weg erfolgt als auf dem Wege über Glykolyse- und Trikarbonsäurezyklus. Dieser Weg bildet demnach das Hauptsystem der Oxydation verschiedener Substrate. Das ist verständlich, denn seine Stoffwechselanschlüsse gestatten nicht nur eine Oxydation von Kohlenhydraten, sondern auch von Fetten und Eiweißen (s. S. 388).

Die Atmungskette

Glykolyse, Trikarbonsäurezyklus und direkte Hexosemonophosphat-Oxydation bilden zusammen das System der sogenannten Substratoxydation. Daneben gibt es besonders bei den Mikroorganismen noch mannigfaltige Abwandlungen, welche ebenfalls der Oxydation von Kohlenhydraten oder anderen Substraten dienen. Stets erfolgt jedoch die Oxydation der Substrate nicht durch den Luftsauerstoff, sondern durch Wasserstoffabspaltungen, die Dehydrogenierungen. Die Energieumsetzungen sind bei diesen Reaktionen relativ gering. Den eigentlichen Oxydationsvorgang, bei dem die Hauptmenge an Energie aus der Atmung umgesetzt wird, bildet die sogenannte **Atmungskette**.

In der Atmungskette wird Wasser durch die Oxydation des Substratwasserstoffs mit Luftsauerstoff gebildet. Die Reaktion von Luftsauerstoff mit Wasserstoff ist allgemein als Knallgasreaktion bekannt. In den Lebewesen läuft keine derartige Explosionsreaktion ab. Das hohe Reduktionspotential des Wasserstoffs, welcher an die Kofaktoren der Transhydrogenasen gebunden vorliegt, wird stufenweise abgebaut und dem Redox-

potential des Sauerstoffs angenähert. Erst nachdem dies geschehen ist, wird Wasser gebildet.

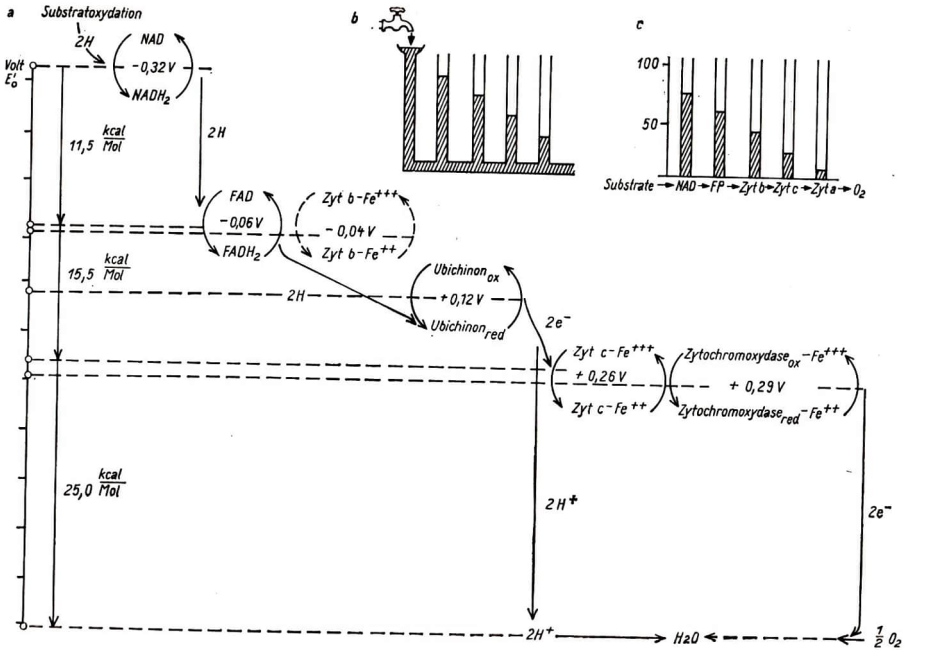
Die einzelnen Schritte im stufenweisen Abbau des Redoxpotentials vom Wasserstoff sind unterschiedlich groß. Jene Schritte, bei denen eine genügend große Energieumsetzung stattfindet, sind mit der Energiespeicherung in ATP gekoppelt. Auf dem Wege des Wasserstoffs oder der beiden Elektronen zweier Wasserstoffatome durch die Kette der Redoxenzyme, welche an der Atmungskette beteiligt sind (das Zytochromsystem wurde bereits bei der Behandlung der Porphinverbindungen auf S. 82 beschrieben), können maximal 3 Moleküle ATP aus 3 Molekülen ADP und 3 Molekülen anorganischen Orthophosphats gebildet werden.

Im Verlaufe der Substratoxydation wurden 12 reduzierte Kofaktoren von Dehydrogenasen je Hexosemolekül gebildet. Sie werden in der Atmungskette mit 6 Molekülen Luftsauerstoff zu 12 Molekülen Wasser oxydiert. In 10 Fällen handelt es sich bei den reduzierten Kofaktoren um $NADH_2$. Die restlichen beiden reduzierten Kofaktoren sind $FADH_2$. Da der erste Schritt in der Atmungskette die Übertragung des Wasserstoffs von reduziertem Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid auf das Flavin-Adenin-Dinukleotid ist, dieser Schritt aber bereits unter Bildung eines Moleküls ATP vor sich geht, kann bei der Oxydation, ausgehend von $FADH_2$, nur noch zweimal ATP entstehen. Daraus ergibt sich eine theoretische Bilanz der ATP-Bildung in der Atmungskette von $10 \cdot 3$ ATP $+ 2 \cdot 2$ ATP $=$ 34 ATP. Dazu kommen noch 4 ATP-Moleküle, welche bei der Substratoxydation im Trikarbonsäurezyklus (α-Ketoglutarsäure → Bernsteinsäure) und im Verlaufe der Glykolyse gebildet werden. Als theoretische Energiebilanz ergibt sich eine Speicherung von arbeitsfähiger Energie in 38 Molekülen ATP bei vollständiger Oxydation von 1 Molekül Hexose. Die Übertragung einer Phosphatgruppe auf ATP ist eine endergone Reaktion und führt zur Speicherung von Energie aus der biologischen Oxydation in ATP. Zur Synthese von 1 Mol ATP aus ADP und H_3PO_4 werden 7000 cal benötigt. Daher werden in den 38 Mol ATP 266000 cal jener 674000 cal gespeichert, welche in einem Mol Glukose enthalten sind. Die Atmung besitzt demnach einen Wirkungsgrad von etwa 41 Prozent. Die Energie, welche in den ATP-Molekülen gespeichert vorliegt, kann nun im Stoffwechsel für endergone Reaktionen genutzt werden. ATP vermittelt zwischen endergonen und exergonen Umsetzungen innerhalb der Zellen.

Die Atmungsenergie kann nicht nur in solchen endergonen Reaktionen genutzt werden, die unter Mitwirkung von ATP vor sich gehen. Die reduzierten Kofaktoren, welche im Verlaufe der Substratoxydation entstehen, können auch direkt in solchen Stoffwechselvorgängen verwendet werden, in denen Reduktionsprozesse ablaufen. Dazu gehören z. B. die reduktiven Aminierungen von Ketosäuren, der Aufbau höhermolekularer Fettsäuren aus Azetyl-Koenzym A oder die Nitratreduktion zu Ammoniumverbindungen, an welcher vorwiegend $NADPH_2$ beteiligt ist. Werden die reduzierten Kofaktoren nicht über die Atmungskette oxydiert, sondern in anderen enzymatischen Umsetzungen verwendet, so entstehen entsprechend weniger ATP-Moleküle. Die Atmungsenergie wird auf andere Weise im Stoffwechsel genutzt.

Redoxsysteme der Atmungskette

Der Energieumsatz in einer Oxydations-Reduktions-Reaktion läßt sich als Redoxpotential-Differenz der reagierenden Systeme messen (s. S. 87 ff.). Zwischen Wasserstoff und Sauerstoff besteht eine Potentialdifferenz von 1,23 V. Sie vereinigen sich unter


a
Substratoxydation
2H
NAD
−0,32 V
NADH2
Volt
E'o
11,5 kcal/Mol
2H
FAD
−0,06 V
FADH2
Zyt b-Fe+++
− 0,04 V
Zyt b-Fe++
15,5 kcal/Mol
2H
Ubichinonox
+0,12 V
Ubichinonred
2e−
Zyt c-Fe+++
+ 0,26 V
Zyt c-Fe++
Zytochromoxydaseox-Fe+++
+ 0,29 V
Zytochromoxydasered-Fe++
25,0 kcal/Mol
2H+
2e−
2H+
H2O
½ O2
b
c
100
50
Substrate
NAD
FP
Zyt b
Zyt c
Zyt a
O2

Laboratoriumsbedingungen meist unter plötzlicher Freisetzung der Energie durch die Knallgasreaktion. Unter biologischen Bedingungen erfolgt die Oxydation des in den Substraten gebundenen Wasserstoffs dadurch, daß er zunächst von den Substraten auf den Kofaktor einer Hydrogentransferase übertragen wird, dessen Redoxpotential etwas kleiner ist als das des Substrates. Dieser Kofaktor ist NAD. Es wird zu $NADH_2$ reduziert. $NADH_2$ reduziert nun selbst wieder ein Koenzym mit weniger negativem Redoxpotential, das FAD, so daß $FADH_2$ entsteht. In den weiteren Reaktionen erfolgen die Redoxvorgänge nicht mehr durch Übertragung des Wasserstoffs, sondern durch Elektronenübertragungen. Elektronendonator ist der Wasserstoff des $FADH_2$, der bei der Oxydation des $FADH_2$ ionisiert wird. Zytochrom b dient als Elektronenakzeptor. In einer Reihe weiterer Redoxreaktionen, an denen nach steigendem positivem Redoxpotential geordnet mehrere Zytochrome beteiligt sind, nähert sich das Redoxpotential dem des Sauerstoffs. Dieser dient dann als terminaler Elektronenakzeptor. Er wird durch die Zytochromoxydase reduziert und kann nun unter biologischen Bedingungen in der Zelle mit dem ionisierten Wasserstoff zu Wasser reagieren.

Theoretische Erwartungen über die Reihenfolge der Redoxenzyme und die Resultate praktischer Untersuchungen bestätigen einander und haben zur Aufstellung folgender Redoxkette für die Endoxydation geführt (Abb. 318/1).

Die Redoxpotentiale der genannten Katalysatoren betragen:

$NAD/NADH_2$	$-0{,}32$ V	Zytochrom b	$-0{,}04$ V	Zytochrom a_3 =
$FAD/FADH_2$	$-0{,}06$ V	Zytochrom c	$+0{,}26$ V	Zytochromoxydase $+0{,}29$ V

Die Stellung des Zytochroms b in dieser Kette ist nicht sicher. Teilweise wird angenommen, daß es nicht in Reihe mit den anderen Zytochromen wirkt, sondern an einem Nebenschluß beteiligt ist. Zwischen Flavinenzyme und Zytochrome wird das Koenzym Q oder Ubichinon eingeschaltet, welches in größeren Mengen in den Mitochondrien, in denen die Atmungskette lokalisiert ist, gefunden wurde. Es unterliegt wie die anderen Redoxkatalysatoren einem reversiblen Oxydationsprozeß. Damit wird sichtbar, daß auch heute noch nicht alle Stufen der Atmungskette bekannt sind. Grundsätzlich bestehen jedoch keine Zweifel daran, daß eine Redoxkette in jener Form, wie sie oben dar-

Abb. 318/1 Schematische Darstellung der Reaktionsfolgen in der Atmungskette unter Berücksichtigung der Redoxpotentialänderungen und frei werdenden Energiebeträge. Zytochrom b wurde seinem Redoxpotential entsprechend eingereiht, obwohl seine Stellung nicht ganz klar ist.
a Schema der Atmungskette;
b Erklärung des Fließgleichgewichts zwischen den Komponenten der Atmungskette durch Vergleich mit einem Röhrensystem. Die Röhren kommunizieren durch ein offenes Rohr. Wird von oben in die erste Röhre Wasser eingefüllt, das an der entgegengesetzten Seite aus dem verbindenden Rohr an der Basis der kommunizierenden Röhren abfließen kann, dann stellt sich mit zunehmender Entfernung vom Eintrittsrohr in den übrigen Rohren ein immer niedrigeres Niveau der Wassersäule ein, wenn der Wasserzulauf entsprechend einreguliert ist.
c Übertragung des Modells auf die Mengenverhältnisse der reduzierten Komponenten der Atmungskette. Mit zunehmendem Abstand der Komponente vom Zufluß an Elektronen aus der Substratoxydation ist der Anteil reduzierter Moleküle immer geringer, wenn ein bestimmtes Fließgleichgewicht im Elektronenfluß vorliegt. Dadurch entsteht ein gerichteter Elektronenfluß durch die Atmungskette infolge der Ordnung der Komponenten nach Redoxpotentialen und ein Fließgleichgewicht der Mengenverhältnisse zwischen oxydierten und reduzierten Molekülen bei jeder Komponente (b und c nach LEHNINGER 1970).

gelegt worden ist, den Hauptweg der Wasserstoffoxydation durch den Luftsauerstoff bei allen Lebewesen bildet. Das gleiche Prinzip ist auch bei der Elektronenübertragung im Photosynthesemechanismus zu finden (s. S. 244 ff.). Die Redoxkette der Atmung und der Photosynthese unterscheiden sich in ihren Gliedern. Beide führen aber dadurch, daß die Bindung eines Orthophosphatmoleküls an ADP mit den Redoxreaktionen gekoppelt verläuft (s. S. 322 ff.), zum Aufbau von Pyrophosphatbindungen und damit zur Energiespeicherung im ATP. Die darin enthaltene arbeitsfähige chemische Energie kann in beiden Fällen für verschiedene endergone Reaktionen innerhalb des Stoffwechsels verwendet werden. Autotrophe und heterotrophe Lebewesen unterscheiden sich darin, daß bei autotropher Ernährung zwei Hauptquellen für ATP und reduzierte Pyridinnukleotide vorhanden sind, während bei den Heterotrophen allein der Atmungsmechanismus als Quelle dieser Verbindung zur Verfügung steht.

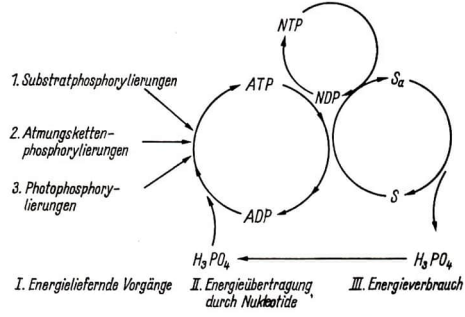


Abb. 320/1 Schema der Energieübertragung durch ATP. Dieses energiereiche Nukleotid speichert die Energie aus den energieliefernden Reaktionen und überträgt sie entweder direkt oder durch Vermittlung anderer energiereicher Nukleotide auf energieverbrauchende Reaktionen. ATP bzw. ADP Adenosintri- und -diphosphat; NTP bzw. NDP Nukleosidtri- und -diphosphate; S bzw. S_a Substrat und aktiviertes Substrat von Synthesen

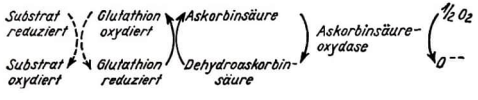
Neben dem Zytochrom a der Atmungskette sind andere Systeme bekannt geworden, welche eine Reduktion des Luftsauerstoffs gestatten, zum Beispiel das Askorbinsäure- und das Phenoloxydasesystem.

Im Askorbinsäuresystem wird Askorbinsäure (s. S. 33) durch eine kupferhaltige Endoxydase, die Askorbinsäureoxydase, zu Dehydroaskorbinsäure oxydiert. Dehydroaskorbinsäure wird dann durch Wasserstoff aus der Substratoxydation erneut reduziert. Als vermittelndes Redoxsystem soll Glutathion mitwirken. Die Sulfhydrylgruppen des Zysteins, das in diesem Tripeptid enthalten ist, werden dabei oxydiert, so daß sich zwischen zwei Molekülen Glutathion eine Disulfidbrücke ausbildet. Bei der Reduktion des Glutathions werden die beiden Moleküle wieder getrennt und die SH-Gruppen treten wieder auf. — Die Askorbinsäureoxydase wird durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei dieser in den reduzierten Zustand übergeht und nun mit den Protonen zu

Wasser reagieren kann. Welche Bedeutung diesem Weg neben dem Zytochromsystem zukommt, ist noch immer unklar.

Die Wirkung des Phenoloxydasen-Systems ist bei der dunklen Verfärbung der Schnittflächen von Kartoffeln oder Äpfeln äußerlich sichtbar. Es handelt sich auch bei diesen Endoxydationsenzymen um kupferhaltige Verbindungen. Sie oxydieren Phenolkörper (z. B. die aromatische Aminosäure Tyrosin). Dabei entstehen Chinone. Diese reagieren teilweise ohne enzymatische Katalyse weiter zu braun bis violett gefärbten Stoffen, den Melaninen. Phenoloxydasen kommen in Pflanzen und bei Insekten vor.

Die Wasserstoff- oder Elektronenübertragungen werden in allen Fällen von Enzymen katalysiert.



Oxydative Phosphorylierungen

Die Bildung der ATP-Moleküle im Verlaufe der Redoxreaktionen der Atmungskette wird als Atmungskettenphosphorylierung oder oxydative Phosphorylierung bezeichnet. Das Wesen dieser Phosphorylierungsvorgänge besteht darin, daß einzelne Reaktionsschritte der Atmungskette unter Bindung eines Orthophosphatrestes an ADP ablaufen. Die Energie des Oxydationsvorganges wird zur Übertragung des Orthophosphatrestes auf ADP und zum Aufbau des ATP benutzt.

Die Höhe der Energiefreisetzung bei einer Oxydationsreaktion ergibt sich aus der Differenz der Redoxpotentiale der Reaktionspartner. Diese Potentialdifferenz läßt sich in Kalorien umrechnen.

Auf S. 89 wurde erwähnt, daß sich die Beziehung zwischen der Redoxpotentialdifferenz einer Redoxreaktion in Volt und der Energieumsetzung in cal durch die Formel $\Delta G_0' = -n \cdot F \cdot \Delta E_0'$ ausdrücken läßt. Die Synthese von 1 Mol ATP aus 1 Mol ADP und 1 Mol H_3PO_4 verläuft endergon und benötigt wenigstens 7000 cal. Um in einer Redoxreaktion diese Energiemenge umsetzen zu können, muß die Differenz der Redoxpotentiale bei einer Zwei-Elektronen-Umsetzung, wie sie in der Atmungskette stattfindet, wenigstens 0,152 V betragen. Theoretisch können also alle jene Redoxreaktionen der Endoxydation mit der Synthese von ATP gekoppelt verlaufen, deren Redoxpotential-Differenz größer als 0,152 V ist.

Derartig große Energieumsetzungen finden an 3 Stellen der Atmungskette statt:

1. $NAD/NADH_2 \rightarrow FAD/FADH_2$ mit 0,26 V = 11,5 kcal,
2. $FAD/FADH_2 \rightarrow$ Zytochrom c ox./Zytochrom c red. mit 0,32 V = 15,5 kcal und
3. Zytochrom c ox./Zytochrom c red. $\rightarrow {}^1/_2\, O_2/O^{--}$ mit 0,55 V = 25 kcal.

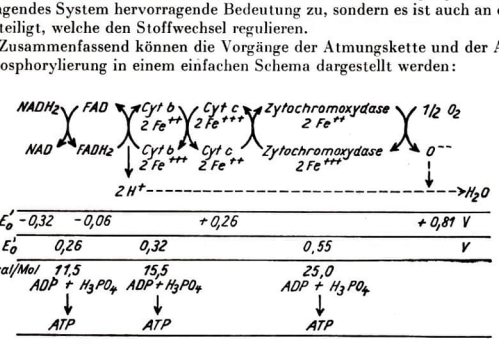
Wird bei der Substratoxydation NAD reduziert, dann können bei Oxydation des Wasserstoffs in der Endoxydation 3 ATP gebildet werden. Bei der Oxydation der Bernsteinsäure wird der Wasserstoff jedoch auf FAD übertragen. Daher kann bei der Oxydation dieses Wasserstoffs nur zweimal ATP gebildet werden (s. S. 317).

Der Ablauf der Atmungskette und der oxydativen Phosphorylierungen hängt also davon ab, ob reduzierte Redoxkofaktoren, H_3PO_4 und ADP vorhanden sind. Atmungskettenphosphorylierung und Substratphosphorylierung können demnach um das ADP konkurrieren. Diese Tatsache ist für die steuernden Reaktionen im oxydativen Stoffwechsel von Bedeutung (s. S. 326 ff.).

Durch verschiedene chemische Verbindungen können oxydative Phosphorylierung und Atmungskette entkoppelt werden. Das bekannteste Gift dieser Art ist 2,4-Dinitrophenol. In der geeigneten Konzentration angewendet, kann man die Atmungskettenphosphorylierung unterdrücken. Gleichzeitig steigt jedoch der Sauerstoffverbrauch in der Atmung an. Diese Erscheinung wird folgendermaßen erklärt: Durch die Hemmung der ATP-Bildung in der Atmungskettenphosphorylierung werden hier weniger ADP-Moleküle gebraucht. Diese stehen nun in größerem Umfang für die Substratphosphorylierung zur Verfügung. Daher steigt die Zahl der reduzierten Kofaktoren der Dehydrogenasen, welche in der Atmungskette wieder oxydiert werden. Die Folge dieser Hemmung der oxydativen Phosphorylierungen ist deshalb ein erhöhter Sauerstoffverbrauch.

Offensichtlich gehören die Reaktionen, in denen ATP gebildet wird, zu den steuernden Umsetzungen im Stoffwechsel. Das ist verständlich, denn nicht zuletzt entscheidet die zur Verfügung stehende Energie darüber, ob bestimmte endergone Reaktionen ablaufen können oder nicht. Daher werden die Substratumsetzungen über Reaktionen reguliert, die an der Bildung energieübertragender chemischer Verbindungen beteiligt sind. Dem ATP/ADP-System kommt infolgedessen nicht nur als energiespeicherndes und -übertragendes System hervorragende Bedeutung zu, sondern es ist auch an den Reaktionen beteiligt, welche den Stoffwechsel regulieren.

Zusammenfassend können die Vorgänge der Atmungskette und der Atmungskettenphosphorylierung in einem einfachen Schema dargestellt werden:



Kopplung von Redoxreaktionen und ATP-Bildung

Ohne Zweifel sind bestimmte Glieder in den Ketten der Oxydations-Reduktions-Reaktionen bei Atmung und Photosynthese mit der Bildung des energiereichen ATP verbunden (s. Abb. 323/1). Seit 20 Jahren wird nach den Reaktionen gesucht, welche die betreffenden Elektronenübertragungen mit der Phosphatgruppenübertragung von

Orthophosphorsäure auf ADP unter Bildung von ATP miteinander koppeln, ohne daß es bis heute gelungen wäre, eine der beiden entwickelten Hypothesen eindeutig zu beweisen.

In Form der Substratphosphorylierungen, welche bei der Glykolyse stattfinden (s. S. 294 f.), glaubte man zunächst ein Modell für die Kopplung von Oxydations-Reduktions-Reaktionen und ATP-Bildung vor sich zu haben. Die als Zwischenprodukt gebildete 1,3-Phosphorglyzerinsäure dient dort als Phosphatgruppendonator. Die Reaktion wird enzymatisch durch eine Phosphotransferase katalysiert. Durch Übertragung der Phosphatgruppe auf ADP entsteht ATP. Die analogen Umsetzungen bei der oxydativen Phosphorylierung wurden hypothetisch folgendermaßen formuliert:

$$\text{(I)} \qquad AH_2 + B + C \rightleftharpoons A \sim C + BH_2$$

$$\text{(II)} \qquad A \sim C + ADP + P_{anorg} \rightleftharpoons A + C + ATP$$

$$\text{Bilanz: } AH_2 + B + ADP + P_{anorg} \rightleftharpoons A + BH_2 + ATP\,.$$

Das entsprechende reduzierte Glied der Redoxkette (AH_2) reagiert mit dem folgenden oxydierten Glied in dieser Kette (B), wobei B reduziert, A aber in einer stark endergonen Umsetzung gleichzeitig mit einem „Träger" (carrier) verbunden und oxydiert wird. Es entsteht die energiereiche Zwischenverbindung A ~ C, über welche die Glieder der Redoxkette mit den Reaktionen der Phosphorylierung gekoppelt sind. C stellt somit einen „Energieüberträger" zwischen diesen wichtigen Umsetzungen dar. Durch Reaktion der Verbindung A ~ C mit ADP und anorganischen Orthophosphat wird ATP gebildet. Der „Träger" C wird regeneriert und erscheint deshalb in der Bilanz der beiden Gleichungen nicht. Bisher gelang es nicht, einen derartigen „Träger" zu isolieren und seine Funktion in der Kopplung von Redox- und Phosphorylierungsreaktionen nachzuweisen. Hierin liegt der Hauptmangel dieser als **chemische Hypothese** (SLATER 1953) bezeichneten Erklärung für die Kopplungsreaktionen.

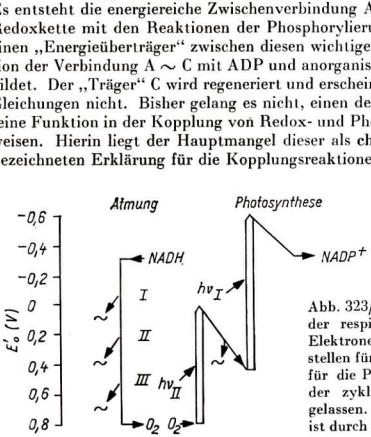


Abb. 323/1 Stark schematisierte Darstellung der respiratorischen und photosynthetischen Elektronentransportketten mit den Kopplungsstellen für die ATP-Bildung (~). Beim Schema für die Photosynthese wurde die Möglichkeit der zyklischen Photophosphorylierung weggelassen. Die Richtung des Elektronenflusses ist durch Pfeile markiert (nach SLATER 1971).

In neuerer Zeit hat die chemische Hypothese dadurch eine Wandlung erfahren, daß in Promitochondrien (Vorstufen der Mitochondrien, denen die Atmungskette noch fehlt) während ihrer Individualentwicklung dennoch ATP-Bildung nachgewiesen werden konnte. Damit kann angenommen werden, daß keine direkte Reaktion zwischen einem an den Träger gebundenen Glied der Redoxkette und ADP/P_{anorg} stattfindet, sondern daß zwischen Reaktion I und II noch eine weitere Umsetzung eingefügt ist.

$$
\begin{array}{ll}
\text{(I)} & AH_2 + B + C \rightleftharpoons A \sim C + BH_2 \\
\text{(II)} & A \sim C + X \rightleftharpoons A + C \sim X \\
\text{(III)} & C \sim X + P_{anorg} \rightleftharpoons C + X \sim P \\
\text{(IV)} & X \sim P + ADP \rightleftharpoons X + ATP
\end{array}
$$

Bilanz: $AH_2 + B + ADP + P \rightleftharpoons A + BH_2 + ATP$.

Das Ergebnis der Reaktionsfolge gleicht dem der ersten Fassung; mit der Verbindung X ist jedoch eine weitere Komponente unbekannter Art eingeführt worden. Die Phosphorylierung ist analog der Substratphosphorylierung in zwei Teilreaktionen aufgegliedert worden, deren energiereiche Zwischenverbindung (analog zur 1,3-Phosphorglyzerinsäure) $X \sim P$ ist.

Die vergebliche Suche nach den Zwischenverbindungen, die die chemische Hypothese schlüssig beweisen könnten, hat dazu geführt, daß von MITCHELL (1961) die **chemiosmotische Hypothese** der Kopplung von Redox- und Phosphorylierungsreaktionen aufgestellt wurde. Damit wird versucht, die koppelnde Verbindung dadurch zu ersetzen, daß der inneren Mitochondrienmembran, in welcher die Enzyme der Endoxydation strukturell fixiert sind, die Funktion des Kopplers zugeschrieben wird. Diese Vorstellung geht von einer Umkehrung jener Vorgänge aus, die bei der Säuresezernierung durch Zellen der Magenschleimhaut gefunden worden waren.

In die äußere Plasmamembran dieser Zellen sind ATP-spaltende „Membran-ATPasen" eingebaut. Zur Hydrolyse des aus dem Zellinneren stammenden ATP werden Hydroxylionen aus der Flüssigkeit außerhalb der Zellen benötigt. Da die Membran nicht für Protonen permeabel sein soll, kommt es zu einer Anreicherung von Protonen außerhalb der Zellen im Magensaft (Abb. 324/1). Membraninnen- und -außenseite unterscheiden sich daher in ihren *p*H-Werten, die Außenseite weist gegenüber der Innenseite einen geringeren *p*H-Wert auf. Infolgedessen besteht an der Membran ein elektrochemisches Potential.

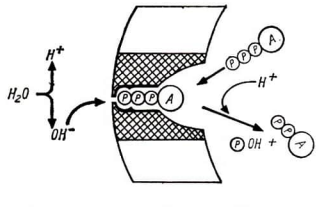


Abb. 324/1 Schematische Darstellung der ATP-Spaltung durch Membran-ATPase (schraffiert) unter Ansäuerung des Magensaftes. Unter Verwendung von Hydroxylionen aus der außerhalb der Zellen gelegenen wäßrigen Phase wird ATP aus dem Stoffwechsel der Zelle gespalten, wobei ADP und anorganisches Phosphat innerhalb der Zelle bleiben (nach SITTE 1969)

Eine Umkehrung dieser Verhältnisse müßte zu einer ATP-Bildung führen. Dazu wäre an der Membranaußenseite eine entsprechend hohe Protonenkonzentration erforderlich. Ausgehend vom reduzierten NAD müßten von der Membraninnenseite her Wasserstoffatome nach außen bewegt werden, die dort als Protonen aus der Membran austreten, während die Elektronen zur Membraninnenseite zurückfließen. Die nach außen abgegebenen Protonen werden zu Wasser oxydiert. Die nach innen durch die Membran bewegten Elektronen dienen der elektrischen Neutralisierung von Protonen. Die dabei gebildeten Wasserstoffatome werden erneut nach außen bewegt. In der Membran findet alternierend ein Wasserstoff- und ein Elektronentransport statt. An

Membraninnen- und -außenseite werden alternierend Protonen aufgenommen bzw. abgegeben. Die einseitige Nettoverlagerung von Protonen führt zu dem erforderlichen Membranpotential an der für Protonen unpermeablen Membran. Nach theoretischen Berechnungen von SLATER müßte dieses Potential etwa 370 bis 380 mV betragen; derartig hohe Membranpotentiale sind jedoch bisher in keinem Falle gemessen worden. Die Hypothese von MITCHELL fordert eine andere Reihenfolge der Anordnung der Glieder der Redoxkette als die chemische Hypothese, um den alternierenden Wasserstoff- und Elektronentransport erklären zu können. Ein Vergleich beider Hypothesen und der zugehörigen Redoxketten ist in Abb. 325/1 dargestellt.

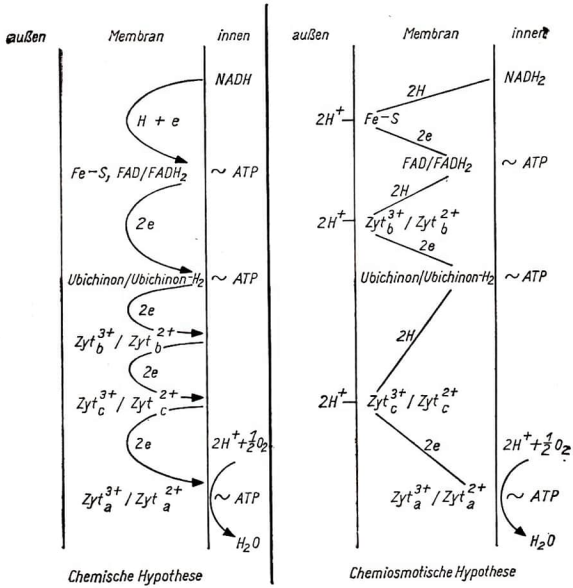


Abb. 325/1 Schematischer Vergleich der beiden Hypothesen für die Kopplung von exergonen Redoxreaktionen in der Atmungskette und endergonen Transphosphorylierungen bei der ATP-Bildung im Zuge der oxydativen Phosphorylierungen. Beide Hypothesen lassen sich auf die analogen Elektronentransportvorgänge und die damit gekoppelten Phosphorylierungen bei der Photosynthese übertragen (nach SLATER 1971).

Die chemische Hypothese, welche ohne Membranpotential und die Impermeabilität der Membran für Protonen auskommt, nimmt einen Eintausch von ADP^{3+} gegen das an der Membraninnenseite gebildete ATP^{3+} und einen Ionenaustausch von negativ geladenen Hydroxylionen und Phosphatanionen an der Mitochondrieninnenmembran an. Auf diese Weise würden die für die Bildung von ATP erforderlichen Reaktionspartner ADP/anorganisches Phosphat zum Syntheseort an der Membraninnenseite gelangen. Dort würden an den erwähnten 3 Stellen der Redoxkette (Abb. 323/1, Schema S. 322) durch die auf S. 323 beschriebenen Kopplungsreaktionen exergone Oxydations-Reduktions-Prozesse der Atmungskette und endergone ATP-Bildung miteinander verknüpft ablaufen können (s. Abb. 326/1).

Nach der chemiosmotischen Hypothese wird die Kopplung von H-Oxydation an der Membranaußenseite und ATP-Bildung an der Membraninnenseite durch eine Verbindung X-I hergestellt, die reversibel oxydierbar und reduzierbar ist und der Membran angehört. Bei der ATP-Synthese an der Innenseite der Kopplungsmembran entstehen X^- und IO^-, die dem Potentialgradienten folgend zur Außenseite wandern und dort gekoppelt mit der Oxydation des nach außen bewegten Wasserstoffs wieder in X-I zurückverwandelt werden. Abbildung 326/1 gibt die auf den beiden Hypothesen beruhenden Vorstellungen über die Kopplung von Atmungskette und Phosphorylierung wieder.

Die Hypothesen, welche hier am Beispiel der oxydativen Phosphorylierung erläutert wurden, lassen sich in gleicher Weise auf die Photophosphorylierung anwenden.

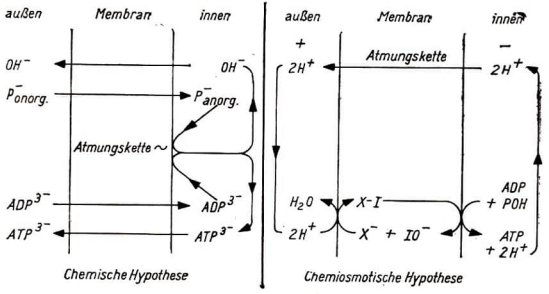


Abb. 326/1 Schematische Darstellung der auf der chemischen und der chemiosmotischen Hypothese beruhenden Vorstellungen über die Kopplung von Atmungskette und Phosphorylierungen bei der ATP-Bildung (nach SLATER 1971)

Die Regulierung des oxydativen Stoffwechsels

Menge, Art und Geschwindigkeit der Substratoxydation und der Bildung von Oxydationsprodukten sind im dissimilatorischen Stoffwechsel veränderlich. Daher ist die Frage von ganz besonderem Interesse, welche Mechanismen den oxydativen Stoffwechsel regulieren können.

Ein wichtiges Regulierungssystem beruht auf den Mengenverhältnissen von ATP einerseits und ADP/anorganischem Phosphat andererseits. Je mehr ATP aus ADP und anorganischem Phosphat gebildet wird, desto weniger ADP steht für die folgenden Reaktionen zur Synthese von ATP zur Verfügung. Infolgedessen muß die ATP-Synthese theoretisch zum Erliegen kommen, wenn keine Reaktionen ablaufen, in denen ATP zu ADP abgebaut wird. Die ATP-verbrauchenden Umsetzungen hängen nun aber ihrerseits wieder vom Angebot an ATP ab. Je mehr ATP zur Verfügung steht, desto intensiver kann der Umsatz in diesen Reaktionen sein, vorausgesetzt, daß kein Mangel an anderen Partnern in diesen Reaktionen besteht. So schaffen die ATP verbrauchenden Reaktionen die Voraussetzung dafür, daß erneut ATP gebildet werden kann. Bei ungenügendem Umsatz der energiereichen Phosphatverbindungen vom Typ des ATP in Synthesen kommt es durch den Mangel an ADP als Akzeptor für das anorganische Phosphat zur Drosselung der energieliefernden Vorgänge. Umgekehrt werden sie verstärkt, wenn ein intensiver Umsatz an energiereichen Phosphatverbindungen stattfindet. Es besteht kein Zweifel daran, daß im ATP/ADP-System einer der wichtigsten regulierenden Faktoren zu sehen ist.

Für die regulierende Wirkung dieses Systems gibt es einige Beispiele. Gibt man kohlenhydratverarmten Grünalgenzellen oder anderen Untersuchungsobjekten Glukose als Atmungsmaterial, so setzt eine intensive oxydative Assimilation dieses exogenen Atmungssubstrates ein. Die Glukose wird unter Mitwirkung von ATP phosphoryliert und kann nun in den oxydativen Abbau über Glykolyse-Trikarbonsäure-Zyklus oder direkten Weg der Hexoseoxydation eintreten. Durch diese „Startreaktion" werden gleichzeitig die Bedingungen für die weitere Oxydation des exogenen Substrates geschaffen. Das frei werdende ADP kann nun als Phosphatakzeptor in den energieliefernden Umsetzungen der Substrat- und Atmungskettenphosphorylierung dienen. Umgekehrt ermöglichen die gebildeten ATP-Moleküle die Aktivierung weiterer Substratmoleküle. Energiebildung und Substrataktivierung bedingen sich gegenseitig und werden über das ATP/ADP-System gelenkt.

Der gleiche Mechanismus wird zur Erklärung einer Stoffwechselerscheinung herangezogen, welche als Pasteur-Effekt bekannt geworden ist. Ursprünglich wollte WARBURG (1926) mit dem Namen Pasteur-Reaktion eine Umsetzung bezeichnen, durch die Atmung und Gärung miteinander verbunden sind. Später hat man die Bezeichnung Pasteur-Reaktion oder Pasteur-Effekt für zwei Vorgänge verwendet, die beim Übergang von der anaeroben zur aeroben Oxydation von Hexosen auftreten: a) die verminderte Bildung von Gärungsprodukten und b) die Abnahme der Substratmengen, welche in den Stoffwechsel einbezogen werden. Heute versteht man allgemein unter dem Pasteur-Effekt die Tatsache, daß beim Übergang von der Gärung unter Luftabschluß zur Atmung unter Luftzufuhr weniger Substrat oxydiert wird als vorher bei der Gärung. Diese Wirkung der Sauerstoffzufuhr versucht man damit zu erklären, daß durch die beginnende oxydative Phosphorylierung mehr ADP verbraucht wird, wodurch weniger für die Substratphosphorylierung bei der Oxydation des Glyzerinaldehyd-3-phosphats zur 3-Phosphoglyzerinsäure zur Verfügung steht. Infolgedessen wirkt dieser oxydative Schritt der Glykolyse geschwindigkeitsbegrenzend und der Substratverbrauch sinkt gegenüber der Gärung, bei der die Substratphosphorylierung den einzigen Weg zur Bildung energiereicher Phosphatverbindungen darstellt. Dabei bleibt ungeklärt, welchen Einfluß die erhöhte ATP-Produktion in der Atmungskettenphosphorylierung auf die Substrataktivierung hat und wieso die Möglichkeit einer verstärkten Substratphosphorylierung nicht zu erhöhtem Substratumsatz in der Glykolyse führt.

Zusätzlich zu der regulierend wirkenden Konkurrenz von Glykolyse und Endoxydation um den Akzeptor für das anorganische Phosphat, ADP, wird neuerdings auch dem anorganischen Phosphat selbst eine regelnde Funktion zugeschrieben, da man feststellen konnte, daß Glyzerinaldehyd-Dehydrogenase und Phosphofruktokinase durch Orthophosphat aktiviert werden.

Ein ähnliches Regulationssystem soll auch die Ursache für eine zeitweilige Atmungshemmung bei einsetzender Photosynthesetätigkeit in Blaualgenzellen sein. Die ATP-Synthese erhöht sich durch die Photophosphorylierung, so daß ein Mangel an ADP eintritt, wodurch die Triosephosphatoxydation in der Glykolyse vermindert wird, die mit der ATP-Bildung gekoppelt abläuft. Umgekehrt verstärkt sich die Oxydation, wenn die Photosynthese unterbrochen wird, da nun mehr ADP zur Verfügung steht.

Neben dem ATP-System kann auch noch auf anderen Wegen eine Regulation des oxydativen Stoffwechsels erreicht werden. Die Substratoxydationen hängen davon ab, ob genügend oxydierte Pyridinnukleotide vorhanden sind, die als Wasserstoffakzeptoren dienen können. Ihre Rückoxydation ist für die Intensität der Substratoxydation von besonderer Bedeutung. Diese Rückoxydation kann in der Endoxydation mit Luftsauerstoff erfolgen oder in anderen Wasserstoff verbrauchenden Stoffwechselreaktionen geschehen.

Stehen nicht genügend reduzierte Pyridinnukleotide für Reduktionsprozesse im Stoffwechsel zur Verfügung, so kommt es zur Konkurrenz zwischen zwei oder mehr Reaktionen um die Nukleotide. Dabei überwiegt eine dieser Reaktionen, so daß der Stoffwechsel in bestimmte Bahnen gelenkt wird. Das ist z. B. der Fall, wenn bei der Nitratreduktion nicht genügend oxydierbare Substrate zur Verfügung stehen, so daß zu wenig reduzierte Pyridinnukleotide gebildet werden. Dann konkurrieren wenigstens Sauerstoff der Luft und Nitrat um das Reduktionsmittel, wobei die Nitratreduktion eher zum Erliegen kommt als die Reduktion des Luftsauerstoffs in der Atmungskette.

Zentren des oxydativen Stoffwechsels in der Zelle

Die Mitochondrien sind Zentren der oxydativen Stoffwechselvorgänge. In den Mitochondrien sind die Enzyme und Enzymsysteme der Atmungskette, der oxydativen Phosphorylierung und des Trikarbonsäurezyklus lokalisiert. Die Struktur dieser Zellorganelle wurde bereits auf S. 146 beschrieben. Die Enzyme der Atmungskette und der oxydativen Phosphorylierung sind Bestandteile der inneren Membran der Mitochondrien, die des Zitronensäurezyklus Bestandteile der Matrix.

Ganze Enzymserien sind gemeinsam lokalisiert, so daß man bei Desintegration der Mitochondrien Membranteile erhält, die einen ganzen derartigen Enzymkomplex zusammen enthalten. Ein Mitochondrium kann etwa 15000 derartiger „Einheiten" des oxydativen Stoffwechselmechanismus enthalten. Sie sind in der Lage, gleichzeitig die gleichen Reaktionen auszuführen. Dazu gehört auch die oxydative Phosphorylierung, die bisher ausschließlich in den Mitochondrien festgestellt werden konnte.

Die Enzyme der Glykolyse findet man vor allem im Zytoplasma. Seine Enzyme sind im Gegensatz zu denen der Atmungskette und des Trikarbonsäurezyklus relativ leicht herauslösbar. Auch im Zellkern sind die Enzyme der Glykolyse gefunden worden.

Da bei der vollständigen Oxydation von Hexosen das Pyruvat als Endprodukt der Glykolyse gleichzeitig Ausgangsmaterial des Trikarbonsäurezyklus ist, müssen zwischen

den Orten im Protoplasma, an denen die Glykolyse stattfindet, und den Mitochondrien Brenztraubensäuremoleküle transportiert werden.

Die oxydative Phosphorylierung scheint allein innerhalb der Mitochondrien möglich zu sein. Deshalb findet ein reger Austausch von ATP, ADP und anorganischem Phosphat zwischen den Mitochondrien und allen anderen Teilen der Zelle statt.

Einfluß äußerer Faktoren auf Atmung und Gärungen

Die Atmungsaktivität der Pflanzen hängt von verschiedenen äußeren Faktoren ab, von denen nur die wichtigsten an dieser Stelle behandelt werden können. Dazu gehören Menge und Partialdruck der Atemgase, Temperatur, Lichtwirkung, Wasserhaushalt und mineralische Ernährung der Pflanzen.

Einfluß der Gaskonzentration und des Partialdrucks der Atemgase

Trockene Luft setzt sich aus 78% Stickstoff (alle %-Angaben hier als Volumen-%), 21% Sauerstoff und 1% anderen Gasen zusammen, zu denen auch die 0,03% Kohlendioxid gehören. Außerdem enthält die Luft unter natürlichen Bedingungen Wasserdampf. Der Wasserdampfgehalt beträgt für unsere geographische Breite ungefähr 1 Volumenprozent. Die Gase, welche am Atmungsstoffwechsel beteiligt sind, haben ganz unterschiedlichen mengenmäßigen Anteil an der Zusammensetzung der Luft. Der Sauerstoff, welcher zur Oxydation des Wasserstoffs aus der Substratoxydation aufgenommen werden muß, nimmt mengenmäßig den zweitgrößten Anteil an der Zusammensetzung der Luft ein. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob der Atmungsstoffwechsel durch eine Veränderung des Sauerstoffgehalts der Luft beeinflußt werden kann. Ähnliche Fragestellungen lagen den Untersuchungen über den Einfluß des Kohlendioxids zugrunde, das bei der Atmung und Gärung abgegeben wird, jedoch gegenüber dem Sauerstoff nur in ganz geringer Menge in der Luft enthalten ist.

Wirkung veränderter Sauerstoffkonzentrationen

Durch Verminderung des Sauerstoffgehaltes in der Luft gelangt man im Extremfall zu völlig anaeroben Bedingungen. Unter diesen Verhältnissen finden nur Gärungsvorgänge statt. Dabei wird kein Sauerstoff aufgenommen. Als einziges Gas wird Kohlendioxid abgegeben. Bildet man unter diesen Umständen den respiratorischen Quotienten, so nimmt dieser den Wert ∞ an. Erhöht man nun schrittweise den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, so vermindert sich der Anteil der Gärungen am respiratorischen Gasaustausch, dafür nimmt der Anteil der Atmung zu. Bei einem bestimmten Wert erreicht dann der RQ den Wert 1. Unter diesen Bedingungen kann damit gerechnet werden, daß nur Atmungsvorgänge ablaufen. Dieser Wert liegt häufig bei 4 bis 5% Sauerstoff in der Luft. In anderen Fällen kann noch bis zu 12% Sauerstoff in der Luft ein Anteil der Gärung am respiratorischen Geschehen in den Zellen nachgewiesen werden.

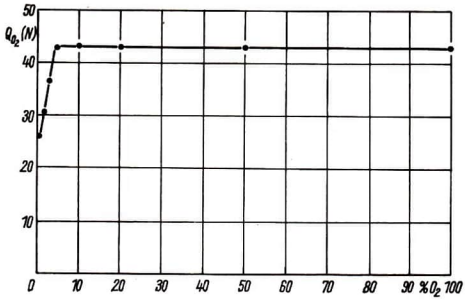


Abb. 330/1 Abhängigkeit der Atmungsintensität von der Sauerstoffkonzentration in der Atmosphäre. Objekt: Etiolierte Hypokotyle von Bohnen (*Phaseolus vulgaris*)

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei einer Verminderung des Sauerstoffanteils an der Luftzusammensetzung um etwa 1/3 des normalen Wertes nicht mit wesentlichen Veränderungen in der Atmung der Pflanzen zu rechnen ist. Umgekehrt werden die Gärungen durch eine geringe Sauerstoffzufuhr bereits eingeschränkt, denn die Zunahmerate der Atmungsaktivität verkleinert sich mit der Annäherung an den Grenzwert, bei dem normale Atmungstätigkeit erreicht wird. Der Einfluß der ansteigenden Atmungsaktivität auf die Gärungen ist bei Veränderungen unter geringen Sauerstoffspannungen relativ größer als unter annähernd normalen Luftverhältnissen.

Wird die Sauerstoffkonzentration über die normalen Verhältnisse erhöht, so kommt es im Extremfall zur Hemmung des oxydativen Stoffwechsels. Das ist bei Drücken von mehr als 1 atm Sauerstoff der Fall.

Unter natürlichen Bedingungen ist also nicht zu erwarten, daß die geringen Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Luft die Atmungsaktivität merklich beeinflussen.

Wirkung veränderter Kohlendioxidkonzentrationen

Wird die Kohlendioxidkonzentration der Luft erhöht, so verringert sich die Atmungsaktivität. Dieser Effekt wird bis zu einer Menge von ungefähr 10% CO_2 in der Luft erzielt. Erhöht man den Kohlendioxidgehalt der Luft erheblich über diesen Wert, dann tritt eine Atmungssteigerung auf.

Für den letzten Effekt hat man heute noch keine Erklärung. Untersuchungen über den Einfluß wenig erhöhter Kohlendioxidkonzentrationen in der Luft auf den Atmungsstoffwechsel haben ergeben, daß der Trikarbonsäurezyklus betroffen werden muß. Vermutlich wird unter anderem die Aktivität der iso-Zitronensäuredehydrogenase verringert, was zur erwähnten Atmungsdepression führt.

Auf dem hemmenden Effekt erhöhter Kohlendioxidkonzentrationen in der Luft beruht unter anderem auch die Möglichkeit, Früchte länger lagern zu können, wenn man sie in einer Atmosphäre mit erhöhtem Kohlendioxidanteil aufbewahrt. Da die Haltbarkeit der Früchte stark von ihrer Atmungsaktivität während der Lagerung abhängt, kann eine verringerte respiratorische Tätigkeit zu längerer Haltbarkeit führen.

Neben diesen direkten Einflüssen der Kohlendioxidkonzentration sind die indirekten Effekte von Bedeutung. Dazu gehören die Wirkungen auf die Stomataöffnung, welche schon an anderer Stelle ausführlicher behandelt worden sind. Außerdem hängt die Intensität der Karboxylierungsreaktionen, wie wir sie bei den Reaktionen der Brenztraubensäure kennengelernt haben, von der Konzentration des Kohlendioxids innerhalb der Gewebe ab. Diese ist wiederum eine Funktion der Außenkonzentration des Kohlendioxids und der organbedingten Diffusionsverhältnisse.

Einfluß des Austausches der Atmungsgase

Der Weg der Atmungsgase führt von der umgebenden Luft durch die Stomata und die damit zusammenhängenden Interzellularen in die Zellen der Gewebe. An den Grenzflächen zwischen Gasraum der Interzellularen und flüssigkeitsgefüllten Zellwänden gehen die Atmungsgase in den gelösten Zustand über. Innerhalb der Zellen werden die gelösten Gase durch Diffusion im flüssigen Medium fortbewegt. Damit hängt die Gasversorgung der respiratorisch aktiven Orte innerhalb der Zellen einerseits von der Größe und Ausbreitung des Interzellularsystems und andererseits von der Länge des Weges ab, welchen die Atmungsgase beim Austausch durch Diffusion im flüssigen Medium zurücklegen müssen.

Allgemein behindern Spaltöffnungsapparat und Interzellularensystem den Gasaustausch bei der Atmung kaum. Normale Mesophyten unter den Pflanzen besitzen auch für die Diffusion der Atmungsgase innerhalb der Zellen keine besonderen Hindernisse. Derartige Hindernisse treten jedoch in dickfleischigen Organen der Sukkulenten und in den zentralen Teilen der Stämme von Bäumen auf. Bei den Sukkulenten kommt es zu der bereits erwähnten Anhäufung des Kohlendioxids in den Zellen während der Nacht, welche zur verstärkten Karboxylierung von Säuren führt, so daß der Säuregehalt am Morgen vor Beginn der Photosynthese erhöht ist. Setzt dann die Photosynthese ein, so wird der Kohlensäurestau abgebaut, die Dekarboxylierungen setzen stärker ein. Damit verringert sich der Säuregehalt. Der Wechsel von Ansäuerung bei Nacht und Absäuerung bei Tage wird als „Diurnaler Säurerhythmus" bezeichnet. — In den Holzgewächsen sind die inneren, von der Gasversorgung stärker abgeschnittenen Gewebe abgestorben. Dazu gehören die älteren Teile des Holzkörpers der Bäume.

Auch bei der Samenreife spielt die Sauerstoffversorgung eine bedeutende Rolle. Durch die Verstärkung und Verfestigung der Samenschale wird der Gasaustausch verringert. Damit kommt es zu einer Einschränkung der oxydativen Stoffwechselvorgänge. Diese sind in den reifen Samen auf ein Mindestmaß an Erhaltungsatmung beschränkt. Der Keimungsbeginn kann unter anderem auch davon abhängen, wie weit die Samenschale wieder für die Atmungsgase durchlässig geworden ist. Diese Durchlässigkeit stellt sich teilweise erst nach einer zeitweiligen Lagerung des Samens im Boden ein. Mit der Keimung, die durch Quellungsprozesse in Gang gesetzt wird, erhöht sich auch die Atmung, weshalb ein genügender Gasaustausch zu den Voraussetzungen der normalen Keimung gehört.

Einfluß der mineralischen Ernährung

Sieht man von dem indirekten Einfluß ab, den der Zustand des gesamten Organismus auf die Stoffwechselaktivität unter Mangelbedingungen ausübt, so lassen sich direkte Beziehungen zwischen Atmungsaktivität und mineralischer Ernährung feststellen, die auf 3 verschiedenen Wegen zustande kommen:

a) Durch Konkurrenz aufgenommener Mineralstoffe um den Wasserstoff;
b) durch Beteiligung an der enzymatischen Katalyse; das gilt besonders für die 2-wertigen Kationen wie Magnesium, Zink, Mangan oder Kobalt;
c) durch die Atmung, die am aktiven Aufnahmevorgang beteiligt ist.

Im Zusammenhang mit der Atmungskette wurde bereits darauf hingewiesen, daß Nitrat in der Zelle um den Wasserstoff mit dem Sauerstoff konkurrieren kann. Sind genug oxydierbare Substrate innerhalb oder außerhalb der Zellen vorhanden, so ruft Nitratzugabe eine Atmungssteigerung hervor, welche darauf beruht, daß im Verlaufe der Nitratreduktion zusätzlich Pyridinnukleotide oxydiert werden, die dann in größerer Menge für die Substratoxydation zur Verfügung stehen.

Die Mitwirkung zweiwertiger Kationen an der enzymatischen Katalyse beruht darauf, daß diese Ionen in vielen Fällen in irgendeiner Weise am Aufbau des Enzyms oder an der Bildung des Enzym-Koenzym-Substrat-Komplexes beteiligt sind. Das ist z. B. mit dem Zink bei der Alkoholdehydrogenase der Fall. $NADH_2$, Substrat (Azetaldehydrest) und Apoenzym werden durch die Haupt- und Nebenvalenzen des Zinkkations in einer gegenseitigen Lage fixiert, welche Voraussetzung für die Reduktion des Azetaldehydrests zum Äthanol oder umgekehrt für die Oxydation des Alkohols zum Azetaldehyd ist.

Unter der Salzatmung versteht man den mit dem Energieaufwand für die aktive Ionenaufnahme gekoppelten Sauerstoffverbrauch der Zellen. Die aktive Ionenaufnahme wurde sowohl für Kationen als auch für Anionen nachgewiesen. Sie erfolgt unter Beteiligung von „Transportmolekülen" (carrier). Der erforderliche Energiebedarf wird über ATP gedeckt, das bei der Endoxydation gebildet wird. Die aktive Stoffaufnahme wurde auf Seite 194 f. ausführlich beschrieben. Sie ist besonders dann von Bedeutung, wenn die Aufnahme entgegen einem Konzentrationsgradienten erfolgen muß.

Durch die Salzatmung kann es zur Akkumulation von Salzen kommen, wenn durch entsprechende Diffusionsbarrieren ein „Abfließen" der Ionen verhindert wird. Solche Akkumulationen wurden für Nitrat in Mitochondrien beobachtet.

Einfluß des sichtbaren Lichtes auf die Atmung

Auch der Einfluß sichtbarer Strahlung kann auf direktem oder indirektem Wege wirksam werden. Indirekte Effekte werden besonders über den Photosynthesestoffwechsel erzielt. Für derartige indirekte Einflüsse bestehen auch sichere Beweise. Die Atmungsaktivität hängt z. B. insofern von der photosynthetischen Leistung ab, als die Photosyntheseprodukte gleichzeitig die wichtigsten Atmungssubstrate sind. Andererseits werden im Photosynthesemechanismus teilweise die gleichen Zwischenverbindungen benutzt, die auch für die oxydativen Prozesse typisch sind. Offensichtlich gehören diese Stoffe jedoch nicht einem gemeinsamen Zentrum („pool") an, so daß sie nur durch Transportvorgänge zwischen Atmungszentrum und Photosynthesezentrum ausgetauscht werden können. Das gilt einerseits für die Zwischenverbindungen wie Phosphoglyzerin-

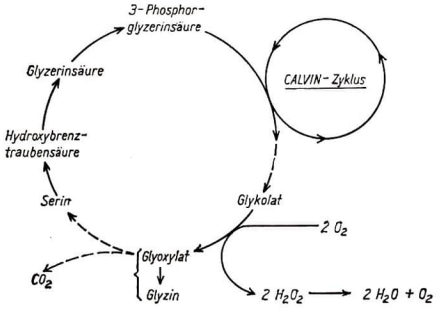
säure, Dioxyazetonphosphat und andere, daneben aber auch für universell in den Zellen verbreitete Verbindungen wie ATP und ADP. Diese sollen sehr schnell zwischen Atmungs- und Photosyntheseorten ausgetauscht werden. So ist auch die bereits beschriebene Beeinflussung der Atmung durch die Photosynthese über das ATP/ADP-System zu erklären (s. S. 328). Die Photophosphorylierung benötigt erhebliche Mengen an Phosphatakzeptoren in Form des ADP. Da ein schneller Transport aus den Stoffwechselzentren der Atmung möglich zu sein scheint, wird ADP aus diesem Stoffwechselbereich in die Photophosphorylierungen einbezogen, fehlt daher im Atmungsstoffwechsel, welcher infolge dieses Konkurrenzeffektes kurzzeitig gedrosselt wird.

Andere Einflüsse sind über Temperaturänderungen (s. S. 234) oder über die Veränderungen des Plasmazustandes denkbar. Auch auf die Wirkung des Lichts am Morgen für den diurnalen Säurerhythmus wurde bereits hingewiesen. Dabei wird die Atmung indirekt aktiviert, weil der Kohlensäurestau der Nacht abgebaut wird. Die Folge davon sind verstärkte Dekarboxylierungen, welche ein Bestandteil des Atmungsvorganges sind.

Photorespiration

Aus einer Reihe von Beobachtungen, die man an Pflanzen mit dem Calvin-Zyklus zur Reduktion von Kohlendioxid bei der Photosynthese angestellt hatte, schloß man auf das Vorhandensein einer Photorespiration. Bestimmte man die CO_2-Abgabe von Spinatblättern in den ersten Sekunden nach plötzlicher Beendigung einer Belichtung, so lag der Wert etwa fünfmal höher als bei der normalen Atmung im Dunkeln. Die Größe dieses CO_2-Ausstoßes unmittelbar nach Ende einer Lichtperiode hing auch von der Intensität der vorherigen Belichtung ab. Der Extraausstoß von CO_2 ließ sich nur an grünen, nicht aber an etiolierten Blättern beobachten. Er erwies sich als O_2-abhängig, wobei im Gegensatz zur Dunkelatmung ein Einfluß der Sauerstoffkonzentration gemessen wurde. Diese Erscheinungen faßt man unter dem Begriff der Photorespiration zusammen.

Der Stoffwechselmechanismus der Photorespiration ist noch weitgehend unaufgeklärt.



Hypothetisches Schema des Glykolsäurestoffwechsels in grünen Blättern. Die Umwandlung von Phosphorglyzerinsäure in Hexosediphosphat kann unter Beteiligung der Reaktionen des Calvin-Zyklus erfolgen.

Wahrscheinlich spielt der Stoffwechsel der Glykolsäure in diesem Zusammenhang eine Rolle. Glykolsäure wird in enger Abhängigkeit von der Photosynthese in grünen Blättern und Algen gebildet.

Die Biosynthese von Glykolsäure scheint von Fruktose-1,6-Diphosphat auszugehen. Bei der O_2-abhängigen Oxydation der Glykolsäure zu Glyoxylsäure wird H_2O_2 gebildet, das durch Katalase in Wasser und Sauerstoff zerlegt wird. Die Oxydation von Glykol- zu Glyoxylsäure wird durch Glykolatoxydase katalysiert. Glyoxylat als 2-Oxosäure ist Ausgangspunkt für die Biosynthese der Aminosäuren Glyzin und Serin, deren Bildung in Blättern besonders bei Leguminosen nachgewiesen werden konnte.

Die Enzymsysteme des Glykolsäurestoffwechsels sind sicher zum überwiegenden Teil außerhalb der Chloroplasten lokalisiert. Neuerdings hat man in Blättern des Spinates besondere zytoplasmatische Partikel gefunden, in denen sich die Mehrzahl der Enzyme des Glykolsäurestoffwechsels nachweisen ließ. Außerdem war die Katalase darin konzentriert. Diese Partikel werden als Peroxysomen bezeichnet.

Einfluß der Temperatur auf die Atmung

Die untere Temperaturgrenze der Atmung ist nicht genau feststellbar, denn meist werden die Zellen durch andere Schäden, die als Folge der Abkühlung auftreten (Zerstörung der Zellen durch Eiskristalle oder ähnliche Erscheinungen), schon in einem Bereich getötet, in welchem noch ein Austausch von Atmungsgasen meßbar ist. In einigen Fällen gelang es, Zellen unzerstört in flüssiger Luft zu erhalten. Auch hier zeigten sie noch Atmungsaktivität. Derartige Bedingungen treten unter natürlichen Verhältnissen nicht auf. Daher kann angenommen werden, daß auch bei Temperaturen unter 0 °C geatmet wird. Dabei ist die Atmungsintensität allerdings gegenüber Normalbedingungen beträchtlich vermindert.

Als obere Temperaturgrenze für die Atmung physiologisch aktiver Gewebe werden 45 °C bis 55 °C angegeben. Diese Grenze kann jedoch noch von einigen Spezialisten, die in heißen Quellen leben, überschritten werden.

Kälte- und Hitzeresistenz der Zellen hängen in weitem Maße vom Wassergehalt der Zellen ab. Teilweise dehydrierte Zellen ertragen höhere oder tiefere Temperaturen wesentlich besser als stark gequollene Gewebe.

Allgemein zeigen die Lebewesen einen bestimmten optimalen Temperaturbereich für die Atmung. Er ergibt sich daraus, daß nach der van't Hoffschen Regel eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine 2- bis 3fache Beschleunigung chemischer Reaktionen bewirkt, andererseits jedoch höhere Temperaturen eine im Ausmaß von Dauer und Stärke der Temperaturwirkung abhängige Inaktivierung der Eiweiße hervorrufen. Davon sind natürlich auch die Enzymproteine betroffen, so daß ihre katalytische Wirksamkeit verringert wird. Das Optimum hat daher auf die Dauer keinen festen Wert, da es eine zeitabhängige Verschiebung erfährt. Dennoch kann allgemein gesagt werden, daß der optimale Temperaturbereich für den oxydativen Stoffwechsel etwa um 5 °C höher liegt als für die Photosynthese. Das Verhältnis von photosynthetischem Stoffgewinn und oxydativem Stoffverbrauch hängt daher auch von den Temperaturverhältnissen ab. Mit zunehmender Temperatur verschiebt es sich oberhalb 20 °C zugunsten der Atmung und zuungunsten der Photosynthese. Während als optimaler Bereich für die Photosynthese rund 20 °C bis 25 °C angegeben wird, kann für die Atmung 25 °C bis 30 °C als Optimalbereich angenommen werden. Der Quotient der Atmungsbeschleunigung

durch Temperaturerhöhung, Q_{10}, soll für eine Reihe von Pflanzen zwischen 5 °C und 30 °C konstant sein und etwa 2,2 betragen. Er entspräche damit den Anforderungen der van't Hoffschen Regel. Für andere Pflanzen wird allerdings, ähnlich wie bereits bei der Photosynthese, ein Absinken des Q_{10} von Bereichen zwischen 0 °C und 10 °C mit Werten von 3,0 und darüber, bis auf Werte von 2 und darunter bei 20 °C bis 30 °C angegeben.

Der respiratorische Quotient soll für Mesophyten innerhalb der Grenzen von 0 °C bis 30 °C konstant bleiben. Sukkulente Organe zeigen allerdings Änderungen des RQ in Abhängigkeit von der Temperatur. Hier liegt offensichtlich eine indirekte Beeinflussung vor.

Auch die beschleunigende Wirkung der Temperatur auf den Entwicklungsablauf der Pflanzen ist nicht ohne indirekten Einfluß auf die Atmungsaktivität, welche entwicklungsbedingten Schwankungen unterworfen ist.

Tabelle 21

Die Q_{10}-Werte für die Atmung der Pflanzen
(nach FORWARD aus Handbuch der Pflanzenphysiologie)

a Veränderlicher Q_{10} für verschiedene Temperaturintervalle

Pflanze	0° bis 10°C	5° bis 15°C	10° bis 20°C	15° bis 25°C	20° bis 30°C	Messung durch
Weizenkeimlinge	2,6	2,4	2,3	1,9	1,7	CO_2-Abgabe
Erbsenkeimlinge	2,4	3,1	2,8	2,1	1,9	CO_2-Abgabe
Kartoffelblätter	3,9	—	1,8	—	1,9	CO_2-Abgabe
Lilienblüten	2,6	2,4	2,6	1,9	1,5	CO_2-Abgabe
Apfelfrüchte	3,6	—	1,8	—	2,3	CO_2-Abgabe
Pilze, *Aspergillus*	—	3,2	2,0	2,4	2,1	CO_2-Abgabe
Algen, *Fucus*	3,4	2,8	1,3	1,2	1,4	O_2-Aufnahme
Algen, *Chlamydomonas*	—	—	3,1	2,4	2,1	O_2-Aufnahme

b Konstanter Q_{10} der Atmung

Pflanze	Temperaturbereich	Q_{10}
Bananenfrüchte	0 °C bis 20 °C	2,2
Stachelbeerfrüchte	+ 5 °C bis 25 °C	2,5
Certaria islandica	+ 5 °C bis 30 °C	2,2 bis 2,4
Oocystis spec.	+10 °C bis 30 °C	2,1 bis 2,2

Einfluß des Wassergehaltes der Pflanzen auf die Atmung

Wasser ist eines der Endprodukte bei der Atmung. Obwohl bei der Oxydation von Fetten, Eiweißen und Kohlenhydraten beträchtliche Mengen an Wasser gebildet werden können, dürften diese allgemein keinen Einfluß auf das gesamte Stoffwechselgeschehen ausüben, auch nicht speziell auf die Atmung. Die gebildete Wassermenge ist

verschwindend gering im Verhältnis zu jenen Wassermengen, welche durch Transpirationsstrom oder Wurzeldruck durch die Pflanzen bewegt werden.

Sicher übt der Wassergehalt des Mediums, das die Pflanze oder die Organe einer Pflanze umgibt, einen Einfluß auf die Atmung aus. Wasser ist verhältnismäßig arm an Sauerstoff, da dieser sich im Gegensatz zu Kohlendioxid nur wenig in Wasser löst. Die Organe höherer Pflanzen, welche im Wasser stehen, besitzen besonders stark entwickelte Interzellularen, die eine genügende Versorgung mit Sauerstoff garantieren. Wurzeln, welche längere Zeit in staunassem Boden stehen, beginnen abzusterben. Die Hauptursache besteht im Sauerstoffmangel. — Auch die Diffusion des Sauerstoffs innerhalb der pflanzlichen Organe wird durch Wasser behindert. Das ausgedehnte Interzellularensystem dient der hinreichenden Gasversorgung innerhalb der Pflanze.

Da die Stoffwechselaktivität des Protoplasmas eng mit seinem Hydratationsgrad verbunden ist, sinkt die Atmungsaktivität bei schnellem Austrocknen der Pflanzen. Unter natürlichen Bedingungen erfolgt das Austrocknen allerdings recht langsam. Dabei tritt — ausgehend von optimaler Wasserversorgung — anfangs eine zeitweise Atmungssteigerung bei jenen Pflanzen auf, die nur eine geringe Austrocknungsresistenz besitzen. Später sinkt die Atmung mit zunehmender Austrocknung ständig ab. Die zeitweiligen Wassermangelzustände sind nur solange reversibel, wie ein bestimmter Wassergehalt nicht unterschritten wird. Im Extremfall tritt der Tod ein. — Eine relativ hohe natürliche Austrocknungsresistenz besitzen jene Pflanzen, die keine Einrichtungen zur Regulation ihres Wasserhaushaltes besitzen. Sie hängen in ihrem Wassergehalt vom Wasserhaushalt der Umgebung ab. Ein typisches Beispiel dafür sind die Moose. Ihre Atmung sinkt mit abnehmendem Wassergehalt und steigt wieder an, wenn Wasser aufgenommen wird.

Auf die Bedeutung des Wassergehaltes für die Atmungsaktivität reifender oder keimender Samen wurde bereits an anderer Stelle hingewiesen (s. S. 331).

Nichtoxydativer Stoffwechsel der Kohlenhydrate

In den bisher behandelten Stoffwechselprozessen sind uns Kohlenhydrate immer wieder als wichtige Bestandteile der Reaktionsfolgen in Photosynthese und Respiration begegnet. Beide Stoffwechselwege umfassen sowohl oxydative als auch nichtoxydative Umwandlungen von Kohlenhydraten. Daneben gibt es jedoch eine große Anzahl anderer Kohlenhydrate, welche für Struktur und Funktionen der pflanzlichen Organismen von Bedeutung sind. Sie entstehen alle durch einige charakteristische Reaktionen aus den uns bisher bekannten Monosacchariden. Auf diese Weise werden weitere Monosaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide gebildet. In vielen Fällen verläuft der Abbau der Monosaccharide dieser Verbindungen auf dem gleichen Wege wie ihre Synthese, da die meisten dieser Reaktionen umkehrbar sind.

Oxydative Reaktionen, an denen Kohlenhydrate beteiligt sind, finden streng genommen nur an wenigen Stellen des respiratorischen Stoffwechsels statt: Bei der Oxydation von Glyzerinaldehyd-3-phosphat zur 3-Phosphoglyzerinsäure, bei der Oxydation von Glukose-6-phosphat zur 6-Phosphoglukonsäure und bei deren Dekarboxylierung zum Ribulose-5-phosphat. — Im Photosynthesezyklus entsteht Triose durch Reduktion einer Karbonsäure. — Viele andere Umwandlungen der Kohlenhydrate gehen ohne Oxydation oder Reduktion vor sich. Sie hängen allerdings indirekt häufig vom oxydativen Stoffwechsel ab, denn die betreffenden Reaktionen brauchen Nukleosiddi-oder- triphosphate als Aktivatoren. Diese entstehen im Atmungs- und Gärungsstoffwechsel.

Alle Wege des Kohlenhydratstoffwechsels verlaufen nach heutigen Anschauungen über zentrale Sammelbecken („pools") von Monosacchariden. Hier erfolgen die nichtoxydativen Umwandlungen der Kohlenhydrate, von hier gehen die Synthesen der Oligo- und Polysaccharide aus, in diese Zentren münden die Abbaureaktionen der Oligo- und Polysaccharide.

Stoffwechsel der Monosaccharide

Die Umwandlung der Monosaccharide in andere Monosaccharide kann auf 3 Wegen vor sich gehen:

1. Ohne Veränderung der Kettenlänge des Kohlenstoffgerüsts, durch Bildung von Isomeren oder Epimeren.
2. Mit Veränderung der Kettenlänge der Kohlenstoffgerüste in beteiligten Reaktionspartnern, wobei jedoch die Gesamtkohlenstoffatomzahl der Ausgangsstoffe der Reaktion gleich jener der Endprodukte ist. Diese Umwandlungen werden durch Transaldolasen und Transketolasen katalysiert.

Diese beiden Wege sind nicht oxydativ. Ein dritter Weg umfaßt dann die oxydativen Umwandlungen, die uns bereits bekannt sind, hier aber der Vollständigkeit halber erwähnt werden sollen.

3. Oxydative Umwandlung von Kohlenhydraten.

Umwandlungen unter Mitwirkung von Isomerasen und Epimerasen

Reaktionen, in denen Monosaccharide in isomere oder epimere Formen (s. S. 28 ff.) umgewandelt werden, sind uns schon aus dem Calvin- und dem Hexosemonophosphat-Zyklus bekannt. Dort wurden Xylulose-5-phosphat und Ribulose-5-phosphat durch eine Epimerase ineinander umgewandelt. Derartige Umwandlungen durch Isomerasen vollziehen sich in den gleichen Reaktionszyklen, z. B. bei der Umwandlung von Ribose-5-phosphat in Ribulose-5-phosphat und zurück (s. S. 312 f.).

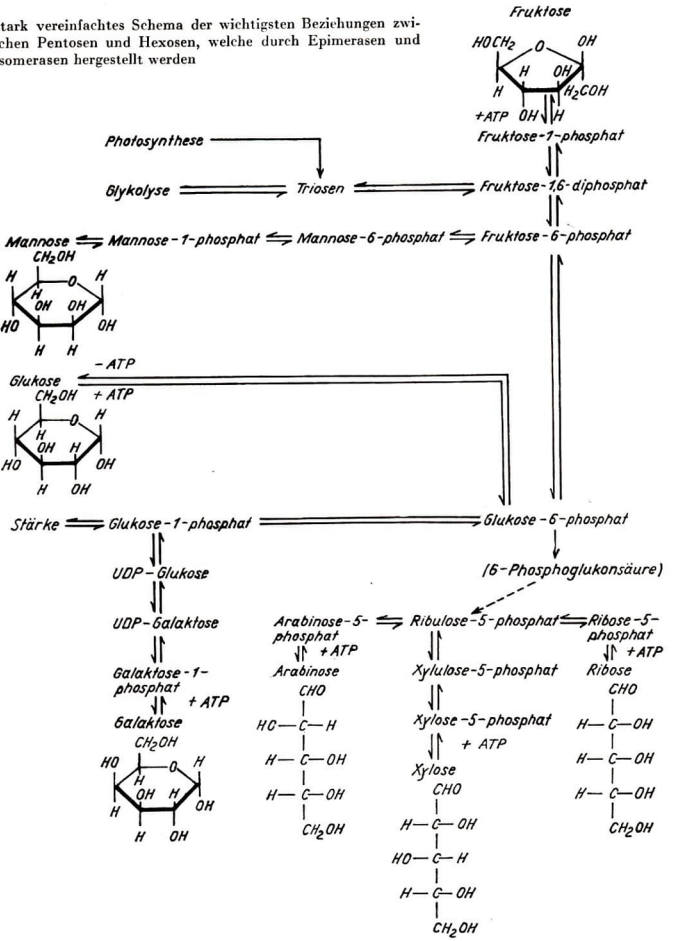
Auf die gleiche Weise lassen sich auch die Hexosen ineinander umwandeln. Wird z. B. Glukose exogen einem Organismus zugeführt, so beginnt der Weg im Stoffwechsel mit einer Phosphorylierung unter Verbrauch von ATP. Dabei wird Glukose-6-phosphat gebildet, das wir bereits aus dem Hexosemonophosphat-Weg kennen. Dort wird es oxydiert und dekarboxyliert, wodurch Pentosen entstehen. Diese können durch weitere Umsetzungen in Triosen, Tetrosen und Heptosen verwandelt werden. Glukose-6-phosphat kann jedoch auch in die vollständige Oxydation über Glykolyse und Trikarbonsäurezyklus einbezogen werden. Dazu wird es zuerst in Fruktose-6-phosphat umgewandelt. Diese Reaktion wird von einer Hexose-Isomerase katalysiert. Das entstandene Fruktose-6-phosphat wird dann nochmals unter Verbrauch eines Moleküls ATP phosphoryliert, so daß Fruktose-1,6-diphosphat entsteht. Diese Verbindung wird durch Aldolase in Glyzerinaldehyd-3-phosphat und Dioxyazetonphosphat gespalten.

Umgekehrt ist uns die Bildung von Fruktose-6-phosphat aus Fruktose-1,6-diphosphat bereits im Photosynthese-Zyklus begegnet. Fruktose-6-phosphat wird dort aus dem Reduktionsmechanismus der Photosynthese abgezweigt und bildet den Ausgangspunkt für die Umwandlung in andere Monosaccharide. Glukose-6-phosphat wird auf dem gleichen Wege in umgekehrter Richtung durch eine Isomerase gebildet, wie wir ihn soeben kennengelernt haben. Glukose-6-phosphat kann in Glukose-1-phosphat umgewandelt werden. Als Enzym ist Phosphoglukomutase beteiligt. Glukose-1-phosphat ist der Ausgangsstoff für die Biosynthese der Stärke und des Glykogens.

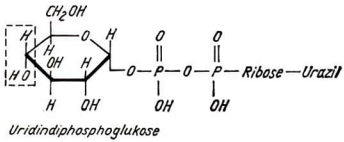
Eine besondere Form der Bildung isomerer Zucker tritt mit der Umwandlung von Glukose in Galaktose auf. Galaktose kommt fast nur in gebundener Form in den Zellen vor (s. Polysaccharide S. 352). Sie wird durch eine Waldensche Umkehrung, welche aus der Chemie von der Umwandlung der D(+)-Äpfel- in die L(−)-Äpfelsäure bekannt ist, aus Glukose gebildet. Waldensche Umkehrungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sich ein Konfigurationswechsel in der Verbindung vollzieht, da sich die Reaktion an den Substituenten am asymmetrischen C-Atom vollzieht. Im Falle der Umwandlung zwischen Glukose und Galaktose wird die Reaktion durch das Enzym Galaktowaldenase (= Epimerase) katalysiert. Die Glukose wird dazu an Uridindiphosphat gebunden. Die Umwandlung vollzieht sich an der Uridindiphosphoglukose (UDPG), welche in Uridindiphosphogalaktose übergeht. — Eine Waldensche Umkehrung liegt auch bei der Bildung von Arabinose aus Xylose vor.

Die Beziehungen zwischen den Hexosen und zwischen den Pentosen, wie sie durch Isomerasen und Epimerasen hergestellt werden, sind schematisch auf Seite 339 wiedergegeben.

Stark vereinfachtes Schema der wichtigsten Beziehungen zwischen Pentosen und Hexosen, welche durch Epimerasen und Isomerasen hergestellt werden

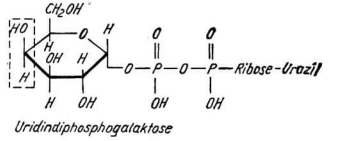


Mannose wird in höheren Pflanzen durch Umwandlung von Fruktose-6-phosphat in Mannose-6-phosphat gebildet. Mannose kommt teilweise frei vor. Hauptsächlich ist sie jedoch in Polymerisationsprodukten, den Mannanen, enthalten.



Uridindiphosphoglukose

Umwandlung von Glukose in Galaktose durch Waldensche Umkehrung



Uridindiphosphogalaktose

Umwandlungen unter Mitwirkung von Aldolasen und Ketolasen

Während die Epimerasen und Isomerasen vorwiegend der Umwandlung von Monosacchariden unter Beibehaltung der anfänglichen C-Atomzahl der Zucker dienen, können durch Aldolasen und Ketolasen Zucker unterschiedlicher C-Atomzahl gebildet werden. Derartige Reaktionen sind uns genügend aus Glykolyse, Calvin-Zyklus und Hexosemonophosphat-Weg bekannt.

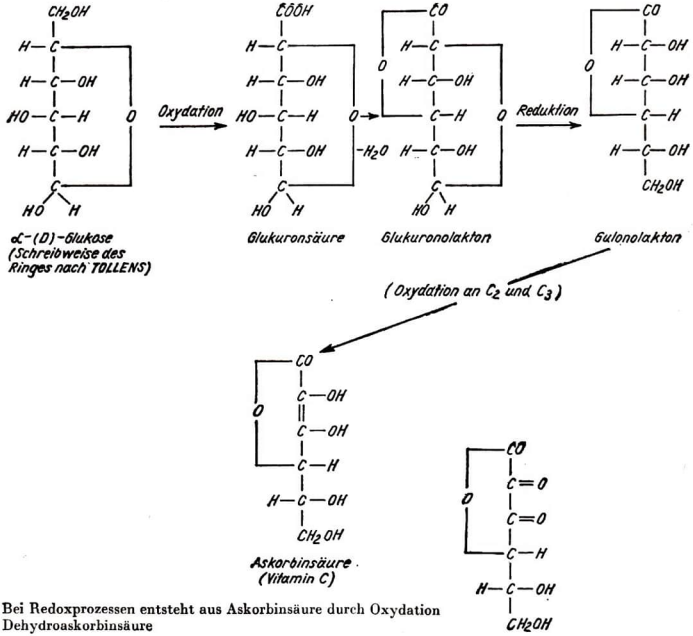
Während bei der Glykolyse Fruktose-1,6-diphosphat durch eine Aldolase in zwei Triosemoleküle zerlegt wird, entsteht im Reduktionszyklus der Photosynthese durch die gleiche Reaktion aus zwei Triosen, einer Aldo- und einer Ketotriose (Glyzerinaldehyd-3-phosphat und Dioxyazetonphosphat), Fruktose-1,6-diphosphat. Transketolasen und Transaldolasen bewirken z. B. die Umwandlungen von Sedoheptulose-7-phosphat und Glyzerinaldehyd-3-phosphat in Fruktose-6-phosphat und Erythrose-4-phosphat bzw. von Ribose-5-phosphat und Xylulose-5-phosphat in Sedoheptulose-7-phosphat und Glyzerinaldehyd-3-phosphat. Alle diese Reaktionen wurden bereits früher ausführlich beschrieben (s. S. 250 f. und S. 313).

Zusammenwirken der Enzyme im „Monosaccharidzentrum"

Das Schema auf Seite 339 zeigt, daß durch Zusammenwirken von Epimerasen, Isomerasen, Aldolasen und Ketolasen alle Zucker ineinander umgewandelt werden können. Gleichzeitig wird nochmals die Bedeutung des Hexosemonophosphat-Weges für die Bildung von Pentosen, Tetrosen und Heptosen sichtbar. Da die verschiedenen Monosaccharide auch Bausteine für Polysaccharide oder andere Verbindungen sind, gehen

vom Monosaccharidzentrum viele Syntheseprozesse aus, auf die im Zusammenhang mit der Besprechung der einzelnen Syntheseprodukte eingegangen werden soll.

Bei der Umwandlung der Zucker mit Hilfe der genannten Enzyme finden nur sehr geringe oder keine Energieumsetzungen statt. Daher bereitet die Regulation des Kohlenhydrathaushaltes über das Monosaccharidzentrum keine energetischen Schwierigkeiten. Erst die Synthese von anderen Verbindungen, welche vom Zentrum ausgeht, verläuft wieder mit erheblichem Energieaufwand. Auch die Synthese von Monosacchariden, die dann in das Zentrum eingehen, bedarf einer Energiezufuhr. Umgekehrt können bei der Monosaccharidbildung aus Polysacchariden und bei der Oxydation der Monosaccharide erhebliche Energiemengen freigesetzt werden. Ungeklärt ist bisher die Bildung von β-Zuckern aus α-Zuckern. Während z. B. Stärke aus α-Glukose aufgebaut wird, entsteht Zellulose durch Polymerisation von β-Glukose, deren Entstehung noch unbekannt ist.



Bei Redoxprozessen entsteht aus Askorbinsäure durch Oxydation Dehydroaskorbinsäure

Biosynthese der Askorbinsäure

Askorbinsäure, Vitamin C, wird im Zusammenhang mit dem Zuckerstoffwechsel synthetisiert. Die Biosynthese der Askorbinsäure geht in Kressesämlingen (*Lepidium sativum*) von Glukose bzw. Glukosephosphaten aus und führt über Oxydationsprodukte der Glukose, wie Glukuronsäure und Gulonsäure (Gulose ist eine Hexose, welche der Glukose isomer ist) zur Askorbinsäure. Dabei werden die Glukoseoxydationsprodukte (s. S. 32) in die Laktone verwandelt. Unter Laktonen versteht man innermolekulare Ester, die unter Wasserabspaltung durch Reaktion der Karboxyl- und einer Alkoholgruppe zustande kommen. Die ganze Biosynthesekette der Askorbinsäure kann vereinfacht wie in dem Schema auf S. 341 dargestellt werden.

Stoffwechsel der Oligosaccharide

Zu den Oligosacchariden zählt man Zucker mit 2 und mehreren Monosaccharidbausteinen. Allgemein wird die obere Grenze der Bausteinzahl dieser Stoffgruppe mit etwa 5 angenommen. Oligosaccharide entstehen dadurch, daß in der Aldehyd- oder Ketogruppe eines Monosaccharides Substitution durch einen anderen Zucker über eine Alkoholgruppe erfolgt. So sind die Produkte Anhydride zweier Zucker, welche über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden sind. Diese Bindung wird als glykosidische Bindung bezeichnet. Oligosaccharide sind demnach auch als Glykoside aufzufassen (s. S. 35).

Die wichtigsten Oligosaccharide besitzen 2 Monosaccharidbausteine. Die wichtigsten **Disaccharide** sind Saccharose, Maltose, Laktose und Trehalose. Laktose kommt fast nur in tierischen Organismen vor. Saccharose ist ein spezifisches Kohlenhydrat der Pflanzen. Die anderen Disaccharide sind aus Pflanzen und Tieren bekannt.

Saccharose

Funktionen der Saccharose in Pflanzen

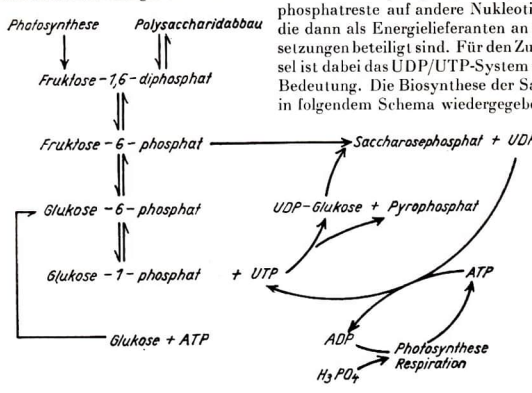
Während die Monosaccharide in den Blättern der Pflanzen und in anderen Organen nur in geringen Mengen enthalten sind und auch geringe Konzentrationsschwankungen zeigen, tritt Saccharose in größeren Mengen und mit schwankender Konzentration auf. Dieser Unterschied zu den Monosacchariden ist durch die Unterschiede in den Funktionen bedingt. Monosaccharide sind in erster Linie Intermediärprodukte des Stoffwechsels, die immer wieder in gleichbleibendem Maße erzeugt und verbraucht werden. Saccharose dient in den meisten Pflanzen als Transportform der Kohlenhydrate. Am Tage werden in den Blättern Kohlenhydrate synthetisiert. Da die Kohlenhydratproduktion größer als der Abtransport ist, kommt es während des Tages zu einer Kohlenhydratanreicherung. Erst in der Nacht werden diese Kohlenhydrate durch Abtransport oder Oxydation verbraucht. Infolgedessen treten regelmäßige Konzentrationsschwankungen auf. In einigen Pflanzen, z. B. *Allium* spec., *Muscari* spec., *Hemerocallis* spec. und anderen *Liliiflorae* dient Saccharose sogar als Speicherkohlenhydrat in den Blättern, die dagegen keine Stärke enthalten. Zuckerrohr und Zuckerrübe werden wegen ihres hohen Gehaltes an Speichersaccharose wirtschaftlich genutzt. Auch andere Pflanzen enthalten höhere Konzentrationen an Rohrzucker (auch Sukrose genannt), so daß sie an verschie-

denen Stellen auf der Erde genutzt werden, z. B. der Zucker-Ahorn (*Acer saccharum*) in Kanada. Hier wird der Zuckersaft allerdings aus den Stämmen der Bäume gewonnen.

Der Saccharosegehalt in den Siebröhren der meisten Bäume ist im Vergleich zu den Konzentrationen anderer Verbindungen relativ hoch (Stofftransport, s. S. 216). Zwischen der Saccharosekonzentration in den Blättern und im Phloem konnten Beziehungen festgestellt werden. Schwankungen im Saccharosegehalt der Blätter spiegeln sich ungefähr 2 Stunden später im Phloeminhalt wider. Besonders reich an Saccharose sind auch die Bündelscheiden in den Blättern der Pflanzen.

Biosynthese der Saccharose

Saccharose wird in den Pflanzen auf folgendem Wege synthetisiert: Fruktose-1,6-diphosphat, welches bei der Photosynthese oder auf dem Wege der Glykolyse-Umkehrung gebildet worden ist, wird zu Fruktose-6-phosphat dephosphoryliert. Dieses Fruktose-6-phosphat wird auf dem schon früher beschriebenen Wege in Glukose-6-phosphat und weiter in Glukose-1-phosphat umgewandelt. Glukose-1-phosphat reagiert mit Uridintriphosphat, einem energiereichen Nukleotid, das dem Adenosintriphosphat analog gebaut ist, anstelle des Adenins allerdings die Pyrimidinbase Urazil enthält. Als Ergebnis dieser Reaktion entstehen Uridindiphosphoglukose und Pyrophosphat. Uridindiphosphoglukose setzt sich dann mit Fruktose-6-phosphat zu Saccharosephosphat und Uridindiphosphat um. Durch eine Phosphatase wird der Phosphatrest aus dem Saccharosephosphat abgespalten, so daß freie Saccharose und Orthophosphat entstehen. Das Uridindiphosphat (UDP) reagiert mit ATP unter Transphosphorylierung, wodurch UTP und ADP gebildet werden. ATP ist der indirekte Energielieferant für die Biosynthese des Rohrzuckers. ATP wird im photosynthetischen oder respiratorischen Stoffwechsel regeneriert. Damit wird ein allgemeines Prinzip im Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere sichtbar. Nur das ATP/ADP-System kann in den energieliefernden Reaktionen mit Energie beladen werden. Durch Transphosphorylierungen werden Orthophosphatreste auf andere Nukleotide übertragen, die dann als Energielieferanten an speziellen Umsetzungen beteiligt sind. Für den Zuckerstoffwechsel ist dabei das UDP/UTP-System von besonderer Bedeutung. Die Biosynthese der Saccharose kann in folgendem Schema wiedergegeben werden:



Das Enzym, welches Saccharosephosphat aus Fruktose-6-phosphat und UDP-Glukose synthetisiert, wird als UDP-Glukose-Fruktosephosphat-Glukosyltransferase bezeichnet.

Findet die Biosynthese der Saccharose unter Verwendung nicht phosphorylierter Fruktose statt, so wird sofort phosphatfreie Saccharose gebildet. Auch dazu sind Pflanzen durch ein Enzym befähigt, das demjenigen gleicht, welches die Reaktion mit phosphorylierter Fruktose katalysiert.

Der Abbau der Saccharose erfolgt teilweise durch Invertase. Der Name des Enzyms rührt daher, daß als Reaktionsprodukt Invertzucker entsteht. Es handelt sich bei dieser Umsetzung um eine Hydrolyse des Rohrzuckers, bei der Energie frei wird. Die Bedeutung dieser energetisch für den Organismus ungünstigen Reaktion ist unbekannt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Wirkung der Amylasen im Stärkestoffwechsel der Pflanzen und Tiere. Auch durch dieses Enzym wird aus Stärke unter Freisetzung der Energie aus den glykosidischen Bindungen Maltose gebildet. Näheres darüber wird im Zusammenhang mit dem Stoffwechsel der Stärke berichtet.

Die Monosaccharidbausteine des Rohrzuckers können in Transglykosylase-Reaktionen auf andere Zucker übertragen werden. Dabei bleibt die Energie der glykosidischen Bindung durch Glykosyl-Übertragung erhalten. Inulosukrase bildet auf diese Weise in Komposition aus Rohrzucker Inulin und Glukose (Inulin, s. S. 40).

In Bakterien wurde ein Enzym, Rohrzuckerphosphorylase, gefunden, das Saccharose phosphorolytisch in Glukose-1-phosphat und Fruktose spaltet. Das Gleichgewicht dieser Umsetzung ist zugunsten der Spaltung verschoben. Auch in dieser Rohrzuckerspaltung bleibt die Gruppenübertragungsenergie erhalten (s. S. 86).

Die Synthesereaktionen unter Beteiligung von UTP sind ebenfalls reversibel, allerdings liegt hier das Schwergewicht auf seiten der Synthese.

Saccharose ist als Donator oder Akzeptor von Monosacchariden an vielen Reaktionen des pflanzlichen Stoffwechsels beteiligt.

Andere Disaccharide

Maltose wird vorwiegend durch Abbau von Stärke in den Pflanzen erzeugt. Sie muß jedoch auch in den Startreaktionen der Stärkesynthese entstehen können, denn als Voraussetzung der Stärkesynthese durch Transglykosylierungen dienen Maltotri- oder -tetrosen, welche dann weiter mit Glukoseresten verknüpft werden (s. S. 345).

Maltose wird zu wirtschaftlichen Zwecken bei der Malzherstellung durch enzymatischen Stärkeabbau in Gerstenkeimlingen angereichert. Ein anderes Enzym, die Maltase, spaltet Maltose hydrolytisch in ihre Glukosebausteine, die im Gärungsprozeß der Mikroorganismen als Substrate der Oxydation dienen. Maltose entsteht in stärkereichen Samen bei der Keimung in größeren Mengen aus der Stärke. Ihre Einbeziehung in den Stoffwechsel erfordert jedoch einen besonderen Energieaufwand durch den Keimling, da die Gruppenübertragungsenergie bei der Hydrolyse der Stärke verlorengeht.

Trehalose, ein Disaccharid aus Pflanzen, das inzwischen auch in Insekten nachgewiesen werden konnte, wird auf die gleiche Weise synthetisiert wie der Rohrzucker. Die Reaktion der UDP-Glukose erfolgt mit Glukose-6-phosphat. Die glykosidische Bindung wird zwischen den 1. C-Atomen beider Moleküle hergestellt. Trehalose, die besonders in Pilzen gefunden worden ist und dort eine Rolle im Stoffwechsel spielt, wird durch ein Enzym, Trehalase, hydrolytisch gespalten.

UDP-Glukose + Glukose-6-phosphat → Trehalosephosphat + UDP

Laktose: Laktose wird in der Säugetiermilch auf entsprechenden Wegen synthetisiert wie Saccharose und Trehalose in den Pflanzen. Galaktose-1-phosphat reagiert mit UTP zu UDP-Galaktose und Pyrophosphat. Durch Umsetzung von UDP-Galaktose mit Glukose-1-phosphat entsteht Laktosephosphat. Freie Laktose ist dann das Produkt der Dephosphorylierung des Laktosephosphats.

Stoffwechsel der Polysaccharide

Biosynthese und Mobilisierung der Stärke

Die aus α-D-(+)-Glukose aufgebaute Stärke (s. Abb. 37/1) ist das wichtigste Reservekohlenhydrat der höheren Pflanzen. Sie kann als Polykondensationsprodukt der Monosaccharide gebildet werden, wobei die Monosaccharide aus der Photosynthese stammen oder über die Umkehrung der Glykolyse aus anderen Verbindungen, z. B. den Fetten, entstehen können.

Mit Beginn der Photosynthese wird Stärke in den Blättern synthetisiert. Sie erscheint zuerst in den Zellen des Assimilationsparenchyms. Später werden auch die übrigen Zellen der Blätter mit Stärke versorgt. Ihr Stärkegehalt nimmt dann schneller zu als in den Zellen des Assimilationsparenchyms. Als Resultat der photosynthetischen Aktivität der Blätter wird Stärke im Verlaufe des Tages angereichert.

Nachts wird diese Stärke mobilisiert und in ihre Monosaccharidbausteine zerlegt. Sie dienen als Substrat für die oxydative Energieproduktion oder werden in Transportformen umgewandelt. Der Abtransport endet in Speichergeweben, die sich in den Sproßachsen der Holzgewächse, in Knollen, Rhizomen oder anderen ausdauernden Organen befinden. Besonders stärkereich sind die Samen vieler Pflanzen, z. B. der Gramineen. Zur industriellen Stärkegewinnung werden dann derartige Überdauerungsorgane der Pflanzen gewählt. Die Stärkeproduktion verwendet in erster Linie Kartoffeln und Mais als Ausgangsmaterial.

Der Stärkegehalt in den Überdauerungsorganen wechselt mit den Jahreszeiten. Nach Abschluß der Periode stärkster Wachstumsaktivität wird zunehmend Stärke in den Überdauerungsorganen der Pflanzen gemäßigter Zonen angehäuft. Nach dem herbstlichen Laubfall erreicht der Stärkegehalt in diesen Organen seinen Höchstwert. Im Verlaufe des Winters wird ein geringer Teil der Reservestoffe für den Erhaltungsstoffwechsel verbraucht. Die stärkste Mobilisierung findet jedoch im Frühjahr statt. Damit sinkt der Stärkegehalt in den Überdauerungsorganen wieder. Diese sterben teilweise nach Verbrauch ihrer Reservestoffe ab (z. B. die Kartoffelknollen) oder sie erreichen in der folgenden Vegetationsperiode ein Minimum ihres Reservestoffgehaltes. Das ist bei den Holzgewächsen z. B. während des aktiven sekundären Dickenwachstums in jedem Jahr der Fall. Erst wenn dieses gegen Ende des Sommers beendet wird, beginnt eine neue Phase in der Stärkespeicherung.

Die Stärkespeicherung erfolgt in Form von Stärkekörnern, die teilweise so charakteristische Formen für die betreffende Art haben, daß sie zu diagnostischen Zwecken in der Lebensmittelkunde herangezogen werden können. Die Stärkekörner besitzen meist einen geschichteten Aufbau. Die Schichtung hängt mit dem Rhythmus der Stärke-

bildung und mit der abwechselnden Einlagerung verschiedener Molekülformen der Stärke zusammen. Der beginnende Stärkeabbau wird häufig äußerlich daran sichtbar, daß die Stärkekörner korrodieren. Es treten Spalten und Risse auf, die mikroskopisch sichtbar sind.

Biosynthese der Stärke

Fast ausnahmslos sind am Aufbau der Stärke andere Enzyme beteiligt als an ihrem Abbau. Das liegt daran, daß in den meisten abbauenden Reaktionen das Reaktionsgleichgewicht so weit zugunsten des Abbaus verschoben ist, daß eine Synthese nur dann möglich wäre, wenn die Ausgangsstoffe in unphysiologisch hohen Konzentrationen vorlägen. Grundsätzlich kann der Stärkeaufbau auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gehen, welche beide an der Biosynthese desselben Moleküls beteiligt sein können. In einem Falle geht der Stärkeaufbau von Hexosephosphaten aus, während im anderen Falle Disaccharide als Bausteinlieferanten dienen. Streng genommen handelt es sich in beiden Fällen um Übertragungen von Zuckern, Transglykosylierungen genannt. Werden Hexosephosphate als Donatoren dieser Reaktionen benutzt, dann wird die Energie der Gruppenübertragung von Phosphat auf den Akzeptorzucker für die Bildung der Glykosidbindung verwendet. Da der Phosphatrest aus der Hexoseaktivierung durch energiereiche Phosphate vom ATP-Typ stammt, bilden Atmung und Photosynthese auch in diesem Falle die Energiequelle. Beim Aufbau der glykosidischen Bindungen in der Stärke, der etwa einen Energieaufwand von 3000 cal je Mol Glukose erfordert, wird in allen Fällen, in denen Disaccharide als Bausteindonatoren dienen, die Energie der bereits vorhandenen glykosidischen Bindungen genutzt. In beiden Fällen ist der Netto-Energieumsatz beim Aufbau der glykosidischen Bindung zwischen den Glukosebausteinen der Stärke nur sehr gering.

Der Stärkeaufbau kann durch das Enzym Stärkephosphorylase katalysiert werden. Die Biosynthese der Stärke setzt voraus, daß primäre Akzeptoren und Hexosemonophosphate vorhanden sind. Der primäre Akzeptor muß wenigstens aus 3 Monosacchariden bestehen. Es handelt sich dabei um Maltotriose oder Maltotetrose, das heißt um 3 bzw. 4 α-D(+)-Glukoseeinheiten, die wie in der Maltose miteinander verbunden sind.

$$\text{Glukose-1-phosphat} + \text{primärer Akzeptor} \rightleftharpoons \text{Amylose} + \text{anorg. Phosphat}$$

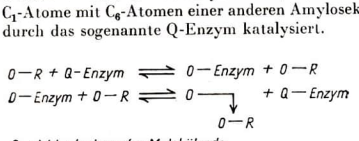
Es entstehen unverzweigte Ketten aus Glukosebausteinen, die über 1,4-α-glykosidische Bindungen miteinander verbunden sind. Diesen Bestandteil der Stärke bezeichnet man als Amylose.

Eine ganze Reihe von Befunden spricht dagegen, daß die Stärkephosphorylase in vivo bei der Stärkesynthese mitwirkt. Durch die Entdeckung des Enzyms Stärkesynthetase und der Beteiligung von ADP-Glukose bzw. UDP-Glukose an der Polysaccharidsynthese drängte sich die Auffassung in den Vordergrund, daß die Nukleosiddiphosphatglukose als Glukosyldonator bei der Glukoseübertragung auf die „Startermoleküle" wirkt und die Transglykosylierung durch die Stärkesynthetase katalysiert wird.

Die Stärkephosphorylase soll dagegen vorwiegend den Stärkeabbau durchführen, wobei unter Verbrauch von anorganischem Phosphat eine Phosphorolyse stattfindet (Stärkeabbau, s. S. 347). Das Enzym ist in den Plastiden vorhanden. Phosphorolytisch

wirkt es, wenn größere Mengen an anorganischem Phosphat vorhanden sind, welche die Konzentration der Stoffe, die auf der rechten Seite der obigen Gleichung stehen, erhöhen und das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des abbauenden Prozesses verschieben.

Neben den unverzweigten Ketten der Amylose findet man in der Maisstärke bis zu 85% verzweigte Ketten aus α-D-(+)-Glukose, die als Amylopektine bezeichnet werden. Während in ihren unverzweigten Teilen auch 1,4-α-glykosidische Bindungen vorliegen, werden die Verzweigungsstellen durch 1,6-α-glykosidische Bindungen gebildet. Dazu werden in vorhandenen Amyloseketten 1,4-Bindungen gelöst und die freigewordenen C_1-Atome mit C_6-Atomen einer anderen Amylosekette verbunden. Dieser Vorgang wird durch das sogenannte Q-Enzym katalysiert.



O *nichtreduzierendes Molekülende*
R *reduzierendes Molekülende*

Verzweigungen sollen außerdem durch das Enzym Isophosphorylase zustande kommen, dessen Vorhandensein und Funktion jedoch nicht sicher bekannt sind.

Amylose- und Amylopektinaufbau sollen gleichzeitig stattfinden können. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Stärkebestandteile entstehen, werden von den Mengenverhältnissen und der Aktivität der synthetisierenden Enzyme bestimmt, wobei die Herkunft des primären Akzeptors für die Reaktionen der Synthese noch unklar ist.

Enzymatischer Stärkeabbau

Der Stärkeabbau kann auf drei Wegen vor sich gehen:

1. Durch Transglykosylierungen mit Wasser als Akzeptor (Hydrolyse unter Verlust der Gruppenübertragungsenergie).
2. Durch Transglykosylierungen mit Phosphat als Akzeptor (Phosphorolyse, unter Erhaltung der Energie im Phosphatester).
3. Durch Transglykosylierungen mit Zuckern als Akzeptoren (Erhaltung der Energie in den neuen Glykosiden).

Während bei der hydrolytischen Zerlegung der Stärke eine erhebliche Energiemenge freigesetzt wird, verlaufen die beiden anderen Transglykosylierungen ohne großen Netto-Energieumsatz.

Abbau unter Energieverlust

Der hydrolytische Stärkeabbau vollzieht sich besonders bei der schnellen Mobilisierung während der Samenkeimung. Auf diesem Vorgang beruht die Malzbereitung im Braugewerbe. Die Stoffwechselfunktion dieses Stärkeabbaus ist nicht bekannt. Es gibt

bisher keine Erklärung dafür, warum der sonst energetisch relativ „rationell" arbeitende Organismus in diesem Falle „Energieverschwendung" betreibt.

Der hydrolytische Abbau wird von 2 Enzymen katalysiert, der α-Amylase und der β-Amylase, die sich in ihrer Wirkung unterscheiden. β-Amylase baut vom Ende der Amyloseketten her Maltosebausteine ab. Die Ketten werden damit fortschreitend verkürzt. Da das Enzym nur vom nichtreduzierenden Ende des Moleküls her angreift, findet es stets nur einen Angriffspunkt an jedem Amylosemolekül. Es nähert sich den Verzweigungsstellen, kann diese jedoch nicht spalten, da es auf 1,4-α-glykosidische Bindungen spezialisiert ist. Es bleiben daher immer Reste der Moleküle, die als Dextrine bekannt sind. Unter den Dextrinen versteht man Polykondensate der α-D-(+)-Glukose mit etwa 10 Bausteinen.

α-Amylase kann ebenfalls nur 1,4-α-glykosidische Bindungen spalten, ist jedoch in der Lage, die Stärke auch innerhalb der Moleküle an beliebigen Stellen anzugreifen. Damit entstehen Amyloseketten mit geringem Polymerisationsgrad, die der β-Amylase mehr Angriffsstellen bieten. Durch das Zusammenwirken beider Enzyme kommt ein schneller Abbau der Stärke zustande. Als Reste bleiben jedoch stets die Dextrine übrig. Diese werden dann durch andere Enzyme zerlegt.

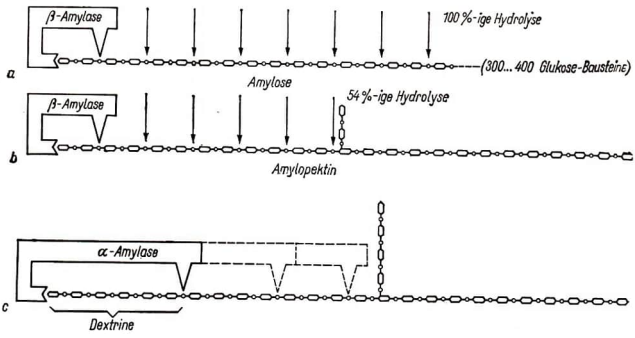


Abb. 348/1 Amylotische Stärkespaltung durch α- und β-Amylase
a und b Einwirkung von β-Amylase auf Amylose und Amylopektin; c Wirkung von α-Amylase auf Amylopektin

Innerhalb der Plastiden sind bisher keine Amylasen festgestellt worden. Die Plastidenstärke ist damit dem Zugriff der Amylasen entzogen. Der Abbau der am Tage in den Plastiden gebildeten Stärke muß also durch andere Enzyme katalysiert werden.

Abbau unter Energieerhaltung

Die phosphorolytischen Spaltungen der Stärke werden von der Stärkephosphorylase katalysiert. Sie ist in den Plastiden enthalten und regelt in Abhängigkeit von der anorganischen Phosphatkonzentration den Stärkeabbau. Phosphorylase kann ebenfalls nur 1,4-α-glykosidische Bindungen spalten. Es entstehen Hexosephosphate, die sofort wieder in den Stoffwechsel einbezogen werden können. Es bleiben verzweigte Reste und Malto-Oligosaccharide in Größe der primären Akzeptoren übrig.

Die 1,6-glykosidischen Bindungen sollen durch ein R-Enzym gespalten werden, das nicht phosphorolytisch wirkt.

Durch das Zusammenwirken aller Enzyme wird die Stärke fast vollständig abgebaut. Der Stärkeabbau läßt sich nach Zusatz von Amylaselösung zu gelöster Stärke leicht durch Tüpfelproben mit der Jodstärkereaktion nachweisen.

Amylose zeigt eine blaue Jodstärkereaktion, während Amylopektin mit violetter Farbe reagiert. Im Verlaufe des Stärkeabbaus geht die Färbung der Stärke zu bräunlichen Tönen über und nimmt immer mehr ab, um bei Oligosacchariden vom Maltosetyp ganz auszubleiben.

Stärke enthält stets in geringen Mengen Phosphatreste. Der Phosphatgehalt soll maximal 2% betragen. Kartoffelamylose enthält weniger Phosphat als Kartoffelamylopektin. Das Vorkommen von Phosphat in Stärke wird darauf zurückgeführt, daß die Stärkephosphorylase nicht nur Glukose-1-Phosphat, sondern auch Glukose-1,6-diphosphat als Substrat verwenden kann. Da beim Aufbau der glykosidischen Bindung nur ein Phosphatrest abgespalten wird, entsteht Stärke, in welcher einige der Bausteine phosphoryliert sind.

Mit der Stärke sehr eng verwandt ist das Speicherkohlenhydrat vieler Tiere, das Glykogen (Leberstärke).

Glykogen

Glykogen kommt als Reservekohlenhydrat auch bei Bakterien und Pilzen vor. In Pflanzen ist es als Phytoglykogen aus unreifem und reifem Mais bekannt.

Glykogen ist das häufigste Reservekohlenhydrat der Tiere. Es nimmt dort etwa die gleiche Stellung ein wie die Stärke bei den Pflanzen.

Glykogen besitzt ebenso wie die Stärke α-D-(+)-Glukose als Grundbaustein. Die Monosaccharide sind durch 1,4-α-glykosidische Bindungen linear untereinander verbunden, während wiederum in Übereinstimmung mit der Stärke die Verzweigungen durch 1,6-α-glykosidische Bindungen zustandekommen. Der Polymerisationsgrad ist, verglichen mit demjenigen der Stärke, in Pflanzen geringer. Das Phytoglykogen des Maises hat nur 11 Bausteine. In der Jodreaktion zeigt Glykogen im Unterschied zu Stärke eine braune Färbung. Die Verzweigungen durch 1,6-α-glykosidische Bindungen sind häufiger und stehen dichter beieinander als in der Stärke. Dieser strukturelle Unterschied bedingt, daß einige Enzyme, die im Stärkestoffwechsel wirksam sind, hier keine Bedeutung haben.

Der **Glykogenaufbau** geht ebenso wie der Stärkeaufbau von Startermolekülen und Nukleosiddiphosphatglukose aus. Durch das synthetisierende Enzym werden Glukosemoleküle auf einen primären Akzeptor übertragen, der bereits mehrere Monomere enthalten muß. Die Synthetase kann hier ebenfalls nur 1,4-α-glykosidische Bindungen auf-

bauen. Die Verzweigung wird durch ein anderes Enzym hergestellt, das unter dem Namen „Verzweigungsfaktor" (branching factor) bekannt ist und nicht mit dem Q-Enzym des Stärkeaufbaus identisch zu sein scheint.

Der **Glykogenabbau** folgt wie der Aufbau im wesentlichen den gleichen Wegen wie der Stärkeabbau. Amylasen spalten in „Arbeitsteilung" die 1,4-α-glykosidischen Bindungen. Diese Amylasen sind besonders aus dem Mundspeichel bekannt. Sie unterscheiden sich jedoch in ihren Eigenschaften von der Stärkeamylase. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die Glykogen spaltenden Amylasen auf die dichtere Folge der Verzweigungen eingestellt sind.

Die Phosphorylase-Reaktion ist auch beim Glykogen umkehrbar. Während der Abbau durch Amylasen unter Energieverlust vor sich geht, bleibt diese Energie bei der phosphorolytischen Spaltung erhalten.

Das R-Enzym ist nur in geringem Maße wirksam. Es wird durch die andersartige Folge der 1,6-Bindungen „behindert". Dafür werden die 1,6-α-glykosidischen Bindungen durch ein anderes Enzym, die Amyloseisomerase, gespalten.

Insgesamt gesehen, verläuft der Stoffwechsel des Glykogens ganz ähnlich wie bei der Stärke.

Polyfruktoside

Neben den Polyglukosiden Stärke und Glykogen kommen auch Polyfruktoside als Reservekohlenhydrate im Pflanzenreich vor. Dazu gehört als bekannteste Verbindung das Inulin der Kompositen und *Campanulaceae*. Die Polyfruktoside (auch als Fruktosane bezeichnet, entsprechend nennt man Polysaccharide, welche aus Glukose aufgebaut sind, Glukosane; die Bezeichnungen für andere Polysaccharide werden analog gebildet) besitzen jedoch weit geringere Polymerisationsgrade als die Polyglukoside.

Man findet alle Polymerisationsstufen zwischen $n = 2$ und $n = 35$ unter den Reservefruktosanen. Polyfruktoside mit Polymerisationsgraden zwischen $n = 2$ und $n = 11$ sind besonders bei den Monokotyledonen verbreitet, während das Inulin in den Kompositen meist $n = 35$ aufweist.

Polyfruktoside können in derselben Pflanze neben Polyglukosiden als Reservekohlenhydrate auftreten. Sie befinden sich dann jedoch in unterschiedlichen Organen. So enthalten die Blätter der Artischocken Stärke, während in den Knollen Inulin vorkommt. Als Transportform findet man Saccharose. Bei den Gräsern befinden sich die Polyfruktoside besonders in den Stengeln. Dort schließen sich Stärke und Fruktosane aus.

An den Enden der durch 2,1- oder 2,6-β-glykosidische Bindungen untereinander verknüpften Fruktoseketten konnten stets Glukosemoleküle festgestellt werden. Da diese Glukosemoleküle an ein Fruktosemolekül grenzen, endet die Fruktosankette praktisch in einem Molekül Saccharose. Diese Tatsache legte den Gedanken nahe, daß der Aufbau der Polyfruktoside vom Saccharosemolekül ausgeht. Die übrigen Fruktosemoleküle würden dann durch Transglykosylierungen auf den Rohrzucker übertragen werden, wodurch die Kette stufenweise um ein Monosaccharid verlängert werden würde. Als Fruktosedonator kommt UDP-Fruktose in Frage. Diese Verbindung konnte in den Knollen der Dahlie nachgewiesen werden. Für eine andere Art der Biosynthese liegen bisher keine Beweise vor. Die Biosyntheseprodukte sind lineare oder verzweigte Moleküle. Verzweigte Formen sind besonders aus dem Rhizom von *Iris* (Schwertlilie) bekannt geworden.

Die Enzyme des Polyfruktosid-Abbaus sind noch ebensowenig bekannt wie die Enzyme der Biosyntheseprozesse. In den Knollen des Topinamburs konnte nur eine Spaltung von Inulin in Saccharose- und Fruktosemoleküle nachgewiesen werden.

Zellulose gehört zu den Zellwandbausteinen. Sie unterscheidet sich durch die β-glykosidische Bindung von der Stärke. Diese Bindung scheint die Eignung vieler Polysaccharide als Zellwandbausteine zu bestimmen, denn sie kehrt auch bei den Hemizellulosen immer wieder (s. S. 352). Die einzelnen Moleküle sind auch nicht, wie bei der Stärke, in einer schraubig gewundenen Kette angeordnet, sondern das Zellulosemolekül ist langgestreckt. Derartige Zellulosemoleküle bilden die Zellulosefibrillen der Zellwände. Die Fibrillen enthalten jedoch nicht nur Zellulose, sondern daneben kommen auch Hemizellulosen vor. Sie sollen den zentralen Zellulosestrang rindenartig umgeben und mit der Zellulose durch kovalente Bindungen verknüpft sein.

Im Gegensatz zu den Reservekohlenhydraten können die Zellwandkohlenhydrate in den meisten Fällen nicht wieder mobilisiert werden. Das gilt auch für die Zellulose. Zellulasen kommen in niederen Organismen, besonders in Bakterien und Pilzen vor. Diese bauen die Zellulose bei Fäulnis toter pflanzlicher Körper und in lebenden Pflanzenteilen bei Pilzkrankheiten ab. Einer der bekanntesten holzabbauenden Pilze ist der Zunderschwamm. Zelluloseabbauende Pilze rufen die Braunfäule des Holzes hervor. Die Zellulose wird zersetzt, während das Lignin erhalten bleibt und die Braunfärbung des zersetzten Holzes hervorruft (s. S. 488).

Die **Biosynthese der Zellulose** bietet für die Pflanze insofern ein besonderes Problem, als sich die Zellwände, deren Bausteine aus Zellulose bestehen, außerhalb des Zytoplasmas befinden. Die β-Glukosebausteine oder niedere Oligosaccharide daraus müssen aus dem Zytoplasma heraus an die Orte der Polykondensation transportiert werden. Es gibt Hinweise darauf, daß an diesem Transport Kohlenhydrat-Lipid-Komplexe beteiligt sind. — Die Biosynthese geht von niedermolekularen Startermolekülen aus, auf die β-Glukosereste übertragen werden. Donator der β-Glukose scheint eine Guanosindiphosphoglukose (GDP-Glukose) zu sein, die in Bohnenpflanzen nachgewiesen werden konnte. Die Einzelheiten der Biosynthese sind noch unklar. Enzyme, die am Zelluloseaufbau beteiligt sind, wurden bisher nicht bekannt.

Der **Zelluloseabbau** erfolgt bei den Mikroorganismen durch Enzyme oder Enzymkomplexe, die unter dem Namen Zellulasen bekannt sind. Sie bauen die Zellulose zu Disacchariden ab. Als Abbauprodukt ist die Zellobiose bekannt. Sie besteht aus 2 Molekülen β-(D)-Glukose, die 1,4-glykosidisch miteinander verknüpft sind. Diese Bindung kann durch das Enzym β-Glukosidase hydrolytisch gespalten werden.

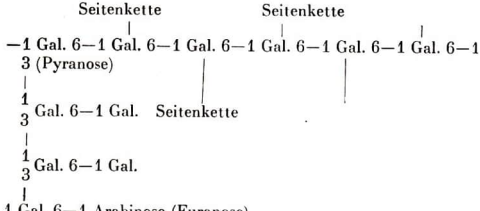
Zellulose ist von außerordentlicher wirtschaftlicher Bedeutung für den Menschen. Man gewinnt die Zellulose aus den verholzten Teilen der Bäume und aus Schilfrohr. Sie ist Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kunstseide (Azetatseide), Schießpulver (Nitrozellulose), Zelluloid, Zellophan, Zellstoff, Papier, Filmen und Zellwolle.

Zellulose kann nicht im ersten Analysengang rein aus den Pflanzen isoliert werden. Man erhält stets zuerst Rohzellulose, die neben der reinen Zellulose Hemizellulosen, Polyuronide, Galaktane und Mannane enthält. Erst nach weiterer Reinigung kann dann reine Zellulose gewonnen werden. Die anderen in der Rohzellulose enthaltenen Bestandteile sind ebenfalls Zellwandbausteine und sollen daher anschließend an die Zellulose besprochen werden.

Hemizellulosen sind makromolekulare Verbindungen aus Pentosen oder Hexosen, die eine geringere Anzahl von Bausteinen als die Zellulose besitzen. Sie werden gemeinsam mit der Zellulose aus den pflanzlichen Zellen extrahiert und müssen von der Zellulose getrennt werden. Bei den industriellen Verfahren zur Zellulosegewinnung sind die Hemizellulosen in der Sulfitablauge enthalten.

In den Hemizellulosen sind vorwiegend Galaktose, Arabinose, Xylose, Glukuronsäure, Galakturonsäure, Mannose und Rhamnose enthalten. Die Hemizellulosen besitzen einige gemeinsame strukturelle Merkmale. Ihre Bausteine sind in der Hauptkette durch 1,4-glykosidische Bindungen untereinander verknüpft. Von diesen Hauptketten zweigen Seitenketten ab, welche von unterschiedlicher Länge sind und entweder aus den gleichen Bausteinen bestehen wie die Hauptketten oder auch andere Bausteine enthalten können. In einem Hemizellulosemolekül sind ungefähr 40 bis 200 Monomere enthalten. Die Häufigkeit bestimmter Bausteine kann typisch für die Herkunft der Hemizellulose sein. In einer Pflanze sind oft verschiedene Typen von Hemizellulosen enthalten. Die Zusammensetzung der Hemizellulosen kann zwischen solchen mit nur wenigen Monomerenarten, die aber einen hohen Anteil am Aufbau des Moleküls haben, und anderen mit vielen verschiedenen Monomeren, deren Anteil am Molekülaufbau jedoch gering ist, alle Übergänge zeigen.

Den Hauptbestandteil der Hemizellulosen von Nadelhölzern bilden Mannane, d. h. Polysaccharide aus Mannosebausteinen. Sie machen 10 bis 13% der Holztrockenmasse aus. In den Laubhölzern sind nur 1 bis 2% Mannane enthalten. Dafür überwiegen hier Xylane mit 20 bis 25%, während die Nadelhölzer nur 7 bis 12% dieser Verbindungen enthalten. Für *Larix* wurden Arabogalaktane (mit Arabinose und Galaktose als Bausteinen) nachgewiesen, welche folgende Grundstruktur besitzen sollen:



Beispiel für eine Hemizellulose (Arabogalaktan aus *Larix*)

Die **Biosynthese** und der **Abbau** der Hemizellulosen sind noch weitgehend ungeklärt. Füttert man markierte ^{14}C-Glukose, so stellt man fest, daß die Pentosen der Xylane ohne anderen Umbau des Moleküls durch Dekarboxylierung am 6. C-Atom aus der Hexose entstehen müssen. Diese Umsetzung ist im Rahmen des Hexosemonophosphatweges der Oxydation von Hexosen denkbar. Füttert man Pentosen, so werden diese erst im Stoffwechsel umgewandelt. Es entstehen Hexosen, aus denen dann wiederum durch Dekarboxylierung Pentosen hervorgehen, die in die Biosynthese der Hemizellu-

losen einbezogen werden. Enzyme und Regulationsmechanismus des Hemizellulosenstoffwechsels sind noch unbekannt. Der Aufbau soll eine erste Etappe umfassen, in welcher Nukleotid-Zucker-Verbindungen vom Typ des UDPG (Uridindiphosphoglukose) gebildet werden. Im zweiten Abschnitt der Biosynthese von Hemizellulosen erfolgt dann die Polymerisation, die wahrscheinlich durch Transglykosylierungen, ähnlich wie wir sie bei den Polyfruktosiden kennengelernt haben, zustande kommt. Die Biosynthese soll in grünen Pflanzen irreversibel sein.

Zu den Hemizellulosen gehören auch die Pflanzengummi. Sie stellen ein Gemisch verschiedener niederer Polymerisate aus unterschiedlichen Monomeren dar.

Polygalakturonsäuren (Pektine)

Pektine und Pektinsäuren gehören zu den Polygalakturonsäuren. Sie bilden nach bisherigen Auffassungen die pflanzlichen Mittellamellen. Auch in den primären Zellwänden ist Pektin in verhältnismäßig großen Mengen enthalten.

Unter Pektinen (s. S. 41) versteht man ein Gemisch verschiedener Stoffe, welche alle auf der Basis von Galakturonsäure aufgebaut sind. Das native Pektin der Zellwände wird als **Protopektin** bezeichnet. Die Polygalakturonsäuremoleküle dieses Stoffes sind untereinander über mehrwertige Metallkationen verbunden. Das Protopektin wird durch die Protopektinasen angegriffen und in **Pektine** übergeführt. Im Gegensatz zu den Protopektinen läßt sich Pektin relativ leicht aus den Zellwänden herauslösen.

Pektine sind mehr oder weniger stark mit Methanol veresterte Polygalakturonsäuren. Sie werden durch die Pektinasen in die Monomeren zerlegt, während die Pektasen die Esterbindung zwischen den Karboxylgruppen und dem Methanol lösen. In diesem Falle entstehen Pektinsäuren.

Pektinsäuren sind die Polymerisationsprodukte der Galakturonsäure, welche unverestert teilweise in Form der Salze (Pektate) vorliegen. Sie werden durch die Pektinasen in die Galakturonsäurebausteine zerlegt.

Auch die unveresterten Karboxylgruppen der Pektine können natürlich Salze bilden. Daher gibt es auch Salze der Pektine, die man als Pektinate bezeichnet.

Mittellamellen und „Füllsubstanzen" der primären Zellwände bestehen aus einem Gemisch dieser verschiedenen Polygalakturonsäurederivate.

Die Verbindung zwischen den Monomeren der Polygalakturonsäure erfolgt über 1,4-glykosidische Bindungen. Die Pektine sind diejenigen Zellwandbausteine, die in größerem Umfang schnell abgebaut werden können. Auf diese Weise werden die Blätter beim Laubfall im Herbst vom Baum getrennt. Zwischen benachbarten Zellen lösen sich die Mittellamellen unter dem Einfluß von Enzymen auf, so daß die Blätter an diesen Stellen vom benachbarten Gewebe gelöst werden. Die Auflösung der Mittellamellen hat auch für die Fruchtreife Bedeutung. Das „Mehligwerden" der Früchte beruht darauf, daß die Zellen sich voneinander zu lösen beginnen. Dazu werden die Mittellamellen enzymatisch aufgelöst. Auch die künstliche Mazeration von Geweben beruht auf einer Hydrolyse der Bindungen in den Pektinen der Mittellamellen.

Industriell haben die Pektine als Gelierungsmittel in der Haushaltschemie größere Bedeutung erlangt (Pektina). Sie werden in größerem Umfang als Zusätze zu Schmelzen in der metallurgischen Industrie verwendet. Das geschieht auch mit den Alginsäuren, welche Polymerisationsprodukte der Mannuronsäure sind und in den Zellwänden der Braunalgen (Gattungen *Laminaria, Fucus, Ascophyllum* u. a.) vorkommen.

Die Biosynthese der Pektine ist ebenfalls noch weitgehend ungeklärt. Es wird angenommen, daß die Bildung der Galakturonsäure vom Glukose-1-phosphat ausgeht, das durch Reaktion mit UTP in Uridindiphosphoglukose übergeführt wird. Durch Oxydation der Glukose in dieser Form könnte UDP-Glukuronsäure entstehen. Diese wird in einer Waldenschen Umkehrung ebenso wie bei der Galaktosebildung in Galakturonsäure umgewandelt. Als Ausgangsverbindung der Polymerisation muß demnach UDP-Galakturonsäure angesehen werden. Der weitere Weg der Pektinbildung ist unbekannt. — Die Pektine erreichen Polymerisationsgrade bis zu 1000 Monomeren.

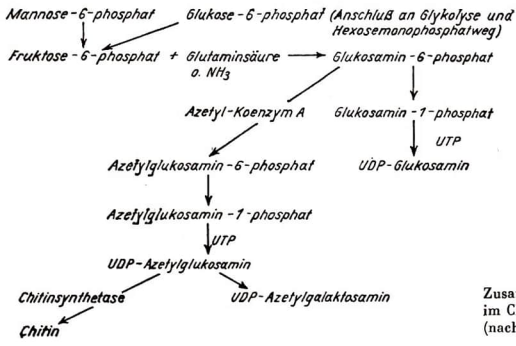
Chitin

Chitin ist die wichtigste Zellwandsubstanz der meisten Pilze. Es besteht aus azetylierten Glukosamin-Bausteinen. Es handelt sich also um ein stickstoffhaltiges Kohlenhydrat mit festigender Funktion im Pflanzenreich, das offensichtlich im Zusammenhang mit der heterotrophen Lebensweise der Pilze gebildet wird.

Im Tierreich finden wir Chitin beispielsweise als Bestandteil des Außenskeletts der Insekten.

Die Biosynthese des Chitins wurde an dem Pilz *Neurospora crassa*, welcher durch seine Mutabilität häufig Objekt für Untersuchungen über die Steuerung von Stoffwechselvorgängen durch Gene ist, näher erforscht. Ausgehend von Fruktose-6-phosphat wird durch Aminogruppenübertragung Glukosamin-6-phosphat gebildet. Aminogruppendonator ist die Glutaminsäure. Glukosamin-6-phosphat wird dann durch Azetyl-Koenzym A azetyliert, so daß Azetylglukosamin entsteht. Auch diese Verbindung ist am 6. C-Atom phosphoryliert. Sie wird in die isomere Form, das Azetylglukosamin-1-phosphat überführt, das dann mit UTP unter Bildung von Uridindiphospho-Azetylglukosamin reagiert. Das UDP-Azetylglukosamin dient als Baustein bei der durch Chitinsynthetase katalysierten Biosynthese des Chitins. Dabei handelt es sich um Transglykosylierungen, die einen primären Akzeptor erfordern, welcher bereits aus mehreren Azetylglukosaminbausteinen bestehen muß.

Azetylglukosaminphosphat kann durch Mikroorganismen (z. B. *Escherichia coli*) und teilweise auch in den Nieren von Säugetieren durch Deazylierung in das Glukosamin überführt



Zusammenhänge im Chitinstoffwechsel (nach GIBBS 1959)

werden. Dieses kann weiter desaminiert werden, so daß die entsprechende Glukosephosphat-Verbindung entsteht.

Die Zusammenhänge im Chitinstoffwechsel sind im Schema Seite 354 dargestellt.

(Das Schema enthält noch einige Reaktionen, die im Text nicht eingehender besprochen wurden. Dazu gehören die Bildung von UDP-Glukosamin aus Glukosamin-1-phosphat, welches direkt aus Glukosamin-6-phosphat gebildet wird, und die Waldensche Umkehrung von UDP-Azetylglukosamin in UDP-Azetylgalaktosamin.)

Gemeinsame Merkmale des Stoffwechsels der Polysaccharide

Im vorliegenden Kapitel wurde am Beispiel einiger wichtiger Polysaccharide, die in den Pflanzen als Reservestoffe oder Strukturlemente eine Rolle spielen, der Stoffwechsel dieser Verbindungen behandelt. Dabei sind gemeinsame Merkmale für alle Polysaccharide erkennbar geworden.

1. Die Biosynthese geht in allen Fällen von den „aktivierten" Monomeren aus. In vielen Fällen besteht diese Aktivierung in der Koppelung an das Uridindiphosphat. Die betreffende Nukleosiddiphosphat-Zuckerverbindung entsteht aus einer Reaktion zwischen Nukleosidtriphosphat und dem einfach phosphorylierten Zucker. Nukleosidtriphosphat wird durch Adenosintriphosphat regeneriert. Damit werden die Zucker auf Kosten der Energie des ATP-Systems aktiviert, das in Respiration oder Photosynthese mit Energie „beladen" wird.
2. Die meisten Polymerisationen gehen durch Transglykosylierungen vor sich. Sie erfordern einen primären Akzeptor, der aus einigen wenigen Bausteinen der gleichen Art bestehen muß, die für das ganze Polysaccharid charakteristisch ist. Als Donatoren treten für die Polymerisation die Nukleosiddiphosphat-Zucker auf.
3. Die von den Phosphorsäureestern ausgehenden Biosynthesewege sind meist reversibel. Die Polysaccharide können dann phosphorolytisch gespalten werden. Dabei wird die Gruppenübertragungsenergie in den Phosphorsäureestern der Grundmoleküle gespeichert. Neben diesem „rationellen" Abbauweg existieren besonders bei den Reservekohlenhydraten noch irreversible Abbauwege, die in der enzymatischen Hydrolyse der glykosidischen Bindungen bestehen und unter Verlust der Gruppenübertragungsenergie ablaufen.
4. Die α-glykosidische Bindung herrscht unter den Reservekohlenhydraten vor, während die zelluloseartigen Zellwandbestandteile meist β-glykosidische Bindungen aufweisen.

Stoffwechsel des Stickstoffs

Übersicht

Neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ist Stickstoff eines der wichtigsten chemischen Elemente, die am Aufbau der lebenden Materie beteiligt sind. Stickstoff ist das charakteristische Element folgender in allen Lebewesen vorkommender Verbindungen: Aminosäuren, Eiweiße, Amine, Nukleotide, Nukleinsäuren und Pyrrolverbindungen. Daneben kommt Stickstoff auch in Stoffen vor, die nicht allgemein verbreitet sind und zu den sekundären Pflanzenstoffen (s. S. 437) gerechnet werden, z. B. Alkaloide und Betaine.

Die Eiweiße und ihre Bausteine, die Aminosäuren, haben mengenmäßig den größten Anteil an den stickstoffhaltigen Verbindungen in den Zellen aller Lebewesen. Die Eiweiße bilden die strukturelle und funktionelle Grundlage des Protoplasmas. Nukleotide und Nukleinsäuren kommen in weit geringeren Mengen als Aminosäuren und Proteine in den Zellen vor. Sie sind jedoch als Energieüberträger (Nukleotide) sowie als Speicher und Überträger der genetischen Information (Nukleinsäuren) von außerordentlicher Bedeutung für Regulations- und Steuerungsprozesse in den Zellen. Den Aminen mißt man neuerdings besondere Funktionen bei der Regulation der Realisierung der genetischen Information bei, nachdem man sie noch vor wenigen Jahren zu den sekundären Pflanzenstoffen gerechnet hatte. In Form der Chlorophylle, Hämoglobine und Zytochrome nehmen Pyrrolverbindungen bei Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen entscheidende Positionen im Energiehaushalt der Lebewesen ein. Verbindungen, die die Elemente C, H, O und N (Proteine) bzw. außerdem noch P (Nukleinsäuren) enthalten, kann man als die Träger des Lebens betrachten. Assimilation des Stickstoffs, Biosynthese, Translokation und Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen gehören daher zu den wichtigsten Stoffwechselprozessen aller Lebewesen.

Nach der Art ihrer Stickstoffernährung müssen wir wie bei der Kohlendioxidassimilation autotrophe und heterotrophe Lebewesen unterscheiden. Am weitesten ist die Stickstoffautotrophie unter den grünen Pflanzen verbreitet. Von den Pflanzen sind nur einige kohlenstoffheterotrophe Formen (Schmarotzerpflanzen) auch stickstoffheterotroph. Bei Bakterien und Pilzen ist die heterotrophe Stickstoffernährung weit verbreitet. Auch hier decken sich heterotrophe Stickstoff- und Kohlenstoffernährung häufig. Sie sind jedoch nicht notwendig miteinander gekoppelt. Stickstoffbindende Bakterien, z. B. *Azotobacter*, gewinnen ihren Stickstoff durch Assimilation von Luftstickstoff, während sie ihre Kohlenstoffverbindungen heterotroph assimilieren. Ebenso sind viele Pilze kohlenstoffheterotroph, können aber mit anorganischen Stickstoffverbindungen auskommen. — Alle Tiere sind in ihrer Stickstoffernährung ebenso wie in der Versorgung mit Kohlenstoffverbindungen heterotroph.

Selbst in den stickstoffautotrophen grünen Pflanzen gibt es Teile, welche mit organischen Stickstoffverbindungen durch andere Gewebe und Organe versorgt werden müssen. Auch in dieser Hinsicht ähneln sich die Verhältnisse in der Stickstoffernährung und in der Assimilation des Kohlendioxids.

Für die Photosynthese kommt unter natürlichen Bedingungen Kohlendioxid als begrenzender Faktor der Produktivität in Betracht. In der mineralischen Ernährung der Pflanzen spielt häufig der Stickstoff die Rolle des Minimumfaktors. Die Ursache dafür liegt in den Eigenschaften des Luftstickstoffs und der Stickstoffverbindungen, welche beim Abbau der toten organischen Substanz entstehen. Luftstickstoff ist zwar mit 79% an der Zusammensetzung der Atmosphäre, in welcher die Pflanzen leben, beteiligt, sie sind jedoch nur in den seltensten Fällen in der Lage, diesen Stickstoff zu nutzen. Bei der Verwesung toter Organismen wird neben Kohlendioxid und Wasser vorwiegend Ammoniak gebildet. Ammoniak ist stark flüchtig, weshalb große Mengen Stickstoff in die Luft entweichen. In diesem „Zyklus" des Stickstoffs sind daher die Nitrifizierer unter den Bakterien (s. S. 284) von außerordentlicher Bedeutung, denn sie können einen Teil des Ammoniaks als Nitrat fixieren.

Dennoch entstehen erhebliche Stickstoffverluste. Sie ergeben sich nicht nur durch die Ammoniakbildung bei der Verwesung, sondern auch dadurch, daß der Mensch mit der Ernte ständig Stickstoff aus dem natürlichen Stoffkreislauf entfernt. Der Stickstoffverlust muß daher in Land- und Forstwirtschaft durch Stickstoffdüngung kompensiert werden.

Während die Pflanzen häufig unter Stickstoffmangel leiden, führt die stickstoffheterotrophe Ernährung der Tiere dazu, daß sie teilweise unter Stickstoffüberfluß leben. Sie nehmen mit ihrer organischen Nahrung verschiedene Stickstoffverbindungen auf, an denen Eiweiße und Aminosäuren mengenmäßig den größten Anteil haben und auch qualitativ am bedeutendsten sind. Die Zusammensetzung der Aminosäure-Garnitur, die in der Nahrung eines Tieres enthalten ist, entspricht jedoch nur teilweise den Bedürfnissen des Tieres. Daher findet ein „Umbau" der Verbindungen statt, der eine Angleichung an den Körperbedarf mit sich bringt. Der Stickstoffüberschuß wird durch besondere Ausscheidungsorgane im Zusammenhang mit der Osmoregulation aus dem Körper entfernt. In den autotrophen Pflanzen fehlen derartige Ausscheidungsorgane. Es gibt weder einen Stickstoffüberfluß noch die Notwendigkeit einer Osmoregulation wie bei den Tieren.

Auch die stoffliche Zusammensetzung der Stützsysteme bei Tieren und Pflanzen läßt die Unterschiede in der Stickstoffernährung deutlich erkennen. Während die tierischen Skelette mit Eiweißen oder Chitin stickstoffhaltige Verbindungen aufweisen, besitzen die Pflanzen in ihren Zellwänden und den Stützgeweben mit Kohlenhydraten und Ligninen fast ausschließlich stickstofffreie Verbindungen. Nur bei den heterotroph ernährten Pilzen finden wir mit dem Chitin eine stickstoffhaltige Wandsubstanz.

Die Pflanzen können Stickstoff in bestimmten Verbindungen anreichern und auf diese Art zeitweise Aminogruppen speichern. Dazu werden Kohlenstoffgerüste mit mehreren Aminogruppen beladen. Neben der Glutaminsäure gibt es das Glutamin, das durch Amidierung einer der Karboxylgruppen der Glutaminsäure gebildet wird und um ein N-Atom reicher als diese ist. Schafft man künstlich Bedingungen, die zum Abbau der Aminosäuren führen, dann kann man beobachten, daß die frei werdenden Aminogruppen so lange zum Aufbau von Amiden verwendet werden, wie entsprechende Kohlenstoffgerüste als Akzeptoren zur Verfügung stehen. Neben den Amiden der Glutamin- und Asparaginsäure besitzen verschiedene Pflanzengruppen charakteristische Verbin-

dungen, welche als Aminogruppen- und damit als Stickstoffspeicher dienen. Die Betulaceen sind durch das Citrullin und die Aceraceen durch das Allantoin als Aminogruppenspeicher ausgezeichnet.

Stickstoffmangel wird äußerlich an der Beeinträchtigung des Wachstums sichtbar. Das ist nicht verwunderlich, da jedes Wachstum mehr oder weniger stark mit einer Substanzvermehrung verbunden ist. Substanzvermehrung bedeutet beim Wachstum auch Plasmavermehrung, also Produktion neuer Eiweiße.

Die Pflanzen bleiben bei Stickstoffmangel kleiner als bei genügender Stickstoffernährung, sie zeigen einen xeromorphen Habitus. Das ist besonders deutlich bei den Hochmoorpflanzen festzustellen. Sie leben unter ständigem Stickstoffmangel, da die Verwesung des toten organischen Materials im Hochmoor sehr langsam vor sich geht. Ursache dafür ist der niedrige *p*H-Wert, der für die zersetzenden Pilze und Bakterien ungünstig wirkt. *Vaccinium oxycoccus* (Moosbeere) oder *Empetrum nigrum* (Krähenbeere) sind Pflanzen in Hochmooren, die trotz genügender Wasserversorgung hartlaubig, kleinblättrig, wenig verzweigt und reich an Sklerenchym sind.

Eine Reihe von Hochmoorpflanzen ergänzt ihre Stickstoffernährung dadurch, daß Insekten passiv gefangen und dann extrazellulär verdaut werden. Dazu gehören *Drosera* spec. (Sonnentau-Arten) und *Pinguicula* spec. (Fettkraut-Arten). Sie zeigen keine xeromorphen Merkmale.

Bei extremem Stickstoffmangel tritt Vergilbung auf. Sie beginnt in den älteren Blättern und breitet sich später auch auf die jungen Blätter aus. In dieser Reihenfolge sterben die Blätter dann auch bei anhaltendem Stickstoffmangel ab. Junge Pflanzenteile stellen gegenüber älteren stets Attraktionszentren für jene Stoffe dar, die beim Abbau in alternden Organen gebildet und abtransportiert werden, weshalb unter N-Mangelbedingungen jüngere Organe auf Kosten älterer Organe weiterwachsen können.

Stickstoffüberschuß ruft gegenteilige Wirkungen hervor. Die Pflanzen zeigen Merkmale, wie sie uns von den Sukkulenten her bekannt sind. Ihre Resistenz ist herabgesetzt, und sie besitzen verringerte Standfestigkeit.

Im Stoffwechsel des Stickstoffs können wir, ähnlich wie bei der Kohlenstoffassimilation, drei große Teilschritte unterscheiden:

1. Reduktion der anorganischen Stickstoffquellen.
2. Aufbau der Aminosäuren und der Bausteine anderer makromolekularer stickstoffhaltiger Verbindungen.
3. Biosynthese und Abbau der makromolekularen stickstoffhaltigen Verbindungen, z. B. Eiweiß und Nukleinsäuren.

Bei heterotropher Stickstoffernährung entfällt der erste Schritt. Der Stoffwechsel des Stickstoffs beginnt mit dem zweiten Teilvorgang, mit dem Umbau und der Assimilation der organischen Stickstoffverbindungen, die mit der Nahrung aufgenommen werden.

Für alle Lebewesen, die sich von anorganischen Stickstoffverbindungen ernähren müssen, kommen theoretisch Luftstickstoff, Ammoniumsalze und Nitrate des Bodens als Stickstoffquellen in Frage. Daneben sind sie meist auch zur Aufnahme und Assimilation organischer Stickstoffverbindungen, z. B. des Harnstoffs oder verschiedener Aminosäuren, in der Lage. Gegenüber den anorganischen Stickstoffverbindungen spielen die organischen Stickstoffquellen in der Natur für grüne Pflanzen jedoch eine untergeordnete Rolle.

In den organischen Verbindungen der Pflanzen liegt der Stickstoff in reduzierter Form als Aminogruppe vor. Unter den Stickstoffquellen, welche den Pflanzen in der Natur

zur Verfügung stehen, besitzen nur die Ammoniumsalze den Stickstoff im gleichen Oxydationszustand, der auch in den organischen Verbindungen vorherrscht. Luftstickstoff und Nitrate müssen zuerst reduziert werden, ehe sie in Form der Aminogruppen in die organischen Verbindungen, z. B. in die Aminosäuren oder Nukleotide, eingebaut werden können. Zur Reduktion der Nitrate ist dabei mehr Energie erforderlich als zur Reduktion des Luftstickstoffs. Mit einem Bedarf von 8 Elektronen für jedes reduzierte Nitratanion ist der Energieaufwand für die Nitratassimilation um 5 Elektronen größer als bei der Assimilation von Luftstickstoff.

Pflanzen bevorzugen in genügend gepufferten Medien oft Ammoniumsalze und nehmen sie schneller auf als Nitrate. Gibt man z. B. in das Medium einer Kultur von einzelligen Grünalgen Ammoniumnitrat als Stickstoffquelle, so wird so lange kein Nitrat aufgenommen, wie noch Ammoniumionen im Medium enthalten sind. Erst nach deren Verbrauch beginnt die Nitratassimilation. Unter gleichen Bedingungen assimilieren Kulturen mit Ammoniumsalzen als Stickstoffquellen in der gleichen Zeit mehr Stickstoff als Kulturen, welche Nitrat im Medium enthalten.

Diese Verhältnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf die Stickstoffernährung der Pflanzen unter natürlichen Bedingungen übertragen. Dort überwiegt das Angebot an Nitratverbindungen meist das an Ammoniumsalzen, da mit zunehmender Basizität des Substrats Verluste durch die Flüchtigkeit des Ammoniaks auftreten. Nitrat wird allerdings leicht ausgewaschen, da die meisten Nitrate gut wasserlöslich sind.

Dazu kommt, daß bei Stickstoffassimilation unter Ionenaustausch aus Nitraten das Anion, bei Verwertung von Ammoniumsalzen dagegen das Kation bevorzugt aufgenommen wird. Die *p*H-Werte des Bodens werden in entgegengesetzten Richtungen verschoben, je nachdem, welche Stickstoffquelle zur Verfügung steht. Man bezeichnet Ammoniumsalze als physiologisch sauer, da die Anionen in geringerem Maße aufgenommen werden als die Kationen. Nitrate sind demnach physiologisch basische Verbindungen, die den *p*H-Wert in den basischen Bereich verschieben. Da unsere Kulturpflanzen Boden-*p*H-Werte um den Neutralpunkt und im schwach basischen Bereich bevorzugen, stellen die Nitrate die physiologisch günstigeren Salze dar.

Zur Luftstickstoffbindung sind nur wenige „Spezialisten" unter den Mikroorganismen befähigt. Es sind Bakterien, Strahlenpilze und Blaualgen. Die Bindung des Luftstickstoffs erfolgt durch einige freilebende Organismen, teilweise aber auch in Symbiose mit höheren Pflanzen. Durch symbiontische Bakterien wird weit mehr Luftstickstoff fixiert als durch freilebende Formen. Die stickstoffbindenden Organismen sind meist ebenfalls in der Lage, Nitrate oder Ammoniumverbindungen zu assimilieren.

Die Assimilation der anorganischen Stickstoffverbindungen und die Bildung der primären Aminosäuren

Die Bindung des Luftstickstoffs

Die Luftstickstoffbindung ist von außerordentlicher Bedeutung bei der Stickstoffzufuhr für die Böden. Darin liegt auch die Hauptbedeutung für die menschliche Wirtschaft. Durch den Leguminosenanbau werden jährlich je Hektar der mit Leguminosen bebauten Nutzfläche etwa 100 kg Stickstoff gebunden. 1948 sollen in den USA auf den

landwirtschaftlich mit Leguminosen bebauten Nutzflächen rund 2 Millionen Tonnen Stickstoff fixiert worden sein. Demgegenüber wurden im gleichen Zeitraum nur 500000 t stickstoffhaltigen Handelsdüngers in den Vereinigten Staaten verbraucht. Neben den landwirtschaftlich angebauten Schmetterlingsblütengewächsen finden wir jedoch auch viele wildlebende Leguminosen, die Stickstoffbindung durchführen. Dazu kommen andere Pflanzenarten, welche ebenfalls symbiontische Stickstoffbindung durch Mikroorganismen zeigen, und die nicht-symbiontische Stickstoffbindung durch Bakterien und Cyanophyceen.

Zur nicht-symbiontischen Stickstoffbindung sind fähig:

a) nicht-photosynthetische Bakterien:

Azotobacter vinelandii, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium felsineum*, andere Clostridien-Arten mit untergeordneter Bedeutung;

b) photosynthetische Bakterien:

Rhodopseudomonas capsulatus, *Rhodomicrobium vanielli*, *Chromatium* spec., *Chlorobium limicola*, *Rhodospirillum rubrum*.

Symbiontische Stickstoffbindung zeigen die Arten der Gattung *Rhizobium*. Sie kommen in Symbiose mit Leguminosen vor. Daneben können auch Vertreter anderer Pflanzenfamilien die charakteristischen Knöllchen der Stickstoffbindung besitzen, die jedoch andere Mikroorganismen enthalten. Dazu gehören: *Betulaceae* (*Alnus* in Symbiose mit *Actinomycetes*), *Elaeagnaceae* (*Elaeagnus* — Ölweide, *Hippophaë* — Sanddorn) und andere.

Unter den Leguminosen konnten von 29 Gattungen, die symbiontische Stickstoffbindung zeigen, 103 verschiedene Stämme von 6 Arten der Gattung *Rhizobium* isoliert werden, welche alle zur Stickstoffbindung fähig sind.

Außer den freilebenden photosynthetischen Stickstoff-Fixierern sind die meisten stickstoffbindenden Mikroorganismen aerobe Lebewesen. Für *Azotobacter* konnte nachgewiesen werden, daß Sauerstoff zur Stickstoffbindung notwendig ist.

Der Chemismus der Stickstoffbindung verläuft nach bisherigem Wissen bei symbiontischen und freilebenden Bakterien auf gleichen Wegen. Als Ausgangsstoff dient der Luftstickstoff. Er wird zu Ammoniumverbindungen reduziert. Die Zwischenstufen des Reduktionsweges sind bisher nicht völlig aufgeklärt worden. Allem Anschein nach handelt es sich um die gleichen Stoffe, die auch bei der Nitratreduktion als Zwischenverbindungen gebildet werden. Als Vorläufer des Ammoniaks wird Hydroxylamin angesehen, jedoch nicht in freier Form. Demnach läßt sich der Reduktionsweg folgendermaßen formulieren:

$$N_2 \rightarrow ? \rightarrow NH_2OH \rightarrow NH_3$$

Hydroxylamin tritt auch beim umgekehrten Wege der Ammoniakoxydation durch die Nitrifizierer als erste Zwischenverbindung nach dem Ammoniak auf. Man nimmt an, daß auch die übrigen Stufen der Luftstickstoffreduktion eine Umkehrung der Ammoniakoxydation durch nitrifizierende Bakterien darstellen. Es fehlen bisher experimentelle Hinweise darauf, was die in der obigen Reaktionsfolge mit „?“ gekennzeichnete Zwischenverbindung sein könnte.

Summarisch läßt sich die Luftstickstoffreduktion in nachstehender Gleichung wiedergeben:

$$0{,}5\ N_2 + 1{,}5\ H_2 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-,\ \Delta G_0 = 0{,}17\ \text{kcal}$$

Als erstes Produkt der Assimilation des Luftstickstoffs tritt Glutaminsäure auf. Daneben kann auch Asparaginsäure gebildet werden. Es ist jedoch wesentlich wahrscheinlicher, daß die Asparaginsäure erst im Anschluß an die Glutaminsäure unter Verwendung der Aminogruppe der Glutaminsäure gebildet wird. Man bezeichnet diesen Vorgang der Aminogruppenübertragung als Transaminierung (s. S. 368).

Lange Zeit hatte man angenommen, daß Asparaginsäure als erstes Assimilationsprodukt auftritt. Die Schwierigkeit in der Beurteilung dieses Resultats bestand besonders darin, daß sehr schwer zwischen den Stickstoffverbindungen, welche bereits in den Zellen der fixierenden Organismen vorhanden waren, und denen, die neu durch die Fixierung hinzugekommen waren, unterschieden werden konnte. Dies gelang erst eindeutig, nachdem man das stabile Isotop ^{15}N einsetzen konnte. Es läßt sich vom normalen Stickstoff ^{14}N nur massenspektrographisch unterscheiden, da kein Atomzerfall unter Strahlung stattfindet, die mit dem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen werden könnte.

Vom wirtschaftlichen Interesse getragen, hat man bereits seit hundert Jahren der symbiontischen Stickstoffbindung große Aufmerksamkeit geschenkt. Die Symbiose zwischen den Partnern Mikroorganismus und Pflanze trägt deutliche Züge des gegenseitigen Parasitismus. Die symbiontischen Beziehungen laufen auch nicht mit gleichzeitigem „Vorteil" für die Partner ab. In einer ersten Phase „parasitiert" das Bakterium auf Kosten der Wirtspflanze, während in einer zweiten Phase erst der umgekehrte Parasitismus zustandekommt. Das Bakterium versorgt sich offensichtlich mit Kohlenhydraten aus der Wirtspflanze. Auf der Basis dieser Kohlenhydraternährung findet eine schnelle Entwicklung der Bakterien statt, die in der Endphase als Stickstoffquelle für die Wirtspflanze dienen. Etwa 75% des gebundenen Stickstoffs werden aus den Bakterien in die Pflanzen überführt.

Die Bakterien kommen freilebend im Boden vor. Sie sind in diesem Zustand jedoch nicht zur Stickstoffbindung fähig. Die Bakterien infizieren die Wurzeln der Leguminosen durch die Wurzelhaare. Sie dringen durch die Zellwände der Wurzelhaare oder auch durch defekte Zellen der Rhizodermis oder Rinde ins Zellinnere. Dort formieren sich die Bakterien zu einem kolonieartigen Faden, der die weitere Infektion durchführt. Beim Durchtritt des Fadens durch eine Zellwand löst sich der fadenförmige Verband auf. Er formiert sich in der nächsten Zelle neu. Beim Durchtritt durch die Zellwand kann auch eine Ausbreitung der Infektion zwischen den Zellwänden vor sich gehen. Die Bakterien werden in jener Zelle aus dem Faden entlassen, in der die Vermehrung der Bakterien einsetzt. Da der Faden sich auf seinem Wege durch die Zellen verzweigt, werden mehrere Zellen infiziert.

Die Bakterien vermehren sich schnell und füllen die ganze Wirtszelle aus. Sie besitzen anfänglich stäbchenförmige Gestalt. Später gehen sie in sogenannte Involutionsformen über. Diese sind nicht mehr vermehrungsfähig und stellen pathologische Stadien der Entwicklung dar. In diesem Stadium erreichen die Knöllchen ihre „Reife".

Durch die Infektion beginnen rasche Zellteilungen im infizierten Rindengewebe der Wurzeln. Die Zellen vermehren sich nicht nur schnell, sondern sie vergrößern sich auch. Die Zellkerne werden tetraploid. Durch die Zellteilungen entstehen die charakteristischen Knöllchen, welche geweheartig differenziert sind. Die Knöllchen sind von einem Rindengewebe umgeben. In der Mitte befinden sich die bakterienhaltigen Zellen. Sie sind unter dem Mikroskop bereits an ihrer roten Farbe zu erkennen. Diese Farbe geht auf einen Porphinfarbstoff zurück, welcher dem roten Blutfarbstoff sehr ähnlich ist. Der Farbstoff ist an ein Protein gebunden. Man bezeichnet ihn als Leghämoglobin. Seine Funktion ist bisher nicht aufgeklärt worden.

Die Knöllchen besitzen eine Verbindung mit den Leitbündeln des Zentralzylinders der Wurzeln. Dies ist jedoch die einzige anatomische Beziehung zu den Wurzelgeweben innerhalb des

Perizykels. Die Bildung des Leitbündels geht von dem „Bildungsgewebe" des Knöllchens aus. Die Verbindung zu den Leitbündeln des Zentralzylinders wird erst später rückwärtig hergestellt. Dei Gefäßverbindung soll Voraussetzung für das Funktionieren der Stickstoffixierung sein.

Nicht alle Knöllchen sind funktionstüchtig. Die funktionstüchtigen Knöllchen besitzen eine längere Lebensdauer als die nicht funktionierenden. Der Knöllchenabbau beginnt damit, daß die Oberfläche der Knöllchen schrumpft, worauf sie weich und braun werden. Zu diesem Zeitpunkt hört auch die Stickstoffbindung auf. Leguminosen liefern dem Menschen hochwertige Eiweißnahrung (z. B. Soja). In vielen Fällen werden Leguminosen grün untergepflügt, um eine Stickstoffdüngung auf natürlichem Wege zu erreichen (Gründüngung).

Nitratreduktion in Pflanzen

Übersicht

Nitrate werden unter natürlichen Bedingungen am häufigsten von den Pflanzen als Stickstoffquellen genutzt. Auch in der landwirtschaftlichen Stickstoffdüngung nimmt die Verwendung von Salpeter einen hervorragenden Platz ein. Die natürlichen Salpetervorkommen in Chile wurden schon zur künstlichen Düngung genutzt, ehe man die Produktion von Mineraldüngern beherrschte. Aus diesen Gründen bestand immer ein reges Interesse an den Problemen der Nitratassimilation durch die Pflanzen, welche mit der Reduktion beginnt. Außerdem birgt die Nitratassimilation ein besonderes energetisches Problem für die Pflanzen, das etwa jenem bei der Reduktion des Kohlendioxids in der Photosynthese entspricht. Die Aufklärung eines Weges zur Reduktion des Nitrats gelang etwa gleichzeitig mit der erfolgreichen experimentellen Erforschung des Weges der Kohlendioxidreduktion.

Die größten experimentellen Schwierigkeiten ergaben sich daraus, daß die inzwischen bekannten Zwischenprodukte der Nitratreduktion in sehr geringen Mengen in den Zellen vorhanden sind. Ein großer Teil davon wirkt in stärkeren Konzentrationen schädlich auf den Stoffwechsel der Lebewesen. So bestanden wesentliche experimentelle Hindernisse bei der Bestimmung der Zwischenprodukte der Nitratreduktion. Die bedeutendsten Fortschritte wurden durch den Einsatz von Stoffwechsel-Inhibitoren und Mutanten erzielt.

Der Einsatz von Mutanten zur Klärung eines Stoffwechselweges beruht darauf, daß durch die betreffende Mutation ein Teilschritt des zu untersuchenden Vorganges vom Organismus nicht ausgeführt werden kann, da durch einen genetischen Defekt das betreffende Enzym nicht gebildet wird. Infolgedessen wird diejenige Zwischenverbindung auf dem untersuchten Stoffwechselweg angehäuft, die als Substrat der betreffenden Reaktion dient, während die Verbindung, welche als Produkt der Umsetzung entsteht, nicht mehr gebildet wird. An den Konzentrationsänderungen dieser Stoffe kann ihre Beteiligung an dem gesuchten Stoffwechselweg abgelesen werden. Auf diese Weise wurden z. B. auch die allgemeinen Beziehungen zwischen Genwirkung und Stoffwechselregulation untersucht.

Bei der Untersuchung der Nitratassimilation bediente man sich der Mutanten des Pilzes *Neurospora crassa*, welcher auch für die Erforschung anderer genkontrollierter Stoffwechselregulationen verwendet wurde.

In den meisten Fällen führt die Nitratreduktion über das Reduktionsprodukt sofort weiter zur Assimilation des Stickstoffs in organische Verbindungen. Nur bei einigen anaeroben Mikroorganismen, als Beispiel dafür wurden schon an anderer Stelle die Deni-

trifikanten erwähnt, werden die gebildeten Reduktionsprodukte gasförmig an die Atmosphäre abgegeben. Sie gehen den Pflanzen verloren. Das Bakterium *Escherichia coli* ist in der Lage, beide Arten der Nitratreduktion durchzuführen. Unter anaeroben Bedingungen kommt es zur gasförmigen Ausscheidung der Reduktionsprodukte des Nitrats, während unter aeroben Bedingungen Nitratreduktion und -assimilation ablaufen.

Reduktion und anschließende Assimilation des Reduktionsproduktes setzen voraus, daß reduzierende Stoffe und Kohlenstoffgerüste als Akzeptoren für die gebildeten Aminogruppen vorhanden sind. Damit ist eine Abhängigkeit von solchen Vorgängen zu erwarten, in denen entsprechende Verbindungen erzeugt werden. Diese stellen gleichzeitig die Verbindung zwischen Nitratreduktion und anderen Stoffwechselprozessen her, in erster Linie zu Photosynthese und Respiration. Sie sind Energie- und Kohlenstoffgerüst-Lieferanten für Nitratreduktion und -assimilation. Setzt die Stickstoffassimilation aus, während die Nitrataufnahme weiterhin vor sich geht, dann können in den grünen Pflanzen erhebliche Mengen an Nitraten akkumuliert werden, ohne daß toxische Erscheinungen auftreten. Solche Nitratspeicherungen finden unter anderem dann statt, wenn Kohlenhydratmangel herrscht. Auch im Verlaufe eines Tages ändern die grünen Pflanzen ihren Nitratgehalt im Zusammenhang mit dem Licht-Dunkel-Wechsel von Tag und Nacht. Sie enthalten morgens vor Sonnenaufgang die größte Nitratmenge. Das Minimum ihres Nitratgehaltes erreichen sie abends vor Sonnenuntergang.

Biochemie der Nitratreduktion

Die Nitratreduktion geht in Teilschritten vor sich, von denen jeder 2 Wasserstoffatome bzw. 2 Elektronen benötigt. Damit ändert sich die Wertigkeit des Stickstoffs in Zweierschritten. Von den Zwischenverbindungen auf dem Wege der Nitratreduktion wurde nur Nitrit mit Sicherheit nachgewiesen. Hydroxylamin findet man zwar in einer Reihe von Pflanzen, die hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Nitratreduktion untersucht worden sind, allerdings scheint Hydroxylamin nicht frei, sondern gebunden an einen Enzym-Koenzym-Substrat-Komplex aus der Folge von Umsetzungen, die von Nitrit zu Ammoniak führen, vorzukommen. Die theoretisch zu erwartenden und in der Mehrzahl auch praktisch nachgewiesenen Schritte bei der Nitratreduktion lassen sich schematisch folgendermaßen darstellen:

Zwischenverbindungen:	NO_3^-	$\rightarrow NO_2^-$	$\rightarrow$ „X_1“	$\rightarrow$	„X_2“ (NH_2OH)	$\rightarrow$	NH_3
Wertigkeit des N:	$+5$	$+3$	$+1$		-1		-3

Bevorzugte Objekte zur Untersuchung der Nitratreduktion sind das Bakterium *Escherichia coli*, der Pilz *Neurospora crassa*, einzellige Grünalgen (*Chlorella* spec. und *Ankistrodesmus* spec.) und unter den höheren Pflanzen Soja (*Glycine soja*).

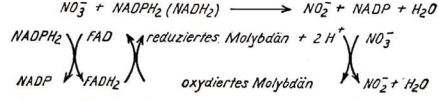
Reduktion von Nitrat zu Nitrit

Bei dieser Reaktion handelt es sich praktisch um die Umkehrung einer Reaktion, die von der Nitrifikation her bekannt ist, der Nitritoxydation zu Nitrat durch *Nitrobacter* (s. S. 284). Die Nitritbildung bei Grünalgen wurde anfangs sogar als pathologische Er-

scheinung aufgefaßt. Bei einzelligen Grünalgen (*Ankistrodesmus braunii* und *Scenedesmus quadricauda*) gelang es jedoch, die Nitritbildung unter physiologischen Bedingungen nachzuweisen. Durch Anwendung des Hemmstoffes 2,4-Dinitrophenol, der uns als Inhibitor der oxydativen Phosphorylierungen bekannt ist (s. S. 322), wird die weitere Reduktion des gebildeten Nitrits unterbunden, so daß bei laufender Nitratreduktion Nitrit angehäuft wird. Es zeigte sich, daß Nitrit im neutralen bis schwach basischen *p*H-Bereich als vollwertige Stickstoffquelle für die Pflanzen dienen kann. Nitrit ist unter bestimmten Umständen dem Nitrat sogar gleichwertig. Nur im sauren *p*H-Bereich kommt es zu Stoffwechselschädigungen durch Nitrit.

Die Reduktion des Nitrats zu Nitrit wird durch das Enzym Nitratreduktase katalysiert. Es besitzt Flavin-Adenin-Dinukleotid als prosthetische Gruppe am Enzymprotein und bedarf eines Metalls zu seiner Funktion. Als Wasserstoffdonatoren wirken $NADPH_2$ (bei *Neurospora crassa*) oder $NADPH_2$ und $NADH_2$. Durch diese Kofaktoren wird die prosthetische Gruppe des Enzyms reduziert. Fehlt nun das Metallkomplement des Enzyms, so endet der Reduktionsvorgang an dieser Stelle. Als Metallkomponente der Nitratreduktase konnte das Molybdän nachgewiesen werden. Damit wurde auch der längst bekannte Molybdänbedarf der Nitratassimilation bei grünen Pflanzen verständlich. Das Molybdän wechselt bei der Nitratreduktion reversibel seine Wertigkeit. Es ist direkt an der Nitratreduktion beteiligt. Auf der Grundlage dieser Befunde lassen sich für die Nitratreduktion folgende Reaktionsgleichung und ein Schema der Wasserstoff- bzw. Elektronenübertragung aufstellen (nach SPENCER 1958):

$$NO_3^- + NADPH_2\,(NADH_2) \longrightarrow NO_2^- + NADP + H_2O$$



Nitratreduktase ist bei niederen und höheren Pflanzen ein induzierbares Enzym. Die induktive Bildung der Nitratreduktase wird schon durch geringe Mengen an Ammoniumionen gehemmt. Die Induktion der Enzymbildung und -aktivierung erfolgt durch Nitrat. Dadurch kann auch erklärt werden, weshalb bei einzelligen Grünalgen aus Ammoniumnitrat in einer Nährlösung so lange keine Nitrationen aufgenommen werden, wie noch Ammoniumionen vorhanden sind.

Reduktion von Nitrit zu Ammoniak

Es wurde bereits erwähnt, daß Nitrit unter bestimmten *p*H-Verhältnissen ebensogut wie Nitrat von einzelligen Grünalgen aufgenommen und verwertet werden kann. Als Reduktionsprodukt des ersten Teilschritts der Reduktion von Nitrit zu Ammoniak wäre theoretisch Hyponitrit zu vermuten, für dessen Existenz in Lebewesen bisher aber jeder Beweis fehlt. Das Enzym Nitritreduktase wurde jedoch in einzelligen Grünalgen, *Azotobacter* spec., *Neurospora crassa* und den Blättern der Soja-Pflanze nachgewiesen. Produkt der Nitritreduktion ist Ammoniak (Grünalgen, Soja).

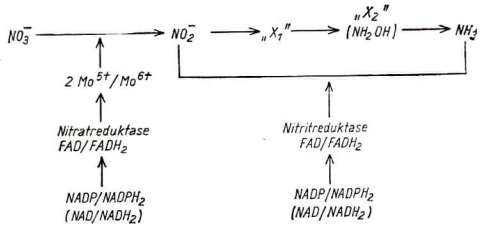
Auch bei der Nitritreduktase handelt es sich um ein Metalloflavoproteid. Als prosthetische Gruppe ist wiederum FAD enthalten, das jedoch teilweise durch FMN ersetzbar ist. Als metallische Komponente sollen Eisen- bzw. Kupferionen vorkommen. Wasserstoffdonatoren sind die beiden Nikotinamid-Adenin-Dinukleotide. Die Nitritreduktion

wird durch Stoffwechselgifte gehemmt, welche die oxydativen Phosphorylierungen entkoppeln. Das deutet darauf hin, daß diese Reaktion von der Bildung energiereicher Phosphatverbindungen des ATP-Typs abhängt. Eine derartige Beziehung ließ sich auch zur Photophosphorylierung nachweisen.

In *Escherichia coli* sind 2 verschiedene Nitritreduktasen vorhanden. Davon ist die eine von $NADH_2$ als Wasserstoffdonator abhängig und führt unter anaeroben Bedingungen zur Bildung von gasförmigen Stoffwechselprodukten der Nitratreduktion. Die andere Nitritreduktase verwendet $NADPH_2$ als Wasserstoffdonator und liegt in der Reihe jener Reaktionen, die zur Bildung des Ammoniaks und der Aminogruppe für die Stickstoffassimilation führen.

In den gleichen Objekten, die zur Untersuchung der vorhergehenden Schritte der Nitratreduktion verwendet wurden, konnte auch eine Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak gefunden werden. Hydroxylamin kommt in verschiedenen Pflanzen vor. Seine Zugehörigkeit zum Nitratreduktionsweg ist allerdings nicht sicher (s. S. 360).

Aus den beschriebenen Einzelreaktionen ergibt sich zusammenfassend folgendes Schema der Nitratreduktion bei Pflanzen:



Reduktion unter Mitwirkung des Hydrogenasesystems bei Mikroorganismen:

Eine Reihe von Bakterien und einige einzellige Grünalgen (*Ankistrodesmus, Scenedesmus*) besitzen das Enzym Hydrogenase. Damit können sie molekularen Wasserstoff aktivieren. Dieser wird auf oxydierte Nikotinamid-Adenin-Dinukleotide übertragen. Die reduzierten Kofaktoren der Dehydrogenasen dienen dann der Nitratreduktion.

Beziehungen der Nitratreduktion zu Photosynthese und Respiration

Die Lichtwirkung auf die Nitratreduktion wurde durch einen Versuch bewiesen, in welchem isolierte Grana aus Sojablättern in Gegenwart von NADP bei Belichtung mit Nitratreduktase Nitrat reduzierten. Die Reaktionsfolge verläuft dabei folgendermaßen: Licht bewirkt photolytisch Wasserspaltung mit anschließender Reduktion des NADP zu $NADPH_2$. Dieses wird von der Nitratreduktase zur Nitratreduktion oxydiert. Im Dunkeln findet keine Reduktion des Nitrats statt. Sie kann jedoch in Gang gebracht werden, wenn anstelle des oxydierten Nikotinamid-Adenin-Dinukleotids die reduzierte Form zugegeben wird. Die Nitritreduktion zeigt neben der Abhängigkeit vom photolytisch produzierten Wasserstoff auch ATP-Bedarf, so daß damit eine zweite Abhängigkeit der Nitratreduktion von der Photosynthese besteht.

Durch die Synthese der Akzeptor-Kohlenstoffgerüste für das Reduktionsprodukt des Nitrats wird noch eine dritte Voraussetzung für die Nitratassimilation durch die Photosynthese geschaffen. Die gleichen Voraussetzungen werden auch bei der Respiration geschaffen. Die Nitratreduktion zeigt bei den meisten Pflanzen Abhängigkeit von der Sauerstoffversorgung. Kohlenhydratmangel bringt die Nitratassimilation im Dunkeln zum Erliegen.

Die Wege der Nitratreduktion sind im Licht und im Dunkeln gleich. Die assimilierten Mengen unterscheiden sich allerdings. Unter normalen Bedingungen der Beleuchtung und der Kohlenstoff- und Sauerstoffversorgung wird im Licht mehr Nitrat assimiliert als in der Dunkelheit. Allgemein scheint die Photosynthese bessere Voraussetzungen für die Nitratreduktion und -assimilation zu bieten als die Respiration.

Bei Photosynthese unter Schwachlichtbedingungen tritt Nitrat mit dem Kohlendioxid in Konkurrenz um den photolytisch erzeugten Wasserstoff. Bei höheren Lichtintensitäten kann die Wasserphotolyse sowohl Nitrat- als auch Kohlendioxidreduktion versorgen. Die zusätzliche Wasserphotolyse erhöht jedoch den Sauerstoffausstoß bei gleichbleibendem Kohlendioxidverbrauch, so daß der assimilatorische Quotient (abgegebener Sauerstoff/verbrauchtes Kohlendioxid) Werte über 1 annimmt. Das ist auch bei geringen Beleuchtungsstärken noch teilweise der Fall, da hier die Kohlendioxidaufnahme gedrosselt werden kann, während der Sauerstoffausstoß gleichbleibt. Derartige Veränderungen treten mit Ammoniumsalzen als Stickstoffquellen nicht auf.

Der Einbau von Ammoniumstickstoff im Vergleich zur Nitratassimilation

Bereits in der einleitenden Übersicht zum Stickstoffhaushalt der Pflanzen wurde darauf hingewiesen, daß unter gleichwertigen Bedingungen im Laboratorium meist ein schnellerer und stärkerer Stickstoffeinbau aus Ammoniumsalzen als aus Nitraten festgestellt werden kann. Im Extremfall wird bei *Chlorella vulgaris* die Nitratreduktion sogar durch Anwesenheit von Ammoniumionen unterdrückt (s. S. 364).

Die Nitratreduktion erfordert gegenüber der Assimilation von Ammoniumstickstoff einen höheren Energieaufwand. Damit muß die Zelle bei Nitratassimilation zusätzlich Energie zur Verfügung stellen, um den Mehrbedarf zu decken, oder diese Energie wird unter Konkurrenzbedingungen anderen Stoffwechselprozessen entzogen.

Daher wird in den Zellen mehr Atmungssubstrat (z. B. Glukose) oxydiert, wenn die Nährlösung Nitrat enthält, als wenn Ammoniumsalze als Stickstoffquelle dienen. Diese Verhältnisse lassen sich besonders gut bei einzelligen Grünalgen nachweisen, welche in der Botanik häufig als Modellorganismen für grüne Pflanzenzellen verwendet werden. Die verstärkte Oxydation von Glukose führt zu erhöhtem Kohlendioxidausstoß bei der Atmung, während sich der Sauerstoffverbrauch nicht merklich verändert, da das Nitrat als Akzeptor für den Wasserstoff dient, welcher bei der Substratoxydation gebildet wird. Der respiratorische Quotient erhöht sich dann auf Werte über 1. Das ist bei der Assimilation des Ammoniumstickstoffs nicht der Fall.

Es ist offensichtlich, daß Ammoniumsalze als Stickstoffquellen von den pflanzlichen Zellen wesentlich „leichter gehandhabt werden können" als Nitratverbindungen.

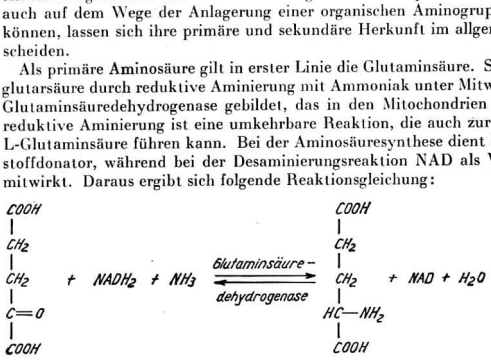
Unter Zugabe exogener Glukose als Kohlenstoffquelle im Dunkeln konnte für die Nitratassimilation an Pilzmyzelien nachgewiesen werden, daß mit 0,19 mol Glukose-Mehrverbrauch gegenüber Ammoniumsalz-Kulturen tatsächlich ein Energie-Mehrbedarf von 128 kcal gedeckt wird. Entsprechende theoretische Berechnungen hatten einen zu erwartenden Wert von 133,5 kcal ergeben. Theoretischer und experimentell ermittelter Wert stimmen gut überein.

Die Bildung der primären Aminosäuren

Unabhängig davon, welche anorganische Stickstoffquelle von den autotrophen Pflanzen verwendet wird, führt die Reduktion in allen Fällen zu Ammoniumverbindungen. Der Stickstoff befindet sich darin bereits in dem Reduktionszustand, der auch für die Aminogruppe charakteristisch ist. Die eigentliche Assimilation des Stickstoffs findet beim Einbau des Ammoniaks in organische Stoffe statt. Die sogenannten primären Aminosäuren bilden die ersten Assimilationsprodukte, welche den Stickstoff enthalten.

Die Bezeichnung primäre Aminosäuren rührt daher, daß diese Verbindungen als einzige durch Aminierung mit anorganischem Stickstoff entstehen, während alle anderen Aminosäuren durch solche Aminogruppen aminiert werden, die bereits vorher Bestandteil einer organischen Stickstoffverbindung sind. Da die primären Aminosäuren jedoch auch auf dem Wege der Anlagerung einer organischen Aminogruppe gebildet werden können, lassen sich ihre primäre und sekundäre Herkunft im allgemeinen nicht unterscheiden.

Als primäre Aminosäure gilt in erster Linie die Glutaminsäure. Sie wird aus α-Ketoglutarsäure durch reduktive Aminierung mit Ammoniak unter Mitwirkung des Enzyms Glutaminsäuredehydrogenase gebildet, das in den Mitochondrien lokalisiert ist. Die reduktive Aminierung ist eine umkehrbare Reaktion, die auch zur Desaminierung der L-Glutaminsäure führen kann. Bei der Aminosäuresynthese dient $NADH_2$ als Wasserstoffdonator, während bei der Desaminierungsreaktion NAD als Wasserstoffakzeptor mitwirkt. Daraus ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Das Enzym Glutaminsäuredehydrogenase wurde in allen Organismengruppen gefunden, sowohl bei Mikroorganismen als auch bei Pflanzen und Tieren. Die L-Glutaminsäure bildet demnach einen schmalen „Kanal", den alle neu gebildeten Aminogruppen passieren müssen, wenn sie in den Stickstoffhaushalt der Lebewesen einbezogen werden. Von dieser Verbindung aus wird dann ein ganzer Schwarm verschiedener Aminosäuren gebildet, wobei in vielen Fällen die Aminogruppe auf eine andere Ketosäure übertragen wird. Dadurch werden α-Ketoglutarsäuremoleküle wieder als Akzeptoren für neue primäre Aminierungen frei. Ein großer Teil der Glutaminsäuremoleküle wird jedoch auch in die Eiweiße eingebaut. Die Kohlenstoffgerüste dieser Moleküle müssen also dem respiratorischen Stoffwechsel entzogen werden. Ihr Ersatz erfolgt über den Trikarbonsäurezyklus aus Kohlenhydrat- oder Fettreserven.

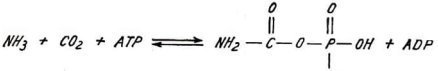
Damit bildet der Trikarbonsäurezyklus nicht nur das Zentrum der Energieproduktion in den Zellen, sondern ist gleichzeitig eine Drehscheibe, welche die Wege des Stoffwechsels der stickstoffhaltigen mit denen der stickstofffreien Verbindungen verknüpft.

Bei Hefen konnte eine weitere Möglichkeit für den Einbau von Ammoniumstickstoff festgestellt werden. Untersuchungen über die Ammoniumstickstoffassimilation bei Hefezellen,

welche Glukose oxydieren, hatten ergeben, daß nur 2/3 des Stickstoffeinbaus über die reduktive Aminierung von α-Ketoglutarsäure verliefen. Da gleichzeitig aber auch eine Steigerung der Dunkelfixierung von Kohlendioxid (s. S. 304) vor sich ging, führte die weitere Untersuchung zu der Entdeckung, daß Karbamylphosphat entsteht.

Das gebildete Karbamylphosphat war schon vorher aus dem Stickstoffwechsel bekannt. Es ist unter anderem an der Biosynthese der Aminosäuren Zitrullin, Arginin und Ornithin im Harnstoffzyklus (s. S. 380) und an der Biosynthese der Pyrimidinbasen beteiligt. Die Bindung des Phosphatrestes erfordert einen hohen Energiebetrag, welcher durch die Phosphatgruppenübertragung vom ATP geliefert wird.

Es ist noch nicht bekannt, ob auch bei anderen Pflanzen eine Assimilation des Ammoniumstickstoffs auf diesem Wege möglich ist und welchen Anteil an der gesamten Stickstoffassimilation diese Reaktion hat, wenn sie vorkommen sollte.



Karbamylphosphat

Neben primärer Aminierung von Ketosäuren und Bildung von Karbamylphosphat verfügen die Pflanzen mit der Amidierung der zweiten Karboxylgruppe in Monoaminodikarbonsäuren noch über einen dritten Weg zum Einbau von anorganischem Stickstoff in organische Stickstoffverbindungen (s. S. 390). Auch in diesem Fall werden Ammoniumionen als Donatoren für die Amidgruppe verwendet.

Biosynthese und Abbau der Aminosäuren - Transaminierungen

Als Kohlenstoffgerüste für die Biosynthese der Aminosäuren dienen vorwiegend α-Ketosäuren. Diese werden aminiert, wobei die Oxogruppe durch die Aminogruppe substituiert wird. Die Stoffwechselwege der verschiedenen Aminosäuren kreuzen sich wahrscheinlich im Aminosäurezentrum der Zelle. Dort werden die Aminogruppen zwischen Aminosäuren und Ketosäuren ausgetauscht. Im Aminosäurezentrum befinden sich nebeneinander die Aminosäuren und ihre zugehörigen Ketosäuren. Die Übertragung der Aminogruppen zwischen den Aminosäuren und den Ketosäuren bezeichnet man als Transaminierung. Obwohl durch die Transaminierungen der Eindruck entsteht, als könnten alle Aminosäuren leicht ineinander umgewandelt werden, ist doch bei der Reaktion keine Umwandlung der Kohlenstoffgerüste möglich. Sie entstehen an ganz verschiedenen Stellen im oxydativen Stoffwechsel und lassen sich nicht ohne weiteres ineinander umwandeln.

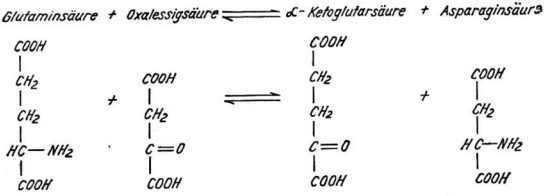
Transaminierung

Die Transaminierung, auch Aminogruppenübertragung genannt, umfaßt mehrere Teilreaktionen, die von unterschiedlichen Enzymen katalysiert werden. Den gesamten Enzymkomplex bezeichnet man als Transaminase. Als Substrate benötigen sie eine

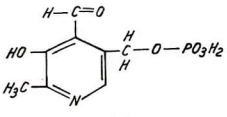
Aminosäure A — Aminogruppendonator — und eine Ketosäure B — Aminogruppenakzeptor. Durch Desaminierung der Aminosäure **A** bildet sich als Reaktionsprodukt die Ketosäure A. Gleichzeitig wird die Aminogruppe aber auf die Ketosäure B übertragen, wodurch als zweites Produkt die Aminosäure B entsteht.

$$\text{Aminosäure A} + \text{Ketosäure B} \rightleftharpoons \text{Ketosäure A} + \text{Aminosäure B}$$

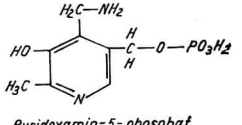
Zum Beispiel:



Es handelt sich in diesem Falle um das bei Mikroorganismen, Pflanzen und Tieren weit verbreitete Enzym Aspartataminotransferase (früher Glutaminsäure-Oxalessigsäure-Transaminase). Das Enzymprotein ist mit einer für alle Aminotransferasen charakteristischen Nichteiweißverbindung gekoppelt, dem Pyridoxalphosphat bzw. dem Pyridoxaminphosphat (s. S. 106, Koenzym der Transaminierungen).



Pyridoxalphosphat

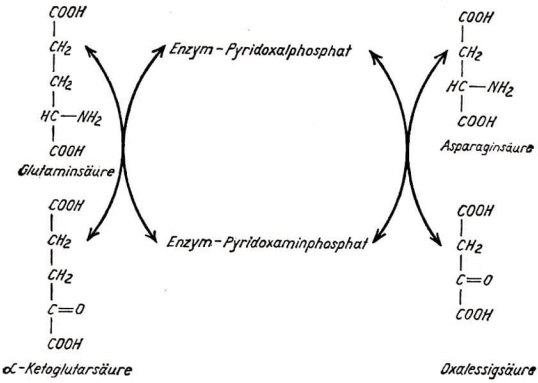


Pyridoxamin-5-phosphat

Die Aminogruppe des Aminogruppendonators wird bei der Aminogruppenübertragung zuerst mit dem Pyridoxal-5-phosphat verbunden, wodurch Pyridoxaminphosphat entsteht. Es handelt sich dabei um eine vollständige Transaminierung. In dem Bakterium *Escherichia coli* ist ein besonderes Enzym gefunden worden, das allein diese Aminogruppenübertragung katalysiert. In der zweiten Transaminierung dienen dann das aminierte Koenzym als Aminogruppendonator und die Ketosäure als Akzeptor. Durch die zweite Aminogruppenübertragung wird die Aminosäure des Reaktionsprodukts gebildet. Aminogruppendonator und -akzeptor sind während dieser Reaktionen wenigstens zeitweilig mit dem Enzym verbunden.

Die Transaminierung zwischen Glutaminsäure und Oxalessigsäure ist auf Seite 370 vereinfacht dargestellt.

Die Transaminierungsreaktionen sind reversibel, so daß in unserem Beispiel auch Asparaginsäure mit α-Ketoglutarsäure reagieren kann, wobei dann Glutaminsäure und Oxalessigsäure gebildet werden.



Glutaminsäure ist der wichtigste Aminogruppendonator in den Lebewesen. Ihre Aminogruppe kann auf die verschiedensten Akzeptoren übertragen werden. Jede dieser Reaktionen erfordert zur Katalyse ein spezielles Enzym. Als Koenzym dient stets Pyridoxalphosphat oder Pyridoxaminphosphat. Die Aminotransferasen besitzen daher allgemein eine geringe Donator-, jedoch eine hohe Akzeptorspezifität. Durch die Aktivität dieser Enzyme kann die Aminosäurebildung gelenkt werden. Glutaminsäure als zentraler Aminosäuredonator wird dabei in der überwiegenden Anzahl transaminierender Reaktionen desaminiert. Die entsprechende Ketosäure steht daher immer wieder als primärer Aminogruppenakzeptor zur Verfügung.

Biosynthesewege für Aminosäuren

Gibt es auch keinen allgemeinen zentralen Ausgangspunkt für die Aminosäurebildung, so spielt doch der oxydative Stoffwechsel (Glykolyse, Azetyl-Koenzym A, Trikarbonsäurezyklus) die wichtigste Rolle als Ausgangspunkt für die Biosynthese der Kohlenstoffgerüste jener Ketosäuren, die als Akzeptoren die Aminogruppen in den Transaminierungen übernehmen. Daher sollen die Anknüpfungspunkte für die Aminosäure-Biosynthese, die im oxydativen Stoffwechsel liegen, zuerst besprochen werden.

Wenn auch viele Reaktionen bekannt sind, welche zur Bildung der Aminosäuren führen, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktionen bisher nicht alle für einen Organismus nachgewiesen worden sind, sondern daß unsere Kenntnisse an verschiedenen Objekten gewonnen wurden. Sie dürfen daher nicht unbedingt verallgemeinert werden. Das muß auch bei der Betrachtung der nachstehenden Schemata beachtet werden. Die bisherigen Versuchsergebnisse lassen jedoch häufig vermuten, daß die gleichen oder ähnliche Wege auch bei anderen Lebewesen beschritten werden können. — In vielen Fällen steht auch noch der Beweis aus, daß der gefundene Weg die einzige Möglichkeit für die Biosynthese bildet. Wenn zwei ver-

schiedene Biosyntheseprozesse bekannt sind, dann kann nicht in allen Fällen gesagt werden, welcher derjenige mit der allgemeineren Verbreitung ist, und ob der Anteil der verschiedenen Wege bei allen Lebewesen, aus denen diese Wege bekannt sind, gleich groß ist.

Unter Berücksichtigung dieser Vorbehalte können die folgenden Biosynthesewege der Aminosäuren als Beispiele für die Möglichkeiten der Aminosäureproduktion in den lebenden Zellen angesehen werden.

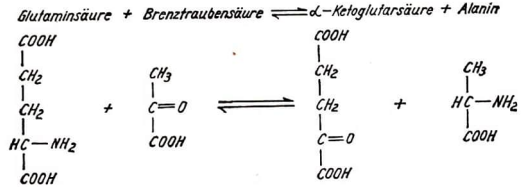
Synthese von Monoaminodikarbonsäuren

Hierzu gehören die beiden wichtigsten Aminosäuren, **L-Glutaminsäure** und **L-Asparaginsäure**. Während Glutaminsäure durch primäre Aminierung von α-Ketoglutarsäure mit neuen Aminogruppen aus der Nitratreduktion oder Luftstickstoffbindung bzw. durch Assimilation von Ammoniumsalzen synthetisiert oder durch Transaminierung gebildet wird, erfolgt die Biosynthese der Asparaginsäure fast ausschließlich durch Aminogruppenübertragung auf Oxalazetat oder Fumarat als Akzeptor.

Beide Aminosäuren können als Aminogruppendonatoren an der Bildung weiterer Aminosäuren beteiligt sein. Sie lassen sich durch Transaminierung ineinander umwandeln. Glutaminsäure und Asparaginsäure sind wichtige Eiweißbausteine, denn über ihre freien Karboxylgruppen, die nicht in Peptidbindungen eingehen, können seitliche Verbindungen zu anderen Peptidketten hergestellt werden. Durch Dissoziation tragen die Karboxylgruppen zur Ausbildung der elektrischen Ladung der Eiweiße bei.

Synthese von Alanin, Glyzin und Serin

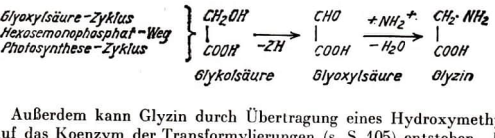
Alanin entsteht durch Transaminierung zwischen Glutaminsäure und Brenztraubensäure. Alanin bezieht also sein Kohlenstoffgerüst aus dem Endprodukt der Glykolyse. Das katalysierende Enzym ist die Alaninaminotransferase, die ebenfalls mit Pyridoxalphosphat als Koenzym wirksam ist.



Die Transaminierung ist reversibel, weshalb Alanin selbst auch als Aminogruppendonator reagieren kann.

Glyzin: Als Akzeptor für die Aminogruppen wirkt Glyoxalat. Es entsteht im Anschluß an den photosynthetischen Stoffwechsel aus Glykolsäure (s. S. 46), die als Oxydationsprodukt von Kohlenstoffgerüsten mit 2 C-Atomen angesehen werden kann, welche bei der Transketolasereaktion auftreten. Außerdem wird Glyoxalat auch im Glyoxylsäure-Zyklus gebildet (s. S. 310). Der Glyoxylsäure-Zyklus stellt eine Variante des Tri-

karbonsäure-Zyklus dar und gehört zum oxydativen Stoffwechsel. Da Transketolasereaktionen auch im Hexosemonophosphat-Zyklus stattfinden, kann die Herkunft des Akzeptorkohlenstoffgerüstes für das Glyzin auch dort abgeleitet werden.



Außerdem kann Glyzin durch Übertragung eines Hydroxymethylrestes von Serin auf das Koenzym der Transformylierungen (s. S. 105) entstehen. Diese Reaktion ist reversibel und führt im Endosperm von *Ricinus* zur Serinbildung.

Glyzin ist nicht nur als Baustein für Eiweiß von Bedeutung, sondern diese Monoaminokarbonsäure ist auch an vielen anderen Biosynthesewegen beteiligt. Glyzin wird bei der Biosynthese der Porphine (s. S. 267), der Purine (s. S. 393) und anderer Verbindungen gebraucht. In der Glyzinbiosynthese dient wiederum Glutaminsäure als Aminogruppendonator. Das katalysierende Enzym heißt Glyzinaminotransferase und ist vorwiegend aus Pflanzen bekannt.

Glutaminsäure + Glyoxalat ⇌ α-Ketoglutarsäure + Glyzin

Serin (3-Hydroxylalanin) wird anschließend an den CO_2-Reduktionszyklus der Photosynthese oder an den oxydativen Stoffwechsel ausgehend von 3-Phosphoglyzerinsäure synthetisiert, die zunächst zu 3-Phosphohydroxybrenztraubensäure oxydiert wird. Phosphoserin entsteht daraus durch Transaminierung (katalysierendes Enzym in Blättern: Alanin-Hydroxybrenztraubensäure-Aminotransferase). Abschließend wird Phosphoserin in Serin umgewandelt.

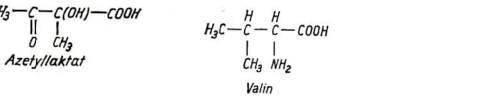
Biosynthese von Valin; Leuzin und Isoleuzin

Alle drei Aminosäuren besitzen eine Karboxylgruppe und eine α-Aminogruppe. Ihr Kohlenstoffgerüst ist jedoch verzweigt. Alle 3 werden unter Verwendung von Verbindungen aus dem oxydativen Stoffwechsel synthetisiert.

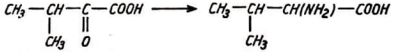
Die Biosynthese von Valin und Isoleuzin erfolgt nach dem gleichen Prinzip und wurde vorwiegend unter Verwendung von *Neurospora crassa*-Mutanten erforscht.

Valin besitzt ein Kohlenstoffgerüst mit 5 C-Atomen, von denen 4 eine gestreckte Kette bilden, während ein weiteres C-Atom als Seitenkette am 3. Kohlenstoffatom hängt.

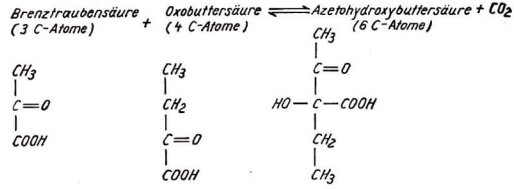
Zur Biosynthese dieses Kohlenstoffgerüsts reagieren Brenztraubensäure und Azetyl-Koenzym A, das heißt eine Verbindung mit 3 C-Atomen und eine Verbindung mit 2 C-Atomen. Sie bilden eine Verbindung mit 5 C-Atomen, die bereits verzweigt ist und die seitliche Methylgruppe nicht am 3., sondern am 2. C-Atom trägt. Diese Verbindung ist das Azetyllaktat.



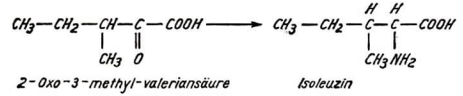
In den anschließenden Reaktionen wird die Methylgruppe auf das 3. C-Atom übertragen, an welchem gleichzeitig Reduktionsvorgänge stattfinden. Die Hydroxylgruppe am 2. C-Atom wird zur Oxogruppe oxydiert, so daß Oxoisovaleriansäure vorliegt, die durch Aminierung in Valin übergeht:



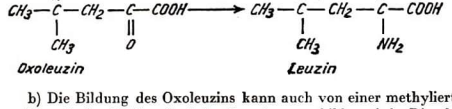
Auf ähnliche Weise findet die Biosynthese von **Isoleuzin** statt. An Thiaminpyrophosphat gebundener Azetaldehyd („aktivierter Azetaldehyd") reagiert mit Oxobutyrat, das ein Kohlenstoffgerüst mit 4 C-Atomen besitzt und durch Desaminierung von Threonin gebildet wird. Das Reaktionsprodukt enthält 7 C-Atome, wird jedoch sofort dekarboxyliert, so daß ein C_6-Körper entsteht:



Dieser wird durch innermolekulare Umlagerungen, Oxydation und Reduktion in die betreffende Akzeptorketosäure verwandelt, die durch Transaminierung in die Aminosäure übergeht.



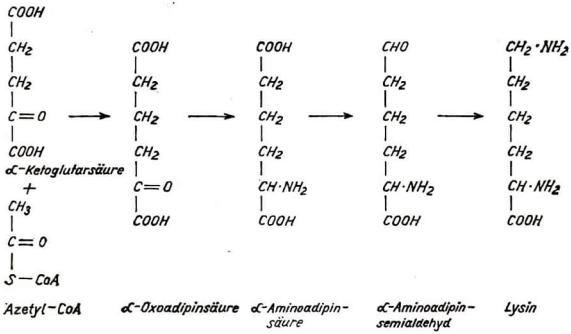
Leuzin kann auf zweierlei Weise gebildet werden: a) Durch Azetylierung der unmittelbaren Vorstufe bei der Biosynthese von Valin, der Oxoisovaleriansäure, mittels Azetyl-Koenzym A. Das Reaktionsprodukt enthält 1 C-Atom mehr als Leuzin. Durch Redoxvorgänge und Dekarboxylierung entsteht das Oxoleuzin, welches unter Transaminierung in Leuzin übergeht:



b) Die Bildung des Oxoleuzins kann auch von einer methylierten Hydroxyglutarsäure ausgehen, die im Stoffwechsel der Fettsäuren gebildet wird. Die abschließende Reaktion ist die gleiche wie beim 1. Weg.

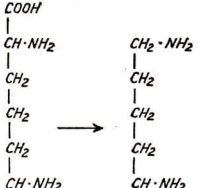
Biosynthese des Lysins

Für die Biosynthese des **Lysins** werden zwei Wege angegeben, die sich jedoch beide auf Anschlüsse im oxydativen Stoffwechsel zurückführen lassen. Der erste, bei den Pilzen (*Neurospora crassa* und Hefen), manchen Algen und einigen höheren Pflanzen gefundene Weg beginnt bei der α-Ketoglutarsäure, die mit einem Azetylrest aus Azetyl-CoA vereinigt wird. Das Ergebnis dieser Umsetzung ist eine α-Oxoadipinsäure. Durch Transaminierung wird sie in α-Aminoadipinsäure umgewandelt. Die der Aminogruppe nicht benachbarte Karboxylgruppe wird anschließend zur Aldehydgruppe reduziert. Durch Aminierung dieser Gruppe entsteht dann das Lysin.



Auf anderem Wege kann die Biosynthese des Lysins von Brenztraubensäure und Asparaginsäure ausgehen, wobei nach mehrfacher Umwandlung Diaminopimelinsäure entsteht, die durch Dekarboxylierung in Lysin übergeht.

Die Reaktionen der Lysin-Biosynthese sind vorwiegend bei Mikroorganismen nachgewiesen worden. Für höhere Pflanzen wird ein Vorherrschen des 2. Weges angenommen.

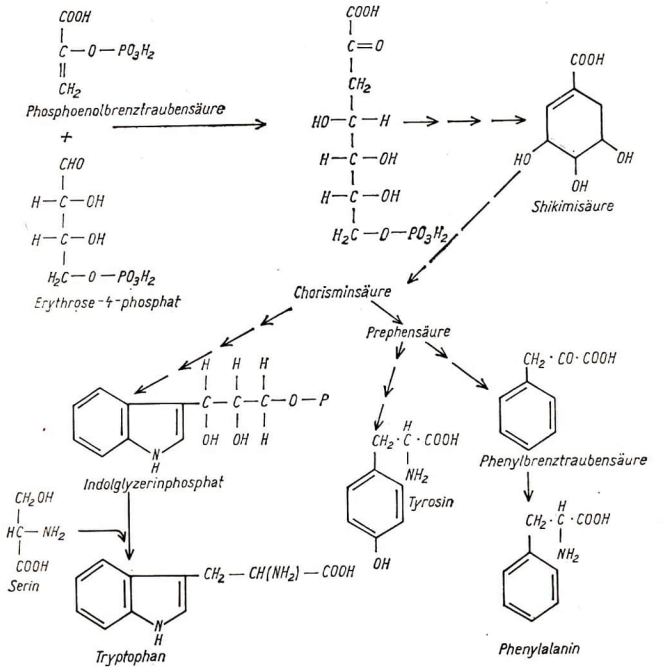


Biosynthese der aromatischen Aminosäuren

Zu den aromatischen Aminosäuren gehören **Phenylalanin, Tyrosin** und **Tryptophan.** Alle drei lassen sich auf eine gemeinsame Wurzel im oxydativen Stoffwechsel zurückführen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Abzweigungen in den N-Stoffwechsel finden wir bei der Biosynthese der aromatischen Aminosäuren einen Anknüpfungspunkt im Hexosemonophosphat-Weg. Als Bausteine für den Benzolring werden Phosphoenolbrenztraubensäure und Erythrose-4-phosphat verwendet. Das

Reaktionsprodukt besitzt 7 C-Atome und wird in weiteren Umsetzungen aromatisiert. Aus Bakterien, Algen und Pflanzen wurden Enzyme isoliert, welche diesen Vorgang katalysieren können. Als wichtigstes Zwischenprodukt auf diesem Biosyntheseweg tritt die Shikimisäure auf. Sie ist in den meisten untersuchten Objekten nachweisbar.

Shikimisäure wird mit Hilfe von ATP phosphoryliert und anschließend mit einem Enolbrenztraubensäurerest (Donator: Phosphoenolpyruvat, s. S. 296) verbunden. Aus dem so entstandenen Shikimisäure-3-phosphat-5-enolpyruvat wird durch Dephosphorylierung Chorisminsäure gebildet. An dieser Stelle verzweigt sich der Biosyntheseweg für die aromatischen Aminosäuren zum ersten Mal.



Von der Chorisminsäure führt eine Reihe von Umsetzungen über Anthranilsäure (genaue Reaktionsfolge noch ungeklärt) zu Tryptophan. Auf diesem Wege wird bei höheren Pflanzen Anthranilsäure mit Phosphoribosylpyrophosphat (s. S. 393) verbunden.

Aus dem Reaktionsprodukt geht durch Ringschluß das Indolgerüst des Tryptophans hervor, das in 3-Stellung am Pyrrolring bereits durch Glyzerinphosphat substituiert ist. Durch Austausch dieser Seitenkette gegen Serin kommt schließlich Tryptophan zustande.

Der zweite von der Chorisminsäure ausgehende Weg führt über ein gemeinsames Zwischenprodukt, die Prephensäure, nach erneuter Verzweigung der Reaktionsfolge zu Phenylalanin und Tyrosin. Prephensäure wird über Phenylbrenztraubensäure und deren Aminierung in Phenylalanin umgewandelt. Tyrosin entsteht auf getrenntem Wege über p-Hydroxyphenylbrenztraubensäure und deren Aminierung, ausgehend von Prephensäure. Es gibt jedoch auch Hinweise darauf, daß bei einigen höheren Pflanzen (z. B. Spinat und Weizen) Phenylalanin direkt zu Tyrosin hydroxyliert werden kann.

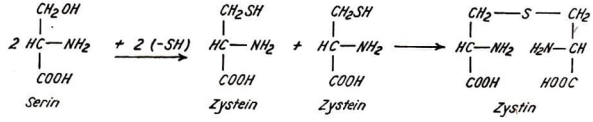
Obwohl noch nicht alle Einzelheiten und Teilschritte des Aufbaus der aromatischen Aminosäuren bekannt sind, besteht kein Zweifel daran, daß sie auf den geschilderten Wegen synthetisiert werden.

Bildung der Merkaptoaminosäuren im Stoffwechsel

Voraussetzung für die Bildung von Merkaptoaminosäuren ist das Vorhandensein von Sulfhydrylgruppen, die durch Reduktion von Sulfat bei Mikroorganismen und höheren Pflanzen gewonnen werden.

Sulfatreduktion: Die Sulfatreduktion beginnt mit der Bindung des Sulfatanions an Adenylsäure, wozu ATP und Sulfat unter Bildung von Adenosin-5′-phosphosulfat und Pyrophosphat reagieren. Es handelt sich analog zu anderen Aktivierungsreaktionen mit ATP um die Bildung von aktiviertem Sulfat. Die Adenylsäure-Sulfatverbindung wird in 3′-Position nochmals mit Phosphorsäure verestert, wobei 3′-Phosphor-adenosin-5′-phosphosulfat entsteht. Mit dem aktivierten Sulfat beginnt die eigentliche Reduktion des Sulfates. Sie verläuft über wenig bekannte Zwischenstufen. Als Wasserstoffdonator ist wahrscheinlich $NADPH_2$ beteiligt. Am Ende dieser Reaktionsfolge liegt der Schwefel im Reduktionszustand der Sulfhydrylgruppen vor.

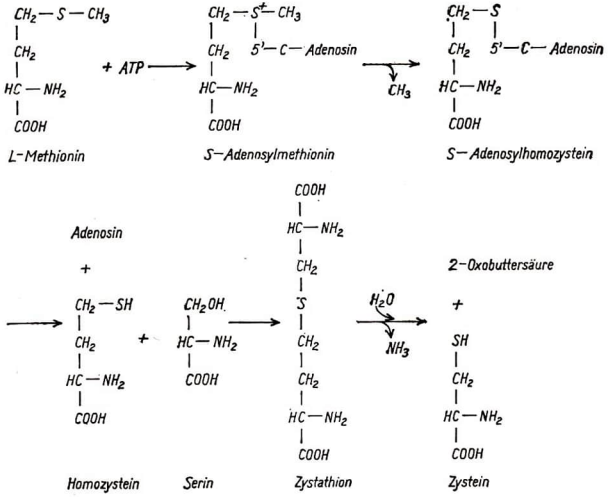
Biosynthese von Zystein: Bei höheren Pflanzen und Mikroorganismen kommt das Enzym Zysteinsynthetase (Zysteinsulfhydrase) vor, das die Substitution der Hydroxylgruppe im Serin durch eine Sulfhydrylgruppe katalysiert.



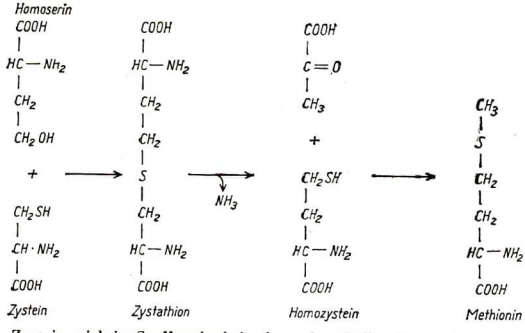
Für verschiedene Bakterien und für Säugetiere wurde ein anderer Weg der Zysteinbiosynthese beschrieben, bei dem Methionin als Sulfhydrylgruppendonator dient (Biosynthese des Methionins s. S. 377). Methionin wird zunächst mit ATP zu Adenosylmethionin, dem aktivierten Methionin, umgesetzt. In dieser Form dient Methionin in vielen Stoffwechselreaktionen als Methylgruppendonator, z. B. bei der Purinbiosynthese (s. S. 393). Durch Abgabe der Methylgruppe entsteht S-Adenosylhomozystein, das in Adenosin und Homozystein gespalten wird. Vom Homozystein wird die Sulfhydryl-

gruppe dann auf Serin übertragen, wobei die Hydroxylgruppe des Serins durch die Sulfhydrylgruppe des Homozysteins ersetzt wird. Auf dem Wege zur Zysteinbildung entsteht zunächst eine Zwischenverbindung aus Homozystein und Serin, das Zystathion. Erst die Hydrolyse des Zystathions ergibt Zystein sowie Ammoniak und 2-Oxobuttersäure. Die Kondensation von Serin und Homozystein zu Zystathion wird durch das Enzym Zystathionsynthetase, die Hydrolyse des Zystathions durch Zystathionase katalysiert.

Aus zwei Molekülen Zystein wird durch Disulfidbrückenbildung (Oxydation) Zystin gebildet.



Biosynthese des Methionins: Die Biosynthesewege wurden vorwiegend an *Neurospora*-Mutanten erforscht. Es ist nicht bekannt, wie weit sie auch für höhere Pflanzen gelten. Durch Sulfhydrylgruppenübertragung von Zystein auf Homoserin entstehen Homozystein, Brenztraubensäure und Ammoniak. Als Zwischenverbindung wird zunächst Zystathion gebildet, das, ähnlich wie beim 2. geschilderten Weg der Zystein-Biosynthese, dann unter Bildung von Homozystein zerlegt wird. Homozystein wird schließlich zu Methionin methyliert; als Methylgruppendonator dient Serin. Unter Bildung von Glyzin (s. S. 371 f.) wird eine Hydroxymethylgruppe auf Tetrahydrofolsäure-Koenzym und von diesem weiter auf Homozystein unter Biosynthese von Methionin übertragen. In wesentlichen Schritten ist die Biosynthese des Methionins eine Umkehrung des 2. Weges der Zystein-Biosynthese.



Zystein spielt im Stoffwechsel eine besondere Rolle. Es unterliegt reversiblen Redoxreaktionen und bildet in den Proteinen auf Grund dieser Eigenschaft Disulfidbrücken. Durch diese Disulfidbrücken können nebeneinanderliegende Peptidketten untereinander verbunden werden. Häufig werden auch verschiedene Teile ein und desselben Proteinmoleküls bei Faltungen durch Disulfidbrücken in ihrer gefalteten Lage gehalten. Bei Reduktion an den Disulfidbrücken lösen sich diese Verbindungen, was zu Veränderungen in den Eiweißmolekülen führt.

Viele Enzymproteine sind durch den Besitz von aktiven SH-Gruppen ausgezeichnet. Sie bilden häufig die wirksamen Orte für die Bindung der Substrate. Derartige Bindungen beruhen dann ebenfalls auf den Redoxeigenschaften der SH-Gruppen.

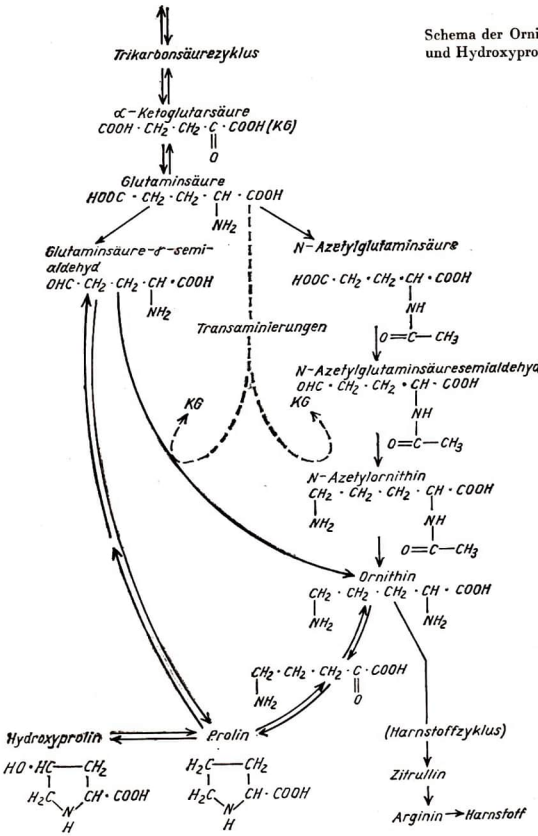
Die Sulfhydrylgruppen lassen sich durch Schwermetalle und andere Hemmstoffe mehr oder weniger spezifisch in ihrer Wirksamkeit hemmen. So führt man bei der Charakterisierung eines Enzyms stets mit an, ob es sich durch solche Hemmstoffe inaktivieren läßt, oder ob es davon nicht betroffen wird. Wird die Enzymaktivität mehr oder weniger stark verringert, dann kann daraus auf die Beteiligung einer oder mehrerer SH-Gruppen an der Katalyse geschlossen werden. Diese SH-Gruppen sind Bestandteil des Zysteins, welches am Aufbau des Enzymproteins beteiligt ist, oder sie können auch in Kofaktoren vorkommen, wie z. B. in der schon beim oxydativen Stoffwechsel erwähnten Liponsäure (s. S. 302) oder in Koenzym A.

Ornithin, Zitrullin und Arginin; der Harnstoffzyklus nach Krebs und Henseleit

Das Ornithin nimmt eine Schlüsselstellung für den Stoffwechsel von basischen Aminosäuren ein. Dazu gehören neben dem Ornithin Zitrullin und Arginin. Histidin und Lysin sind ebenfalls basische Aminosäuren. Sie entstehen jedoch auf anderen Wegen und stehen nicht mit den drei genannten Aminosäuren in biogenetischem Zusammenhang.

Ornithin entsteht in zweifacher Abhängigkeit von Glutaminsäure: Diese liefert erstens das Kohlenstoffgerüst mit der darin vorhandenen Aminogruppe und zweitens durch Transaminierung eine zweite Aminogruppe.

Schema der Ornithin-, Prolin- und Hydroxyprolinsynthese



Durch Reduktion der Karboxylgruppe, die der Aminogruppe in Glutaminsäure nicht benachbart ist, entsteht γ-Glutaminsäuresemialdehyd (s. Biosynthese des Lysins). Die gebildete Aldehydgruppe wird bei der Transaminierung reduziert. Gleichzeitig entsteht α-Ketoglutarsäure, denn Glutaminsäure dient als Aminogruppendonator. Zur Bildung eines Moleküls Ornithin werden also 2 Moleküle L-Glutaminsäure benötigt.

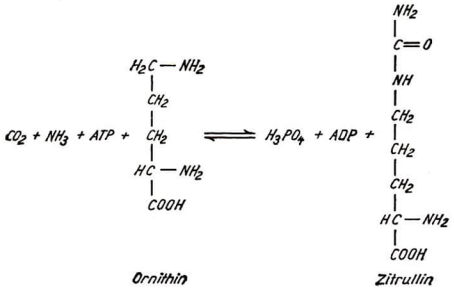
Auch der 2. Weg der Ornithinbiosynthese geht von der Glutaminsäure aus. Diese wird azetyliert, so daß N-Azetylglutaminsäure entsteht. Die weiteren Reaktionen ähneln jenen des ersten Weges. Durch Reduktion der Karboxylgruppe am 5. C-Atom wird der N-Azetylglutaminsäuresemialdehyd gebildet, welcher nach Transaminierung in Azetylornithin übergeht. Nach Abspaltung des Azetylrestes entsteht freies Ornithin. Wir haben hier ein Beispiel dafür, daß eine Verbindung wie der Azetylrest zwar an der Reaktionsfolge teilnimmt, zum Schluß aber wieder abgespalten wird. Die Reaktionsreihe läuft nicht ab, wenn Azetyldonatoren fehlen. Die Azetylreste gehen jedoch nicht in die Substanz des Reaktionsproduktes mit ein, sondern dienen nur einer Maskierung der Aminogruppen zum Schutz gegen die Reaktion mit der Aldehydgruppe.

Ornithin nimmt eine zentrale Stellung im Aminosäurestoffwechsel ein, da es Ausgangs- und Endpunkt des Arginin- und Zitrullinstoffwechsels ist und mit Biosynthese und Abbau des Prolins und Hydroxyprolins zusammenhängt.

Der Harnstoffzyklus

Bereits 1932 wurde von KREBS und HENSELEIT ein Stoffwechselkreislauf für die Beziehungen zwischen Ornithin, Zitrullin und Arginin vorgeschlagen. Dieses Reaktionsschema erklärte gleichzeitig die Harnstoffbildung aus Aminogruppen und Kohlendioxid, die vorwiegend an tierischen Objekten untersucht worden war. Diese Stoffwechselbeziehungen haben dem Ornithin-Zitrullin-Arginin-Stoffwechsel den Namen „Harnstoffzyklus" eingebracht. Tatsächlich dient dieser Mechanismus bei den Tieren auch zur Harnstoffbildung. Er hat darüber hinaus jedoch weitreichendere Stoffwechselfunktionen und kommt nicht nur bei den Tieren, sondern auch bei Mikroorganismen und Pflanzen allgemein verbreitet vor. Er kann nicht nur zur Harnstoffsynthese, sondern auch zur Aminosäuresynthese führen.

In der ersten Reaktion des Harnstoffzyklus wird aus **Ornithin**, ATP, Ammoniak und Kohlendioxid Zitrullin gebildet, wobei anorganisches Phosphat und ADP als Nebenprodukte entstehen.

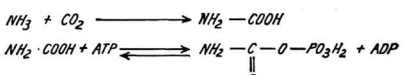


Die Reaktion verläuft in mehreren Teilschritten. Vorher verbinden sich Ammoniak und Kohlendioxid spontan zum Karbamat. Dieses wird durch ATP phosphoryliert. Neben ADP

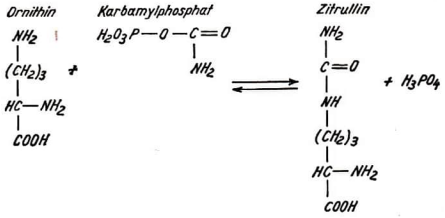
entsteht Karbamylphosphat. Es enthält eine „energiereiche Bindung" des Phosphatrestes, die mit Hilfe des ATP aufgebaut worden ist und im weiteren Verlaufe der Reaktionen zur Zitrullinbildung verwendet wird. Dabei wird der Orthophosphatrest abgespalten.

Das Gleichgewicht der Reaktion 3 ist weitgehend zugunsten des Zitrullins verschoben.

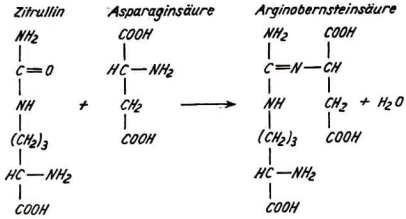
Reaktion 1: Karbamatbildung
Reaktion 2: Phosphorylierung des Karbamats



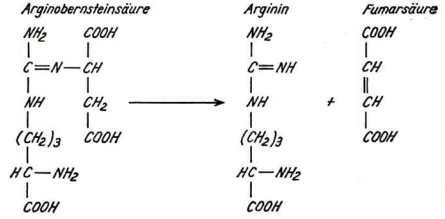
Reaktion 3:

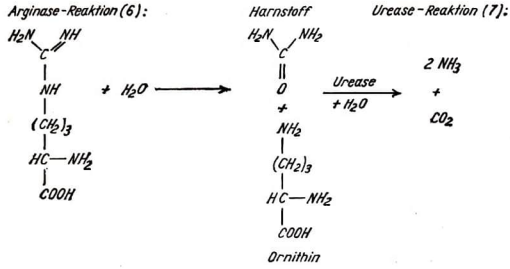


Reaktion 4:



Reaktion 5:





Die Umwandlung des Zitrullins in **Arginin** umfaßt ebenfalls wenigstens zwei Teilschritte. Als Aminogruppendonator dient Asparaginsäure. Sie wird zuerst an das Zitrullin gebunden, wobei eine Bernsteinsäure-Arginin-Verbindung entsteht. In der zweiten Teilreaktion wird diese Verbindung wieder zerlegt, jedoch so, daß die Aminogruppe der Asparaginsäure in Verbindung mit dem Zitrullin Arginin ergibt. Daneben wird Fumarsäure gebildet.

Hydrolytisch wird dann aus dem Arginin durch das Enzym Arginase Harnstoff abgespalten, wobei wieder Ornithin entsteht. Der Kreislauf ist damit geschlossen. Ornithin kann erneut als Akzeptor für Karbamat dienen.

Der gebildete Harnstoff kann bei Pflanzen durch das Enzym Urease in Kohlendioxid und Ammoniak zerlegt werden, die beide gasförmig entweichen. Urease ist besonders in Sojabohnen vorhanden.

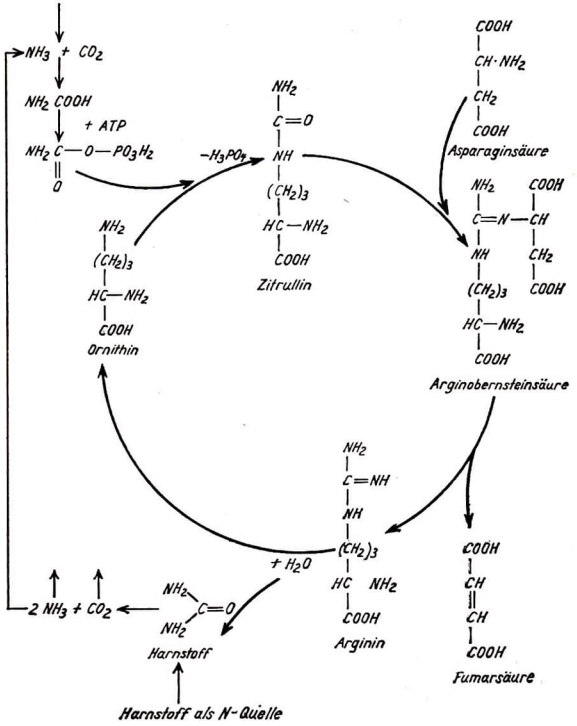
Während in den tierischen Organen Aminogruppen abgebauter Aminosäuren und Kohlendioxid als Ausgangsstoffe für die Harnstoffsynthese dienen, fanden Holzer und Mitarbeiter neuerdings die bereits beschriebene Reaktion zur Karbamylphosphatbildung aus Ammoniumsalzen und Kohlendioxid, die bei Hefen unter Bedingungen der Glukoseoxydation ein Drittel der gesamten Stickstoffassimilation ausmachte. Damit bekommt die Karbamylphosphatbildung auch für die Stickstoffassimilation Bedeutung. Es ist jedoch noch unbekannt, wie weit diese Reaktion verbreitet ist (s. S. 368).

Harnstoff kann auch von Pflanzen als Stickstoffquelle genutzt werden. Der Harnstoff wird dabei durch Urease in Ammoniak und Kohlendioxid gespalten. Beide Verbindungen können dann getrennt assimiliert werden.

Der Harnstoffzyklus erklärt auch, weshalb z. B. *Chlorella*-Zellen gut mit Arginin oder Zitrullin und Glutaminsäure als Stickstoffquellen gedeihen können.

Biosynthese des Prolins und Hydroxyprolins

Beide Aminosäuren besitzen als Grundgerüst ein gesättigtes heterozyklisches Ringsystem mit einem Stickstoffatom im Ring. Sie nehmen damit eine Ausnahmestellung unter den Aminosäuren ein. **Prolin** wird ausgehend vom Glutaminsäure-γ-semialdehyd gebildet. Es kommt dabei zum Ringschluß zwischen Aminogruppe und Aldehyd-



gruppe, wobei Wasser abgespalten wird. Es handelt sich um eine „innermolekulare Peptidbindung". Derartige innermolekulare Anhydride der Aminosäuren werden Laktame genannt.

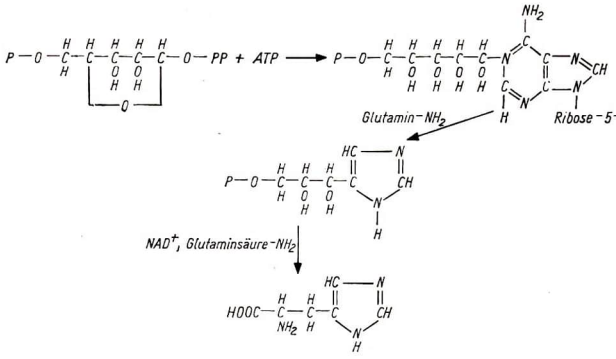
Das Reaktionsprodukt besitzt noch eine ungesättigte Bindung zwischen Aldehyd-C-Atom und Stickstoffatom, die durch Reduktion gesättigt wird. Das Ergebnis dieser Reaktionsfolge ist die Bildung von Prolin (Schema, s. S. 379). **Hydroxyprolin** wird aus Prolin durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe gebildet.

Die Prolinbiosynthese kann auch vom Ornithin ausgehen. Dann ist die erste Reaktion eine oxydative Desaminierung am 2. C-Atom, wodurch die analoge Ketogruppe entsteht. Nun findet die Ringbildung und anschließend in einer zweiten Reaktion die Sättigung des Ringsystems statt. Auch dieser Weg ist im Schema auf Seite 379 dargestellt.

Biosynthese des Histidins

Während die bisher behandelten Biosynthesewege der Aminosäuren mehr oder weniger eng mit den zentralen Wegen des photosynthetischen und oxydativen Stoffwechsels verknüpft sind, geht die Biosynthese des Histidins von Phosphoribosylpyrophosphat, ATP und Glutamin aus.

Die phosphorylierte Ribose wird mit dem N-1-Atom im Pyrimidinring von ATP (s. S. 71) verbunden. Nachdem in weiteren Umsetzungen dieser Pyrimidinring des ATP geöffnet worden ist, gehen dieses N-1-, das benachbarte C-2- und die mit dem N-1-Atom verbundenen zwei C-Atome aus der Ribose mit der Amidgruppe aus Glutamin in den Imidazolring des Histidins ein.



Der Aminosäureabbau

Aminosäuren werden in vielen verschiedenen Stoffwechselvorgängen benötigt. Am bedeutendsten ist darunter die Biosynthese der Proteine, welche in einem besonderen Abschnitt behandelt wird. Daneben können neu gebildete oder durch Abbau aus Proteinen entstandene Aminosäuren auch als Atmungssubstrate dienen. Dabei verlieren sie ihre Aminogruppe, das Kohlenstoffgerüst wird wieder in den oxydativen Stoffwechsel einbezogen und unter Energiegewinn zu Kohlendioxid und Wasser oxydiert. Die Aminogruppen können durch Transaminierungen auf andere Verbindungen übertragen oder in einzelnen Fällen auch als Ammoniak gasförmig ausgeschieden werden (Mikroorganismen).

Ein anderer Weg des Aminosäureabbaus führt unter Beibehaltung der Aminogruppe durch Dekarboxylierung zu biogenen Aminen. Nicht zuletzt sind verschiedene Aminosäuren auch Ausgangsstoffe für die Biosynthese anderer niedermolekularer Verbindungen mit großer Wichtigkeit für die Pflanzen, z. B. für die Bildung des Auxins oder der Nikotinsäure. Dabei können Veränderungen am Kohlenstoffgerüst der betreffenden Säure oder an der Aminogruppe oder sogar an beiden vor sich gehen, so daß auch in diesem Falle ein Aminosäureabbau vorliegt.

Oxydative Desaminierungen

Unter oxydativen Desaminierungen versteht man den Aminosäureabbau unter Verlust der Aminogruppe, wobei Ammoniak entsteht. Die analogen Ketosäuren der Aminosäuren entstehen in den Fällen der oxydativen Desaminierung, in denen die Kofaktoren der Dehydrogenasen, NAD und NADP, als Wasserstoffakzeptoren im Oxydationsprozeß mitwirken. Bei diesen Reaktionen handelt es sich praktisch um eine Umkehrung der primären Aminierungen. Die Enzyme, welche diese Art der oxydativen Desaminierungen katalysieren, werden als Aminosäurehydrogenasen bezeichnet. Das bekannteste Beispiel für eine Aminosäurehydrogenase ist die schon erwähnte desaminierende und NAD-spezifische Glutaminsäuredehydrogenase. Die Reaktionsgleichung dieses Desaminierungsvorganges ist uns bereits als Umkehrung der reduktiven Aminierung von α-Ketoglutarsäure bekannt (s. S. 367).

Das Gleiche gilt für die oxydative Desaminierung der Asparaginsäure, katalysiert durch das Enzym Aspartase.

Bei Bakterien und Pilzen können oxydative Desaminierungen durchgeführt werden, in denen Luftsauerstoff als terminaler Wasserstoffakzeptor dient. Die Enzyme, welche diese Reaktionen katalysieren, werden Aminosäureoxydasen genannt. Der Wasserstoff wird auf Flavinnukleotide übertragen. Diese sind autoxydabel, das heißt, sie können durch Sauerstoff der Luft oxydiert werden.

In einigen Fällen kommen bei Bakterien oxydoreduktive Desaminierungen vor. Dabei wird die Kohlenstoffkette der Aminosäure gleichzeitig um ein Kohlenstoffatom verkürzt und desaminiert.

In allen Fällen oxydativer Desaminierungen entstehen Verbindungen, die im oxydativen Stoffwechsel weiter verarbeitet werden können, z. B. α-Ketoglutarsäure oder Oxalessigsäure.

Transaminierungen

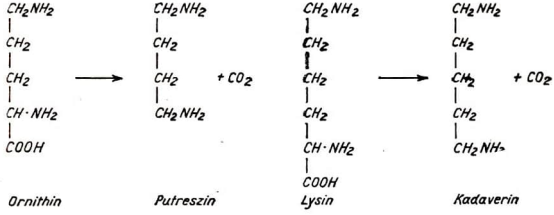
Auch durch Transaminierungen werden Aminosäuren desaminiert. Mit der Desaminierung einer Aminosäure ist hier aber die Neubildung einer anderen Aminosäure gekoppelt, so daß die Aminogruppen in organischer Verbindung erhalten bleiben. Die Abbauprodukte sind stets die analogen Ketosäuren der Aminosäuren, die für den oxydativen Stoffwechsel zur Verfügung stehen. Aus den Kohlenstoffgerüsten der Aminosäuren können nach Desaminierung durch oxydative Vorgänge oder durch Transaminierungen auch Kohlenhydrate oder Fette aufgebaut werden. Die großen Zusammenhänge zwischen den Stoffwechselwegen der Aminosäuren, Fette und Kohlenhydrate

gehen aus einem einfachen Schema auf Seite 388 hervor. Daraus ist auch zu erkennen, daß der Aufbau von Fetten und Kohlenhydraten aus Aminosäuren ausgehend vom Azetyl-Koenzym A bzw. über die Umkehrung der Glykolyse unter Umgehung der Pyruvatkinase-Reaktion erfolgen kann.

Aminosäure-Dekarboxylierungen

Durch die Aminosäuredekarboxylasen werden Karboxylgruppen aus Aminosäuren abgespalten, wodurch Amine entstehen. Diese können nun nicht einfach in den oxydativen Stoffwechsel übergeführt werden. Objekt der Dekarboxylierungen sind die Aminomonokarbonsäuren. Das Reaktionsprodukt ist dann frei von Karboxylgruppen.

Diese Reaktionen kommen besonders bei Bakterien vor. Sie verwandeln Ornithin in Putreszin und Lysin in Kadaverin. Putreszin und Kadaverin gehören zu den biogenen Aminen und entstehen hauptsächlich bei der Verwesung von Leichen.



Auch aus höheren Pflanzen sind Aminosäurekarboxylasen bekannt. Besonders die Glutaminsäuredekarboxylase scheint allgemein verbreitet zu sein. Durch den von ihr katalysierten Vorgang wird die γ-Aminobuttersäure gebildet. Diese Aminosäure ist in den Pflanzen allgemein verbreitet und entsteht nur auf dem Wege der Glutaminsäure-Dekarboxylierung. Hier ist insofern ein Parallelfall zur Transaminierung vorhanden, als auch durch den Abbau der Glutaminsäure eine neue Aminosäure entsteht.

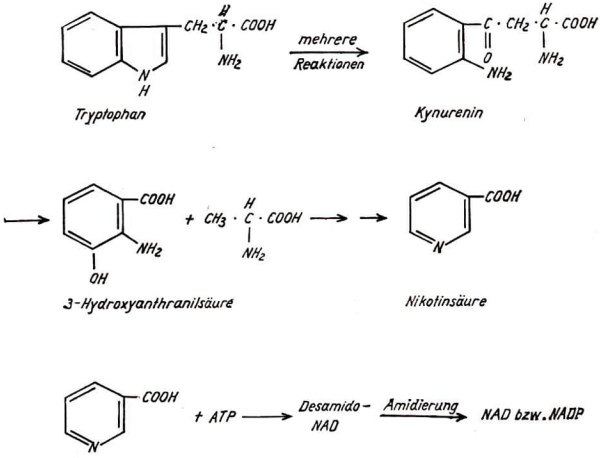
Bei der entsprechenden Dekarboxylierung der Asparaginsäure entsteht β-Alanin. Während die natürlich vorkommenden Aminosäuren überwiegend α-Aminosäuren sind, kommt hier eine β-Aminosäure vor. Sie ist Baustein der Pantothensäure, die wiederum am Aufbau des Koenzyms A beteiligt ist. Auch das Dekarboxylierungsprodukt des Zysteins, das Zysteamin ist Baustein des Koenzyms A. Während die Leichengifte Stoffwechselendprodukte darstellen, sind andere biogene Amine, besonders in den angeführten Beispielen, wichtige Ausgangsstoffe für Synthesen. Auch in diesem Falle ist der Aminosäurenabbau Voraussetzung für andere synthetische Leistungen.

Spezielle Abbauwege

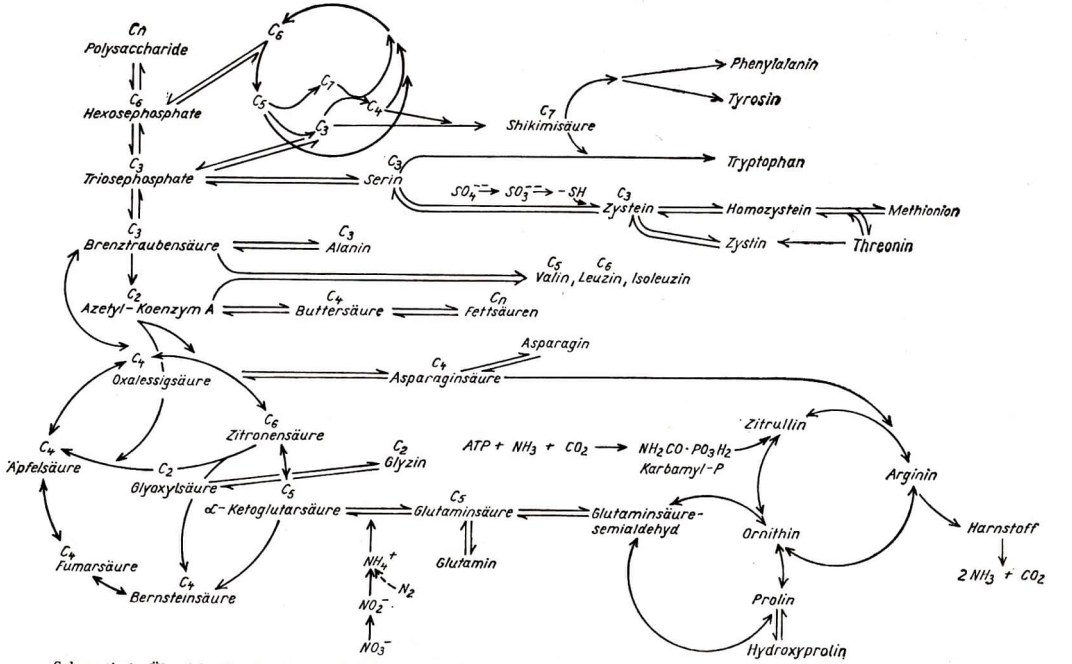
Methionin wird bei Transmethylierungen in Homozystein übergeführt, das umgekehrt durch Methylierung Methionin bilden kann. Durch den Transmethylierungsvorgang ist der Methioninabbau mit anderen Biosynthesen verknüpft.

Der Abbau des Arginins erfolgt unter Harnstoffbildung. Dabei entsteht Ornithin, das als Akzeptor für Karbamat dient und damit Ausgangspunkt für die erneute Argininsynthese ist. Diesen Kreisprozeß des Aminosäureauf- und -abbaus haben wir bereits als Harnstoffzyklus kennengelernt.

Der Abbau des Tryptophans (s. S. 56) ist Ausgangspunkt für die Biosynthese des Wuchsstoffes Auxin (β-Indolylessigsäure). Ebenso geht die Bildung des Nikotinsäureamids vom Abbau des Tryptophans aus. Dabei wird zuerst Nikotinsäure gebildet, die dann amidiert wird. Nikotinsäureamid ist jener Teil der Pyridinkofaktoren der Transhydrogenasen, an dem sich die reversiblen Redoxvorgänge vollziehen. Es ist als Bestandteil des NAD und NADP daher sehr wichtig. Nikotinsäureamid bildet zusammen mit Adenosinpolyphosphaten biosynthetisch NAD bzw. NADP.



Die hier dargestellten speziellen Abbauwege sind nur wenige Beispiele für eine große Anzahl derartiger Reaktionen im Stoffwechsel der Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere, die von Aminosäuren ausgehend nach mehr oder weniger komplizierten Reaktionsfolgen in die Bildung anderer wichtiger Verbindungen einmünden.



Schematische Übersicht über Synthese- und Abbauwege des Aminosäurestoffwechsels

Säureamide und Ureide im Stickstoffhaushalt der Pflanzen

Die Säureamide, darunter besonders das Glutamin, nehmen im Stickstoffhaushalt der Pflanzen eine zentrale Stellung ein. Assimilierter Stickstoff erscheint fast ebenso schnell in Glutamin wie in Glutaminsäure. Da Glutamin gegenüber Glutaminsäure ein höheres N:C-Verhältnis besitzt, kann die Pflanze dadurch mehr Stickstoff mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst assimilieren. Glutamin und Asparagin, die beiden wichtigsten Säureamide, sind also Aminogruppenspeicher. Sie können nicht nur frisch assimilierten Stickstoff aufnehmen, sondern auch Aminogruppen, die beim Abbau von Aminosäuren frei werden. Das ist besonders dann der Fall, wenn ein erheblicher Umbau von Eiweißen stattfindet oder der Organismus unter Kohlenhydrat- und Fettmangel leidet, so daß auf Eiweiße und Aminosäuren als Atmungssubstrate zurückgegriffen werden muß. In einigen Pflanzen können auch Harnsäurederivate, die aus dem Tierreich bekannt sind, die Funktion der Speicherung von Aminogruppen übernehmen.

Da freie Ammoniumionen und Ammoniak in höheren Konzentrationen für die Zellen schädlich sind, kann die Aufnahme von Aminogruppen durch Säureamide oder Ureide nicht nur Aminogruppenspeicherung, sondern auch eine „Ammoniakentgiftung" bedeuten.

Das günstige N:C-Verhältnis erklärt, warum Amide und Ureide in vielen Pflanzen die Transportform der löslichen Stickstoffverbindungen bilden. In den Molekülen der Säureamide werden z. B. gleichzeitig Aminogruppen, Aminosäuren und Ketosäuren transportiert. Für *Phaseolus*-Pflanzen konnte gezeigt werden, daß bereits der größte Teil des aufgenommenen Nitrats in der Wurzel zu Ammoniak reduziert und dann in die Fraktion der löslichen Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Amide, Nukleotide, niedere Peptide u. a.) eingebaut wird. Dabei findet man Ureide und Amide, welche dann auch zum Transport der Aminogruppen dienen.

Die Säureamide sind in allen Pflanzen und Tieren verbreitet. Stets kommen Asparagin und Glutamin nebeneinander vor. Dabei kann artbedingt oder in Abhängigkeit von den physiologischen Bedingungen Asparagin oder Glutamin überwiegen. Deshalb hat man früher zwischen Asparagin- und Glutaminpflanzen unterschieden. Diese Bezeichnungen können durchaus aufrecht erhalten werden, wenn man damit das artbedingte Überwiegen eines Säureamids gegenüber dem anderen meint und nicht im alten Sinne das alleinige Vorkommen eines der beiden Amide. Zu den Asparaginpflanzen gehören Arten der Gattung *Asparagus* und viele Leguminosen sowie Kreuzblütengewächse. Glutaminpflanzen sind: Kürbis, Zuckerrübe und Mohrrübe.

Die Ureide sind nicht so weit verbreitet wie die Säureamide. Sie kommen besonders bei den *Aceraceae* als Speicher- und Transportformen des Stickstoffs vor. Die wichtigsten Vertreter in den Pflanzen sind Allantoin und Allantoinsäure.

Die *Betulaceae* sind dadurch ausgezeichnet, daß Zitrullin als Speicher- und Transportverbindung des Stickstoffs überwiegt.

Die besondere Bedeutung der Amide als Aminogruppenspeicher wurde eingehend am Stoffwechsel der Lupinenkeimlinge untersucht. Dazu ließ man die Keimpflanzen im Dunkeln wachsen, so daß bei gleichzeitiger Aktivierung der reichlich vorhandenen Reserveproteine eine Verarmung an Kohlenstoffgerüsten durch die Atmung vor sich ging. Nach 12 Tagen ließen sich 75% des abgebauten Proteinstickstoffs in Amiden nachweisen. Asparagin enthielt dabei 45% des Gesamtstickstoffgehaltes der Keimlinge. Setzt man die Verarmung an Kohlenstoffgerüsten über diesen Zeitpunkt hinaus fort, so werden auch die Kohlenstoffskelette der Amide veratmet.

Dann können keine Akzeptoren mehr für die Bindung des Ammoniaks zur Verfügung gestellt werden. Infogedessen werden die Pflanzen durch freies Ammoniak vergiftet. In diesem Sinne kann bei der Amidsynthese von einer Ammoniakentgiftung gesprochen werden, obwohl zwischen Stickstoffspeicherung und -entgiftung funktionell nicht unterschieden werden kann.

Biosynthese der Amide

Die Biosynthese der Säureamide erfolgt durch Amidierung der entsprechenden Aminosäuren. Die Amidgruppe kann unmittelbar aus der Stickstoffassimilation oder aus dem Aminosäureabbau stammen. Der Aufbau der Säureamidgruppe erfordert einen erheblichen Energieaufwand von 3500 cal/Mol, der aus dem ATP-Vorrat bestritten wird.

Glutamin wird unter Beteiligung des Enzyms Glutaminsynthetase in folgender Reaktion gebildet, die in den Pflanzen weit verbreitet ist:

$$\text{Glutaminsäure} + \text{ATP} + NH_3 \rightleftharpoons \text{Glutamin} + \text{ADP} + H_3PO_4 .$$

Eine ähnliche Reaktion wird für die Synthese von Asparagin angenommen, ohne daß es bisher jedoch gelungen ist, das Enzym Asparaginsynthetase zu isolieren.

Abbau der Säureamide

Säureamide dienen als Aminogruppendonatoren und können sowohl an der Biosynthese anderer Aminosäuren als auch an der Biosynthese andersartiger Verbindungen (z. B. Purinbiosynthese) beteiligt sein. Wird die Amidgruppe durch Transaminierung abgegeben, so bleibt die dem Säureamid analoge Aminosäure übrig, die auf den bereits beschriebenen Wegen in den Aminosäurestoffwechsel einbezogen wird. Ihr weiterer Abbau könnte dann durch Transaminierung und vollständige Oxydation der entsprechenden Ketosäure geschehen.

Amine

Die biogenen Amine, 1,3-Diaminopropan (H_2N-$(CH_2)_3$-NH_2), Putreszin (H_2H-$(CH_2)_4$-NH_2) und Kadaverin (H_2H-$(CH_2)_5$-NH_2), sowie Polyamine, Spermidin und Spermin, wurden bei Tieren und Mikroorganismen untersucht. Sie entstehen bei der Dekarboxylierung der entsprechenden basischen Aminosäuren. Spermidin und Spermin, die am häufigsten bei Tieren vorkommen, sind Verbindungen aus 2 (Spermidin) bzw. 3 monomeren Aminen (Spermin).

Über die Aminogruppen können die Amine leicht an die Orthophosphatreste der Nukleinsäuren gebunden werden. Bei Bakterien und Tieren ließen sich Beziehungen zwischen RNS-Synthese und Aminen nachweisen. Polyamine fördern die Assoziation der Ribosomenuntereinheiten und die Bindung der Aminoazyl-Transfer-RNS an die Ribosomen. Es wird daher gegenwärtig angenommen, daß den biogenen Aminen und Polyaminen eine regulierende Funktion auf der Ebene der Transkription oder Translation zukommt. Für Pflanzen fehlen bisher entsprechende Untersuchungen.

Stoffwechsel der freien Nukleotide

Unter den löslichen Stickstoffverbindungen in den Zellen nehmen die freien Nukleotide eine ganz besondere Stellung ein, denn sie sind Bausteine der Nukleinsäuren, die verschlüsselte Erbinformationen tragen. Die Nukleotide sind in freier Form aber auch wichtige Regulatoren des Stoffwechsels. Sie nehmen als enzymatische Kofaktoren an vielen biologischen Reaktionen teil. Sie sind Wasserstoff-, Phosphat- oder Azylrest-Donatoren oder -Akzeptoren in vielen Stoffwechselumsetzungen. ATP ist ein Mononukleotid und der wichtigste Energieüberträger in den Zellen. Nukleotide aktivieren durch direkte Verbindung mit Kohlenhydraten oder Aminosäuren die monomeren Verbindungen, so daß diese polymerisiert werden können. Die Grundlage für den Aktivierungsvorgang durch Nukleotide bildet der hohe Energieumsatz bei Transphosphorylierungen, an denen Nukleosidpolyphosphate teilnehmen.

Die Nukleotide haben in freier und gebundener Form in erster Linie steuernde und regulierende Funktionen in den Zellen der Lebewesen.

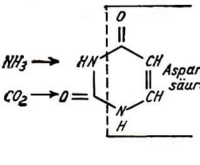
Biosynthese der Nukleotide

Nukleotide setzen sich aus einer organischen heterozyklischen Base, einer Ribose oder Desoxyribose und einem oder mehreren Orthophosphatresten zusammen. Der Phosphatrest wird mit der phosphorylierten Pentose eingebaut. Die Reduktion der Ribose zur Desoxyribose erfolgt im fertigen Nukleotid, so daß keine freien Desoxyribonukleotide entstehen können. Das besondere Interesse galt daher der Biosynthese der stickstoffhaltigen organischen Basen, die zu den Purin- und Pyrimidinverbindungen gehören.

Biosynthese des Purin- und des Pyrimidinringes unterscheiden sich grundsätzlich darin, daß bei den Pyrimidinderivaten die Verbindung mit der phosphorylierten Pentose erst nach Aufbau des heterozyklischen Ringes hergestellt wird, während bei den Purinen die Biosynthese bereits vom phosphorylierten Zucker ausgeht. Neben dieser de-novo-Synthese können die Nukleotide jedoch auch aus freien Basen oder Riboside gebildet werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß freie Basen oder Riboside nach bisherigem Wissen ausschließlich Produkte des Abbaus von Nukleotiden sind.

Biosynthese der Pyrimidinverbindungen

Durch Verwendung von markierten Verbindungen konnte bei Tieren, Bakterien und Pilzen nachgewiesen werden, daß der Pyrimidinring aus zwei Verbindungen aufgebaut wird, dem Karbamylphosphat (s. S. 368), das aus Kohlendioxid und Ammoniak entsteht, und aus der Asparaginsäure.



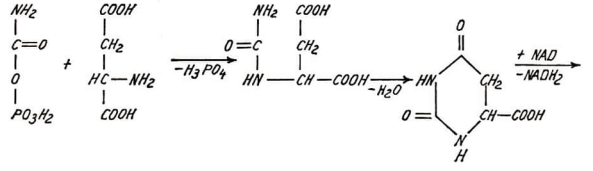
Die Biosynthese führt über Ureidobernsteinsäure zur Dihydroorotsäure, die durch Reduktion in Orotsäure übergeht. Orotsäure nimmt eine zentrale Stellung im Stoffwechsel der Pyrimidinderivate ein. Sie geht durch Verbindung mit dem Ribosephosphat in Orotidinphosphat über, das zu Uridin-5′-phosphat dekarboxyliert wird.

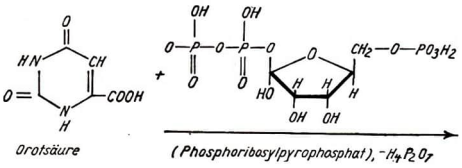
Durch Phosphorylierungen entstehen Uridin-5'-di- und -triphosphate. Das Triphosphat kann zu Zytidin-5'-triphosphat aminiert werden. Die Di- und Monophosphate des Zytidins kommen dann durch Dephosphorylierungen zustande.

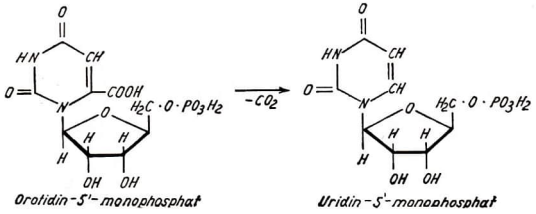
Thymidinverbindungen entstehen aus Uridindiphosphat durch Reduktion zum Desoxyuridindiphosphat, das dann unter Übertragung eines C_1-Restes in Thymidindiphosphat verwandelt wird. An der Übertragung dieses C_1-Restes ist das Koenzym der Transformylierungen, Koenzym F, ein Folsäurederivat, beteiligt.

Die Phosphorsäureverbindungen des Zytidins, Uridins und Thymidins sind Nukleinsäurebausteine. Außerhalb des Nukleinsäurestoffwechsels spielen sie als Energieüberträger und Aktivatoren im Stoffwechsel der Kohlenhydrate, Fette, Phosphatide und vieler anderer Verbindungen eine große Rolle.

Eine Übersicht über die Stoffwechselzusammenhänge zwischen Pyrimidinnukleotiden, -ribosiden und -basen gibt das Schema auf Seite 394.



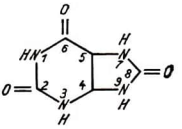




Biosynthese der Purinverbindungen

Die Biosynthese des Purinskeletts ist wesentlich komplizierter als bei den Pyrimidinen. Die Stickstoff- und Kohlenstoffatome werden von folgenden Verbindungen geliefert:

Stickstoff:	1	— Asparaginsäure
	3	— Amidgruppe aus Glutamin
	7	— Aminogruppe aus Glyzin
	9	— Amidgruppe aus Glutamin
Kohlenstoff:	2	— Formiat
	4+5	— Glyzin
	6	— Kohlendioxid
	8	— Formiat



Über einen komplizierten Reaktionsweg mit wenigstens 12 Zwischenverbindungen wird unter Beteiligung einer Vielzahl spezifischer Enzyme und sonstiger Kofaktoren die Inosinsäure, das Inosin-5′-monophosphat gebildet. Es nimmt unter den Purinverbindungen die gleiche zentrale Stellung ein wie die Orotsäure bei den Pyrimidinen.

Vom Inosin-5′-monophosphat aus wird Adenosin-5′-monophosphat synthetisiert, indem am 6. C-Atom eine Aminierung stattfindet, bei der Asparaginsäure als Aminogruppendonator mitwirkt.

Durch Oxydation und Aminierung kann aus Inosin-5′-monophosphat über Xanthosin-5′-monophosphat auch Guanosin-5′-monophosphat gebildet werden.

Die Monophosphate gehen durch Phosphorylierungen in die entsprechenden Di- und Triphosphate über. Von der Stufe der Diphosphate aus erfolgt die Reduktion zu den Desoxyribosederivaten, welche in die Desoxyribonukleinsäure eingebaut werden.

Das Schema auf Seite 395 gibt einen Überblick über die Stoffwechselbeziehungen zwischen den Purinverbindungen in den Tieren, Bakterien und Pilzen. Wie bei den Pyrimidinverbindungen sind auch hier nur Anhaltspunkte dafür vorhanden, wie die Synthese in Sproßpflanzen vor sich geht. Die vorhandenen Beweise deuten darauf hin, daß sich die Biosynthese von Purinen und Pyrimidinen bei den höheren Pflanzen nicht grundsätzlich von jener bei den Tieren, Bakterien und Pilzen unterscheidet.

Aufbau der Nukleosiddi- und triphosphate

Die Di- und Triphosphorsäurederivate der Mononukleotide aller Basen sind diejenigen Verbindungen, von denen die Biosynthese der Nukleinsäuren ausgeht. Sie sind außerdem Energieüberträger im Zellstoffwechsel. Auch die zusammengesetzten Nukleotide, die in erster Linie als Kofaktoren verschiedener enzymatischer Übertragungsreaktionen dienen, erfordern zu ihrem Aufbau Di- und Triphosphate der verschiedenen Nukleotide. Man kennt heute im wesentlichen drei verschiedene Wege zur Bildung der Purin- oder Pyrimidinnukleosiddi- und -triphosphate.

1. Oxydative oder photosynthetische Phosphorylierungen, welche auf das System der Adenosinderivate beschränkt sind. Es wird ATP aus ADP gebildet.

$$\text{ADP} + \text{Orthophosphat} \rightleftharpoons \text{ATP}$$

Alle anderen Di- und Triphosphate der Pyrimidin- und Purinnukleoside gehen durch Phosphatgruppenübertragungen aus den energiereichen Polyphosphaten des Adenyl-

säuresystems hervor. An der Bildung sind phosphatgruppenübertragende Enzyme beteiligt.

2. In Pflanzen und Tieren ist das Enzym Nukleosiddiphosphatkinase vorhanden, das folgende Reaktionsart katalysiert:

$$ATP + IDP \rightleftharpoons ADP + ITP$$

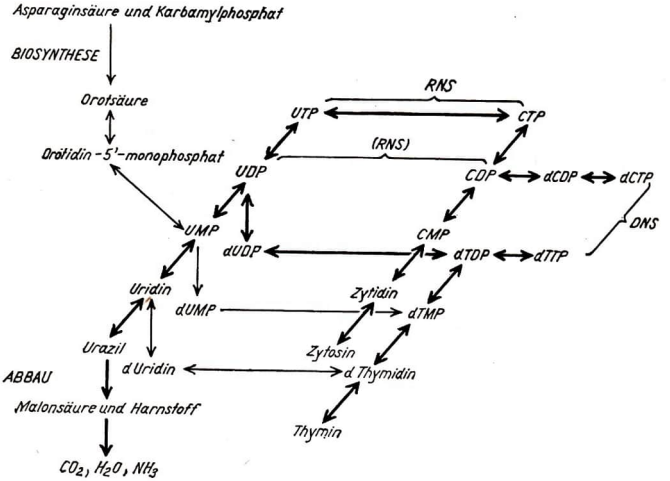
Für diese Umsetzung müssen bereits Di- und Triphosphate beider beteiligten Nukleoside vorhanden sein. Sie werden in zwei anderen Reaktionen erzeugt:

3. a) Myokinasereaktion

$$AMP + ATP \rightleftharpoons 2\,ADP$$

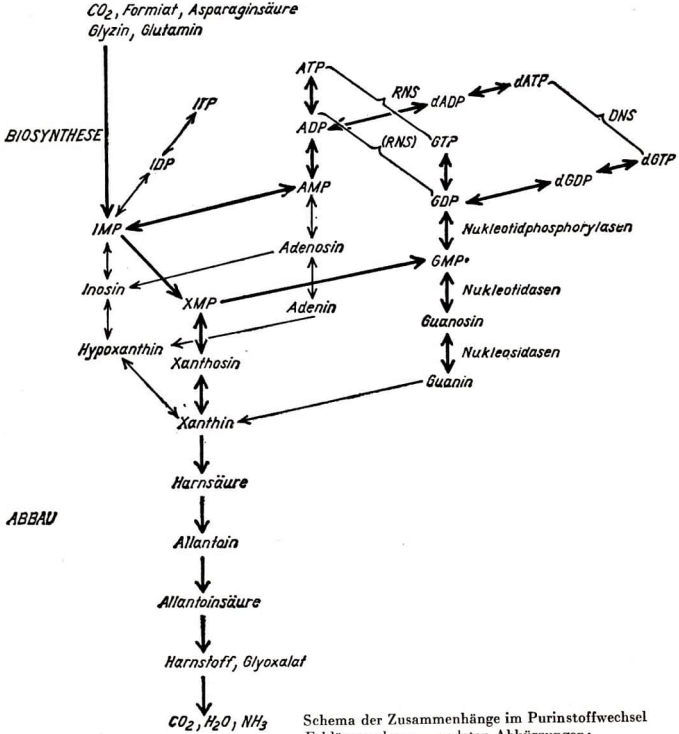
b) Nukleosidmonophosphatkinase-Reaktionen

$$UMP + ATP \rightleftharpoons UDP + ADP$$
$$GMP + ATP \rightleftharpoons GDP + ADP$$
$$CMP + ATP \rightleftharpoons CDP + ADP$$



Schema der Zusammenhänge im Pyrimidinstoffwechsel
Erklärung der verwendeten Abkürzungen: UMP, CMP-Uridin-5'- und Zytidin-5'-monophosphat; UDP, CDP-Uridin- und Zytidin-5'-diphosphat; UTP, CTP-Uridin- und Zytidin-5'-triphosphat; TMP, TDP und TTP – Thymidin-5'-mono-, -di- und triphosphat; d-Desoxyformen, wie sie in den Desoxyribonukleinsäuren vorkommen; RNS-Ribonukleinsäure; DNS-Desoxyribonukleinsäure

Praktisch können über das ATP/ADP/AMP-System alle anderen Nukleosidpolyphosphate ineinander umgewandelt werden. Das Adenylsäuresystem dient als zentraler und universeller Energieakzeptor und -donator, während die anderen Purin- und Pyrimidinnukleotidsysteme vom ATP-System abhängig sind.

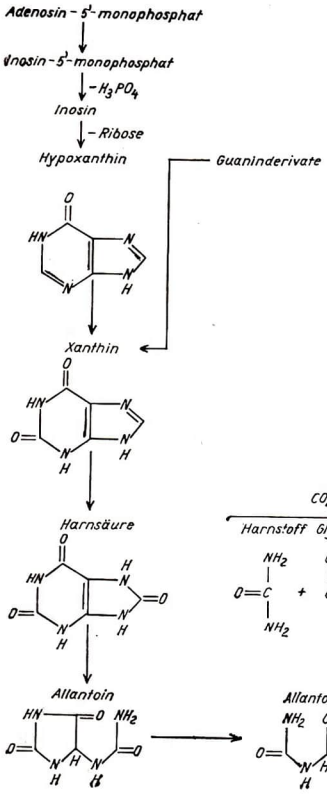


Schema der Zusammenhänge im Purinstoffwechsel

Erklärung der verwendeten Abkürzungen:

IMP, IDP, ITP, AMP, ADP, ATP, GMP, GDP, GTP, XMP-Mono-, Di- und Triphosphate der Purinbasen Hypoxanthin, Adenin, Guanin und Xanthin;
d-entsprechende Desoxyformen; RNS und DNS – Ribo- und Desoxyribonukleinsäure

Bei vollständigem Abbau der **Pyrimidine** entstehen durch Umkehrung der Biosynthese Kohlendioxid, Ammoniak und Wasser, wobei das Ammoniak einerseits aus der Aminogruppe der gebildeten Aminosäure und zum anderen aus dem Karbamylphosphat stammt, während das Kohlendioxid und das Wasser bei der vollständigen Oxydation des Kohlenstoffgerüstes der Aminosäure und aus dem „Karbamylphosphatteil" gebildet werden.



Übersicht über die Bildung von Allantoin und Allantoinsäure aus Purinen. Vollständiger Abbau dieser Verbindungen zu Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak.

Neben dem vollständigen oxydativen Abbau der Pyrimidine kann auch ein Abbau der Pyrimidinnukleotide zu den entsprechenden Ribosiden und Basen erfolgen. Daran sind bestimmte Enzyme beteiligt, die als Nukleotidasen und Nukleosidasen bezeichnet werden. Die Nukleotidasen spalten den Phosphatrest von der Ribose, so daß das zugehörige Ribosid entsteht. Die Nukleosidasen dagegen spalten die Bindung zwischen dem Stickstoff der Base und dem Kohlenstoff der Pentose.

Die freien Basen oder Riboside können durch Phosphorylierungen und Übertragungen von Pentosen wieder in Nukleotide zurückverwandelt werden.

Ebenso wie die Pyrimidinderivate können auch die **Purinnukleotide**

durch Nukleotidasen und Nukleosidasen zu Ribosiden und Basen abgebaut werden. Ihre Reaktivierung zu Nukleotiden erfolgt auf die gleiche Weise wie bei den Pyrimidinen.

Der Abbau des **Purinringes** geht über die Harnsäure vor sich. Diese wird zum Allantoin und weiter zu Allantoinsäure degradiert. Beide Verbindungen sind uns als ammoniakspeichernde Ureide bereits bekannt. Der weitere Purinabbau führt dann zu Harnstoff, Glyoxylsäure und nach deren vollständiger Spaltung oder Oxydation zu Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak.

Aufbau gemischter Nukleotide

Unter gemischten Nukleotiden versteht man solche Verbindungen, die neben einem Nukleotid im Molekül noch einen anderen Bestandteil enthalten. Das ist z. B. bei NAD bzw. NADP, Flavin-Koenzym und Koenzym A der Fall. Aus den Strukturformeln auf Seite 70ff. sind die Bestandteile der genannten gemischten Nukleotide ersichtlich. Im Verlaufe der Biosynthese werden zunächst die einzelnen Teile der komplexen Moleküle gebildet, ehe das gemischte Nukleotid aus diesen meist in aktivierter Form vorliegenden Teilen zusammengefügt wird.

Stoffwechsel der Nukleinsäuren

Die regulierende Wirkung der freien Nukleotide beruht auf der Gruppenübertragung, Energiespeicherung und Energieübertragung im Stoffwechsel. Dafür wurden bei der Behandlung des photosynthetischen und des oxydativen Stoffwechsel bereits viele Beispiele genannt.

Die freien Nukleotide sind außerdem die Bausteine der Nukleinsäuren (RNS—Ribonukleinsäure, DNS—Desoxyribonukleinsäure, s. S. 73ff.).

RNS und DNS sind Träger von Erbinformationen, von denen die Weitergabe der Erbanlagen bei der Teilung der Zellen im Erbgang und die Ausbildung der Merkmale abhängen.

Biosynthese (Replikation) und Abbau von DNS

DNS ist als Träger der Erbinformation in den Zellen der Eukaryonten in erster Linie auf den Zellkern konzentriert. Daneben kommt DNS in Chloroplasten der Pflanzen und in Mitochondrien vor. Bei Bakterien trifft man ein ringförmiges DNS-Molekül im Kernäquivalent an. DNS ist gleichfalls Träger der Erbinformation bei Viren und Bakteriophagen (ausgenommen die sogenannten RNS-Viren und -Phagen).

Durch den Zellteilungsmechanismus (Mitose, Meiose) wird die DNS mit der Erbinformation, die in der Nukleotidsequenz verschlüsselt ist, von Zelle zu Zelle und von Generation zu Generation weitergegeben. Die außerordentliche Konstanz der Erbmerkmale läßt darauf schließen, daß der Weitergabemechanismus ebenso wie die biochemische Synthese in den Zellen exakt funktionieren müssen und die synthetisierte neue DNS der elterlichen DNS genau entspricht. Den Prozeß der identischen Reproduktion der DNS nennt man Replikation oder Reduplikation.

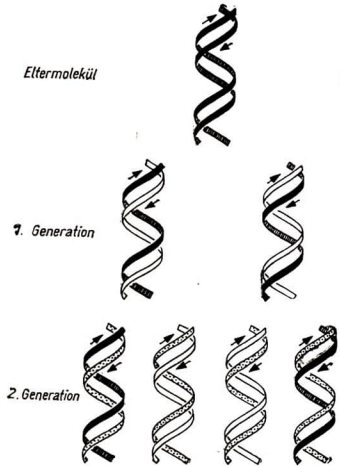


Abb. 398/1 Schema der semikonservativen Replikation von DNS in der Folge von zwei Nachkommengenerationen
Schwarz = elterliche DNS-Stränge, weiß = in der 1. Tochtergeneration synthetisierte DNS-Stränge, punktiert = in der 2. Tochtergeneration synthetisierte DNS-Stränge (nach LEHNINGER 1970, verändert)

Die komplementären DNS-Stränge liegen in Form der Doppelschraube vor (s. S. 76). Die Replikation der DNS beginnt bei Bakterien stets an einer bestimmten Stelle des Moleküls. Bei DNS in den Zellkernen von Eukaryonten kann die Replikation in Abschnitten erfolgen, d. h. von verschiedenen festgelegten Stellen ausgehen. Sie erfolgt dann von diesen Startpunkten aus in beiden Richtungen. Die Replikation der Abschnitte eines Eukaryonten-DNS-Moleküls erfolgt in bestimmter zeitlicher Folge. Grundsätzlich wird die DNS während der Interphase der Zellteilung identisch reproduziert. Zum Beginn der Biosynthese neuer DNS-Moleküle muß sich die Doppelschraube wenigstens an der Startstelle aufdrillen. Diese Stelle muß im Verlaufe der Biosynthese durch das ganze elterliche DNS-Molekül wandern (Y-förmige Stelle im replizierenden Molekül). An dieser Stelle erfolgt die Verlängerung der wachsenden neuen Polynukleotidketten (Abb. 399/1). Am eingehendsten sind die Vorgänge der DNS-Biosynthese an Bakterienzellen (*Escherichia coli*) untersucht worden. Auf Untersuchungen an diesem Objekt beziehen sich auch unsere Darstellungen. Experimente an höheren Organismen deuten darauf hin, daß die Replikation der DNS bei Eukaryonten in ganz ähnlicher Weise erfolgt.

Bei der Verdoppelung der DNS-Doppelschraube gibt es grundsätzlich 2 Möglichkeiten: Liegen am Ende des Synthesevorganges 2 Moleküle vor, von denen eins aus den beiden elterlichen Strängen, das andere aus den beiden synthetisierten Strängen besteht, dann spricht man vom konservativen Mechanismus. Das Matrizenmolekül bleibt erhalten. Enthalten beide Moleküle je einen Matrizen- und einen neu synthetisierten Strang, dann liegt ein semikonservativer Mechanismus der Replikation vor. Mit Hilfe von ^{15}N-markierten Nukleotiden ließ sich nachweisen, daß die Biosynthese der DNS nach dem

semikonservativen Mechanismus geschieht. Durch die Basenpaarung (s. S. 74ff.) ist garantiert, daß bei der Replikation 2 DNS-Moleküle entstehen, die untereinander und mit dem Matrizenmolekül identisch sind.

Obwohl man ein Enzym aus *Escherichia coli* kennt, das DNS synthetisieren kann, und das DNS-Polymerase I genannt wird (KORNBERG 1966), ist unklar, ob diese Polymerase in vivo tatsächlich die DNS-Biosynthese bei der Replikation katalysiert. Eine Reihe von experimentellen Befunden spricht dagegen. DNS-Polymerase I war jedoch eine Zeit lang das einzige bekannte Enzym, das DNS synthetisieren kann. — Damit

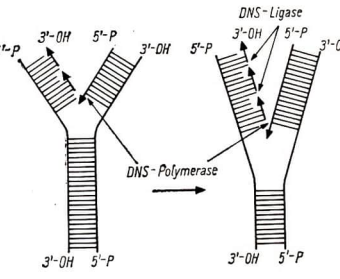


Abb. 399/1 Schematische Darstellung einer Hypothese über die mögliche Art des Zusammenwirkens von DNS-Polymerase und DNS-Ligase bei der Replikation von DNS. Die Polymerase beginnt mit der Synthese des neuen DNS-Stranges an dessen 5'-Ende, komplementär zum 3'-Ende des rechten Matrizenstranges. Der antiparallele 2. Matrizenstrang muß stückweise in entgegengesetzter Richtung synthetisiert werden. Die einzelnen DNS-Abschnitte werden durch die Ligase zum ganzen Strang verknüpft (aus HARBERS 1969).

die DNS-Synthese durch DNS-Polymerase I katalysiert werden kann, muß außer den notwendigen Nukleosidtriphosphaten (ATP, TTP, CTP, GTP) ein Startermolekül („primer"), bestehend aus einigen Nukleotidbausteinen, vorhanden sein. DNS-Polymerase I wurde in Zellkernen, Mitochondrien und Chloroplasten der Eukaryonten nachgewiesen.

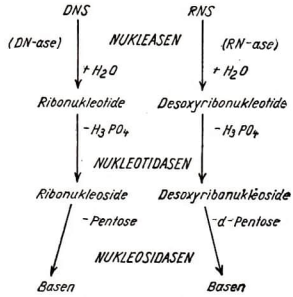
Die DNS-Polymerase I beginnt mit der Biosynthese am 5'-Ende der DNS-Stränge. Da in der Doppelschraube antiparallele komplementäre DNS-Stränge vorliegen, entspricht dem 5'-Ende eines Stranges das 3'-Ende des anderen. DNS-Polymerase I kann deshalb theoretisch nicht die gleichzeitige Replikation beider Stränge im DNS-Molekül katalysieren.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeit sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden, von denen eine besagt, daß die DNS-Polymerase I den 2. Strang stückweise synthetisiert, jedes Stück vom 5'→3'-Ende und an analogen Stellen zum 1. Strang. Durch ein 2. Enzym, die DNS-Ligase, sollen diese Stücke dann miteinander verknüpft werden. DNS-Ligase ist in Bakterienzellen gefunden worden. Dort ist sie an der Reparatur von DNS-Schäden beteiligt, indem sie die Enden der innerhalb eines DNS-Stranges ersetzten Molekülteile wieder miteinander verbindet. Außerdem stellt DNS-Ligase den Ringschluß her, wenn bei der Replikation der ringförmigen Bakterien-DNS der Synthesevorgang des DNS-Moleküls abgeschlossen ist. In den letzten Jahren konnte aus Bakterien ein weiteres Enzym der DNS-Biosynthese isoliert werden, das als DNS-Polymerase II bezeichnet wird.

DNS-abbauende Enzyme werden DNasen (Desoxyribonukleasen) genannt. Sie spalten hydrolytisch Esterbindungen zwischen Phosphatrest und Hydroxylgruppen der Pentose. Theoretisch können die Esterbindungen zwischen 3'-OH und Phosphatrest

oder zwischen 5'-OH und Phosphatrest gespalten werden. Aus tierischen Geweben ließen sich DNasen isolieren, die große Spezifität für eine der beiden Esterbindungen aufweisen. Pankreas-DNase ist eine für die 3'-OH-Phosphatesterbindung spezifische, Milz-DNase für 5'-OH-Phosphatesterbindung spezifische Phosphodiesterase. DNasen sind aus Bakterien, Tieren und Pflanzen isoliert und gereinigt dargestellt worden.

Außer den spezifischen DNasen gibt es unspezifische Phosphodiesterasen, die ebenfalls eine DNS-Hydrolyse katalysieren. Abbauprodukte der DNase-Wirkung sind Oligonukleotide, die weiter zerlegt werden müssen. Der Abbau der einzelnen Nukleotidbausteine wurde bereits im Zusammenhang mit dem Stoffwechsel der Nukleotide behandelt (s. S. 396).



Schema des Nukleinsäureabbaus

Ähnlich wie bei Enzymen des hydrolytischen Stärke- und Proteinabbaues gibt es Nukleasen (Nukleinsäurehydrolasen), die Esterbindungen innerhalb der Polynukleotidketten hydrolysieren (Endonukleasen) und Nukleasen, welche die Nuleinsäuremoleküle schrittweise vom Kettenende her abbauen (Exonukleasen). Beide Enzymtypen kommen sowohl bei DNasen als auch bei RNS spaltenden Hydrolasen (RNasen s. S. 402) vor.

Viren als Muster für die Genwirkung

Unter Viren versteht man organisierte makromolekulare Gebilde aus Nukleoproteiden, die keinen eigenen Stoffwechsel besitzen. Sie sind Träger einer genetischen Information. Mit ihrer Hilfe führen sie eine identische Replikation durch, wenn sie in einem anderen Organismus leben. Sie sind also alle „Parasiten". Ihre Vermehrung ist eine Leistung des Stoffwechsels der befallenen Zellen, welche unter dem Einfluß der genetischen Information der Viren vollbracht wird. Infolgedessen entspricht auch das Produkt dieser Stoffwechselleistung dem induzierenden Virus. Die befallenen Zellen werden durch die Umlenkung ihres Stoffwechsels im Ergebnis des Virusbefalls geschädigt. Im Extremfall gehen die Wirtszellen zugrunde. In diesem Reproduktionsvorgang kann man ein Modell der Genwirkung erblicken.

Virenbefall ist von Tieren, Pflanzen und Bakterien bekannt. Bakterien befallende Viren nennt man Bakteriophagen oder kurz Phagen. Die Vermehrung der Phagen in der Bakterienzelle führt zum Verbrauch eines großen Teils der bakteriellen Zellsubstanz. Durch Aufplatzen der Bakterienzelle werden die Viren entlassen und befallen dann weitere Wirtszellen.

Biosynthese (Transkription) und Abbau von RNS

Neben der Erhaltung und Weitergabe der erblichen Information von Generation zu Generation, gesichert durch die DNS-Replikation, ist die Realisierung der Erbinformation bei der Merkmalsausbildung im Verlaufe der ontogenetischen Entwicklung der

Individuen das zweite wesentliche Element des Vererbungsvorganges. Die Merkmalsausbildung geschieht über die Biosynthese von Proteinen, welche als Enzym- und Strukturproteine für Struktur und Funktionen eines Lebewesens die wichtigsten Verbindungen sind. Das von WATSON und CRICK formulierte sogenannte zentrale Dogma der Molekularbiologie besagt, daß der Informationsfluß bei der Realisierung der Erbinformation nur in einer Richtung erfolgt: Von der DNS zur Proteinbiosynthese, nicht umgekehrt. Überträger der Information von der DNS zu den Orten der Proteinbiosynthese, den Ribosomen, ist die RNS, speziell die mRNS (s. S. 76). Die DNS-abhängige Biosynthese der RNS bezeichnet man als Transkription (= Umschreibung), während die RNS-abhängige Proteinbiosynthese Translation (= Übersetzung) genannt wird. Vereinfacht kann man daher das zentrale Dogma folgendermaßen ausdrücken:

$$\text{DNS} \xleftarrow{\text{Transkription}} \text{RNS} \xrightarrow{\text{Translation}} \text{Proteine}\,.$$

In den Jahren 1969/1970 gelang der Nachweis einer Umkehrung der Transkription, als aus tumorerzeugenden RNS-Viren eine RNS-abhängige DNS-Polymerase isoliert werden konnte. Verbreitung und Bedeutung dieser Reaktion sind noch nicht genügend untersucht, um ihre Funktion ermessen zu können. Die prinzipielle Aussage über den Informationsfluß bei der Realisierung der Erbinformation wird durch diese Entdeckung jedoch nicht aufgehoben.

Die RNS wird als Kopie der DNS nach dem Prinzip der Basenpaarung synthetisiert und übernimmt dabei die genetische Information.

Anstelle von Thymin der DNS tritt in der RNS Urazil, was am grundsätzlichen Mechanismus der Basenpaarung nichts ändert. Nur einer der DNS-Stränge in der Doppelschraube wird bei der Transkription kopiert (aktiver Strang), wobei ein dem 2., passiven DNS-Strang entsprechendes RNS-Molekül entsteht. Die synthetisierte RNS ist einsträngig. Durch Schleifenbildungen können sich jedoch Abschnitte mit entsprechenden Basensequenzen in dieser RNS paaren und Doppelhelixform annehmen, z. B. in tRNS (s. S. 77, Abb. 77/1). Die RNS-Kopie des aktiven DNS-Stranges wird nicht über die volle Länge der DNS-Matrize hergestellt, sondern es werden nur bestimmte Abschnitte transkribiert. Etwa 10 Prozent der in der DNS eines Zellkerns verschlüsselten Erbinformation stehen jeweils zu einem bestimmten Zeitpunkt zur Transkription zur Verfügung. Der größte Teil der DNS liegt maskiert vor. Bei dieser Maskierung spielen Histone (basische Proteine des Zellkerns, s. S. 64) eine große Rolle, allerdings kennt man den Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Histonen und Nukleinsäuren (Hauptmenge der Nukleoproteide = Nukleohistone) noch nicht. Durch wechselnde Maskierung und Demaskierung von DNS-Abschnitten, die unterschiedliche Erbinformationen verschlüsselt tragen, können derartige Informationen in bestimmter Folge zur Transkription und damit zur Realisierung freigegeben werden (Wechsel von Repression = Maskierung der DNS und Derepression = Demaskierung von Erbinformation). Auf diese Weise kann man sich die Steuerung der ontogenetischen Entwicklung durch geordnete Freigabe von Erbinformationen zur Transkription in bestimmter Zeitfolge vorstellen.

Die Biosynthese der RNS wird durch DNS-abhängige RNS-Polymerase katalysiert, die zuerst aus Bakterien, später auch aus höheren Lebewesen, darunter Maiskeimlingen, isoliert werden konnte. Ebenso wie für die Wirksamkeit der DNS-Polymerase ist neben der Anwesenheit der Bausteine ATP, GTP, CTP und UTP das Vorhandensein eines Oligonukleotid-Startermoleküls erforderlich.

$$\text{nATP} + \text{mUTP} + \text{oCTP} + \text{pGTP} \xrightarrow[\text{„primer“-DNS}]{\text{Mg}^{++}} \text{RNS-5'-PPP} + [(\text{n} + \text{m} + \text{o} + \text{p}) - 1]\text{PP}$$

RNS konnte auch aus DNS-haltigen Mitochondrien und Chloroplasten isoliert werden. Die Biosynthese der nuklearen RNS-Polymerase erfolgt im Zellkern. Neben der DNS-abhängigen RNS-Polymerase, die 1959 entdeckt wurde, kannte man schon seit 1955 (Ochoa und Mitarbeiter) eine unspezifische Polynukleotid-Nukleosiddiphosphat-Transferase, d. h. ein Enzym, das die Biosynthese von Polynukleotiden ausgehend von Nukleosiddiphosphaten katalysieren kann und in Bakterien gefunden wurde. Dieses Enzym kann Polynukleotide aus weniger als allen 4 Bausteinen, z. B. auch aus nur 1 Bausteintyp, synthetisieren: nUDP + „primer" → Poly-U + nP. Mit Hilfe dieses Enzyms war es möglich, Polynukleotide mit nur 1 Nukleotidtyp als Baustein von beliebiger Kettenlänge und in gewünschten Nukleotidkombinationen zu synthetisieren. Gibt man ein derartiges synthetisches Nukleotid als mRNS in ein in vitro-System zur Proteinbiosynthese, d. h. zu einem im Reagenzglas aus den erforderlichen und vorher isolierten Komponenten zusammengesetzten System, so wird ein Protein aus den entsprechenden Aminosäuren synthetisiert. Poly-U als mRNS ergibt z. B. ein Polypeptid, das nur aus Phenylalaninbausteinen besteht.

Mit Hilfe der gezielten Biosynthese von verschiedenen Kombinationen der in RNS vorkommenden Nukleotide konnte die Beziehung zwischen Nukleotidfolge in mRNS und Aminosäuresequenz in Proteinen aufgeklärt und der sogenannte „genetische Kode" (s. S. 404) entziffert werden.

Alle RNS werden durch Transkription von DNS synthetisiert. Für einige tierische Objekte konnte bevorzugte rRNS-Biosynthese im Nukleolus nachgewiesen werden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch außerhalb des Nukleolus rRNS synthetisiert werden kann. Es gibt Hinweise dafür, daß auch die Synthese der Zytoplasma-tRNS im Nukleolus erfolgt. Die mRNS kann auf der ganzen Länge der DNS in den Zellkernen synthetisiert werden. Von hier aus wird die mRNS, meist schon im Komplex mit Proteinen, zur Kernmembran und von dort weiter ins Zytoplasma übertragen. Dort dient sie als Informationsquelle für die Aminosäuresequenz bei der Proteinbiosynthese durch Ribosomen.

Der RNS-Abbau wird durch Ribonukleasen (RNasen) katalysiert. Man unterscheidet wie bei DNasen (s. S. 400) zwischen Endo- und Exonukleasen. In ihren Eigenschaften ähneln die RNasen den DNasen, unterscheiden sich von letzteren jedoch durch ihre Spezifität gegenüber RNS.

Stoffwechsel der Eiweißverbindungen

Molekularer Mechanismus der Proteinbiosynthese

Die Proteinbiosynthese erfolgt an den Ribosomen. Ribosomen gibt es im Zytoplasma aller Lebewesen, in Mitochondrien und Plastiden. Die Übertragung der Information über die Primärstruktur der Proteine von den DNS-haltigen Organellen zu den Ribosomen geschieht durch RNS, die als Kontaktkopie der DNS durch Basenpaarung synthetisiert wird. Innerhalb der Bakterienzellen, Mitochondrien und Plastiden ist beim Übergang der RNS mit ihrer Informationsbotschaft (mRNS) vom Ort der Transkription auf die Ribosomen weder eine wesentliche Entfernung zurückzulegen noch die Hüllmembran dieser Organelle zu überwinden.

Anders liegen die Verhältnisse beim Übergang der RNS von ihrem Biosyntheseort im Zellkern der Eukaryonten zu den zytoplasmatischen Ribosomen, wobei die Kernmembran passiert werden muß. Die Übertragung könnte in Form der von SPIRIN gefundenen Informosomen erfolgen. Das sind Ribonukleoproteidpartikel, die im Zellkern synthetisiert, ins Zytoplasma transportiert und deren mRNS dann in die Ribosomen eingebaut werden, die jedoch ein von den Ribosomen stark abweichendes Nukleinsäure-Protein-Mengenverhältnis von 20:80 aufweisen.

Die in der Chloroplasten- und Mitochondrien-DNS vorhandene Informationsmenge scheint nicht zu genügen, um die Primärstrukturen aller Enzym- und Strukturproteine, die in den genannten Organellen vorkommen, zu verschlüsseln. In beiden Organellen kommen nachweislich Proteine vor, die auf der Grundlage von Informationen aus der DNS des Zellkerns synthetisiert werden. Hauptinformationsträger ist der Zellkern, Mitochondrien und Chloroplasten besitzen jedoch eine gewisse genetische Autonomie, die sich bei der extranuklearen Vererbung deutlich zeigt.

Die Vorgänge bei der Proteinbiosynthese lassen sich wie folgt gliedern:

1. Wie werden die Aminosäuren in reaktionsbereiten Zustand versetzt? — Aminosäureaktivierung.
2. Wie werden die Aminosäuren an die richtige Stelle in der wachsenden Peptidkette dirigiert? — Kode.
3. Wie erfolgt der Start der Peptidbiosynthese? — Initiation.
4. Wie wächst die Peptidkette? — Elongation.
5. Wie wird die Biosynthese einer Polypeptidkette beendet? — Termination.
6. Wie kommt es zur Ausbildung der Sekundär-, Tertiär- und Quartärstrukturen? — Entstehung der räumlichen Proteinstruktur.

Aktivierung der Aminosäuren

Die Aktivierung der Aminosäuren ist, ebenso wie die Aktivierung der monomeren Bausteine anderer hochmolekularer Verbindungen in den Lebewesen (vgl. Polysaccharide), eine endergone Reaktion, bei der ATP als Energiedonator dient. Unter Abspaltung von Pyrophosphatresten werden Anhydride zwischen Phosphatrest der Adenylsäure und Karboxylgruppe der Aminosäuren gebildet. Die Reaktion ist unspezifisch und trifft für alle Aminosäuren zu. Die Bildung von Aminosäure-Adenylsäure-Verbindungen ist der erste Schritt der Aktivierung. Ihm folgt ein für jede Aminosäure spezifischer zweiter Schritt, in dem die Aminosäurereste auf spezifische Transfer-RNS übertragen werden. Die Aminosäuren werden an das allen tRNS gleicherweise eigene Ende mit der Sequenz Adenyl-Zytidyl-Zytidylsäure (ApCpCp-) übertragen. Die Karboxylgruppe der Aminosäure wird dabei mit der 3'-Hydroxylgruppe der Ribose des terminalen AMP verestert. Es entsteht eine Aminoazyl-tRNS. Die Aminosäurespezifität kann nicht auf jener terminalen Nukleotidsequenz beruhen, die zur Bindung der Aminosäuren dient, da diese Sequenz bei allen tRNS gleich ist. Die Aminosäurespezifität ist an zwei verschiedenen Stellen der tRNS verschlüsselt: 1. An jenem Ort, der dazu dient, die entsprechende tRNS, das die Aminosäure aktivierende Enzym und die Aminosäure so miteinander in Kontakt zu bringen, daß die Aminosäureübertragung fehlerfrei erfolgen kann (Abb. 404/1). 2. In jener Trinukleotidfolge der tRNS, die demjenigen Nukleotidtriplet in der mRNS der Ribosomen komplementär ist, das die Botschaft für die spezifische Aminosäure darstellt (s. S. 406).

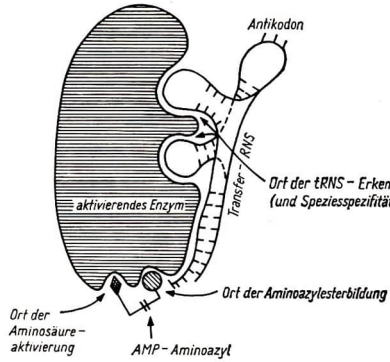


Abb. 404/1 Komplex aus tRNS, Aminoazyl-AMP und Aminoazyl-tRNS-Synthetase (aktivierendes Enzym) bei der Aktivierung der Aminosäuren (schematisch, aus HARBERS 1969). Der Ort der tRNS-Erkennung ermöglicht die spezifische Kopplung von Synthetase und zugehöriger tRNS (z. B. Leuzyl-tRNS-Synthetase und $tRNS_{leu}$). Aminoazyl-AMP und ACC-Basenfolge am unpaarigen Ende der tRNS werden so zueinander angeordnet, daß die Übertragung des Aminosäurerestes auf die tRNS möglich ist.

Die Aktivierung der Aminosäuren wird durch spezifische Enzyme katalysiert, die für beide Teilschritte verantwortlich sind und Aminoazyl-tRNS-Synthetasen (Abb. 404/1) genannt werden. Die Aminoazyl-tRNS-Synthetasen sind ebenso wie die entsprechenden tRNS aminosäurespezifisch.

Es gibt wenigstens 20, den proteinogenen Aminosäuren entsprechende tRNS, deren Spezifität man dadurch kenntlich macht, daß man die üblicherweise benutzte Dreibuchstabenabkürzung für die Aminosäuren als Indizes an die Abkürzung tRNS anhängt, z. B. serinspezifische tRNS = $tRNS_{ser}$, alaninspezifische tRNS = $tRNS_{ala}$ usw. Soll die Verbindung einer Aminosäure mit ihrer spezifischen tRNS dargestellt werden, so wird die entsprechende Aminosäure-Abkürzung dem Symbol für tRNS vorangestellt, z. B. Seryl-tRNS = Ser-tRNS, oder exakter: Ser-$tRNS_{ser}$. In einer ganzen Reihe von Fällen konnte bereits gezeigt werden, daß es nebeneinander in den Zellen mehrere für eine bestimmte Aminosäure spezifische tRNS gibt, in Kotyledonen von Soja-Keimlingen allein 6 $tRNS_{ile}$. Die Aminoazyl-tRNS als spezifische aktivierte Formen der Aminosäuren werden zu den Ribosomen dirigiert. Dort werden sie so nebeneinander angeordnet und an die Ribosomen gebunden, daß in dem synthetisierten Polypeptid die bereits in der DNS verschlüsselte Information über die primäre Struktur des betreffenden Polypeptids mit Hilfe der mRNS, welche diese Botschaft in komplementärer Form übernommen hatte, realisiert werden kann. Die Grundlage dafür bildet der sogenannte genetische Kode.

Der genetische Kode

Bausteine der Nukleinsäuren sind vier verschiedene Nukleotide. Würden jeweils 2 davon zur Verschlüsselung einer Aminosäure dienen, dann gäbe es 4^2 Kombinationsmöglichkeiten, also „Schlüsselwörter" für 16 Aminosäuren. In den Proteinen kommen jedoch 20 verschiedene Aminosäuren vor, so daß mit Kodewörtern aus jeweils 3 Nukleo-

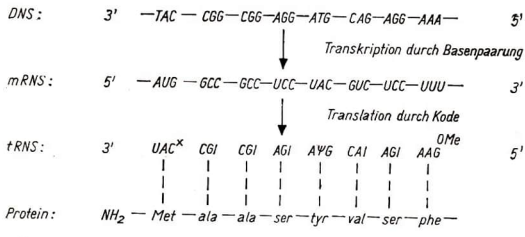
tiden gerechnet werden mußte. Die 4 Nukleotidbausteine lassen sich zu 64 verschiedenen derartigen Nukleotidtriplets kombinieren. Es ließ sich nachweisen, daß die Aminosäuren tatsächlich durch einen derartigen Dreierkode (Triplet) in den Nukleinsäuren verschlüsselt werden. Damit stehen jedoch für jede Aminosäure durchschnittlich 3 verschiedene Kodewörter zur Verfügung. Man nennt einen derartigen Kode „degeneriert". Außerdem bestand theoretisch auch die Möglichkeit, daß überlappende Kodewörter auftreten, d. h., daß ein Nukleotid zwei benachbarten Kodewörtern angehören könnte. Es konnte bewiesen werden, daß kein überlappender Kode vorliegt. Zunächst wurde der genetische Kode für Bakterien entschlüsselt (NIRENBERG und Mitarbeiter, KHORANA und Mitarbeiter ab 1961). Inzwischen konnte weitgehend gesichert werden, daß dieser Kode auch bei allen anderen Lebewesen vorliegt, so daß der genetische Kode bei den Lebewesen universell gültig ist. Drei der 64 möglichen Kodewörter, der mRNS-Triplets, dienen nicht dazu, Aminosäuren zu verschlüsseln, sondern bilden sogenannte „nonsense"- oder Terminator-Kodons. Auf ihre Funktion bei der Termination der Biosynthese einer Polypeptidkette wird später eingegangen werden. Abb. 405/1 gibt eine Übersicht über den genetischen Kode. Die kodierenden Triplets entsprechen Nukleotidfolgen der mRNS.

	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Leu		Punkt	Punkt	C
				Try	A
					G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
			GlN		C
					A
					G
A	Ile	Thr	AsN	Ser	U
	Met		Lys	Arg	C
					A
					G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
			Glu		C
					A
					G

Abb. 405/1 Der genetische Kode. Im grau unterlegten Mittelfeld befinden sich die Aminosäuren (international übliche Dreibuchstabenabkürzung), die durch die auf den Rändern verzeichneten Basen der mRNS kodiert werden. Da die Kodierung durch Basendreierfolgen (Triplets) geschieht, sind die Basen an 3 Rändern angegeben. Phe wird z. B. durch UUU und UUC, Arg durch CGU, CGC, CGA und CGG verschlüsselt. Terminatorkodons sind mit „Punkt" bezeichnet (aus „Spektrum" 1971).

Die Basenfolgen des Kodes in der mRNS sind einerseits den entsprechenden Nukleotidtriplets in der DNS komplementär, als deren Kopie die mRNS synthetisiert wurde, andererseits auch den für die betreffenden Aminosäuren spezifischen Triplets (Antikodons) in den tRNS. Daraus folgt, daß die spezifischen Triplets der tRNS denen der DNS entsprechen müssen, wobei in der RNS Urazil anstelle des Thymins der DNS getreten ist. Die Antikodontriplets der tRNS sind jedoch nicht einfach mit den analogen DNS-Triplets identisch. In den tRNS kommt eine große Anzahl von sogenannten seltenen Basen (z. B. Hypoxanthin, Pseudourazil, Methylzytosin, Methyladenin, Thymin) vor. $tRNS_{val}$ enthält beispielsweise 12 derartige seltene Basen in den insgesamt 77 Nukleotiden, aus denen diese tRNS besteht. Einige dieser seltenen Basen können auch in den Antikodontriplets vorkommen, da die Basenpaarung zwischen Kodontriplet der mRNS und Antikodontriplet der betreffenden tRNS nur in den 2 zum 3'-Ende gerichteten Basen dieses Triplets streng nach der Basenpaarung nach WATSON und CRICK er-

folgt, in der 3. Base jedoch eine gewisse Unspezifität vorliegt. Dort treten dann oft Hypoxanthin (Nukleosid: Inosin) oder Pseudouridin auf. Die Beziehungen zwischen DNS, mRNS und tRNS lassen sich an einem Vergleich mit der Photographie verdeutlichen. Photographieren wir ein Objekt (= DNS), so erhalten wir auf dem Film ein Negativ (= mRNS), dem als Positiv der Abzug (= tRNS) entspricht. Objekt und Abzug entsprechen sich, ohne identisch zu sein. Die Information über das Objekt wird zwischendurch auf dem Negativ gespeichert. Der Vorgang des Photographierens entspricht in diesem Vergleich der Transkription. Nachstehend ist die Folge der Informationsübertragung noch einmal schematisch dargestellt.



(C^X – wahrscheinlich N(6) – Azylzytidin, OMe – 2'– O– Methylguanosin, I– Inosin, Ψ – Pseudouridin)

Initiation der Biosynthese von Polypeptidketten

Bei der Biosynthese der Polypeptidketten am Ribosom werden die Aminosäuren einzeln und nacheinander mit der wachsenden Peptidkette verknüpft. Die mRNS des Ribosoms wird vom 5'-Ende her abgelesen, die Biosynthese des Peptids beginnt also bei einem Triplet des Kodes in der Nähe des Endes der mRNS mit Phosphat am 5'-C-Atom der Ribose des terminalen Nukleotids. Da die 2-NH_2-Gruppe der ersten Aminosäure nicht mit einer anderen Aminosäure durch Peptidbindung verknüpft wird, erfolgt die Bindung der ersten Aminosäure an die folgende über die Karboxylgruppe. Die erste Aminosäure muß demnach auf die Aminogruppe der 2. Aminosäure übertragen werden. Dabei befinden sich die betreffenden Aminosäuren in der benachbarten Position am Ribosom. Diese Nachbarschaft wird durch die Folge der kodierenden Nukleotidtriplets in der mRNS bestimmt, denn die Aminosäuren liegen aktiviert, d. h. an ihre spezifischen tRNS gebunden vor, deren „Antikodon-Triplet" den entsprechenden Kodontriplets der mRNS komplementär sind. Die Kodon-Antikodon-Beziehung sichert, daß die aktivierten Aminosäuren jeweils in der Folge der Sequenz im Polypeptid am Ribosom in benachbarte Positionen dirigiert werden.

Am Ribosom gibt es wenigstens zwei Positionen für die Bindung der jeweiligen Aminoazyl-tRNS, von denen die eine als Donator-, die andere als Akzeptorposition bezeichnet wird. In der Akzeptorposition befindet sich stets jene Aminosäure, die als nächste die Peptidkette verlängern soll, in der Donatorposition die mit der zuletzt hinzugekomme-

nen Aminosäure noch an die entsprechende spezifische tRNS gebundene wachsende Peptidkette. Diese Peptidkette wird auf die neu angekommene Aminosäure übertragen, Karboxylrest auf 2-Aminogruppe. Mit Hilfe einer Translokase werden Ribosom und mRNS nun auf solche Weise gegeneinander bewegt, daß die frei gewordene tRNS aus der Donatorposition heraus in einen „Freisetzungsort" und dafür die Peptidyl-tRNS in den Donatorort gelangt. Der Bewegungsweg entspricht der Länge eines Nukleotidtriplets auf der mRNS. Die nächste Aminoazyl-tRNS wird zum Akzeptorort dirigiert und dort gebunden, während die frei gewordene tRNS vom mRNS-Ribosom-Komplex abgelöst wird.

Der Verlängerungsvorgang kann erneut beginnen. Durch ständige Wiederholung dieses Prozesses wächst die Polypeptidkette schrittweise um jeweils eine Aminosäure.

Bei der Initiation ergibt sich insofern ein besonderes Problem, als normalerweise neu ankommende Aminoazyl-tRNS an den Akzeptorort dirigiert werden, während es für den Start erforderlich ist, daß sich die erste Aminoazyl-tRNS im Donator-, die zweite im Akzeptorort befindet. Außerdem muß dafür gesorgt sein, daß die Aminosäurekette nur in einer Richtung wächst und die terminale Aminogruppe frei bleibt. Die letzte Bedingung ist bei Bakterien dadurch erfüllt, daß die 2-Aminogruppe der ersten Aminosäure stets peptidartig mit einem Formylrest maskiert ist. Außerdem beginnen nach bisheri-

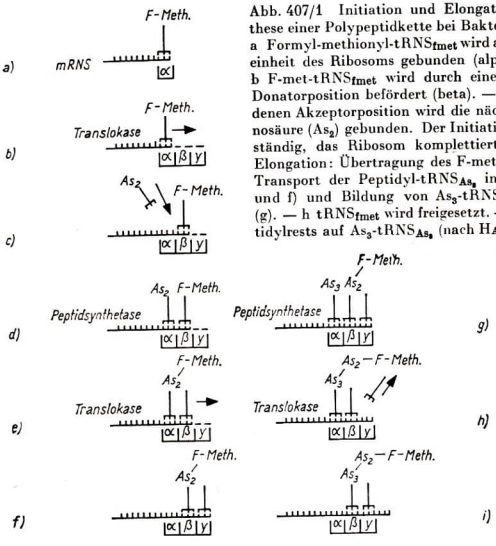


Abb. 407/1 Initiation und Elongation bei der Biosynthese einer Polypeptidkette bei Bakterien.
a Formyl-methionyl-$tRNS_{fmet}$ wird an der kleinen Untereinheit des Ribosoms gebunden (alpha-Akzeptorort). — b F-met-$tRNS_{fmet}$ wird durch eine Translokase in die Donatorposition befördert (beta). — c An der freigewordenen Akzeptorposition wird die nächste aktivierte Aminosäure (As_2) gebunden. Der Initiationskomplex ist vollständig, das Ribosom komplettiert. — d Beginn der Elongation: Übertragung des F-methionylrestes auf As_2, Transport der Peptidyl-$tRNS_{As_2}$ in den Donatorort (e und f) und Bildung von As_3-$tRNS_{As_2}$ am Akzeptorort (g). — h $tRNS_{fmet}$ wird freigesetzt. — i Transfer des Peptidylrests auf As_3-$tRNS_{As_2}$ (nach HARBERS 1969)

gem Wissen alle Peptidketten zunächst mit der Aminosäure Methionin. Die als erste und in die Donatorposition dirigierte Aminoazyl-tRNS ist bei Bakterien, in Mitochondrien und Chloroplasten N-Formyl-methionyl-$tRNS_{fmet}$, im Zytoplasma von Eukaryonten Methionyl-$tRNS_{met}$. Der Formylrest wird erst zu einem späteren Zeitpunkt wieder entfernt. Außerdem werden meist auch der terminale Methionylrest und noch einige weitere terminale Aminosäurereste der Polypeptidkette abgetrennt. Auf diese Weise werden die spezifischen N-terminalen Aminosäuren der unterschiedlichen Polypeptide und Proteine freigelegt.

Die Initiation der Polypeptidbiosynthese umfaßt als ersten Schritt die strukturelle Vereinigung von mRNS mit der kleineren Ribosomenuntereinheit (30 S-Untereinheit bei Bakterien, Chloroplasten und Mitochondrien; 40 S-Untereinheit bei zytoplasmatischen Ribosomen der Eukaryonten) und die Bindung der F-Methionyl-$tRNS_{fmet}$. Man bezeichnet das Produkt dieses ersten Schrittes als Initiationskomplex.

Da die Biosynthese der Polypeptidketten stets mit Formylmethionin bzw. Methionin beginnt, kommt ein Kodon für den Start in Frage, AUG, das daher als Startkodon bezeichnet wird. AUG kodiert in Startposition auf der mRNS nahe dem 5'-Ende offensichtlich F-Met-$tRNS_{fmet}$, während es innerhalb der Tripletsequenz für ein Protein nicht formylierte Met-$tRNS_{met}$ anzeigt.

Am Zustandekommen des Startkomplexes sind wenigstens 3 Proteinfaktoren beteiligt, die sich beim Reinigen der Ribosomen mit 0,5 M bzw. 1,0 M Ammoniumchlorid aus der kleineren 30 S-Untereinheit bei *Escherichia coli* abtrennen ließen. Sie werden als F_1, F_2 und F_3 bezeichnet. Von diesen Faktoren hat F_3 noch eine besondere Funktion. Inzwischen sind auch für Zellen höherer Tiere entsprechende Startfaktoren nachgewiesen worden. Außerdem ist für das Zustandekommen des Startkomplexes GTP erforderlich, das dabei jedoch nicht sofort hydrolysiert wird. Durch Isolierung der einzelnen Komponenten und Faktoren, die für die Ausbildung des Startkomplexes erforderlich sind, und anschließende variierte Kombination konnten die Funktionen der einzelnen Verbindungen annähernd ermittelt werden. Zur Bildung des Komplexes aus mRNS und 30 S-Untereinheit ist die Anwesenheit des Faktors F_3 unbedingt erforderlich. Außerdem spielt F_3 wahrscheinlich auch bei der Termination der Synthese einer Polypeptidkette eine Rolle (s. S. 409).

Sind außerdem die Faktoren F_1 und F_2 vorhanden, so kommt es in Anwesenheit von GTP zur Bindung von F-Met-$tRNS_{fmet}$, zur Vollendung des Startkomplexes und schließlich zur Komplettierung des mit der mRNS verbundenen Ribosoms durch Anfügen der 50 S-Untereinheit.

Verlängerung der Polypeptidketten (Elongation)

Die eigentliche Biosynthese der Polypeptidketten ist nur am kompletten Ribosom möglich, da die Peptidsynthetase, das Enzym, welches die Peptidbindungen zwischen den Aminosäureresten herstellt, Bestandteil der 50 S-Untereinheit ist. Außerdem sind zwei Proteinfaktoren G und T, die in der Überstandsfraktion während des Zentrifugierens bei der Ribosomenisolierung zu finden sind, für den Ablauf der Elongation erforderlich. Beim Faktor G handelt es sich um eine GTPase (Guanosintriphosphatase), welche die Spaltung von GTP in GDP und anorganisches Phosphat katalysiert, und am Translokationsschritt der Kettenverlängerung beteiligt ist. Die zur Knüpfung der Peptidbindung erforderliche Energie ist bereits in der Esterbindung zwischen Ribose

des terminalen Nukleotids der tRNS und Karboxylgruppe der Aminosäure enthalten, so daß bisher nicht klar ist, welche Funktion die erneute GTP-Spaltung durch den G-Faktor bei der Elongation hat. T ließ sich in zwei Faktoren, T_u und T_s (u = „unstabil" und s = „stabil") zerlegen. Der Faktor T besitzt keine Aminosäurespezifität, ist aber für die Elongation unentbehrlich.

Der Grundvorgang der Elongation wurde bereits im vorherigen Abschnitt über die Initiation der Biosynthese der Peptidkette beschrieben, um die Besonderheiten der Situation beim Beginn der Synthese darstellen zu können. Die wachsende Polypeptidkette befindet sich in der Donatorposition am sogenannten „aktiven Ort" des Ribosoms, d. h. jenem Ort, der die Kettenverlängerung bewerkstelligen kann. Die neu hinzugekommene Aminosäure, verbunden mit ihrer spezifischen tRNS, wird in die Akzeptorposition dirigiert. Der Peptidylrest wird auf die neue Aminosäure übertragen und befindet sich zunächst, um einen Aminosäurerest verlängert, in der Akzeptorposition. Beim Weitergleiten der mRNS mit der daran gebundenen Peptidyl-tRNS wird die Akzeptorposition frei, während die Peptidyl-tRNS-Verbindung wieder in Donatorposition gelangt. In die Akzeptorposition kann die nächste Aminoazyl-tRNS mit Hilfe der Kodon-Antikodon-Beziehungen spezifisch dirigiert werden, so daß nach Ablauf eines vollständigen Elongationszyklus die Ausgangssituation wieder hergestellt ist und der nächste Zyklus zur Verlängerung der Polypeptidkette um eine weitere Aminosäure folgen kann.

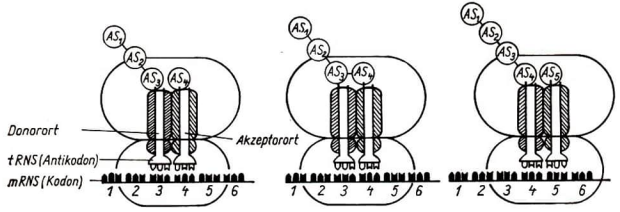


Abb. 409/1 Schematische Darstellung eines Elongationsschrittes (aus GEISSLER 1970)

Termination

Gelangt das synthetisierende Ribosom zu einem der Terminatorkodons, dann erfolgt die Termination der Polypeptidkette, da diese Kodons keine Aminosäure verschlüsseln. Da die Biosynthese der Peptidkette in der Nähe des 5'-Endes der mRNS begonnen hatte, befindet sich das Terminatorkodon in Richtung auf das 3'-Ende der mRNS. Als Terminationskodons wirken (s. Abb. 405/1) UAA, UAG und UGA. Ebenso wie an Initiation und Elongation sind auch an der Termination besondere, unbedingt erforderliche Terminationsfaktoren (= Proteine) beteiligt. Diese werden als RF_1, RF_2 und S bezeichnet. Dazu kommt noch der Dissoziationsfaktor, welcher eventuell gleich dem Initiationsfaktor F_3 ist, also an Termination und Initiation teilnimmt. RF_1 hat eine größere Affinität zum Terminationskodon UAG, RF_2

dagegen ist spezifischer für UGA. Beide Faktoren können mit UAA reagieren. Zur Termination muß sich die Peptidyl-tRNS in Donatorposition befinden, während die RF-Faktoren das Terminationskodon besetzen. Der Faktor S hat eine stimulierende Wirkung. Die Ablösung scheint keine einfache Hydrolyse, d. h. Übertragung des Peptidylrestes auf Wasser, zu sein. Die Termination setzt voraus, daß sich das komplette Ribosom an der mRNS befindet. Erst nach der Ablösung der Peptidkette erfolgt die Dissoziation des Ribosoms in die Untereinheiten und die Freisetzung der abgelesenen mRNS. An der Dissoziation ist der Dissoziationsfaktor beteiligt, welcher dann wahrscheinlich an die 30 S-Untereinheit gebunden bleibt und als F_3 bei der Initiation als erstes den Komplex zwischen 30 S-Untereinheit und mRNS wiederherzustellen vermag.

Der Ribosomenzyklus

Zu Beginn der Proteinbiosynthese müssen die von mRNS getrennten und untereinander nicht verbundenen Untereinheiten der Ribosomen mit mRNS und miteinander verbunden werden, damit der biosynthetisch voll funktionsfähige Ribosom-mRNS-Komplex zustandekommt und die Polypeptidbiosynthese erfolgen kann. Dazu wird zunächst die 30 S-Untereinheit unter Beteiligung von F_3 an mRNS gebunden. Erst nach Zusammenfügen des vollständigen Initiationskomplexes wird dieser durch die 50 S-Untereinheit zum kompletten Ribosom ergänzt. Während des gesamten Biosynthesevorganges an einer Polypeptidkette bleibt das betreffende Ribosom im Komplex erhalten.

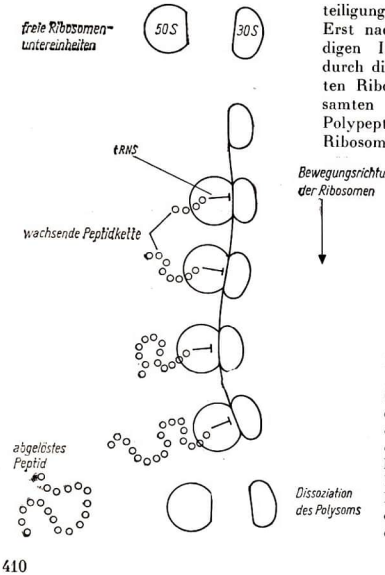


Abb. 410/1 Ribosomenzyklus bei Bakterien (schematisch, aus TRÄGER 1969)
Oben: getrennte ribosomale Untereinheiten; nach unten folgend: Bildung des Initiationskomplexes nach der Vereinigung von 30 S-Untereinheit und mRNS, Bindung der 50 S-Untereinheit und Elongation der Polypeptidkette; unten: Ablösung der Polypeptidkette und Freisetzung der ribosomalen Untereinheiten

Erst bei der Termination wird dieser Komplex aufgelöst, mRNS, 30 S- und 50 S-Untereinheit werden wieder voneinander getrennt. Die ribosomalen Untereinheiten können in neue aktive ribosomale Komplexe mit mRNS eingehen und an der Biosynthese anderer Peptidketten teilnehmen. Die Untereinheiten der Ribosomen sind untereinander austauschbar und einander nicht spezifisch zugeordnet.

Eine mRNS kann gleichzeitig von mehreren Ribosomen zur Biosynthese mehrerer Moleküle des gleichen Polypeptids abgelesen werden. Ist das erste Ribosom dabei bis zu einer bestimmten Entfernung vom 5'-Ende der mRNS vorgerückt, so kann ein weiteres Ribosom gebunden werden und mit der Biosynthese des zweiten Polypeptidmoleküls beginnen. Dieser Vorgang kann sich soweit fortsetzen, daß etwa 8 bis 12 Ribosomen nacheinander an einem mRNS-Molekül synthetisieren. Den Komplex aus einer mRNS mit mehreren Ribosomen nennt man Polysom. Polysomen können nicht nur an einem mRNS-Molekül vorkommen, das die Information eines Genes übernommen hat, sogenannte monozistronische mRNS, sondern auch an polyzistronischen mRNS, d. h. mRNS-Molekülen, die als eine Kopie der Nukleotidsequenzen mehrere Gene an der DNS gebildet worden sind (nachgewiesen bei Bakterien, Mitochondrien und Chloroplasten) und daher die Information für die Biosynthese mehrerer verschiedener Proteine enthalten. Die Biosynthese dieser verschiedenen Proteine kann gleichzeitig erfolgen, woran mehrere Ribosomen beteiligt sind, die — an verschiedenen Initiationskodons beginnend — die jeweiligen Abschnitte der mRNS ablesen.

Entstehung der räumlichen Struktur der Eiweiße

Mit Hilfe des genetischen Kodes wird die Aminosäuresequenz einer Polypeptidkette durch die Nukleotidsequenz der mRNS bestimmt. Indirekt enthält die Nukleotidsequenz der mRNS daher auch die Information über die spätere räumliche Struktur der Polypeptidkette, denn durch die Anordnung der „Kodewörter" in der mRNS werden auch die Positionen jener Aminosäuren in der Polypeptidkette bestimmt, die durch Wasserstoffbrücken, Disulfidbrücken, Ionenbeziehungen oder andere Bindungskräfte miteinander in spezielle Wechselwirkung und Verbindung treten können, so daß sich α-Helix, Faltblattstruktur (plissierte Form der Sekundärstruktur) oder andere räumliche Strukturen herausbilden (s. S. 59ff.). Auch die Konformation eines aus mehreren Polypeptidketten zusammengesetzten Proteins beruht auf den durch die Aminosäuresequenz bestimmten Eigenschaften der einzelnen Polypeptide. Im Gegensatz zur Biosynthese der Polypeptidketten am Ribosom wird die räumliche Struktur der Polypeptidketten und Proteine ohne weitere enzymatische Katalyse allein durch physikalisch-chemische Prozesse auf der Basis des Aminosäuremusters in der Polypeptidkette spontan hergestellt.

Eiweißabbau

Ähnlich wie bei den Kohlenhydraten erfolgt der Proteinabbau zunächst bis zur Stufe der monomeren Bausteine, den Aminosäuren. Diese werden dann auf den bereits beschriebenen Wegen weiter in den Stoffwechsel einbezogen. Dabei kann es sich um Oxydation im respiratorischen Stoffwechsel handeln oder aus den Aminosäuren werden, teilweise unter Änderungen in den Mengenverhältnissen zwischen den einzelnen Amino-

säuren, Proteine anderer Zusammensetzung aufgebaut. Das ist besonders dann der Fall, wenn Reserveproteine remobilisiert werden, z. B. bei der Samenkeimung.

Während beim Abbau der Kohlenhydrate zwei Wege bekannt sind, von denen der eine unter Freisetzung von Energie verläuft (Abbau durch Amylasen), der andere phosphorolytisch vor sich geht und zur Erhaltung der Energie führt, kennt man beim Proteinabbau bisher nur einen Abbauweg, der mit dem Kohlenhydratabbau durch Amylasen verglichen werden kann. Es handelt sich um einen hydrolytischen Abbau, an dem zwei verschiedene Enzymtypen beteiligt sind, die als Proteasen, auch Endopeptidasen, und Peptidasen, auch Exopeptidasen, bezeichnet werden. Die Hydrolyse kann zu freien Aminosäuren führen, es sind jedoch auch Reaktionen bekannt, bei denen Transamidierungen oder Transpeptidierungen stattfinden.

Die Exopeptidasen (Peptidasen) greifen Polypeptide geringeren Polymerisationsgrades an als die Endopeptidasen. In ihrer Wirkungsweise unterscheiden sich die beiden Enzyme ähnlich wie α- und β-Amylasen. Exopeptidasen beginnen mit der Spaltung der Peptidbindungen vom Ende der Polypeptidkette her, während die Endopeptidasen in der Lage sind, Peptidbindungen innerhalb langer Ketten hochmolekularer Proteine zu hydrolysieren.

Da die Polypeptidketten auf der einen Seite mit einer Karboxylgruppe, auf der anderen mit einer Aminogruppe enden, unterscheiden sich die Exopeptidasen nach den Enden, von denen her sie ihre abbauende Tätigkeit entfalten. Aminopeptidasen beginnen von den Aminogruppenenden, während die Karboxypeptidasen von den Karboxylgruppenenden her mit dem Abbau beginnen. Beide Enzyme sind auf die Hydrolyse von Peptidbindungen spezialisiert. Die Spezifitätsunterschiede werden auf die unterschiedlichen Ladungsverhältnisse an den beiden Enden der Polypeptidketten zurückgeführt.

Aus dem tierischen Stoffwechsel sind mehr proteolytische Enzyme bekannt als aus dem Pflanzenreich. Hier sind besonders in Milchsäften und Früchten Endopeptidasen (Proteasen) nachgewiesen worden. Auch von den Exopeptidasen sind nur wenige aus pflanzlichen Objekten bekannt geworden. Die folgenden Tabellen enthalten Beispiele für pflanzliche proteolytische Enzyme.

Tabelle 22

Enzym	Species	Pflanzenteil
Papain	*Carica papaya*	Latex der Früchte
Chymopapain	*Carica papaya*	Latex der Früchte
Fikin	*Ficus carica*	Latex
	Ficus glabrata	
Bromelin	*Ananas sativa*	Früchte
Asklepain	*Asclepias* spec.	Latex
Euphorbain	*Euphorbia* spec.	Latex
Solanain	*Solanum eleagnifolium*	Früchte
Hurain	*Hura crepitans*	Latex
Arachain	*Arachis hypogaea*	Samen

Beispiele für pflanzliche Proteasen (Endopeptidasen)

Endopeptidasen sind in ihrer Spezifität auch durch die Aminosäuren bestimmt, welche die Bindung, die von dem Enzym hydrolysiert wird, beiderseits flankieren. Daher gibt es Leuzylpeptidasen, Prolinasen und andere schon am Namen in ihrer Spezifität erkennbare Peptidasen.

Tabelle 23

Herkunft des Enzyms	Name	Spezifität
Pflanzenblätter	Leuzylpeptidase	Leuzylreste in Peptidbindungen
Hefen	Prolinase	Prolin mit Karboxylgruppe in Peptidbindungen
Blätter und Keimlinge	Dipeptidasen	Aminopeptidase, Dipeptide
Pilze	Aminopolypeptidasen	wenigstens Tripeptide

Beispiele für pflanzliche Peptidasen (Exopeptidasen)

Orte der Aminosäuresynthese und Translokation der Proteinbausteine in den Pflanzen

Pflanzen, die in der Lage sind, ihren Stickstoff durch Stickstoffixierung in Symbiose mit Knöllchenbakterien zu gewinnen, synthetisieren naturgemäß die Aminosäuren bereits in den Wurzeln, wozu die erforderlichen Kohlenstoffgerüste aus den wurzelnahen Blättern mit dem abwärts gerichteten Phloemstrom herantransportiert werden. Die stickstoffhaltigen Syntheseprodukte werden aufwärts transportiert und für die Synthese der Proteine in den sich entwickelnden Organen verwendet. Während der vegetativen Entwicklung der Pflanzen werden die in den Wurzeln synthetisierten Aminoverbindungen hauptsächlich in die jungen Blätter verlagert. Obwohl die Wurzeln in der Lage sind, alle Aminosäuren zu synthetisieren, ist die Zahl derjenigen, die im aufwärtsgerichteten Stofftransportstrom vorkommen, begrenzt; bei Erbsen handelt es sich vorwiegend um Asparagin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, daneben in geringen Mengen Threonin, Lysin, Prolin und niedere Peptide. In den Blättern wird vorwiegend der Komplex der übrigen für die Proteinbiosynthese erforderlichen Aminosäuren synthetisiert. Gleichzeitig zeigt sich deutlich der Zusammenhang zwischen der Art der in den Blättern synthetisierten Aminosäuren und den in den Reaktionsfolgen der Photosynthese vorkommenden Kohlenstoffgerüsten (s. S. 371 f.): Alanin, Glyzin, Serin, Histidin und Phenylalanin. Erfolgt die Stickstoffernährung der Erbse durch Stickstoffbindung in den Wurzelknöllchen, dann werden die in den Blättern synthetisierten Aminosäuren durch Transaminierung auf Kosten der aus den Wurzeln herantransportierten Aminoverbindungen gebildet. Benutzt die Pflanze Nitrat als Stickstoffquelle, was bei Leguminosen ebenfalls möglich ist, dann findet in Wurzeln und Blättern Nitratreduktion statt und der Stickstoff findet durch primäre Aminierung über Glutaminsäure Eingang in die Gruppe der Aminoverbindungen. Beim Übergang der Pflanze in die reproduktive Phase werden die generativen Organe in erster Linie durch Aminosäuren aus dem Abbau der Proteine in den nahe unter den Insertionsstellen der Blüten gelegenen Blättern versorgt. Auch in diesem Falle wird nicht das ganze Spektrum der proteinogenen Aminosäuren mit dem Transportstrom bewegt, sondern die Aminogruppen wer-

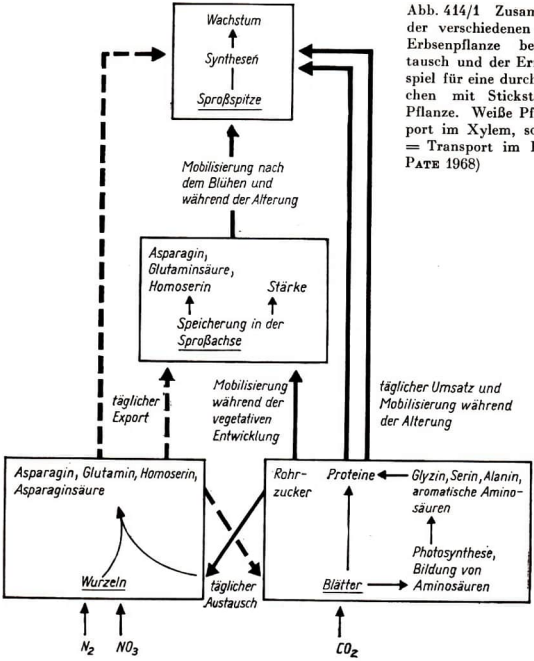


Abb. 414/1 Zusammenwirken der verschiedenen Organe einer Erbsenpflanze beim Stoffaustausch und der Ernährung. Beispiel für eine durch Wurzelknöllchen mit Stickstoff versorgte Pflanze. Weiße Pfeile = Transport im Xylem, schwarze Pfeile = Transport im Phloem (nach PATE 1968)

den auf wenige Transportaminosäuren und insbesondere die Amide konzentriert. Am Ort der Synthese neuer Proteine in den generativen Organen wird das Spektrum der Aminosäurebausteine — den Erfordernissen qualitativ und quantitativ angepaßt — erneut synthetisiert.

Bei Pflanzen ohne Symbiose mit Knöllchenbakterien und Stickstoffixierung liegen etwas andere Verhältnisse als bei den Leguminosen vor. Im einfachsten Fall, wie bei der Klettenart *Xanthium pennsylvanicum*, erfolgt die Nitratreduktion nicht in den Wurzeln, sondern ausschließlich in den Blättern. Das aufgenommene Nitrat wird mit dem Transpirationsstrom zu den aktiv transpirierenden Blättern bewegt. Der Xylemsaft ist reich an Nitrat. Sein Nitratgehalt scheint durch fortschreitende Entleerung in die Seitenorgane mit zunehmender Höhe in der Sproßachse abzunehmen. Bei der Balsamine (*Impatiens glandulifera*) ließen sich antiparallele Gradienten von Nitrat und organischem

Stickstoff (90% in Form von Glutamin) im Transportstrom feststellen. Der Nitratgehalt des Transportstromes nimmt in der Sproßachse von der Basis aufsteigend zur Sproßspitze fortschreitend ab, der Glutamingehalt dagegen zu. Die unteren Blätter werden demnach stärker mit Nitrat-N, die oberen in zunehmendem Maß mit Glutamin-N versorgt. Bei der Tomate wandert der organisch gebundene Stickstoff im Transportstrom hauptsächlich als Glutamin, Glutaminsäure und γ-Amino-Buttersäure aufwärts. Ihre Wurzel zeigt geringe Nitratreduktionsaktivität. Die Nitratreduktion findet vorwiegend in photosynthetisch aktiven Organen statt.

Hauptmethode zur Untersuchung der Transportformen und Stoffbewegungen im Stoffwechsel der Pflanzen ist die Untersuchung der transportierten Flüssigkeiten unter Anwendung radioaktiv markierter Verbindungen. Die Entnahme des Inhalts der Transportbahnen kann u. a. durch Abschneiden von Blättern oder Sproßachsen in unterschiedlichen Abständen von den Wurzeln erfolgen. Man untersucht dann Blutungssäfte. Die Interpretation der Ergebnisse muß allerdings vorsichtig erfolgen, da mit dem Ausfall des Transpirationssoges die physiologischen Verhältnisse verändert sind und durch Vermischen des Blutungssaftes mit dem Inhalt verwundeter Zellen bzw. durch Vermischen von Phloem- und Xyleminhalt unklare Verhältnisse geschaffen werden können.

Proteinstoffwechsel in reifenden Samen und bei der Samenkeimung

Nicht zuletzt aus wirtschaftlichen Gründen besteht seit Ende des 19. Jahrhunderts besonderes Interesse an den Vorgängen bei der Proteinbiosynthese in Samen, wobei in erster Linie Getreide und Hülsenfrüchte Untersuchungsobjekte waren. Bis etwa 1955 erstreckten sich die Untersuchungen auf Fraktionierung der Proteine nach der Löslichkeit und quantitative Bestimmungen von Gesamtprotein und Proteingehalt in den Fraktionen der Albumine, Globuline, Prolamine und Gluteline (s. S. 64). Durch die Fortschritte bei der Entwicklung für Proteine geeigneter Trenn- und Präparationsmethoden (Trägerelektrophorese, Gelfiltration, Ionenaustauscherchromatographie, Ultrazentrifugation) hat es bei qualitativer und quantitativer Analyse der Samenproteine in den zurückliegenden 15 bis 20 Jahren wesentliche Fortschritte gegeben, die bis zur Isolierung und Charakterisierung einzelner Reserveproteine (z. B. Legumin, Reserveprotein der Leguminosen, aus Samen der Ackerbohne) und molekularbiologischen Untersuchungen an Systemen aus Samen geführt haben. Als Beispiel für die Vorgänge bei der Proteinbiosynthese im Verlaufe der Samenentwicklung soll auf die Verhältnisse bei der Leguminose *Vicia faba* eingegangen werden.

Ausgehend von der teilungsfähigen Zygote nach der Befruchtung während der Blüte wird der Same in einer ersten Phase von ungefähr 25 Tagen Dauer ausdifferenziert. In dieser Phase läßt sich hohe Zellteilungsaktivität feststellen, die zwischen 25 und 35 Tagen nach der Blüte völlig zum Erliegen kommt. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Embryo noch außerordentlich klein, sein Proteingehalt verglichen mit reifen Samen gering und auf die Fraktion der Albumine beschränkt. Die Albumine sind leicht löslich, umfassen Enzymproteine und machen im reifen Samen etwa 14 Prozent der gesamten Proteinmasse aus. — In der Zeit zwischen 25 und 35 Tagen beginnt das Wachstum der proteinspeichernden Kotyledonarzellen bei der Ackerbohne, wobei sie die Merkmale alternder Zellen ausbilden und vakuolisiert werden. Am Ende dieser Phase beginnt die Ausbildung besonderer Proteinvakuolen („protein bodies"), die zur Aufnahme der Speicher-

proteine (Globuline, Legumin und Vicilin) dienen und gegen Ende der Samenreife die Zellen der Kotyledonen fast völlig ausfüllen. Die Reserveglobuline bilden mit etwa 85 Prozent Anteil am Gesamtprotein des reifen Samens die Hauptmasse der Proteine. Prolamine und Gluteline kommen nur in Spuren in Leguminosensamen vor, haben aber bei Zerealien besondere Bedeutung. Reiskörner enthalten z. B. hauptsächlich Gluteline.

Gleichzeitig mit Beginn der Globulineinlagerung in Kotyledonenzellen schwellen diese an, die Kotyledonen werden zu den Hauptbestandteilen der Samen. Auffällig ist die starke Zunahme der membrangebundenen Ribosomen mit Beginn der Reserveproteinbiosynthese. Die Menge der freien Ribosomen nimmt nicht zu. Die membrangebundenen Ribosomen entstehen nicht aus schon vorhandenen freien Ribosomen sondern werden neu gebildet. Innerhalb der Proteinvakuolen ließ sich kein System für die Biosynthese der Globuline nachweisen. Der Gesamtstickstoffgehalt der Samen nimmt während der Phase der Biosynthese der Reserveproteine linear und ständig zu, die Samen verlieren zunehmend an Wasser und der Trockenmasseanteil an der Frischmasse wächst dementsprechend. Die Samenschale, während der ersten Phase größter Bestandteil des Ackerbohnensamens, wird dünn, trocknet aus, verliert die grüne Farbe und ihr Stickstoffgehalt nimmt ab. Die Proteinvakuolen füllen schließlich die Zellen der Kotyledonen fast völlig aus und haben polyedrische Formen, da sie sich gegenseitig flachdrücken. Der reife Samen enthält etwa 32—33% Rohprotein (d. h. N-Gehalt ×6,25, s. S. 63) in der Trockenmasse, die annähernd 90% der Masse des reifen, ruhenden Samens einnimmt. Die Bausteine für die Biosynthese der Samenproteine werden von Hülsenschale und Blättern geliefert, deren Proteingehalt während der Samenentwicklung entsprechend abnimmt und die dadurch altern (s. S. 418). Bis zu 1/4 des Stickstoffs in reifen Leguminosensamen kann aus der Hülsenschale stammen. Von den übrigen 3/4 kommt die Hauptmasse aus dem Tragblatt des betreffenden Blütenstandes und den zugehörigen Nebenblättern. Bei Getreide ist das Fahnenblatt Hauptquelle der während der Samenreife eingelagerten Verbindungen.

Mit der Verlagerung von Stickstoff aus den Blättern in die Samen findet eine Transformation von Blattproteinen in Samenproteine statt. Dieser Umwandlungsvorgang ist nicht einfach ein Abbau der Plasmaproteine des Blattes bis zu den Aminosäurebausteinen mit anschließendem Transport in die Samen, wo die Bausteine wieder zu gleichartigen Proteinen zusammengefügt werden, sondern der Prozeß ist mit einer Änderung in den Mengenverhältnissen der Aminosäuren verbunden.

Tabelle 24

Organe	Daten der Probeentnahme (1880)						
	25. Mai	9. Juni	12. Juli	26. Juli	10. Aug.	30. Aug.	10. Sept.
Wurzeln	25	18	9	7	6	6	6
Stengel	15	23	19	16	13	12	14
Blätter	60	59	64	45	31	15	8
Hülsen			6	15	12	5	5
Samen			2	17	38	62	67
Gesamt	100	100	100	100	100	100	100

Prozentualer Anteil verschiedener Pflanzenteile von *Vicia faba* am Gesamtstickstoff eines Individuums (nach EMMERLING 1900)

Das Mengenverhältnis an Aminosäurebausteinen, welches in den Blättern herrschte, muß dem Mengenverhältnis angeglichen werden, das für den Aufbau der Reserveproteine erforderlich ist. Dazu bedarf es vielfacher Transaminierungen. Diese finden in den Blättern teilweise bereits beim Proteinabbau statt, denn nicht alle Aminosäuren scheinen auch als Transportformen für den Stickstoff geeignet zu sein. Die Transportformen sind vorwiegend Säureamide, aber es wurden auch verschiedene andere Aminosäuren in den Phloemsäften von Pflanzen nachgewiesen. Am Ort der Proteinsynthese wird durch erneute Transaminierungen die Aminosäuregarnitur hergestellt, aus der die Reserveproteine aufgebaut werden können.

Der umgekehrte Vorgang findet bei der Samenkeimung statt. Während die Stoffwechselprozesse bei der Samenbildung und -reifung durch Austrocknung und Entquellung der Samen stark eingeschränkt werden, beginnen bei der Keimung intensive Umsetzungen als Folge der Quellung. Die Samen nehmen außerordentlich viel Wasser auf. Dabei werden die enthaltenen freien Aminosäuren verdünnt und bald in synthetischen Reaktionen verbraucht. Der Senkung der Konzentration an freien Aminosäuren wird durch den Abbau von Reserveproteinen entgegengewirkt. Durch die Quellung werden Proteasen aktiviert und beginnen mit dem Proteinabbau. Die entstehenden Aminosäuren werden durch Transaminierungen in die Transportformen des organisch gebundenen Stickstoffs verwandelt. Dabei handelt es sich in erster Linie um Säureamide, bei einigen Pflanzen um spezielle Verbindungen. Diese Verbindungen werden nun an den Ort der Synthese neuer Eiweiße des Protoplasmas gebracht. Dort müssen die Transportverbindungen in die Aminosäuren überführt werden, welche zum Aufbau der verschiedenen speziellen Plasmaproteine erforderlich sind. Der Proteinaufbau erfolgt dann auf dem bereits geschilderten Wege. Die Energie für diese Vorgänge wird durch die Oxydation von Kohlenhydraten und Fetten erzeugt. Daher verringert sich die Trokkenmasse eines Keimlings, solange er keinen Nettogewinn an Kohlenstoffverbindungen aus eigener Photosynthese besitzt.

Bei Samenreife und Samenkeimung handelt es sich um eine komplizierte Folge von Auf- und Abbauvorgängen, die nicht allein quantitative Veränderungen im Proteinbestand der betroffenen Organe herbeiführen, sondern auch immer mit qualitativen Umformungen der Proteine verbunden sind. Alle diese Prozesse sind so aufeinander abgestimmt, daß der Keimling stetig wächst. Wie diese Vorgänge gesteuert werden, ist heute noch unbekannt.

Stoffwechsel der Blattproteine

Als zweites Beispiel für das Zusammenwirken von Entwicklung und Eiweißstoffwechsel soll der Proteinstoffwechsel der Blätter behandelt werden. Sie zeichnen sich vor allen anderen pflanzlichen Organen durch den Besitz der Chloroplasten aus, in denen die Photosynthese stattfindet. Unter den ersten Photosyntheseprodukten findet man bereits Aminosäuren, so daß zu erwarten ist, daß bei grundsätzlich gleichem Mechanismus der Proteinbiosynthese wie in anderen Organen der Pflanze doch andere Wege beschritten werden. So unterscheidet man in den Blättern zwischen Chloroplastenproteinen und Zytoplasmaproteinen. In Spinatblättern machen die Chloroplasteneiweiße 37,9% und die Zytoplasmaeiweiße 39,3% des Gesamtstickstoffs aus. Einige Chloroplasteneiweiße sind durch ihre Verbindungen mit den Farbstoffen der Plastiden ausgezeichnet.

So soll der aktive Komplex, welcher die Energietransformation im photochemischen Geschehen bei der Photosynthese bewirkt, ein Protein-Chlorophyll-Komplex sein. Junge Blätter besitzen einen intensiven Proteinstoffwechsel, bei dem die Biosynthese der Proteine überwiegt. Ausgewachsene Blätter besitzen einen relativ konstanten Proteingehalt, der das Resultat eines Gleichgewichtes zwischen Eiweißsynthese und Eiweißabbau ist. In den ältesten Pflanzenteilen herrschen die proteolytischen Vorgänge vor. Die entstehenden Abbauprodukte werden den jungen Pflanzenteilen als Bausteine für ihr Wachstum oder den Speicherorganen zur Umwandlung in Reserveproteine zugeführt. Es liegen Hinweise darauf vor, daß Wachstumshormone an der Regulierung des Proteinstoffwechsels der Blätter beteiligt sein können.

Die Änderungen, die den Proteingehalt der Blätter unter Einfluß nicht schädigender äußerer Bedingungen betreffen können, sind im Verhältnis zu denen anderer Verbindungen, z. B. Kohlenhydraten oder Fetten, verhältnismäßig gering. Allerdings hat man mehrfach Tagesschwankungen im Proteingehalt der Blätter festgestellt. Er ist am Morgen geringer als am Abend. Im Verlaufe der photosynthetischen Stoffproduktion am Tage findet eine gewisse Anreicherung stickstoffhaltiger Verbindungen in den Blättern statt. In der Nacht sinkt der Stickstoffgehalt der Blätter dann wieder ab. Besonders intensiv hat man den Stoffwechsel der Stickstoffverbindungen an isolierten Blättern untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Proteine in isolierten Blättern rasch abgebaut werden. Die Ursache dafür wird in einem verminderten und schließlich ganz aufhörenden Proteinaufbau gesehen, so daß die abbauenden Prozesse überwiegen. Dieser Proteinabbau unterbleibt, wenn man die isolierten Blätter bewurzeln läßt. Der Gedanke liegt nahe, daß die Stoffaufnahme durch die Wurzeln über den normalen Ablauf der Proteinbiosynthese in den Blättern entscheidet. Es ließ sich jedoch zeigen, daß auch solche Blätter, die in feuchter Luft bewurzelt wurden und denen man die Nährstoffe über die Blattoberfläche applizierte, nicht durch vorherrschenden Proteinabbau starben. Daher muß angenommen werden, daß die Wurzeln weniger durch die Stoffaufnahme als durch die Lieferung bestimmter Wirkstoffe einen Einfluß auf die Biosynthese der Blattproteine ausüben. Das wurde durch die Arbeiten von MOTHES und Mitarbeitern (1960) nachgewiesen. In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß solche Blatteile nicht vergilbten und später abstarben, die mit Kinetin, einem Produkt des chemischen Abbaus von Nukleinsäuren, behandelt wurden. Es gelang sogar, noch turgeszente, jedoch schon vergilbte alte Blätter an Pflanzen durch eine derartige Behandlung wieder zum Ergrünen zu bringen. Die Blätter zeigten nicht nur eine Zunahme an Chlorophyll, sondern auch eine Nettosynthese von Protein. Die Wirkung des Kinetins besteht in einer Attraktion von Aminosäuren und Amiden, die als Vorstufen der Proteinsynthese dienen. Schon in früheren Arbeiten anderer Autoren war nachgewiesen worden, daß die Aminosäuresynthese nicht genügend stark vermindert ist, um den Proteinabbau in isolierten unbewurzelten Blättern durch Mangel an Aminosäuren erklären zu können. Da die Kinetinwirkung auch an lebenden gealterten Blättern, die noch mit dem Sproßachsensystem und über dieses mit den Wurzeln in Verbindung standen, nachgewiesen werden konnte, wird die überwiegende Proteolyse in den alternden Blättern und die nachfolgende Neuverteilung der Abbauprodukte an junge wachsende Pflanzenteile dadurch erklärt, daß die älteren Blätter den jüngeren in einer Konkurrenz um stickstoffhaltige organische Verbindungen unterliegen. Diese Konkurrenz wird durch nachlassende Stickstoffanlieferung aus den Wurzeln hervorgerufen. Tatsächlich hört mit der Blütenbildung bei vielen Pflanzen, die nur einmal in ihrem Leben in die reproduktive Phase eintreten und danach absterben, die Zulieferung

organischer Stickstoffverbindungen aus den Wurzeln auf. Infolgedessen werden die Stickstoffverbindungen der ältesten Pflanzenteile mobilisiert und den jüngeren Pflanzenteilen zugeführt. So werden besonders die Reserveproteine der Samen und Früchte auf Kosten der Blattproteine aufgebaut (s. Tab. 24). Also zeichnen sich die jüngeren Pflanzenteile vor den älteren durch ihre stärkere Attraktionskraft gegenüber jenen Verbindungen aus, die für den Aufbau der Eiweiße notwendig sind. Damit wären weder Änderungen in der Aminosäuresynthese noch in der Proteinsynthese die eigentliche Ursache für das Altern der zuerst gebildeten Blätter einer hapaxanthen Pflanze, sondern die Verteilung der Bausteine für die Proteinsynthese, welche unter „Mangelbedingungen" zugunsten der jüngeren Organe erfolgt und durch deren stärkere Attraktionskraft gegenüber diesen Verbindungen bedingt ist.

Ähnliche Phänomene sind bisher weder von Wurzeln noch von anderen Teilen der Pflanzen bekannt. Selbst in isolierten und in Organkultur gezogenen Wurzeln finden fortlaufend Proteinsynthese und praktisch unbegrenztes Wachstum statt. Die Blätter sind also durch besondere Erscheinungen in ihrem Proteinstoffwechsel ausgezeichnet, die mit der Entwicklung der ganzen Pflanze verknüpft sind.

Beziehungen zwischen Nukleinsäuresynthese, Eiweißsynthes und pflanzlicher Entwicklung

Untersuchungen an synchronisierten Kulturen von Algen

In höheren Pflanzen ist es außerordentlich schwierig, die Zusammenhänge zwischen Nukleinsäure-, Eiweißsynthese und ontogenetischer Entwicklung der Pflanzen zu beurteilen, da sich die verschiedenen Zellen eines Gewebes oder Organs, natürlich erst recht eines ganzen Organismus, in verschiedenen Entwicklungsstadien befinden. Durch das Synchronisationsverfahren ist es bei Mikroorganismen gelungen, die Beziehungen zwischen Stoffwechselvorgängen und Entwicklung näher zu untersuchen.

Bei der Synchronisation von Mikroorganismenkulturen zwingt man die Zellen, ihre Entwicklung einem vom Experimentator gewählten zeitlichen Ablauf zu unterwerfen. So können z. B. einzellige Grünalgen dadurch zu synchroner Entwicklung veranlaßt werden, daß sie einem regelmäßigen Licht-Dunkel-Wechsel unterworfen werden (z. B. bei *Chlorella pyrenoidosa* 16 Stunden Licht und 8 Stunden Dunkelheit). Verdünnt man die Zellsuspensionen ebenfalls alle 24 Stunden, damit die Suspensionsdichte nicht den Lichtgenuß der Einzelzellen herabsetzt, so kann man erreichen, daß die Autosporen der Zellen alle innerhalb eines kurzen Zeitraumes freigesetzt werden. Damit hat man eine Zellkultur, in der sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt alle Zellen praktisch im gleichen Entwicklungszustand befinden. Es liegt ein physiologisch einheitliches Untersuchungsmaterial vor, wie es bei anderen Pflanzen kaum zu gewinnen ist. Untersucht man stoffliche Zusammensetzung und Aktivität verschiedener Stoffwechselprozesse synchronisierter Zellen in verschiedenen Stadien ihrer ontogenetischen Entwicklung, so findet man bedeutende Schwankungen in den Stoffwechselleistungen der Zellen. Dabei gehen Protein- und RNS-Synthese stetig und parallellaufend vor sich, während die DNS-Synthese bei Beginn der Zellentwicklung nach der Vermehrung sehr gering ist, später aber in Vorbereitung der Vermehrung stark ansteigt und Raten erreicht, die erheblich größer als bei anderen Vorgängen sind. Die in den Zellen enthaltenen DNS-Mengen

entsprechen dabei der Menge der gebildeten Autosporen (Tochterzellen der *Chlorococcales*). Bereits in diesem einfachen Fall drücken sich die unterschiedlichen Funktionen der beiden Nukleinsäuren im Stoffwechsel aus. Gleichzeitig hängen Biosynthese dieser Verbindungen und Zellentwicklung offensichtlich zusammen. Wie das Beispiel der DNS zeigt, läuft die Biosynthese dieser Nukleinsäure der Zellvermehrung unmittelbar voraus.

Man hat auch bei höheren Pflanzen derartige Beziehungen zwischen Nukleinsäure-, Proteinstoffwechsel und Entwicklung der Pflanzen gesucht. Dazu wurden folgende Methoden angewendet: a) Verfolgung der Veränderungen in Nukleinsäuremengen, -zusammensetzung und -synthese im Verlaufe der Entwicklung. Aus diesen Versuchen kann nicht entnommen werden, ob die Veränderungen an den Nukleinsäuren Produkt oder Ursache der Entwicklung sind. b) Beeinflussung der Entwicklung durch Verbindungen, von denen bekannt ist, daß sie Bausteine der RNS sind (z. B. Purin- und Pyrimidinbasen, Glyzin oder Orotsäure). c) Beeinflussung der Nukleinsäure- oder Proteinsynthese durch Hemmstoffe. Bevorzugte Objekte derartiger Untersuchungen sind Wurzelspitzen und die Alge *Acetabularia mediterranea*. Bei derartigen Untersuchungen stellte sich heraus, daß z. B. die Blütenbildung von *Vicia faba* unterblieb, wenn anstelle von Urazil Thiourazil angeboten wurde. Die Zellen bauten das Thiourazil anstelle des Urazils in die RNS ein, wodurch diese funktionsuntüchtig wurde. Gleichzeitig unterblieb die Blütenbildung. Aus diesem Versuch ist zu entnehmen, daß die Blütenbildung von der Wirkung bestimmter RNS abhängen muß, was nicht bedeutet, daß die Blütenbildung durch RNS hervorgerufen oder gesteuert wird. Andererseits ließ sich die Regeneration von Blattscheiben der *Cardamine pratensis* (Wiesen-Schaumkraut) durch Zugabe von Purinbasen, Pyrimidinbasen, Glyzin oder Orotsäure fördern. In *Acetabularia* gehen bestimmten Differenzierungsvorgängen auch bestimmte Synthesevorgänge der RNS voraus.

Aus diesen nur an wenigen Beispielen belegten Befunden kann abgeleitet werden, daß die Nukleinsäuren und die von ihnen abhängende Proteinbildung wesentlich an der Ausbildung der morphologischen und physiologischen Merkmale einer Pflanze in ihren verschiedenen Entwicklungsstadien beteiligt sind. Gesteuert von der DNS des Kerns werden wahrscheinlich zu verschiedenen Zeiten der Entwicklung spezielle mRNS gebildet, welche der Synthese spezieller Proteine dienen. Diese Poteine besitzen bestimmte strukturelle oder funktionelle Eigenschaften, z. B. als Enzymproteine, die zur Ausbildung der betreffenden Merkmale führen. So kommt es zur fortschreitenden Ausbildung von Merkmalen auf der Grundlage des genetischen Materials der Zelle. In dieser Form bestehen heute hypothetische Vorstellungen, die den kausalen Zusammenhang zwischen genetischem Material, Stoffwechsel und Morphogenese erklären sollen.

Die Fette sind für die Pflanzen in erster Linie als Reservestoffe von Bedeutung. Ungefähr 80 Prozent aller Pflanzensamen enthalten Fette. Sie sind der energiereichste Reservestoff, den die Lebewesen besitzen. Während bei der Oxydation von 1 g Kohlenhydrat 4100 cal entstehen, werden im gleichen Prozeß aus 1 g Fett 9300 cal gebildet. Verglichen mit den Kohlenhydraten enthalten die Fette in der gleichen Substanzmenge mehr als den doppelten Energiebetrag. Die Fettspeicherung ist daher außerordentlich „ökonomisch" für die Organismen.

Wir finden Fette in mehr oder weniger großen Mengen in allen Zellen, Geweben und Pflanzenteilen. Sie können jedoch in verschiedenen Speicherorganen besonders angereichert werden. An erster Stelle stehen die pflanzlichen Samen. Darunter befinden sich viele, die für die menschliche Wirtschaft genutzt werden; z. B. die Samenfette von *Linum usitatissimum* (Lein), *Brassica napus* (Raps), *Brassica rapa* (Rübsen), *Soja hispida* (Sojabohnen), *Helianthus annuus* (Sonnenblume), *Arachis hypogaea* (Erdnuß) und *Cocos nucifera* (Kokospalme). Von *Olea europaea* (Olive) wird das Fett des Fruchtfleisches gewonnen. Die Gewinnung geschieht durch Auspressen oder Extraktion der Fette.

In einzelnen Fällen können auch andere Organe größere Mengen an Fetten enthalten. Dazu gehören die Rhizome von *Iris germanica* (Schwertlilie), die Wurzelknollen von *Cyperus esculentus* (Erdmandel) und das Stammholz einiger Bäume, z. B. von Walnüssen, Linden, Eichen, Kiefern und Hamamelis. Das Fett der Erdmandel wird wirtschaftlich genutzt.

Gramineen enthalten relativ viel Fett im Embryo (Keimlingsöl). Algen, Pilze und Flechten reichern mit steigendem Alter Fett in ihren Zellen an. Man spricht hier von Degenerationsfetten. Es hat Versuche zur wirtschaftlichen Verwendung der Fette von Diatomeen und Pilzen gegeben.

Fette und Kohlenhydrate lassen sich in den Zellen verhältnismäßig leicht und in größeren Mengen ineinander umwandeln. Die Stoffwechselwege beider Gruppen von Verbindungen sind eng miteinander verknüpft.

Chemismus des Fettstoffwechsels

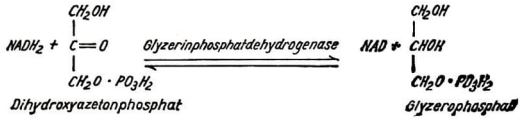
Fettaufbau und Fettabbau sind an zwei Stellen mit dem Stoffwechsel der anderen Kohlenstoffverbindungen in den Pflanzen verbunden: Durch die Glyzerinbildung und durch die Biosynthese der Fettsäuren. Diese beiden Fettbestandteile werden getrennt synthetisiert und erst dann durch spezielle Enzyme verestert. Der Fettabbau geschieht durch Verseifung. Glyzerin und Fettsäuren werden dann an den gleichen Stellen wieder

in den oxydativen Stoffwechsel einbezogen, von denen auch ihre Biosynthese ausgeht.

Bei der Bildung des Glyzerins und der Fettsäuren werden reduzierte Koenzyme gebraucht. Umgekehrt bilden sich bei der Oxydation der Fettsäuren entsprechend viele reduzierte Koenzyme, die unter Energiefreisetzung oxydiert werden können.

Bildung der Alkoholkomponente

Im Verlauf der Glykolyse entstehen Dihydroxyazetonphosphat und 3-Phosphoglyzerinaldehyd durch die Umkehrung der Aldolasereaktion. Reduktion des Dihydroxyazetonphosphats führt zum Glyzerin-1-phosphat, das als Akzeptor für die aktivierten Fettsäuren (s. S. 425) dient. Wasserstoffdonator für diesen Reduktionsvorgang ist $NADH_2$. Die Reaktion wird durch eine Glyzerinphosphatdehydrogenase katalysiert.



Biosynthese der Fettsäuren

Biosynthese und Abbau der Fettsäuren erfolgen an unterschiedlichen Stellen in den Pflanzenzellen. Besonders intensiv werden Fettsäuren in den Chloroplasten der Blätter synthetisiert. Der Fettsäureabbau ist auf die Mitochondrien konzentriert.

Als Ausgangsmaterial der Biosynthese von Fettsäuren ist die „aktivierte Essigsäure", das Azetyl-Koenzym A anzusehen (Essigsäure selbst ist eine niedermolekulare aliphatische Karbonsäure). Azetyl-CoA ist uns bereits als eine Drehscheibe im kata- und anabolischen Stoffwechsel bekannt (s. S. 303 ff.), die Glykolyse, Trikarbonsäurezyklus und andere Biosynthese- und Abbauwege anderer Stoffwechselprodukte miteinander verbindet. Die zentrale Stellung des Azetyl-CoA bei diesen Stoffwechselvorgängen erklärt, weshalb Fette und Kohlenhydrate leicht ineinander umgewandelt werden können. Auch der Zusammenhang zwischen stickstoffhaltigen Verbindungen (Aminosäuren, Eiweiße) und Fettstoffwechsel wird teilweise durch Azetyl-CoA hergestellt.

Das Prinzip der Fettsäuresynthese besteht in der schrittweisen Verlängerung der wachsenden Karbonsäurekette um jeweils einen Azetylrest, also um 2 C-Atome, und der anschließenden vollständigen Reduktion der dabei aus dem Rest der Karboxylgruppe eingebrachten 2-Oxogruppe. Nach Abschluß einer derartigen Reaktionsfolge wird der nächste Azetylrest auf die Fettsäure übertragen. Die ganze Reaktionsfolge wiederholt sich. — Die schrittweise Verlängerung der Kohlenstoffkette der Fettsäure um Einheiten von 2 C-Atomen erklärt auch, weshalb in der Natur vorwiegend gerade Zahlen von C-Atomen in den Fettsäuren angetroffen werden. In Chloroplasten sind jedoch auch geringe Mengen an 15-C- und 17-C-Säuren nachgewiesen worden. Die Umkehrung des soeben für die Biosynthese geschilderten Prinzips der Kettenverlänge-

rung um 2-C-Atom-Einheiten liegt dem Fettsäureabbau zugrunde. In der Verwirklichung dieses Prinzips, d. h. in den biochemischen Reaktionsfolgen, unterscheiden sich jedoch Synthese und Abbau.

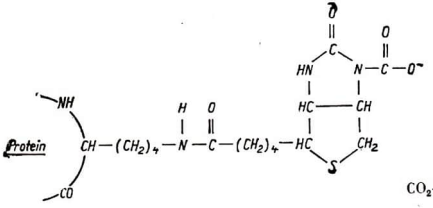
Die für die Biosynthese verantwortlichen Enzyme (Katalysatoren) sind in einer bestimmten Ordnung zueinander räumlich gemeinsam fixiert und bilden auf diese Weise ein Multienzymsystem, das den Namen Fettsäuresynthetase trägt und dessen Vorkommen bei Tieren und Hefen sicher, bei Pflanzen jedoch noch ungeklärt ist. Ein derartiger Komplex miteinander verbundener Enzyme bietet den Vorteil, daß nach Abschluß einer Reaktion, die Teilschritt der ganzen Umsetzungsfolge ist, das Substrat, in unserem Falle die wachsende Karbonsäurekette, vom benachbarten Enzym ohne Transportprobleme, und ohne daß dieses Substrat in andere Reaktionen „verwickelt" werden könnte, übernommen wird. Dieses Enzym katalysiert den nächsten Reaktionsschritt, ehe das weiter veränderte Substrat an das dritte Enzym zur dritten Umsetzung übergeben wird, usw. Aus tierischen Zellen und Hefezellen konnten Partikel isoliert werden, welche aus dem Fettsäuresynthetase-Multienzymkomplex bestehen. Der gleiche Komplex ist auch elektronenoptisch sichtbar gemacht worden.

In der Startreaktion müssen die Reaktionspartner an den Enzymkomplex gebunden werden. Als Reaktionspartner für einen Verlängerungsschritt gelten Azetyl-CoA und Malonyl-CoA. Malonyl-CoA wird aus CO_2 und Azetyl-CoA synthetisiert, woran Biotin als Koenzym beteiligt ist und ATP als Energiedonator mitwirkt. Die Karboxylierung

$$(1)\ \text{Biotin} + CO_2 + ATP \xrightarrow[\text{Enzym}]{Mg^{++}} CO_2 - \text{Biotin} - \text{Enzym} + ADP + P_{anorg.}$$

$$(2)\ CO_2 - \text{Biotin} - \text{Enzym} + \text{Azetyl} - \text{CoA} \longrightarrow \text{Malonyl} - \text{CoA} + \text{Biotin} - \text{Enzym}$$

des Azetylrestes wird von der Biotinkarboxylase katalysiert. Die Bindung der „aktivierten Kohlensäure" (karboxyliertes Biotin) an das Enzym erfolgt über einen Lysylrest des Enzymproteins.



CO_2-Biotin-Karboxylase-Komplex

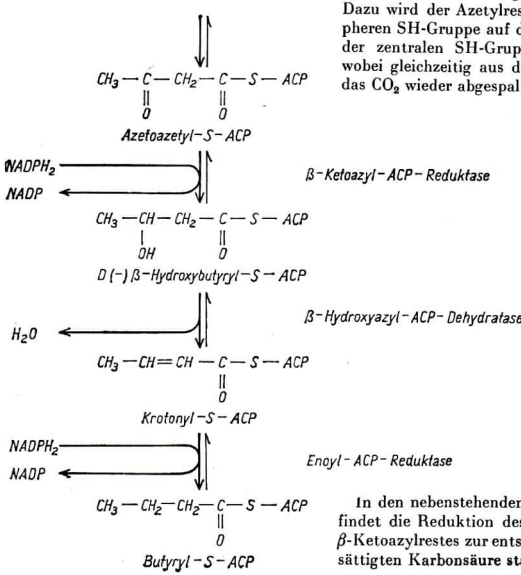
Azetylrest des Azetyl-CoA und Malonylrest des Malonyl-CoA werden durch entsprechende Azyltransferasen auf SH-Gruppen des Multienzymkomplexes übertragen. Die betreffenden SH-Gruppen tragenden Enzyme des Komplexes werden Azyl-carrier-Proteine (ACP) genannt. Das den Malonylrest bindende ACP ist so im Multienzymsystem angeordnet, daß seine SH-Gruppe im Zentrum der Enzymgruppierung liegt. Diese SH-Gruppe gehört zu einem Pantetheinrest, wie er auch als SH-Gruppen tragender Molekülteil im CoA vorkommt. Über Phosphorsäure ist der Pantetheinrest an die OH-Gruppe eines Serylrestes im betreffenden ACP gebunden. Man nimmt an, daß das

(3) $Azetyl - S - CoA + ACP - SH_{periph.} \xrightleftharpoons[transferase]{Azetyl-} Azetyl - S - ACP + CoA - SH$

(4) $Malonyl - S - CoA + ACP - SH_{zentr.} \xrightleftharpoons[transferase]{Malonyl-} Malonyl - S - ACP + CoA - SH$

(5) $Azetyl - S - ACP + Malonyl - S - ACP \xrightleftharpoons[synthetase]{\beta\text{-}Ketoazyl\text{-}ACP} Azetoazetyl - S - ACP + CO_2 + ACP - SH$

Pantethein einen beweglichen Arm darstellt, der aus dem Zentrum des Multienzyms herausragt und die günstige Lagebeziehung zum Reaktionspartner, z. B. einem Azetylrest, herstellt, welche Voraussetzung für die Kettenverlängerung bei der Biosynthese der Fettsäuren ist. — Der Azetylrest wird vom Azetyl-CoA auf ein anderes ACP übertragen, das die sogenannte periphere SH-Gruppe trägt. Nach Koppelung beider Reaktionspartner an das Fettsäuresynthetasemolekül kann die „Kondensation" zweier Azetylreste zum Azetoazetylrest stattfinden, der an das zentrale ACP gebunden bleibt. Dazu wird der Azetylrest von der peripheren SH-Gruppe auf den Malonylrest der zentralen SH-Gruppe übertragen, wobei gleichzeitig aus dem Malonylrest das CO_2 wieder abgespalten wird.



In den nebenstehenden 3 Reaktionen findet die Reduktion des entstehenden β-Ketoazylrestes zur entsprechenden gesättigten Karbonsäure statt.

Um die Wiederholung der gesamten Reaktionsfolge zur Verlängerung der Karbonsäurekette durch weitere 2 C-Atome zu ermöglichen, wird der Butyrylrest nunmehr auf die frei gewordene periphere SH-Gruppe umgesetzt. Erneut kann ein Malonylrest an ACP-$SH_{zentr.}$ gebunden werden. Katalysiert durch β-Ketoazyl-ACP-Synthetase wird der Butylrest auf den zentral fixierten Malonylrest übertragen, wobei dieser wiederum dekarboxyliert wird. Die 3 Reaktionen zur Reduktion des 2-Oxohexansäurerestes schließen sich an. — Durch siebenmalige Wiederholung der vollständigen Reaktionsserie wird z. B. eine Karbonsäure mit 16 C-Atomen synthetisiert.

In der abschließenden Reaktion wird die synthetisierte Karbonsäure vom ACP auf CoA-SH übertragen. Es entsteht das entsprechende Azyl-CoA neben dem freien ACP-SH.

$$CH_3-(CH_2-CH_2)_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S-ACP + CoA-SH \xrightleftharpoons[\text{transferase}]{\text{Azyl-}} CH_3-(CH_2-CH_2)_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-S-CoA + ACP-SH$$

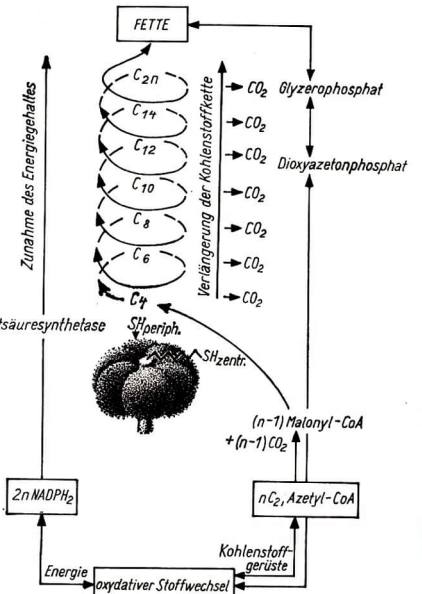
Die ungesättigten Fettsäuren werden in pflanzlichen Geweben aus entsprechenden gesättigten durch Oxydation unter Beteiligung von NADP gebildet. Dabei ist der Fettsäurerest noch an CoA-SH gebunden. Aus Stearyl-CoA wird Oleyl-CoA und aus diesem Linolyl-CoA gebildet. — Für Bakterien wurde noch ein anderer Weg der Biosynthese ungesättigter Fettsäuren nachgewiesen (*Clostridium*), bei dem auf den entsprechenden Stufen der Biosynthese jeweils der β-Hydroxyazylrest dehydratisiert wird, so daß die betreffende Doppelbindung schon während der Biosynthese des Fettsäuremoleküls entsteht.

Biosynthese und Abbau der Fette

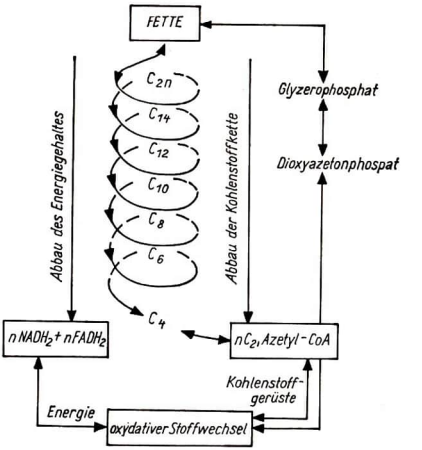
Beim Aufbau der Fette wird Glyzerin-1-phosphat zuerst mit 2 Monokarbonsäuren verestert. Es entsteht ein Diglyzerid. Die beiden Fettsäuren müssen für diese Reaktion in aktiviertem Zustand vorliegen, wie sie bereits in der Fettsäureschraube gebildet werden. Bei der Veresterung werden 2 Moleküle Koenzym A frei, die erneut zur Aktivierung von Essigsäureresten zur Verfügung stehen. Die Regeneration des Koenzyms A in der Fettsäureschraube und bei der Veresterung des Glyzerin-1-phosphats mit den aktivierten Fettsäuren ist eine der Voraussetzungen für eine kontinuierliche Fettsäuresynthese und Fettbildung.

Durch Hydrolyse wird aus dem zweifach veresterten Glyzerin-1-phosphat der Phosphorsäurerest freigesetzt. Damit tritt eine freie Hydroxylgruppe im Diglyzerid auf, die nun ebenfalls verestert werden kann. Auf diese Weise entstehen dann Triglyzeride.

Die Biosynthese der Fette aus Glyzerin-1-phosphat und aktivierten Fettsäuren wird von anderen Enzymen katalysiert als die Spaltung der Fette in diese beiden Bausteine, die Fettverseifung. Sie erfolgt durch Hydrolyse und wird durch die Lipasen katalysiert. Im Laborexperiment können sie auch zur Biosynthese der Fette gezwungen werden, indem man die Reaktion unter Wassermangel verlaufen läßt. Derartige Bedingungen fehlen jedoch in den Lebewesen, so daß bei dem reichlichen Wasserangebot, das in den Zellen vorhanden ist, das Gleichgewicht der Lipasereaktion zugunsten der Hydrolyse verschoben ist.



Schema des Fettsäureaufbaus aus Azetylresten (Fettsäure-spirale)



Energiebilanz des Fettsäureabbaus:

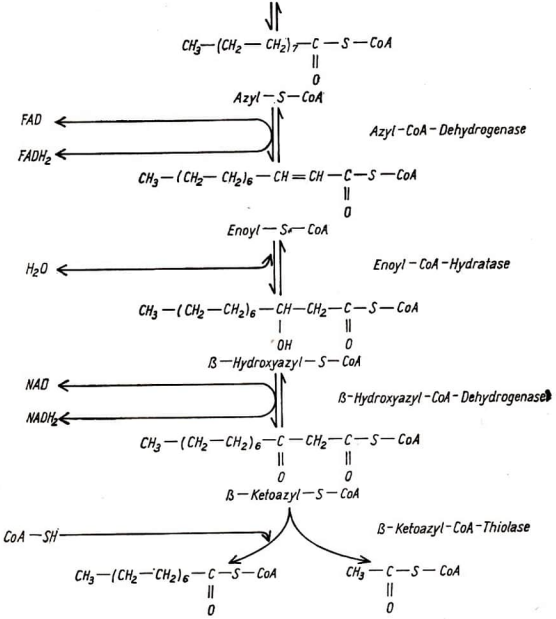
Beispiel: ß-Oxydation einer 16-C-Säure

7 Mol $NADH_2$	ergeben	21 Mol ATP
7 Mol $FADH_2$	"	14 Mol ATP
		35 Mol ATP
Aktivierungsenergie für Übertragung auf CoA-SH		1 Mol ATP
		34 Mol ATP

Schema des Fettsäureabbaus durch ß-Oxydation und Energiebilanz

Abbau der Fettsäuren (β-Oxydation)

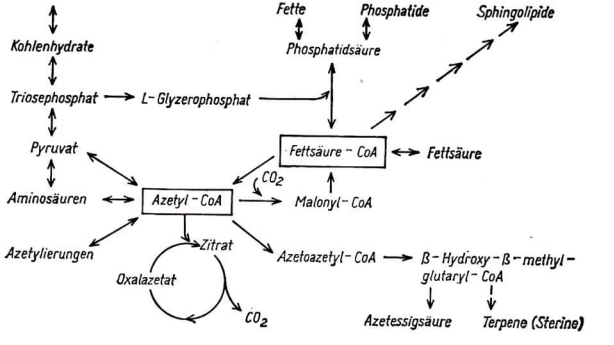
Nach der hydrolytischen Spaltung der Fette durch Lipasen werden die Fettsäuren mit Hilfe der Energie aus ATP erneut aktiviert und an CoA-SH gebunden. Diese Aktivierungsreaktion wird durch Azyl-Thiokinase katalysiert. Für den Transport durch die Membran der Mitochondrien wird der Azylrest vorübergehend auf eine Trägerverbindung übertragen. Innerhalb der Mitochondrien erfolgt die Rückübertragung auf CoA-SH. Von dieser aktivierten Form der betreffenden Karbonsäure geht der stufenweise Abbau der Fettsäuren aus. Dabei wird die Karbonsäurekette schrittweise um jeweils einen Azetylrest verkürzt, nachdem (in Umkehrung des Aufbauprinzips) durch Oxydation am β-C-Atom (= 2. C-Atom) eine Oxogruppe gebildet worden ist. Diese Oxydation geht in drei Etappen vor sich. Als Zwischenverbindungen treten die gleichen Substan-



Reaktionsfolge bei der Verkürzung einer Fettsäure um einen Azetylrest während der β-Oxydation

zen wie bei der Reduktion im Verlaufe der Fettsäuresynthese auf, jedoch in entgegengesetzter Reihenfolge. Die erste Umsetzung in der Folge von Reduktionsreaktionen wird von Azyl-CoA-Dehydrogenase katalysiert. Als Wasserstoffakzeptor dient FAD. Reaktionsprodukt ist die entsprechende Δ_2-ungesättigte Karbonsäure. Diese wird durch Enoyl-CoA-Hydratase zur analogen β-Hydroxysäure umgewandelt. Durch die dritte Reaktion wird diese Säure zum entsprechenden β-Ketoazyl-CoA oxydiert. Dabei entsteht reduziertes NAD. Katalysiert wird diese Umsetzung durch β-Hydroxyazyl-CoA-Dehydrogenase. Durch β-Ketoazyl-CoA-Thiolase kann nun der terminale Azetyl-CoA-Rest abgespalten und der verbleibende Azylrest auf CoA-SH übertragen werden. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich, bis erneut eine Molekül Azetyl-CoA abgetrennt werden kann. Nach mehrmaligem Ablauf des Zyklus ist das gesamte Karbonsäuremolekül in aktivierte Essigsäurereste zerlegt.

Bei jeder Verkürzung der Fettsäure um einen Azetylrest werden pro Mol Fettsäure 1 Mol $NADH_2$ und 1 Mol $FADH_2$ gebildet. Bei vollständiger Oxydation des Wasserstoffs in der Endoxydation würden 5 Mol ATP entstehen. Ein Mol Stearinsäure (18 C-Atome) ergäbe bei vollständiger β-Oxydation 40 Mol ATP, von denen 1 Mol ATP, das zur Aktivierung der Fettsäure am Beginn der β-Oxydation eingesetzt werden mußte, abzuziehen ist. Nimmt man an, daß alle Essigsäurereste auch noch über den Trikarbonsäurezyklus vollständig weiteroxydiert werden, dann müssen zur Bestimmung der Energieausbeute noch 9mal 12 Mol ATP = 108 Mol ATP zum Energiegewinn aus der β-Oxydation addiert werden. Insgesamt ergibt das 147 Mol ATP pro Mol vollständig oxydierter Stearinsäure. Dabei ist die Möglichkeit, daß auch das Glyzerinphosphat noch vollständig oxydiert werden könnte, nicht mit verrechnet worden. Ein Mol Glukose ergibt bei vollständiger Oxydation 38 Mol ATP (s. S. 309). Drei Moleküle Glukose enthalten dieselbe Anzahl an C-Atomen wie ein Molekül Stearinsäure, d. h. einem Energie-



Schema der Zusammenhänge zwischen Fettstoffwechsel und anderen Teilen des Metabolismus. Phosphatidsäure = Diglyzerid des Glyzerophosphates. Zum Anschluß des Stoffwechsels der Terpene s. S. 442 (nach LYNEN 1965)

gewinn von 3mal 38 = 114 Mol ATP aus Glukose stehen wenigstens 147 Mol ATP aus Stearinsäure bei gleichen C-Atomzahlen gegenüber. Auf die Ursache der stärkeren Energiespeicherung in Fetten gegenüber anderen Speicherverbindungen in den Organismen wurde bereits früher in diesem Kapitel hingewiesen (s. S. 421).

Die bei der β-Oxydation anfallenden Azetylreste müssen nicht zwangsläufig vollständig oxydiert werden, sondern sie können auch in die Synthese von Kohlenhydraten durch Umkehrung der Glykolyse unter Umgehen der Pyruvatkinasereaktion einbezogen werden. Daran ist der Glyoxylsäurezyklus beteiligt (s. S. 310), so daß es nicht verwunderlich ist, wenn die Glyoxysomen (s. S. 312) vorwiegend in fettspeichernden Samen, z. B. bei *Ricinus*, gefunden werden. Über die Zusammenhänge des Fettsäurestoffwechsels gibt die Übersicht auf Seite 428 Auskunft.

Einfluß innerer und äußerer Faktoren auf den Stoffwechsel der Fette

Gleich allen anderen Stoffwechselprozessen wird auch der Fettstoffwechsel der Pflanzen durch innere und äußere Faktoren beeinflußt. Zu den wichtigsten inneren Faktoren gehören genetische Anlagen und Entwicklungszustand der Pflanzen und ihrer Organe. Einige Autoren beschreiben auch Beziehungen zwischen der phylogenetischen Stellung der Pflanze und ihrer Fettqualität. — Unter den äußeren Faktoren spielen Temperatur, Wasserversorgung und Dauer der Vegetationsperiode die größte Rolle.

Der Einfluß innerer Faktoren

Mengen- und Artunterschiede der ungesättigten Fettsäuren hängen teilweise von genetischen Faktoren ab. So kommt es, daß bestimmte Pflanzen in der Lage sind, spezifische Fette aufzubauen. Über die genetische Steuerung ist dabei nichts bekannt. Mehrfach wurde versucht, regelmäßige Beziehungen zwischen phylogenetischer Stellung einer Pflanzengruppe und ihrer Fettqualität abzuleiten. Pflanzengruppen, welche im phylogenetischen System höher einzuordnen sind, sollen mehr ungesättigte Fettsäuren enthalten als solche, die im System tiefer eingestuft werden. Andererseits gibt es Angaben darüber, daß mit zunehmender Höherentwicklung auch die Zahl der verschiedenen Fettsäuren in einer Pflanze abnehmen soll. Derartige Angaben sind jedoch nicht unwidersprochen geblieben, besonders da die Sicherheit unseres Wissens über die phylogenetische Stellung vieler Pflanzengruppen noch zu gering ist.

Am gründlichsten sind die Einflüsse des Entwicklungsstandes der Pflanzen auf den Fettgehalt ihrer Organe untersucht worden, wobei in erster Linie Untersuchungen über Samen und Früchte bei Reifung und Keimung vorliegen. Die Beziehungen zwischen Fettstoffwechsel und Entwicklung sollen hier am Beispiel der Samen behandelt werden.

Einfluß der Samenreife auf den Fettstoffwechsel

Man unterscheidet zwischen Samen mit und ohne Endosperm. Daher finden wir einerseits Samen, bei denen die Fettspeicherung im Endosperm erfolgt und andere, bei denen sie in den Kotyledonen stattfindet. Im ersten Falle enthält der Embryo wenig, im zweiten Falle viel Fett. Soja und Sonnenblume besitzen derartige endospermlose Samen, während das Fett z. B. in den Samen von *Ricinus* vom Endosperm gespeichert wird. Bei den Ölpflanzen unter den Kreuzblütengewächsen ist das Fett ebenfalls fast ausschließlich in den Keimlingen enthalten. Das Palmfett der Samen von *Cocos nucifera* wird im Nährgewebe angereichert, das unter dem Namen „Kopra" im Handel ist. Entwicklung und Reife der Samen bringen charakteristische Änderungen im Stoffwechsel der Fette mit sich. Während der Phase des intensiven Wachstums der Samen wird nur wenig Fett gebildet. Zu dieser Zeit werden in einigen Fettsamen vorwiegend Kohlenhydrate gespeichert, welche später als Ausgangsmaterial für den Fettaufbau dienen. Man unterscheidet daher zwischen einer Kohlenhydratphase und einer Fettphase in der Entwicklung der Samen z. B. bei *Ricinus*. In anderen Samen kann die Fettbildung auch von frisch synthetisierten Kohlenhydraten ausgehen. Dann fehlt die sogenannte Kohlenhydratphase.

Die Fettbildung beginnt oft mit Änderungen des respiratorischen Quotienten. Während der RQ in der Kohlenhydratphase bei *Ricinus* annähernd 1 ist, steigt er mit dem Beginn der Fettbildung auf Werte über 1. Diese Veränderung ist verständlich, da bei der Biosynthese der Fettsäuren große Mengen an reduzierten Koenzymen oxydiert werden, so daß entsprechend weniger Sauerstoff aufgenommen wird. Der Kohlenhydratabbau geht weiter vor sich, wird sogar teilweise intensiviert.

Noch ehe die Vollreife erreicht ist, nimmt der Fettgehalt einen konstanten Wert an, der erst im letzten Reifestadium noch geringfügige Veränderungen erfahren kann. In der Phase konstanten Fettgehaltes finden zwar keine quantitativen Veränderungen im Gesamtfett statt, es laufen jedoch qualitative Umwandlungen der Fettsäuren ab, so daß sich die Zusammensetzung der Fette ändern kann. Der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren nimmt z. B. weiter zu. Er erreicht erst im vollreifen Zustand seinen größten Wert.

In der Phase der Vollreife kann sich die Fettmenge in den Samen noch schwach verringern. Das wird auf die Bindung von Fetten in Lipoproteiden zurückgeführt.

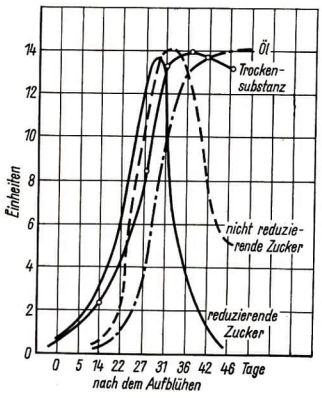


Abb. 430/1 Diagramm zum Fettstoffwechsel bei der Samenreifung. Die Lage der Maxima der einzelnen Kurven läßt die Reihenfolge der Stoffproduktion während der fortschreitenden Samenreifung erkennen. Objekt: *Guizotia abyssinica* (Nigersaat)

Fettbildung und -speicherung verlaufen also in 4 Etappen, die in mehr oder weniger deutlicher Form bei den meisten Fettsamen zu finden sind: 1. Periode des intensiven Samenwachstums ohne besondere Fettbildung und -speicherung. 2. Periode der intensiven Fettbildung und -speicherung. 3. Periode konstanten Gesamtfettgehaltes. 4. In einigen Fällen eine Periode, in der sich der Fettgehalt schwach verringert.

Samenkeimung und Fettstoffwechsel

Da in jungen, nicht fettspeichernden Geweben ein wesentlich geringerer Fettgehalt vorliegt als in den Speichergeweben, muß ein großer Teil der Reservefette bei der Keimung in andere Verbindungen umgewandelt werden. Dabei stehen Kohlenhydrate an erster Stelle. Mit der Umwandlung von Fetten in Kohlenhydrate oder auch in Eiweiße ist eine große Zahl chemischer Reaktionen verbunden, von denen ein Teil jedoch Energie liefert, denn die Umwandlung von Fetten in Kohlenhydrate ist in der Summe der Reaktionen ein Oxydationsvorgang. Der Energiegewinn tritt im Verlauf des oxydativen Fettsäureabbaus auf. Die gebildeten reduzierten Koenzyme liefern in der Atmungskette Energie. Sie kann weiter für synthetische Reaktionen verwendet werden. Die Oxydation der Fettsäuren erfolgt aber nicht nur unter Reduktion von Koenzymen, sondern die gebildeten Produkte sind auch reicher an Sauerstoff als die Ausgangsstoffe, so daß mit der Umwandlung von Fetten in Kohlenhydrate sogar eine gewisse Gewichtszunahme verbunden sein kann. Die Remobilisierung der Fette bei der Keimung ist im wesentlichen die Umkehrung der Fettbildung und -speicherung während der Samenreife. In einigen Fällen beginnt die Fettmobilisierung auch mit einem schwachen Anstieg des Fettgehaltes, da die Verbindungen zwischen Fetten und Proteinen (Lipoproteide) gelöst werden. In den meisten Fällen folgt dann eine Phase mit relativ konstantem Fettgehalt. Erst danach setzt intensiver Fettabbau ein, welcher mit der Bildung von Kohlenhydraten gekoppelt ist. Die Fette werden allerdings nicht quantitativ in Kohlenhydrate umgewandelt.

Bei einigen Fettpflanzen beginnt gleich mit der Keimung ein zunehmend stärker werdender Fettabbau, z. B. bei Sonnenblumen und bei Mohn. Soja zeigt einen Verlauf der Fettmobilisierung, der von den erwähnten Grundzügen abweicht.

In der Periode intensiver Fettmobilisierung ist der RQ-Wert kleiner als 1. Das läßt sich mit dem Stoffwechsel der Fettsäuren erklären. Die reduzierten Koenzyme aus dem Fettsäureabbau werden zusätzlich zu jenen aus dem normalen Atmungsstoffwechsel oxydiert. Das ergibt eine erhöhte Sauerstoffaufnahme, der keine zusätzliche Kohlendioxidabgabe gegenübersteht, da die Kohlenstoffgerüste der Fette erhalten bleiben und in Kohlenhydrate umgewandelt werden. Bei *Ricinus* läßt sich nachweisen, daß die Fettsäureumwandlung im Endosperm erfolgt, denn hier konnte ein RQ

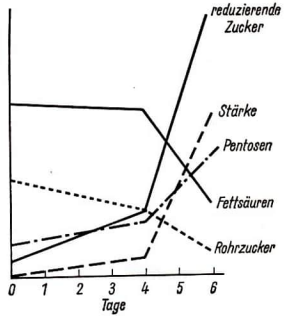


Abb. 431/1

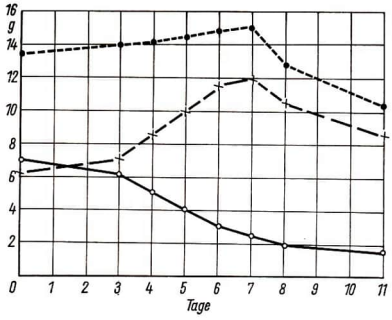


Abb. 431/1 und 432/1 Diagramme zum Fettstoffwechsel bei der Samenkeimung
Abb. 431/1 Verhalten der Fettsäuren von Kürbissamen; Abb. 432/1 Verhalten der Fette (obere Kurve = Gesamttrockensubstanz, mittlere Kurve = fettfreie Trockensubstanz, untere Kurve = Ölgehalt) bei Kürbissamen. Keimung im Dunkeln bei 24 °C bzw. 26 °C

Abb. 432/1

von 0,5 gemessen werden, während das embryonale Gewebe einen RQ von 0,9 aufwies. Die Dauer der einzelnen Perioden beim Fettabbau in keimenden Pflanzen hängt sehr stark von äußeren Faktoren ab. So verzögert Temperatursenkung unter das Optimum den Ablauf, ändert ihn aber nicht grundsätzlich ab. Licht soll den Fettabbau verglichen mit Dunkelversuchen beschleunigen.

Fettanhäufung mit zunehmendem Alter

Für Algen, Pilze und Blätter höherer Pflanzen hat sich nachweisen lassen, daß mit zunehmendem Alter Fett angehäuft wird. Man spricht daher von Altersfett. In einigen Fällen ist auch der Begriff Degenerationsfett angewendet worden, da z. B. bei Pilzen nachweislich keine Remobilisierung dieses Fettes stattfand, so daß es den Charakter einer Ausscheidung hatte. Auch bei diesen Fettanreicherungen handelt es sich um entwicklungsbedingte Erscheinungen.

Der Einfluß äußerer Faktoren

Der Einfluß der mineralischen Ernährung auf den Fettgehalt der Pflanzen ist allgemein gering. Meist wird der Gesamtertrag der betreffenden Pflanze durch Mineralstoffmangel- oder -überschuß weit stärker betroffen als der eigentliche Anteil der Fette an der Zusammensetzung der Gewebe. Eine Ausnahme machen Stickstoffverbindungen, da Stickstoffmangel den Fettanteil an der Zusammensetzung der Pflanze erhöht, während umgekehrt Stickstoffüberschuß die Fettbildung relativ einschränkt. Mehrfach wurde festgestellt, daß Fette von Pflanzen gleicher Art aus reinen Linien an Standorten unterschiedlicher geographischer Breite verschiedene Jodzahlen aufweisen. Sie enthalten unterschiedlich viele ungesättigte Fettsäuren. Dabei nahm die Jodzahl, das heißt die Menge der Doppelbindungen in den Fettsäuren, mit der geographischen Breite nach Norden hin zu, so daß Leinsamen, welche in den nördlichen Zonen der Sowjetunion geerntet wurden, mehr ungesättigte Fettsäuren enthielten als Samen von Pflanzen, welche aus dem gleichen Saatgut in südlicheren Breiten angebaut worden waren.

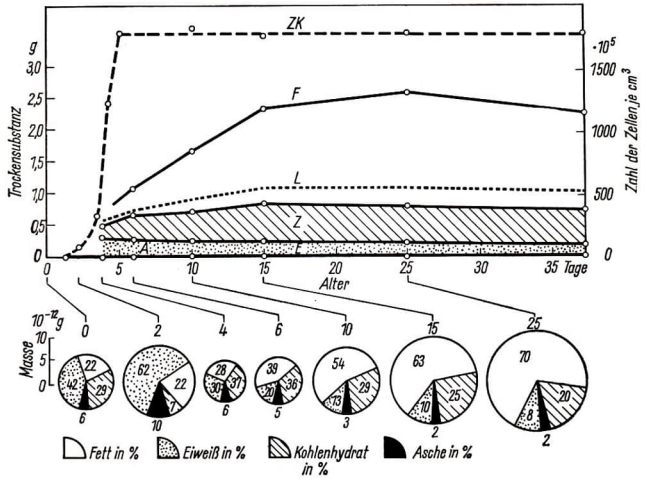


Abb. 433/1 Altersabhängigkeit der Fettbildung bei Algen. ZK Zellzahl (sie nimmt bis zum 5. Tage zu und bleibt dann konstant, da sich die Zellen nicht mehr vermehren), F Neutralfette, L Lipoide, Z Zellulose, Zucker und sonstige Kohlenhydrate, E Eiweiß und andere Stickstoffverbindungen, A Asche. — Kreisdiagramme über die Zusammensetzung der Algenzellen nach verschieden langer Kulturdauer. Die Trockenmasse ist dem Radius, der Anteil der einzelnen Verbindungsgruppen den Winkeln der Sektoren proportional. Deutlich ist die altersabhängige Fettanreicherung in den Zellen zu erkennen.

Tabelle 25

Ort	geographische Breite	Jodzahl
Archangelsk	64°30′	195 bis 204
Leningrad	59°44′	185 bis 190
Moskau	55°50′	178 bis 182
Woronesch	51°40′	170
Kuban	45°46′	164
Taschkent	41°26′	154 bis 158

Jodzahl des Leinöls in Abhängigkeit von der geographischen Breite (nach IVANOV aus PAECH, K. „Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe" S. 73, 1950)

Die Wirkung der äußeren Faktoren zeigte sich besonders deutlich in Versuchen, bei denen Samen der gleichen Art — jedoch unterschiedlicher geographischer Herkunft — aus Australien in England ausgesät wurden. Der Herkunft nach besaßen diese Samen sehr verschiedene Jodzahlen. Die Ernte der gemeinsam in England herangewachsenen Nachkommen ließ jedoch erkennen, daß sich die Jodzahlen einander anglichen. Sie streuten um einen gemeinsamen Mittelwert.

Phosphatide und Glykolipide

Phosphatide und Glykolipide gehören zu den Lipoiden, den fettähnlichen Verbindungen. Sie werden mit den Fetten zusammen häufig in eine Gruppe, die **Lipide**, gestellt. Zu den Lipoiden gehören auch die Isoprenderivate, die zusammen mit anderen sogenannten sekundären Pflanzenstoffen besprochen werden sollen (s. S. 441f.) Die Lipide (Fette und Lipoide) sind gemeinsam dadurch gekennzeichnet, daß sie wasserunlöslich sind, während sie in Äther, Azeton, Benzol, Chloroform oder anderen apolaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen gelöst werden können. Chemisch gehören die Lipide recht unterschiedlichen Gruppen an.

Die **Phosphatide** ähneln in ihrer Struktur am stärksten den Fetten. Phosphatide enthalten einen mehrwertigen Alkohol, der mit höheren Fettsäuren und mit Phosphorylcholin verestert ist. Als Alkoholkomponenten kommen Glyzerin und Sphingosin vor. Glyzerinphosphatide enthalten den gleichen mehrwertigen Alkohol wie die Fette. Sphingosin ist eine Verbindung mit 18 C-Atomen, die am 1. und 3. C-Atom Hydroxylgruppen und am 2. C-Atom eine Aminogruppe trägt. Man kann zwischen Glyzerin- und Sphingosinphosphatiden unterscheiden.

Die **Glykolipide** enthalten keine Cholin-Phosphorsäure-Verbindung. Sie enthalten entweder Glyzerin oder den mehrwertigen Alkohol Sphingosin, der über die Aminogruppe mit einer Fettsäure amidartig verbunden ist, und eine Zuckerkomponente, Galaktose oder Glukose. Glykolipide sind Zuckerverbindungen mit fettähnlichem Charakter. Daher rührt auch ihre Bezeichnung. Phosphatide und Glykolipide sind besonders an tierischen Objekten untersucht worden. Sie können dort gehäuft in Nervenzellen vorkommen. Über Vorkommen und Funktion dieser Verbindungen in den Pflanzen ist weit weniger bekannt.

Bei Pflanzen und Tieren sind die Lipoide vorwiegend am Aufbau plasmatischer Membransysteme beteiligt (s. S. 139f.) und haben daher große Bedeutung für die strukturelle Ordnung im Protoplasma und im Stoffwechselgeschehen. In den plasmatischen Membranen liegen die Lipoide verbunden mit Proteinen als Lipoproteide vor.

Phosphatide

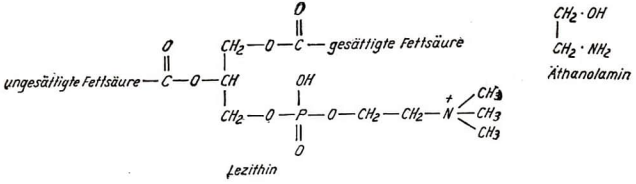
Untersuchungen der letzten zehn Jahre haben ergeben, daß die Phosphatide einen großen Teil der Lipide in Blättern ausmachen. Dazu gehören von den Glyzerinphosphatiden Lezithin, Kephalin (beide wurden in Bakterien, Algen Pilzen und höheren Pflanzen

gefunden) und Phosphatidylglyzerin (besonders bei grünen Algen und in Blättern). Neben den Glyzerinphosphatiden ist besonders der Phosphatidylmesoinosit von Bedeutung, der als Alkoholkomponente einen Zyklit, meso-Inosit, enthält. Dieser ist über den Phosphorsäurerest mit Phosphatidinsäure verestert.

In den Sphingosinlipoiden verschiedener Pflanzen ist Phytosphingosin gefunden worden.

Glyzerinphosphatide

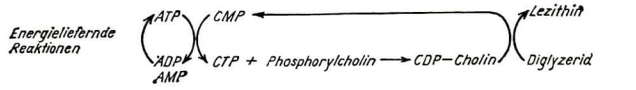
Lezithin ist ein Ester des Glyzerins mit Phosphorylcholin und zwei Fettsäuren, von denen eine gesättigt, die andere ungesättigt sein kann. Beim Cholin handelt es sich um eine quarternäre Ammoniumbase mit positiver Ladung. Lezithin besitzt mit der Phosphorsäure eine Säurekomponente, die negative Ladung tragen kann, und mit dem Cholin eine Base, die eine positive Ladung besitzen kann. Die Struktur des Lezithins kann folgendermaßen vereinfacht dargestellt werden:



Kephalin enthält als stickstoffhaltige Base anstelle des Cholins das Äthanolamin oder Serin. In den anderen Bausteinen stimmen Lezithin und Kephalin überein.

Die Biosynthese der Glyzerinphosphatide verläuft teilweise wie bei den Fetten. Fettsäuren und Glyzerin werden auf den gleichen Wegen synthetisiert und abgebaut, wie sie im Zusammenhang mit den Fetten beschrieben wurden. Auch das Diglyzerid wird auf die gleiche Weise synthetisiert wie bei den Fetten. Dann jedoch wird die dritte noch freie Hydroxylgruppe nicht mit einer weiteren Fettsäure, sondern mit „aktiviertem" Cholin oder Äthanolamin verestert. In der aktivierten Form ist Cholin an ein Zytosinnukleotid gebunden, so daß Zytidindiphosphatcholin mit dem Diglyzerid reagiert, wobei Zytidinmonophosphat und Lezithin entstehen. Ein derartiges Reaktionssystem konnte auch für einzellige Grünalgen nachgewiesen werden. Die freien Zytidinnukleotide spielen eine Vermittlerrolle bei der Energieübertragung vom ATP-System auf die Biosynthese der Lipoide.

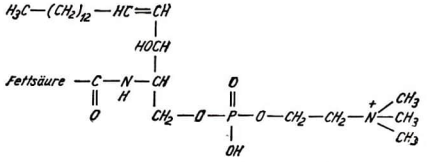
Auf die Biosynthese der beiden stickstoffhaltigen Basen soll hier nicht eingegangen werden.



Die Glyzerinphosphatide werden durch Hydrolasen abgebaut, welche die verschiedenen Esterbindungen spalten. Die einzelnen Komponenten werden dann an unterschiedlichen Stellen in den weiteren Stoffwechsel einbezogen. Glyzerin- und Fettsäureabbau sind bereits bekannt (s. S. 425 ff.). Die Abbauwege der stickstoffhaltigen Bestandteile führen bei Tieren zum Glyzin, dessen Stoffwechselfunktionen im Zusammenhang mit den Aminosäuren erwähnt wurden (s. S. 371).

Sphingosinphosphatide

In ihrer Struktur ähneln sie den Glyzerinphosphatiden. Die Hydroxylgruppe am 1. C-Atom des mehrwertigen Alkohols mit 18 C-Atomen ist mit Phosphorylcholin verestert, während die Aminogruppe am 2. C-Atom mit einer Fettsäure verbunden ist. Typisch für diese Verbindungen ist das Sphingomyelin der Myelinscheiden von Nervenfasern:



Vereinfachte Strukturformel des Sphingomyelins

In den Pflanzen kommt das Phytosphingosin vor, ein 1,3,4-Trihydroxy-2-aminooktadekan, das dem Sphingosin der tierischen Objekte weitgehend entspricht. Eine Verbindung von Phytosphingosin mit Fettsäure wird Zerebrin genannt und kommt in Pilzen vor. Typische Zerebrine sind im Tierreich zu finden.

Sekundäre Pflanzenstoffe

Mineralische Ernährung, Wasserhaushalt, Stoffwechsel der Kohlenhydrate mit Assimilation und Dissimilation des Kohlenstoffs, Eiweiß- und Nukleinsäurestoffwechsel als Kernstücke des Stickstoffhaushalts und Stoffwechsel der Fette und Phosphatide treffen wir in allen Zellen, Geweben, Organen und Organismen an, wenn sie teilweise auch verschiedene Abwandlungen erfahren haben. Alle diese Vorgänge zusammen werden als Grundstoffwechsel bezeichnet. Daneben kommen in den Pflanzen viele Naturstoffe vor, die nicht lebensnotwendig sind, nur bei einigen Pflanzenfamilien auftreten oder dort besonders stark angereichert werden. Oft sind es Stoffwechselendprodukte. Sie werden meist „ausgeschieden" und können im Gegensatz zu den Reservestoffen nicht mehr remobilisiert werden. Diese Verbindungen werden sekundäre Pflanzenstoffe genannt, da sie im Anschluß an den Grundstoffwechsel und in erster Linie in Pflanzen vorkommen. Die Fähigkeit, sekundäre Pflanzenstoffe zu synthetisieren, ist eng mit dem autotrophen Stoffwechsel der grünen Pflanzen verbunden. Pflanzen, die spezielle Inhaltsstoffe bilden können, besitzen besondere Enzymsysteme und Stoffwechseleigenschaften, welche bei anderen Pflanzen fehlen oder in geringerem Maße entwickelt sind. Meist besitzen phylogenetisch höher stehende Pflanzengruppen eine ausgeprägtere Fähigkeit, sekundäre Pflanzenstoffe zu synthetisieren, als niedere Pflanzen. Ein typisches Beispiel dafür ist die Biosynthese des Lignins. Lignin kommt phylogenetisch betrachtet erstmalig bei den Farnen vor; es fehlt bei allen im System tiefer stehenden Gruppen. Die Einteilung der Pflanzenstoffe und des Stoffwechsels in einen primären und sekundären Bereich ist methodischer Natur. In Wirklichkeit bestehen fließende Übergänge zwischen Primär- und Sekundärstoffwechsel. Zum Beispiel gehören die Purinalkaloide zu den sekundären Pflanzenstoffen, während die Purinnukleotide als primäre Pflanzenstoffe anzusehen sind. Die Einordnung einer Stoffklasse zu den primären oder sekundären Pflanzenstoffen ist häufig auch vom Entwicklungsstand unseres Wissens abhängig. So wurden die Purin- und Pyrimidinderivate vor der Entdekkung der verschiedenen freien Nukleotide und der Erforschung der Nukleinsäuren zusammen mit den sekundären Pflanzenstoffen behandelt.

Seit langem haben die sekundären Pflanzenstoffe besonders wirtschaftliches Interesse gefunden, denn zu ihnen gehören ätherische Öle, Steroide, Farbstoffe, Kautschuk, Guttapercha, Gewürzstoffe, Gerbstoffe, Gifte — besonders Alkaloide — und viele andere wirtschaftlich nutzbare Verbindungen. Die Erforschung der sekundären Pflanzenstoffe wurde zuerst von wirtschaftlicher Seite her betrieben. Erst in neuerer Zeit sind auch die Beziehungen zwischen Grund- und Sekundärstoffwechsel näher untersucht worden. Vielfach gelang es, die Biosynthesewege sekundärer Pflanzenstoffe aufzuklären.

In diesem Kapitel werden nicht alle Gruppen der sekundären Pflanzenstoffe eingehend behandelt. Nur die grundsätzlichen Eigenarten dieser Verbindungen, die Verknüpfung ihrer Biosynthese mit dem Grundstoffwechsel und die Einteilung der Sekundärstoffe werden beschrieben.

Einteilung der sekundären Pflanzenstoffe

Man unterscheidet stickstofffreie und stickstoffhaltige sekundäre Pflanzenstoffe.
Stickstofffreie sekundäre Pflanzenstoffe sind:

1. **Isoprenderivate** (Terpenoide): Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ihre Kohlenstoffgrundgerüste auf die ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung „Isopren" zurückführen lassen, die eine verzweigte Kette besitzt und 5 C-Atome umfaßt. Hierzu gehören ätherische Öle, Phytosterine, Karotinoide, Kautschuk, Guttapercha und auch das Phytol des Chlorophylls.

2. **Wachse, Kutin, Suberin:** Fettartige Verbindungen, welche auf oder in den Abschlußgeweben der Pflanzen den Transpirationsschutz bilden.
Terpenoide, Wachse, Kutin und Suberin zeigen in der Löslichkeit ein ähnliches Verhalten wie Fette, Phosphatide und Glykolipide, so daß sie auch zu den fettartigen Verbindungen, den Lipiden, gerechnet werden können.

3. **Flavanderivate:** Hierzu gehören Flavone, Anthozyane und Katechine. Diese Verbindungen sind als gelbe, rote, blaue oder violette Farbstoffe in den Zellsäften der Pflanzen enthalten. Die Katechine sind Bestandteile von Gerbstoffen (Katechingerbstoffe). Es handelt sich um Glykoside, in denen die Flavanderivate das Aglykon bilden. — Das chemische Grundgerüst dieser Stoffgruppe besteht aus zwei nicht kondensierten Benzolringen (A, B) und einem hydrierten Pyranring, welcher mit dem Benzolring A kondensiert ist. Die Strukturformel ist auf Seite 446 zu finden.

4. **Phenylpropanderivate:** Verbindungen dieser Stoffgruppe lassen sich auf den Phenylpropankörper zurückführen. Neben einigen Gewürz- und Duftstoffen gehören besonders die Lignine hierher. Sie bilden zusammen mit den Zellulosefibrillen jenes Material von betonartiger Beschaffenheit, das wir als Holz bezeichnen, und welches die Grundlage zur Entwicklung von Festigungs- und Leitungssystemen für den Ferntransport gelöster Stoffe in Sproßpflanzen bildet.

5. **Gerbstoffe:** Verbindungen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Herkunft, die gemeinsam durch ihre Gerbwirkung ausgezeichnet sind. Meist Glykoside mit Gallussäureverbindungen als Aglykone. Hierzu gehören auch die schon erwähnten Katechingerbstoffe.

6. **Hydroaromatische Verbindungen, Phenolderivate, Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen** (Naphthol- und Anthrazenderivate). Auf diese Verbindungen soll hier nicht näher eingegangen werden.

Stickstoffhaltige sekundäre Pflanzenstoffe sind:

1. **Betaine:** Sie wurden in dieser Liste wegen der Vollständigkeit erwähnt, sollen aber keine ausführlichere Behandlung erfahren.
Unter Betainen versteht man Verbindungen, die erstmalig aus *Beta vulgaris* (Rübe) isoliert wurden und ein dreifach methyliertes Stickstoffatom enthalten. Damit gehören sie zu den quarternären Stickstoffbasen. Aus dieser Stoffgruppe ist uns schon das Cholin als Bestandteil des Lezithins bekannt, das zu den Phosphatiden gehört.

2. **Blausäure- und Senfölglykoside:** Glykoside, die charakteristische Geschmacks- und Geruchsstoffe in den Samen der Prunoideen bzw. des Senfes bilden. Das Stickstoff-

atom ist im Aglykon enthalten, bei den Blausäureglykosiden im Nitril des Benzaldehyds und bei den Senfölen in der Isorhodanwasserstoffsäure.

3. **Heterozyklische stickstoffhaltige Verbindungen**, besonders **Alkaloide:** Verbindungen mit unterschiedlicher chemischer Struktur und Herkunft, gemeinsam ausgezeichnet durch die Wirkung als Nervengifte, dadurch weitreichende medizinische Anwendung, Gebrauch und Mißbrauch als Genußmittel.

Allgemeine Kennzeichen des Sekundärstoffwechsels

Auch für den Sekundärstoffwechsel gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für den Grundstoffwechsel. Dennoch gibt es einige Regeln, die den Sekundärstoffwechsel besonders kennzeichnen. Sie sind in mehr oder weniger ausgeprägter Form für alle sekundären Pflanzenstoffe gültig, lassen sich jedoch nicht immer mit gleicher Eindeutigkeit nachweisen, da es in der Natur keine scharfen Grenzen zwischen Sekundär- und Grundstoffwechsel gibt.

Die Bildung sekundärer Pflanzenstoffe geschieht manchmal als Ergebnis eines Stoffwechselüberschusses oder einer Schädigung im Grundstoffwechsel. Eine „Überproduktion" im Grundstoffwechsel führt dazu, daß Nebenreaktionen mit Ausgangsstoffen versorgt werden können, so daß in größerem Maße Sekundärstoffe entstehen. Umgekehrt werden oft zuerst jene Stoffwechselwege von Mangelbedingungen betroffen, die zu Nebenprodukten im Sinne des Sekundärstoffwechsels führen. Es werden weniger sekundäre Pflanzenstoffe erzeugt. Besonders reich an sekundären Pflanzenstoffen sind viele Pflanzen der mediterranen und der tropischen Vegetation. Viele Gewürz- und Arzneipflanzen stammen aus diesen Gebieten. Ihre würzende Wirkung beruht in den meisten Fällen auf Inhaltsstoffen, die zu den sekundären Pflanzenstoffen gerechnet werden.

Eine Schädigung im Grundstoffwechsel blockiert meist bestimmte Teilschritte in einer Stoffwechselkette. Dadurch werden Zwischenprodukte dieses Stoffwechselweges angehäuft. Der Stau von Intermediärstoffen kann dadurch abgebaut werden, daß Nebenwege des Stoffwechsels beschritten werden, die zur Bildung sekundärer Pflanzenstoffe führen. Eine Verschiebung der Stoffwechselaktivität zugunsten von Wegen, die sekundäre Pflanzenstoffe bilden, braucht nicht eine Folge krankhafter Veränderungen zu sein, sondern kann schon durch veränderte Umweltbedingungen hervorgerufen werden. Daher bemüht man sich durch geeignete Ernährung, den Ertrag von Pflanzen, die bestimmte sekundäre Pflanzenstoffe von wirstchaftlicher Bedeutung enthalten, zu erhöhen.

In vielen Fällen werden die gebildeten sekundären Pflanzenstoffe dem Stoffwechselzugriff entzogen. Dazu können sie in unlösliche Formen übergeführt werden, wie das z. B. bei der Oxalsäure durch die Bildung von Kalziumoxalat der Fall ist, oder sie werden räumlich von den Orten getrennt, an denen sich Enzyme befinden, welche die betreffenden Verbindungen abbauen können. Das Nikotin wird beispielsweise in den Wurzeln der Tabakpflanze synthetisiert, von dort in die Blätter transportiert und in den Zellen der Blätter angereichert. Der Nikotingehalt der Tabakblätter nimmt mit dem Alter zu, denn es findet kein Nikotinabbau statt.

Häufig werden die sekundären Pflanzenstoffe in besonderen „Behältern" abgelagert, ätherische Öle in Ölbehältern (z. B. in den Schalen der Zitrusfrüchte), Drüsenhaaren (z. B. auf der Oberfläche der Blätter von *Pelargonium odoratissimum* — Zitronen-Pelargonie — und von anderen *Pelargonium*-Arten), Harze in den Harzgängen der Konifern, Kautschuk in den Milchröhren von *Ficus elastica* und von *Hevea brasiliensis*, Gerbstoffe in den Holz- und Rindenzellen der Fichte, Eiche und anderer wirtschaftlich zur Gerbstoffgewinnung genutzter Bäume, Mohnalkaloide im Milchsaft der Mohnkapseln, welcher in besonderen Milchröhren enthalten ist. Der Zellsaft in den Vakuolen wird als Ablagerungsort bevorzugt. Die wasserlöslichen Anthozyan- und Flavonfarbstoffe, Alkaloide, Gerbstoffe, Säuren und Saponine sind darin enthalten. Lignin wird irreversibel in den Zellwänden angereichert und erfüllt dort eine besondere Funktion bei der Festigung der Zellwände in Holzgewächsen.

Ein charakteristisches Merkmal des Sekundärstoffwechsels ist die sogenannte Schwarmbildung der Stoffe. Darunter versteht man die Abwandlung eines strukturellen Grundtypus durch Oxydation, Reduktion, Methylierungen und andere chemische Veränderungen. Auf diese Weise entsteht ein Schwarm ähnlicher Verbindungen. Oft überwiegt eine dieser Verbindungen mengenmäßig bei einer Pflanzenart, während eine andere Art der gleichen Gattung bei ähnlicher Zusammensetzung des Schwarmes vorherrschend eine andere Verbindung enthält. Das ist z. B. bei den verschiedenen Nikotinvarianten unterschiedlicher Tabakarten der Fall. Man spricht in diesem Falle von Haupt- und Nebenalkaloiden des Tabaks.

Das System der Schwarmbildung soll hier am Beispiel der Terpenoide eingehender erläutert werden.

Der theoretische Grundbaustein dieser Verbindungen, das Isopren, ist in Verbindungen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad zu finden. So enthalten Monoterpene zwei Isoprenbausteine, das heißt 10 C-Atome, Diterpene besitzen 4 Isoprenreste und 20 C-Atome, Triterpene 30 C-Atome aus 6 Isoprenbausteinen, Tetraterpene 8 Isoprenreste mit 40 C-Atomen und Polyterpene *n* Isoprenreste mit $n \cdot 5$ C-Atomen. Jede dieser Stoffgruppen besitzt charakteristische biologische Eigenschaften. Innerhalb einer Stoffgruppe können die Kohlenstoffketten gestreckt, monozyklisch oder sogar bizyklisch vorkommen. Das ist beispielsweise bei den Monoterpenen der Fall. Alle diese Stoffe können nun noch unterschiedliche Oxydationsgrade besitzen. Es gibt unter ihnen reine Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren. Auf diese Weise kommt eine außerordentlich große Zahl von Verbindungen zustande, die sich auf einen einheitlichen chemischen Grundbaustein zurückführen läßt. Eine Übersicht darüber gibt die Tabelle auf Seite 443 zusammen mit den Strukturformeln.

Bestimmte Pflanzenfamilien zeichnen sich durch den Besitz spezifischer sekundärer Pflanzenstoffe aus. Zu den Labiaten gehören besonders viele Pflanzen, die ätherische Öle enthalten, ebenso zu den Umbelliferen. Die *Papaveraceae* sind durch ihren hohen Alkaloidgehalt gekennzeichnet. Das gilt auch für die *Solanaceae*. Treten artspezifische Inhaltsstoffe auf, so kann man mit Sicherheit sagen, daß es sich dabei um sekundäre Pflanzenstoffe handelt.

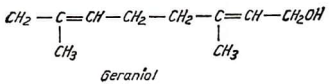
In allen Fällen läßt sich die Biosynthese sekundärer Pflanzenstoffe von einigen bekannten einfachen Verbindungen aus dem Grundstoffwechsel ableiten. Diese bilden dort meist einen Knotenpunkt der Reaktionen. So erklärt sich auch die „Umsteuerbarkeit" des Stoffwechsels, der unter entsprechenden Bedingungen mehr oder weniger sekundäre Pflanzenstoffe synthetisiert. — Noch sind längst nicht alle Biosynthesewege sekundärer Pflanzenstoffe bekannt.

Die Isoprenderivate

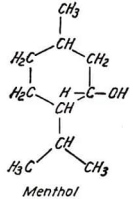
Obwohl sich alle Terpenoide deutlich auf Isopren als Grundbaustein zurückführen lassen, kommt diese Verbindung weder frei noch in monomerer Form gebunden in den Pflanzen vor. In den letzten Jahren ist es jedoch gelungen, die Stoffwechselreaktionen, welche zu den Terpenoiden führen, soweit aufzuklären, daß auch eine Verbindung gefunden wurde, die das Grundgerüst des „Isoprens" liefert (LYNEN, Nobelpreis 1964). Die Biosynthese der Terpenoide geht von Azetyl-Koenzym A aus. Zwei Azetylreste dieser wichtigen Verbindung des Grundstoffwechsels werden wie bei der Biosynthese der Fettsäuren zum Azetazetyl-Koenzym A vereinigt. Auf diese Weise entsteht eine Kohlenstoffkette mit 4 C-Atomen. Das 3. C-Atom dieser Verbindung (eine Oxogruppe) wird nun mit der Methylgruppe eines weiteren Moleküls Azetyl-Koenzym A verbunden, so daß sich eine verzweigte Kohlenstoffverbindung mit 6 C-Atomen bildet, von denen man 4 als in einer gestreckten Kette, die restlichen 2 als in einer Seitenkette befindlich ansehen kann. Durch Reduktion und Dekarboxylierung entsteht dann eine Verbindung, die 5 C-Atome enthält. Sie sind in gleicher Weise wie im Isopren angeordnet. Das Schema auf Seite 442 erklärt die Biosynthese von Mono-, Sesqui-, Tri- und Polyterpenen. Ähnlich verläuft die Biosynthese der anderen Terpene.

Mit steigendem Polymerisationsgrad verringert sich die Flüchtigkeit der Terpenverbindungen, Mono- und Diterpene sind am leichtesten flüchtig. Zu ihnen gehören die ätherischen Öle, die in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie eine besondere Rolle spielen.

Die Strukturabwandlungen durch Ringbildungen sind bei den Monoterpenen besonders deutlich zu erkennen:



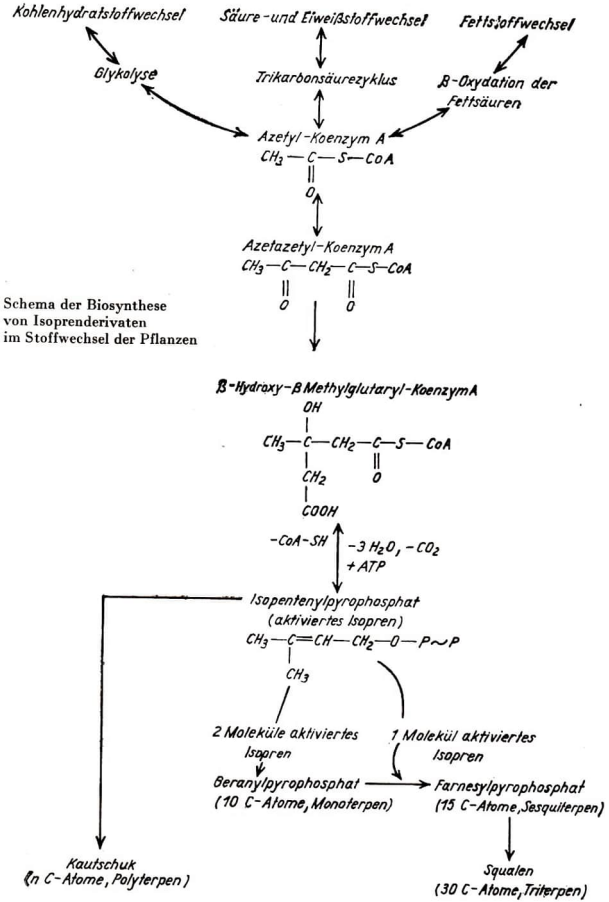
Geraniol



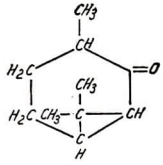
Menthol

Geraniol (aus Rosen- und Geranienöl) besitzt kettenförmige Struktur, Menthol (bei gleicher C-Atomzahl) einen einfachen vollständig hydrierten 6-Ring

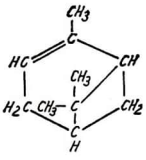
Während die bizyklischen Terpene mit dem Gerüst des Karons als Naturstoffe keine Rolle spielen, sind die Pinene Hauptbestandteile des Terpentinöls, das aus Koniferenharzen gewonnen wird. Kampfer — als Desinfektionsmittel bekannt — kann aus dem Holz des Kampferbaumes extrahiert werden. *Cinnamomum camphora* (Kampferbaum) kommt in Japan und Formosa vor. Kampfer wird zur Produktion von Zelluloid benötigt.



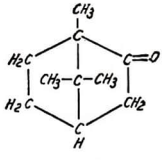
Schema der Biosynthese von Isoprenderivaten im Stoffwechsel der Pflanzen



Karon



α - Pinen



Kampher

Die Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Gruppen natürlicher Isoprenderivate:

Tabelle 26

Terpengruppe	Zahl der Isoprenreste	Zahl der C-Atome	Kohlenwasserstoffe	Oxydationsprodukte
Hemiterpene	1	5	—	Prenol
Monoterpene (meist ätherische Öle)	2	10	Aliphatisch: z. B. Myrcen Monozyklisch: z. B. Limonen Bizyklisch: z. B. Pinene	Geraniol Menthol Kampher Borneol
Sesquiterpene	3	15	Selinen	Farnesol
Diterpene	4	20	Kamphoren	Phytol Harzsäuren
Triterpene	6	30	Squalen	Betulin Sapogenine
Tetraterpene (lipophile Farbstoffe der Plastiden)	8	40	Lykopin, α-Karotin, β-Karotin	Xanthophylle
Polyterpene	n	n · 5	Kautschuk, Guttapercha	—

Kurze Übersicht über die einzelnen Stoffgruppen der Terpene:

Monoterpene: Leicht flüchtige Verbindungen, die oft den charakteristischen Geruch einer Pflanze oder eines Pflanzenteiles ausmachen und wirtschaftlich zu verschiedenen Zwecken (meist durch Extraktion) gewonnen werden: Geraniol z. B. als kosmetischer Ausgangsstoff, Menthol und Kampfer als antiseptische Stoffe, Pinene als Lösungsmittel im Terpentinöl. Borneol wird aus Holzpflanzen auf Sumatra und Java gewonnen und ähnelt dem Kampfer in Struktur und Eigenschaften. Limonen ist im Zitronenöl enthalten.

Sesquiterpene: In den Eigenschaften den Monoterpenen sehr ähnlich. Selinen bildet den Duftstoff im Sellerie, Farnesol den der Maiglöckchen. Die Gruppe hat wesentlich geringere wirtschaftliche Bedeutung als die Monoterpene.

Diterpene: Die Harzsäuren sind in den Harzen der Koniferen enthalten und bilden den Hauptbestandteil des Kolophoniums, das als Destillationsrückstand bei der Terpentinölherstellung gewonnen wird. — Phytol ist Träger der lipophilen Eigenschaften des Chlorophyllmoleküls. Krozetin, der gelbe Farbstoff aus Krokusblüten, ist eine Diterpen-Dikarbonsäure.

Triterpene: Das Squalen ist Bestandteil des Leberöles aus dem Wal. Die Sapogenine besitzen polyzyklische Ringsysteme als Grundgerüste. Sie bilden die Aglykone in schäumenden Verbindungen aus Pflanzen, wie sie z. B. im Seifenkraut, *Saponaria*, vorkommen. Auch in den Früchten der Roßkastanie finden wir derartige Verbindungen.

Steroide: Den Triterpenen ähneln die Sterine. Sie besitzen als Grundgerüst den Sterankörper, der aus 3 kondensierten hydroaromatischen Sechsringen und einem ebenfalls kondensierten pentazyklischen Ring besteht (s. S. 445). Die Sterine gehören zur großen Stoffgruppe der Steroide, die besonders im Tierreich verbreitet ist. Dort gehören Gallensäuren und verschiedene Hormone, speziell Sexual- und Nebennierenrindenhormone, dazu. Im Pflanzenreich kommen außer den Sterinen Digitalisglykoside und Sapogenine aus der Gruppe der Steroide vor.

Besonders wichtig ist das Ergosterin unter den Sterinen. Es läßt sich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Vitamin D überführen und wird aus Hefe gewonnen. Die Digitalisglykoside sind stark giftig und werden in der Medizin als Medikamente bei Herzkrankheiten verwendet. Sie dürfen nur in sehr geringen Mengen angewendet werden, denn Überdosen bewirken den Tod. Die Digitalisglykoside bestehen aus einem Steroid als Aglykon und einem Zucker (z. B. Glukose). Auch die Saponine sind Glykoside. Sie enthalten ebenfalls ein Steroid als Aglykon. Die Verwandtschaft der Steroide zu den Triterpenen wird in der Biosynthese sichtbar, die von aktivierter Essigsäure (Azetyl-Koenzym A) ausgeht und über β-Hydroxy-β-methyl-glutaryl-Koenzym A verläuft. Dieser Nachweis gelang für das Cholesterin, ein besonders gut bekanntes tierisches Steroid, das auch in Rotalgen nachgewiesen werden konnte.

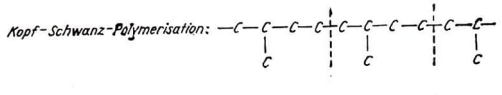
Tetraterpene: Sie unterscheiden sich von den meisten anderen Terpenen durch die Art der Verknüpfung ihrer „Isoprenreste". Bezeichnet man jenes Ende des Isoprenrestes, das der seitlichen Methylgruppe benachbart ist, als „Kopf", das entgegengesetzte Ende ohne Verzweigung aber als Schwanz, dann geschieht die Polymerisation bei allen Terpengruppen mit Ausnahme der Tetraterpene durch Verknüpfung eines „Kopfes" mit einem „Schwanz". Man spricht daher von Kopf-Schwanz-Polymerisation. Die meist symmetrisch gebauten Tetraterpene zeigen innerhalb ihrer beiden Hälften ebenfalls Kopf-Schwanz-Polymerisation, in der Mitte sind die beiden Hälften jedoch durch zwei „Schwänze" miteinander verbunden. Dadurch entsteht der symmetrische Aufbau der Tetraterpenmoleküle, zu denen besonders die gelben und roten lipophilen Farbstoffe der Plastiden gehören. Am bekanntesten davon sind die Karotine, α- und β-Karotin. Das β-Karotin ist vollkommen symmetrisch gebaut. Jede seiner Hälften entspricht einem Molekül Provitamin A, aus dem im tierischen Organismus Vitamin A aufgebaut wird. Im α-Karotin entspricht nur eine Hälfte dem Provitamin A, während die andere einen geringfügig abweichenden Bau besitzt. In beiden Molekülen bilden 20 C-Atome eine Kette, an deren beiden Enden von je 10 C-Atomen 6 ringförmig untereinander verbun-

den den Abschluß bilden (s. S. 270). Karotin hat seinen Namen nach der Mohrrübe, *Daucus carota*, erhalten, in der es die Rotfärbung der Wurzel hervorruft. Lykopin ist ein entsprechender Farbstoff aus den Tomaten, *Lycopersicon esculentum*. Xanthophylle sind meist gelb gefärbte Oxydationsprodukte der Karotine, z. B. Zeaxanthin aus Mais, Kapsaxanthin aus Paprika oder Fukoxanthin aus Blasentang. Die ganze Gruppe dieser Farbstoffe bezeichnet man auch als Karotinoide.

Polyterpene: Hierzu gehören die Gummistoffe, die in den Milchsäften verschiedener Pflanzen enthalten sind, wie Kautschuk und Guttapercha. Kautschuk zeichnet sich durch seine elastische Dehnbarkeit, Guttapercha durch seine plastische Verformbarkeit aus. Kautschuk hat eine weit größere Anwendung in der Wirtschaft gefunden als Guttapercha. Durch das Vulkanisieren werden die langen Ketten der Kautschukmoleküle miteinander über Schwefelbrücken vernetzt, wodurch erst die industrielle Nutzung des Kautschuks ermöglicht wird, da sonst die Kautschukprodukte stark kleben. Kautschuk wird aus dem Milchsaft von *Hevea brasiliensis* gewonnen, kommt jedoch auch in den Milchsäften von *Ficus elastica*, *Taraxacum kok-saghys*, *Scorzonera tau-saghys* und anderen Pflanzen vor.

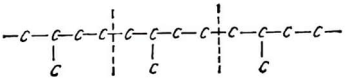
Guttapercha wird aus *Palaquium*- und *Payena*-Arten (Fam. *Sapotaceae*) gewonnen. Ihre Heimat ist der indomalaiische Raum. Es unterscheidet sich vom Kautschuk etwas im Polymerisationsgrad und in der Struktur.

Strukturbeispiele für verschiedene Terpenoide:



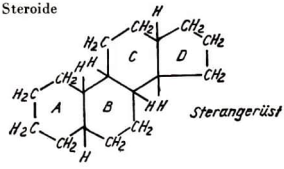
Tetraterpene

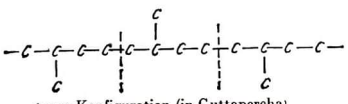
Polyterpene



cis-Konfiguration (in Kautschuk)

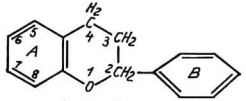
Steroide





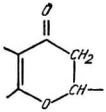
trans-Konfiguration (in Guttapercha)

Die wasserlöslichen Farbstoffe dieser Gruppe und die Katechingerbstoffe besitzen gemeinsam das Flavangrundgerüst. Die verschiedenen Flavanverbindungen unterscheiden sich durch den Oxydationsgrad am Pyranring.

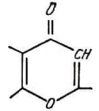


Flavan

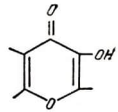
Geht man vom Flavonol aus, wie es in dem gelben Querzetin aus *Quercus tinctoria* vorkommt, dann lassen sich zwei verschiedene Reduktionsreihen aufstellen, die zu Produkten mit unterschiedlichem Oxydationsgrad führen und verschiedene Flavanfarbstoffe ergeben:



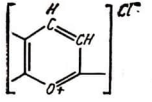
Flavonon: Hesperetin aus Citrus-Arten (farbloses Glykosid)



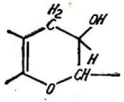
Flavon: Luteolin aus Blüten von Reseda und Genista tinctoria (gelbes Glykosid)



Flavonol: Quercetin aus Rinde von Quercus tinctoria (gelbes Glykosid)



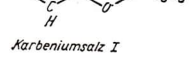
Flavylium-Salze: Anthozyanidine aus Delphinium (blaue und rote Glykoside)



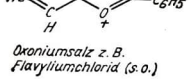
Flavanole, Katechine: farblose Gerbstoffe

In der ersten Reihe (s. Strukturformeln), welcher die gelben Farbstoffe aus der Gruppe der Flavone angehören, ist das 4. C-Atom stets mit einem Sauerstoffatom verbunden. Die Oxydations- und Reduktionsveränderungen erfolgen am 3. und 2. C-Atom. In der zweiten Reduktionsreihe ist das 4. C-Atom wie im Flavan mit Wasserstoff verbunden. Die oxydativen Veränderungen geschehen am 2. oder 3. C-Atom. Zur zweiten Reihe gehören die Anthozyanfarbstoffe und die Katechine.

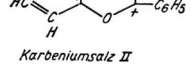
Auf Grund der Mesomerieverhältnisse am Pyranring gibt es von den Flavanderivaten drei verschiedene Salzformen.



Karbeniumsalz I



Oxoniumsalz z. B. Flavyliumchlorid (s. o.)



Karbeniumsalz II

Die verschiedenen Flavanderivate bilden die Aglykone in Glykosiden, die als Farbstoffe in den Zellsäften vieler Pflanzen enthalten sind. Bemerkenswert ist die Farbänderung der Anthozyanidine (Aglykone der Anthozyane) bei verschiedenen *p*H-Werten. Sie läßt sich gut am Rotkohlsaft oder an den Blütenblättern von Pelargonien demonstrieren. Dabei ändern sich die Salzformen in Abhängigkeit vom *p*H-Wert. Die sauren Salze sind rot, die neutralen blau bis blauviolett, während sie im alkalischen Bereich blaue Farbe annehmen.

Die Ausbildung der Anthozyanfarbstoffe wird durch verschiedene äußere Faktoren beeinflußt, darunter auch durch den Zuckergehalt, was mit der Glykosidnatur dieser Farbstoffe zusammenhängt. Der Temperatureinfluß äußert sich teilweise in Umfärbungen. Häufig führen auch Verletzungen zur Farbänderung, welche durch Flavanderivate zustande kommt.

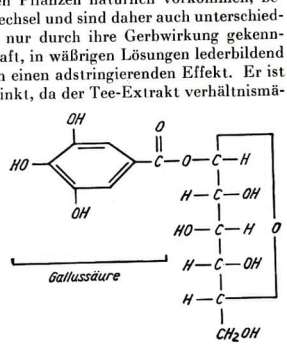
Es gibt eine große Anzahl verschiedener Anthozyanfarbstoffe, von denen folgende Aglykone am bekanntesten und häufigsten sind: Pelargonidinchlorid (Tetraoxyflavyliumchlorid), Zyanidinchlorid (Pentaoxyflavyliumchlorid), Delphinidinchlorid (Hexaoxyflavyliumchlorid). Diese Aglykone haben ihre Namen nach Pflanzen, deren Blütenfarbe vorwiegend auf dem Anthozyanidin-Gehalt der Blütenblätter beruht, z. B. *Pelargonium* spec., *Centaurea cyanus* und die *Delphinium*-Arten.

Die Biosynthese des Flavangerüstes erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen. Der Benzolring A wird aus Azetylresten synthetisiert und ist ein Beispiel für einen der beiden Wege, die in den Pflanzen beschritten werden, um Benzolringe zu bilden. Der übrige Teil des Flavangerüstes läßt sich auf das Phenylalanin zurückführen, das bereits im Zusammenhang mit den Aminosäuren behandelt wurde. Dort ist auch seine Biosynthese beschrieben. Sie bildet den zweiten Weg im pflanzlichen Stoffwechsel, welche zu Benzolringen führt.

Gerbstoffe

Die verschiedenen Gerbstoffe, welche in den Pflanzen natürlich vorkommen, besitzen keine einheitliche Wurzel im Grundstoffwechsel und sind daher auch unterschiedlicher chemischer Natur. Sie sind gemeinsam nur durch ihre Gerbwirkung gekennzeichnet. Darunter versteht man ihre Eigenschaft, in wäßrigen Lösungen lederbildend zu wirken. Gerbstoffe fällen Eiweiße und haben einen adstringierenden Effekt. Er ist deutlich zu spüren, wenn man zu starken Tee trinkt, da der Tee-Extrakt verhältnismäßig gerbstoffreich ist.

Die Gerbstoffe werden in zwei große Gruppen eingeteilt. Als Kriterium für die Einordnung dient die Hydrolyse mit verdünnten Säuren. Diese gelingt nur bei den hydrolysierbaren Gerbstoffen auf Grund ihrer Glykosidnatur. Die hydrolysierbaren Gerbstoffe enthalten als Aglykone meist Gallussäure oder Gallussäurederivate. Zu den nicht hydrolysierbaren Gerbstoffen gehören die Katechingerbstoffe. Sie können in Phlobaphene übergehen, die im Holz und in Korkzellen rötlichbraune Färbungen hervorrufen.

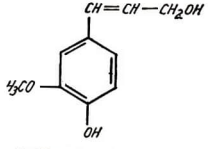


Die Gerbstoffe werden sofort nach der Biosynthese aus dem Plasma ausgeschieden. Ihre Anwesenheit innerhalb des Protoplasmas würde die Plasmaeiweiße schädigen. Gerbstoffe werden bevorzugt in Zellwänden des Holzes (Gerbhölzer, z. B. Eichenholz) und Vakuolen abgelagert. Gerbstoffhaltige Rinden werden wirtschaftlich genutzt.

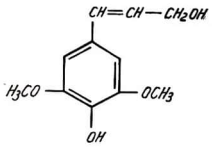
Gerbstoffe sind typische sekundäre Pflanzenstoffe. Sie werden als Endprodukte des Stoffwechsels ausgeschieden und können nicht wieder in den Stoffwechsel einbezogen werden. Sie besitzen keine primäre biologische Funktion, wenn sie auch sekundär für die gerbstoffhaltigen Pflanzen einen gewissen Fraß- und Infektionsschutz bilden.

Lignine

Unter Ligninen versteht man eine Gruppe von Stoffen, deren monomerer Baustein ein Phenylpropanderivat ist, und die durch Einlagerung in die sekundäre Zellwand eine Verholzung der Zellen bewirken. Die wichtigsten Ligninbausteine sind der Koniferyl- und der Syryngylalkohol. Koniferylalkohol ist der typische Baustein des Koniferenlignins, während Syryngylalkohol am häufigsten in Laubholzlignin vorkommt. Beide unterscheiden sich nur wenig in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur.



Koniferylalkohol



Syryngylalkohol

Die beiden genannten Ligninbausteine werden als Glykoside in kambiumnahen Zellen gebildet. Durch ein glykosidisches Enzym — eine β-Glukosidase — wird die Phenylpropankomponente aus der glykosidischen Bindung gelöst und nach Dehydrierung sukzessiv kondensiert. Die Verbindung zweier Bausteine kann auf verschiedene Weise erfolgen, beispielsweise zwischen dem 2. C-Atom der Seitenkette und der freien phenolischen Hydroxylgruppe des Benzolkerns. Koniferyl- und Syryngylalkohol werden innerhalb des Protoplasmas synthetisiert. Das fertige Lignin wird jedoch außerhalb des Plasmas in der Zellwand abgelagert.

Das Phenylpropangerüst der Ligninbausteine wird auf dem gleichen Wege wie die Aminosäuren Phenylalanin, Tyrosin oder Tryptophan gebildet. Als Zwischenprodukt tritt Shikimisäure auf. Dieser Biosynthesemechanismus wurde bereits im Zusammenhang mit den aromatischen Aminosäuren beschrieben (s. S. 375). In unserem Wissen über den Mechanismus der Verholzung bestehen noch große Lücken. So ist nichts darüber bekannt, wodurch die Umsteuerung des Stoffwechsels zustande kommt, welche die Bildung zelluloseartiger Zellwandsubstanzen beendet und den Beginn der Ligninproduktion bestimmt.

Die Ligninbildung tritt phylogenetisch gesehen nur bei den echten Landpflanzen auf. Erstmalig kommt sie bei den Farnen vor. Sie ist die Grundlage für den hohen Wuchs

bei Holzgewächsen. Er setzt große mechanische Festigkeit der Sproßachsen voraus, die mit zunehmender Höhe immer mehr durch Druck und Zug beansprucht werden.

Wegen seiner mechanischen Eigenschaften ist Holz ein sehr wertvoller Rohstoff für die menschliche Wirtschaft. In der Holzwirtschaft treten erhebliche Schäden durch phytopathogene Holzpilze auf. Dabei unterscheidet man zwischen Weiß- und Braunfäule. Die Unterscheidung beruht auf dem äußeren Krankheitsbild. Im ersten Falle sieht das kranke Holz zellstoffartig aus, während es im zweiten Falle brüchig und braun ist. Die verschiedenartigen Erscheinungsbilder beruhen auf unterschiedlichen chemischen Veränderungen an den Zellwänden des Holzes. Bei Weißfäule baut der Pilz das Lignin ab, während die Zellulose erhalten bleibt. Weißfäule wird z. B. durch *Polystictus sanguineus* und durch *Trametes pini* hervorgerufen. — Braunfäule erregende Pilze (*Merulius lacrimans* — der Hausschwamm; *Trametes lactinea* oder *Polyporus zonalis*) bauen die Zellulose ab, während das Lignin erhalten bleibt. Es färbt sich auf die Dauer am Licht braun, weshalb holzhaltiges Papier auch allmählich braun wird (Vergilben). Weiß- und Braunfäule entwerten das Holz, da es seine Eigenschaften verliert, die aus der gemeinsamen Wirkung von Zellulose und Lignin resultieren. Diese beiden chemischen Komponenten sind im Holz wahrscheinlich physikalisch verbunden. Es gibt auch Hinweise auf chemische Beziehungen zwischen beiden Stoffen.

Alkaloide

Unter Alkaloiden versteht man eine Gruppe von Stoffen, die fast nur in Pflanzen vorkommen und ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten. Meist befinden sich diese Stickstoffatome in einem heterozyklischen Ringsystem. Die basischen Eigenschaften der Alkaloide sind mehr oder weniger stark ausgebildet und haben auch zu ihrem Beinamen „Pflanzenbasen" geführt. Sie haben sehr unterschiedliche chemische Strukturen und sind nur durch ihre Giftwirkungen auf Nerven gemeinsam gekennzeichnet. Diesen Eigenschaften verdanken die Alkaloide auch ihre vielseitige Anwendung als Arznei- und Genußmittel, denn in geringen Mengen benutzt, können sie heilende oder anregende Wirkungen haben. Überdosen sind jedoch außerordentlich schädlich.

Die vielen verschiedenartigen chemischen Strukturen, die bei den Alkoholen vorkommen, lassen schon erkennen, daß diese Stoffklasse auch keine einheitliche biosynthetische Wurzel hat, sondern daß sie an unterschiedlichen Stellen aus dem Grundstoffwechsel abzuleiten ist. Die Alkaloide entstehen jedoch alle in Verbindung mit dem Stickstoffhaushalt der Pflanzen. Alkaloide werden in ganzen „Schwärmen" von Verbindungen mit ähnlicher chemischer Struktur und pharmazeutischer Wirkung synthetisiert. Häufig kommen mehrere dieser Stoffe zusammen in der gleichen Pflanze vor. Diese Eigenart kennzeichnet die Alkaloide als typische sekundäre Pflanzenstoffe. Auch die Tatsache, daß es bisher keine sicheren Berichte gibt, die eine Mobilisierung nachweisen, berechtigt also dazu, die Alkaloide zu den sekundären Pflanzenstoffen zu stellen. In vielen Fällen werden die Alkaloide auch aus dem Protoplasma ausgeschieden, z. B. in den Zellsaft oder in Milchröhren. Allerdings wird der Alkaloidstoffwechsel nicht in dem Maße unter Mangelbedingungen eingeschränkt, wie das bei anderen Sekundärstoffen der Fall ist.

Bisher sind über 2000 Alkaloide bekannt. Sie werden aus wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Gründen intensiv untersucht, allerdings ist bisher erst ein kleiner Teil aller Alkaloide chemisch gründlich bearbeitet worden. Gegenwärtig werden immer noch neue Alkaloidverbindungen gefunden. Ihre genaue Verbreitung in den Pflanzen ist

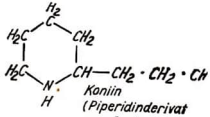
nicht bekannt, da viele Pflanzenarten noch nicht nach Alkaloiden durchsucht worden sind und auch methodische Probleme bestimmte Grenzen setzen. Unter den Familien der Bedecktsamer lassen sich jedoch bereits einige als besonders alkaloidreich hervorheben: *Solanaceae, Rubiaceae, Gentianceae, Ranales, Papaveraceae, Liliaceae.*

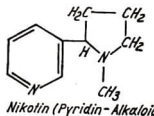
Die Alkaloide werden innerhalb der Pflanze oft an anderen Stellen gebildet, als die Konzentrationsverteilung auf die verschiedenen Organe und Gewebe vermuten läßt. So wurden Organe mit hoher Alkaloidkonzentration auch als die Orte der Biosynthese dieser Stoffe angesehen. Erst nachdem sich zeigen ließ, daß in den Wurzeln Alkaloide gebildet werden, und daß ein Alkaloidtransport stattfindet, mußte diese Auffassung aufgegeben werden. Die Alkaloidbildung in der Wurzel wurde hauptsächlich an Solanaceen nachgewiesen, besonders an Tabakarten. Gleichzeitig gelang mit diesen Untersuchungen auch der Nachweis, daß die Wurzel ein Organ mit eigener biosynthetischer Leistung und in ihrer Funktion nicht nur auf die Stoffaufnahmevorgänge beschränkt ist. Das führte zu der Auffassung von der „Wurzel als biochemischer Werkstatt" (MOTHES 1956).

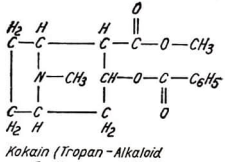
MOTHES führt im Handbuch der Pflanzenphysiologie 25 verschiedene Typen von Alkaloiden auf der Grundlage unterschiedlicher chemischer Grundgerüste an. Hier sollen nur einige davon als Beispiele erwähnt werden:

1. **Purin-Alkaloide** — Sie besitzen das gleiche chemische Grundgerüst wie die Purinbasen, die in den Nukleosiden, Nukleotiden und Nukleinsäuren vorkommen. Die bekannten anregenden Genußmittel Kaffee, Tee und der Kakao enthalten die Purin-Alkaloide Koffein, Theobromin und Theophyllin. Es sind verschieden stark methylierte Xanthine (Strukturformel des Xanthins s. S. 69).

2. **Piperidin- und Pyridin-Alkaloide** — Pyridin ist ein heterozyklischer Ring mit einem Stickstoffatom. Das Piperidin ist davon abzuleiten, da es ein durchgängig hydriertes Pyridin darstellt. Zu diesen Verbindungen gehört das Schierlingsgift Koniin (aus *Conium maculatum*).







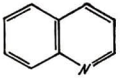
Auch in den Hauptalkaloiden des Tabaks ist ein Pyridinring enthalten. Er ist jedoch im Nikotin mit einem heterozyklischen 5-Ring und beim Anabasin mit einem heterozyklischen 6-Ring verbunden. Diese beiden heterozyklischen Ringe sind vollständig hydriert.

3. **Tropan-Alkaloide** — Das chemische Grundgerüst dieser Gruppe kann als Kondensationsprodukt aus einem vollständig hydrierten heterozyklischen 5- und einem entsprechenden 6-Ring aufgefaßt werden. Das Stickstoffatom und zwei Kohlenstoffatome gehören beiden Ringen in dem kondensierten System an. Kokain aus *Erythroxylon coca* und Hyoszyamin aus *Hyoscyamus*-Arten sind Tropanalkaloide.

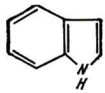
4. **Chinolin-Alkaloide,** 5. **Isochinolinalkaloide** — Obwohl diese beiden Gruppen von Alkaloiden mit Chinolin und Isochinolin sehr ähnliche chemische Grundgerüste enthalten, entstehen sie auf unterschiedlichen Biosynthesewegen.

Chinolin ist eine kondensierte aromatische Verbindung aus einem Benzol- und einem Pyridinring. Zwei Kohlenstoffatome sind beiden Ringen gemeinsam. Chinolin und Isochinolin unterscheiden sich dadurch, daß unterschiedliche C-Atome beiden Ringen angehören.

Zu den Chinolinalkaloiden gehören Chinin und Hydrochinin. Vertreter der Isochinolinderivate sind Papaverin, Kodein, Morphin, Thebain und die Berberinalkaloide aus der Berberitze.



Chinolin-Grundgerüst der Chinolin-Alkaloide



Indol-Gerüst

6. **Steroid-Alkaloide** — Das Sterangerüst wurde bereits im Zusammenhang mit den Isoprenderivaten behandelt. Zu den Alkaloiden, welche dieses chemische Grundgerüst besitzen, gehört u. a. das Solanidin.

7. **Indol-Alkaloide** — Eine ganze Reihe von Alkaloiden enthält das Indolgerüst, das uns bereits vom Tryptophan her bekannt ist (s. S. 375). Hierzu gehören auch die schweren Gifte Strychnin und Bruzin, die durch einen stark bitteren Geschmack ausgezeichnet sind.

Für die produzierende Pflanze haben die Alkaloide nach bisherigem Wissen keine Bedeutung. Sekundär können sie einen gewissen Fraß- und Infektionsschutz hervorrufen.

Steuerung und Regulation von Stoffwechselvorgängen

Wachstum, Differenzierung und Entwicklung eines Individuums sind Ausdruck seiner geordneten Stoffwechselaktivitäten. Im einleitenden Kapitel dieses Buches haben wir Ordnung in Raum und Zeit als Grundlagen für den geordneten Ablauf und das Zusammenwirken der Lebensvorgänge in einem Organismus genannt. In den Kapiteln, die sich mit den verschiedenen Stoffwechselvorgängen beschäftigen, wurden viele Beispiele für die räumliche und zeitliche Ordnung dargelegt. Die Entwicklung dieses geordneten Systems wird auf der Basis der in der DNS verschlüsselten Erbinformation qualitativ gesteuert. Die harmonische quantitative Abstimmung verschiedener Stoffwechselvorgänge untereinander und ihrer Reaktionen auf Umwelteinflüsse geschieht vielfach nach Art einfacher Regelkreise. Zur Verdeutlichung dieser Verhältnisse sei, ungeachtet der weitaus komplizierteren Situation im Bereich des Lebendigen, ein Vergleich mit Steuerung und Regelung in einem automatischen Produktionsvorgang gestattet. Die steuernde Information wird z. B. mittels eines Lochstreifens als Informationsspeicher eingegeben. Der qualitative Ablauf wird durch die darin verschlüsselte Information gesteuert. Die quantitative Abstimmung der Teilprozesse aufeinander erfolgt durch Regelkreise. Dem steuernden Lochstreifen entspricht die im ersten Teil der Vererbungsprozesse von Generation zu Generation weitergegebene und in der DNS verschlüsselte genetische Information. Diese Information wird durch den Stoffwechsel in die Ausbildung von Merkmalen umgesetzt (= Produktionsvorgang), wobei die quantitative Abstimmung durch Regulationsprozesse auf verschiedenen Ebenen der Realisierung der genetischen Information geschieht: Auf der Ebene der Transkription, der Translation, der Aktivität einzelner Enzyme oder der Energiebereitstellung.

Regulation auf der Ebene der Transkription

Als zweiten Teil der Vererbung kann man die Verwirklichung der Erbanlagen im einzelnen Individuum ansehen. Bei allen höheren Lebewesen bedeutet das die Ausbildung eines im submikroskopischen, mikroskopischen und makroskopischen Bereich strukturell und funktionell geordneten vielzelligen Organismus, die meist von einer einzelnen befruchteten Eizelle ausgeht. Wachstum und Differenzierung dieses Lebewesens sind das Ergebnis der Verwirklichung von Erbanlagen, welche in bestimmter zeitlicher Folge zur Realisierung freigegeben werden. Die Gene als Träger dieser Erbanlagen befinden sich in bestimmter räumlicher Folge linear angeordnet (Genkarten von Chromosomen!) in den Chromosomen. Die Regulation der Freigabe jener genetischen Informationen geschieht auf der Ebene der Transkription, bei der auf Basenpaarung be-

ruhenden komplementären Kopierung der DNS durch die Biosynthese von RNS (s. S. 400). Für die Regulation der Transkription gibt es ein Modell, das von den französischen Nobelpreisträgern JACOB und MONOD auf der Grundlage eingehender genetischer Untersuchungen an Mutanten von *Escherichia coli* entwickelt worden ist.

Bezeichnet man als Gen die strukturelle Einheit einer in DNS verschlüsselten Erbinformation, so kann man zwischen Struktur-, Operator- und Regulatorgenen unterscheiden. Ein Strukturgen verschlüsselt z. B. ein Protein, das als struktureller Baustein in der Zelle oder als Enzymprotein dient. Einem oder mehreren zusammengehörigen Strukturgenen (Zistrons = nicht mehr in kleinere Funktionseinheiten zerlegbare Gene), die dann eine Gruppe funktionell zusammengehöriger Enzyme verschlüsseln, ist ein für ihre Transkription verantwortliches Operatorgen vorangestellt. Operatorgen und Strukturgene bilden eine Transkriptionseinheit, die als Operon bezeichnet wird, weshalb man auch von der Operon-Theorie spricht. Zum Funktionieren der Transkription des betreffenden Operons ist die Mitwirkung eines weiteren Gens, das als Regulatorgen bezeichnet wird, erforderlich.

Dieser Mechanismus ließ sich an dem induzierbaren Enzym (s. S. 104) β-Galaktosidase aus *Escherichia coli* erforschen. Das Enzym wird durch Laktose (s. S. 104) indu-

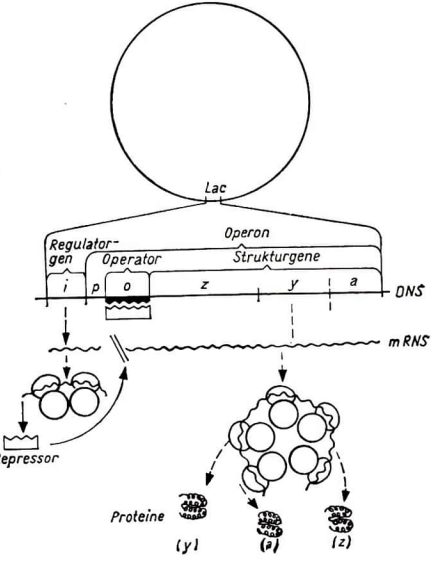


Abb. 453/1 Zusammenwirken von Lac-Regulator-, Operator- und Strukturgenen bei der Regulation der adaptiven Biosynthese von β-Galaktosidase in Zellen von *Escherichia coli* auf der Ebene der Transkription. Oben Schema des DNS-Moleküls mit der Lac-Operon-Region (Lac). Darunter gespreizte Darstellung dieser Region mit den verschiedenen Genen und dem Repressor am Operatorgen. Links die vom Regulatorgen gesteuerte Biosynthese des Repressorproteins an einem entsprechenden Polysom. Rechts die nach „Entschärfung" des Repressors durch Laktose erfolgende Synthese der mRNS am Lac-Operon und anschließende Biosynthese der Enzymproteine (y, a und z) an einem entsprechendem Polysom (aus GÜNTHER 1969)

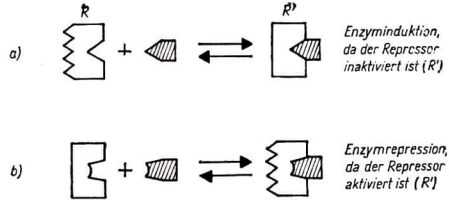


Abb. 454/1 Die beiden Formen der Repressorwirkung: a Der Repressor wird durch ein entsprechendes Substrat inaktiviert; b der Repressor wird durch ein entsprechendes Substrat, meist ein Stoffwechselprodukt, aktiviert. Das Regulatorgen verschlüsselt einen Repressor, der in spezifischer Weise auf das Operatorgen einwirkt. Treten Repressor und Operatorgen in Wechselwirkung, so wird das Operatorgen blockiert, die Transkription findet nicht statt. Wird der Repressor vom Operatorgen entfernt, dann beginnt die Transkription.

ziert, es fehlt bei Abwesenheit des Disaccharids. Zum Funktionieren der Laktosehydrolyse sind 3 Enzyme erforderlich, die β-Galaktosidase, die Laktosepermease und eine Transazylase, deren Funktion unklar ist. Alle 3 Enzyme werden durch 3 entsprechende Strukturgene verschlüsselt, denen ein gemeinsames Operatorgen vorgeschaltet ist. Das gesamte Operon wird als Lac-Operon bezeichnet, zu dem ein entsprechender Lac-Repressor durch das zugehörige Lac-Regulatorgen gebildet wird. Kommen Zellen von *E. coli* in ein Laktose enthaltendes Medium, so wirkt Laktose als Induktor, reagiert mit dem Repressor, dessen Konformation in einer Weise verändert wird, daß die Bindung zwischen Operatorgen und Repressor aufgehoben und die Transkription des Zistrons eingeleitet wird. Die synthetisierten Enzyme bauen Laktose zu Galaktose und Glukose ab, bis der Laktosevorrat erschöpft ist und zuletzt der Repressor wieder aktiviert und die Transkription des Lac-Operons wieder blockiert wird.

Im Falle der induktiven β-Galaktosidase-Bildung wird der Lac-Repressor durch die induzierende Verbindung inaktiviert und eine Transkription eingeleitet. Umgekehrt kann in anderen Fällen durch den Induktor auch eine solche Repressor-Induktor-Beziehung hergestellt werden, die zur Beendigung der Transkription führt. In diesem Falle bewirkt der Induktor eine derartige konformative Änderung am Repressor, daß es erst zur blockierenden Wechselwirkung zwischen diesem und dem Operatorgen kommt.

Das Operonmodell von JACOB und MONOD erklärt die induktive Biosynthese von Enzymen. Ungeklärt bleibt die Regulation des Regulatorgens. Der Repressor selbst konnte inzwischen isoliert und als ein Protein mit der relativen Molekülmasse von etwa 150000 identifiziert werden.

Ein Teil der Enzyme der Zellen ist konstitutiver Natur, also stets vorhanden und wird unabhängig von der Anwesenheit der betreffenden Substrate synthetisiert. Ihre Biosynthese wird ebenfalls auf der Ebene der Transkription reguliert. jedoch sind die Mechanismen dafür unbekannt. Tatsächlich ist stets nur ein Teil der DNS eines Chromosoms für die Transkription zugänglich, der größere Teil ist „inaktiviert" oder „maskiert". Die Regulation der „Aktivierung" bildet den Schlüssel zum Verständnis der

differenzierten Merkmalsausbildung im Verlaufe der Individualentwicklung. Zunächst war man der Auffassung, daß die an basischen Aminosäuren reichen Histone durch Wechselwirkung mit der DNS die differenzierte Maskierung oder Freigabe der genetischen Information bewirken könnten (s. S. 401). Doch erwies sich bald, daß die Zahl der verschiedenartigen Histone zu gering ist, um die Vielzahl der Gene spezifisch blokkieren oder freigeben zu können. Nach der Entdeckung von Phosphorylierung, Methylierung und Azetylierung der Histone durch entsprechende Enzyme hat sich die Auffassung entwickelt, daß möglicherweise Histonderivate die spezifische Blockierung und Freigabe von genetischen Informationen auf der Ebene der Transkription bewirken.

Regulation auf der Ebene der Translation

Über die Regulation auf der Ebene der Translation gibt es nur erste hypothetische Vorstellungen, jedoch keine gesicherten experimentellen Belege. Teilweise wird das Vorhandensein mehrerer spezifischer tRNS für eine bestimmte Aminosäure (s. S.404) mit der Regulation auf der Ebene der Translation in Zusammenhang gebracht. Eine dieser für ein seltenes Kodon spezifischen tRNS könnte als Minimumfaktor bei der Biosynthese eines Proteins und damit regulierend wirken. Auch der unterschiedlichen Lebensdauer verschiedener mRNS wird eine Regulationsfunktion zugeschrieben.

Regulation der Aktivität vorhandener Enzyme (allosterische Effekte)

Im Kapitel über Enzyme wurde die kompetitive Enzymhemmung durch eine dem natürlichen Substrat strukturell sehr ähnliche Verbindung erläutert. Diese Beeinflussung setzt am katalytisch aktiven Zentrum des Enzymmoleküls an. Daneben kennt man Enzymhemmungen oder -aktivierungen durch strukturell dem natürlichen Substrat ganz unähnliche Verbindungen. Man bezeichnet diese Art der Enzymbeeinflussung als allosterisch (sterisch unähnlich). Die Wirkung allosterischer Effektoren auf ein Enzym kann demnach nicht über das katalytisch aktive Zentrum des betreffenden Enzymmoleküls erfolgen, sondern muß über ein zweites, sogenanntes allosterisches Zentrum am Enzym bewirkt werden. Die Beeinflussung des Enzyms durch den allosterischen Effektor geschieht durch Änderung der Konformation, in deren Folge die Enzymaktivität herabgemindert oder ganz blockiert wird. Auf der Wirkung allosterischer Effektoren beruht häufig die Rückkopplungsregulation ganzer Reaktionsfolgen im Stoffwechsel, indem das oder ein Endprodukt der Umsetzungsfolge auf ein Enzym als allosterischer Inhibitor wirkt, das ganz am Anfang der Folge steht oder eine strategisch besonders wichtige Position einnimmt. Je höher die Endproduktkonzentration ist, desto stärker wird die Aktivität jenes Enzyms gedrosselt und umgekehrt. Allosterische Effektoren bewirken nicht nur Hemmungen, sondern können auch eine Aktivierung hervorrufen. Ein Beispiel für allosterische Hemmung und Aktivierung wurde von OHMANN und Mitarbeitern (1969) bei *Rhodopseudomonas spheroides* (photosynthetisch aktives Bakterium) gefunden.

Ribulose-5-phosphatkinase (s. S. 252f.) katalysiert den letzten Schritt bei der Regeneration des primären CO_2-Akzeptors im Calvin-Zyklus, die Phosphorylierung von Ribulose-5-phosphat zu Ribulose-1,5-diphosphat. Es handelt sich dabei um eine Schlüsselreaktion für die Reaktionsfolgen bei der CO_2-Assimilation. Ribulose-5-phosphatkinase wird durch $NADH_2$ allosterisch aktiviert. $NADH_2$ ist Produkt der photosynthetischen Redoxreaktionen (s. S. 246) und eine Voraussetzung für die CO_2-Reduktion im Calvin-Zyklus. Die allosterische Beeinflussung des Enzyms durch $NADH_2$ ermöglicht eine Abstimmung zwischen Intensität der zur Reduktion von NAD führenden photosynthetischen Redoxreaktionen und CO_2-Reduktionszyklus. Umgekehrt wird dasselbe Enzym durch AMP allosterisch gehemmt. Diesen Effekt kann man dahingehend interpretieren, daß bei Mangel an ATP eine Reaktionsfolge gebremst wird, für deren Ablauf ATP erforderlich ist.

Regulierende Wirkung des ATP/ADP-Verhältnisses

Mangel an ADP als Phosphatakzeptor in Reaktionen der Glykolyse, die mit Substratphosphorylierung gekoppelt ablaufen, wirkt bremsend auf den Umsatz in dieser Reaktionsfolge und umgekehrt (s. S. 326f.). ATP-Überschuß und ADP-Mangel bremsen den Elektronenfluß in der Atmungskette. Das Verbindungspaar ATP/ADP bewirkt als zentraler Energieüberträger und -Speicher eine Regulation für viele Synthese- und Abbauvorgänge (s. S. 355, 393 ff.).

Literaturverzeichnis

1. Weiterführende Lehr- und Handbücher

BERGMEYER, H. U. (Hrsg.): Methoden der enzymatischen Analyse. 2. Aufl., 3 Bde. — Akademie-Verlag, Berlin 1970.

BEYER, H.: Lehrbuch der organischen Chemie 13./14. Aufl. — Hirzel Verlag, Leipzig 1967.

BIELKA, H. (Hrsg.): Molekulare Biologie der Zelle. — VEB Gustav-Fischer Verlag, Jena 1969.

DOBY, G.: Plant Biochemistry. — Akadimiai Kiadó, Budapest 1965.

GEISSLER, E. (Hrsg.): Desoxyribonukleinsäure — Schlüssel des Lebens. — Akademie Verlag, Berlin 1970.

GEISSLER, E. (Hrsg.): Meyers Taschenlexikon Molekularbiologie. — VEB Bibliographisches Institut, Leipzig 1972.

GRÄSER, H.: Biochemisches Praktikum. — VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin 1971.

HASSENSTEIN, B.: Biologische Kybernetik. Eine elementare Einführung. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1972.

HOFMANN, E.: Dynamische Biochemie. Teile I bis IV. — Akademie Verlag, Berlin ab 1970.

JAKUBKE, H. D. und JESCHKEIT, H.: Aminosäuren, Peptide, Proteine. Eine Einführung. — Akademie Verlag, Berlin 1969.

KEIL, B. und ŠORMOVA, Z.: Laboratoriumstechnik für Biochemiker. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1965.

LUCKNER, M.: Der Sekundärstoffwechsel in Pflanze und Tier. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1969.

LUNDEGÅRDH, H.: Pflanzenphysiologie. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1960.

LYR, H., POLSTER, H. und FIEDLER, H. J.: Gehölzphysiologie. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1967.

MOHR, H. und SITTE, P.: Molekulare Grundlagen der Entwicklung. — Akademie Verlag, Berlin 1971.

PAECH, K.: Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe. — Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950.

PAECH, K. und TRACEY, M. (Hrsg.), fortgeführt von LINSKENS, H. F. und TRACEY, M.: Handbuch der Pflanzenanalyse, 7 Bde. — Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg ab 1955.

PARTHIER, B. und R. WOLLGIEHN: Von der Zelle zum Molekül. Einführung in die Molekularbiologie. — Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G., Leipzig 1971.

Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry. I. U. B. Symposium Ser. Vol. 20. — Pergamon Press, New York-London-Paris 1961.

RICHTER, G.: Stoffwechselphysiologie der Pflanzen. Eine Einführung. — Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969.

ROTZSCH, W.: Einführung in die funktionelle Biochemie der Zelle. — Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1970.

RUHLAND, W. (Hrsg.): Handbuch der Pflanzenphysiologie. 18 Bde. — Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg ab 1955.

SITTE, P.: Bau und Feinbau der Pflanzenzelle. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1965.

TRÄGER, L.: Einführung in die Molekularbiologie. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1969.

2. Fortschrittsberichte

Annual Reviews of Plant Physiology. — Ann. Rev. Inc., Palo Alto, California; jährlich 1 Band.

Annual Reviews of Biochemistry. — Ann. Rev. Inc., Palo Alto, California; jährlich 1 Band.

Biologische Rundschau. — VEB Gustav Fischer Verlag, Jena; jährlich 1 Band.

Fortschritte der Botanik. — Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg; jährlich 1 Band.

Progress in Phytochemistry. — Interscience Publ. London, New York, Sydney; ab 1968.

Weitere Hinweise auf Originalarbeiten und Sammeldarstellungen können den o. a. Werken entnommen werden.

Quellennachweis für Abbildungen

H. Bielka, Biol. Rundsch. 1/1963 (Abb. 76/2); L. Brauner, Handb. d. Biol., Hrsg. L. van Bertalanffy, Bd. 1/4 Akadem. Verlagsges. Athenaion, Konstanz (o. J.) (Abb. 171/1, 172/1, 175/1, 178/1, 184/2, 218/1); E. Bünning, Entwicklungs- u. Bewegungsphysiol. d. Pfl., 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1953 (Abb. 17/1); M. O. Dayhoff u. R. V. Eck, Atlas of protein sequence and structure (S. 102), National Biomed. Res. Found., Silver Spring Maryland, 1969 (Abb. 77/1); G. Erikson et al., Ber. dtsch. Bot. Ges. 74/1961 (Abb. 24/2, 148/1, 149/1); D. Fendel, Molekularer u. übermolekularer Aufbau von Holz, Umschau 70 (S. 434 bis 441), 1970 (Abb. 161/1); H. Fitting, Ber. dtsch. Bot. Ges. 38/1920 (Abb. 23/5); J. S. Fruton u. S. Simmonds, General Biochemistry, 2. Aufl., Wiley & Sons Inc., New York 1959 (Abb. 95/1, 96/1, 348/1); E. Geißler (Hrsg.), Desoxyribonukleinsäure — Schlüssel des Lebens, Akademie-Verlag, Berlin 1970 (Abb. 409/1 u. hinteres Vorsatz, 4., 7.); M. Gibbs, Ann. Rev. Plant Physiol. 10/1959 (S. 354); E. Günther, Grundriß d. Genetik, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1969 (Abb. 453/1); H. v. Guttenberg, Lehrb. d. allg. Bot., 2. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1952 (Abb. 180/1, 181/1, 222/1); Handb. d. Pflanzenphysiol., Hrsg. W. Ruhland, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg: K. Decker u. F. Lynen, Bd. 12/1960 (S. 297); F. S. Meyer, Bd. 2/1956 (Abb. 174/1), W. J. Whelan, Bd. 4/1958 (S. 347), E. v. White, Bd. 6/1958 (S. 322), H. v. Witsch, Bd. 7/1957 (Abb. 433/1), A. Zeller, Bd. 7/1957 (Abb. 430/1); E. Harbers, Nukleinsäuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1969 (Abb. 399/1, 404/1, 407/1, 454/1 u. hinteres Vorsatz, 1., 2., 3., 5., 6., 8); J. Heyrovsky u. P. Zuman, Einführung in d. prakt. Polarographie, Verlag Technik, Berlin 1959 (Abb. 124/1, 125/1, 125/2); O. Hoffmann-Ostenhof, Enzymologie, Springer-Verlag, Wien 1954 (Abb. 92/1, 93/1); M. D. Kamen, Primary Processes in photosynthesis, Academic Press, New York — London 1963 (S. 243); N. Karlson, Kurzes Lehrb. d. Biochemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964 (Abb. 76/1); P. Karrer, Lehrb. d. org. Chemie, 13. Aufl., VEB Georg Thieme Verlag, Leipzig 1961 (Abb. 60/1, 61/2); K. Krebs u. H. L. Kornberg, Ergebn. Biol. 49/1957 (S. 305); W. Kreutz, Röntgenographische Strukturuntersuchungen in d. Photosyntheseforschung, Umschau 66 (S. 806 bis 813), 1966 (Abb. 150/1, 151/1, 152/1 u. vorderes Vorsatz); A. L. Lehninger, Bioenergetik. Molekulare Grundlagen d. biol. Energieumwandlungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970 (Abb. 318/1, 398/1); Lehrbrief Pflanzenphysiol. Praktikum f. d. Fernstudium Teil 1, Hrsg. K. Münitz, Manuskriptdruck, Potsdam 1960 (Abb. 184/1, 188/1, 190/1, 193/1, 232/1 a); Lehrbrief Pflanzenphysiol. Praktikum f. d. Fernstudium Teil 2, Manuskriptdruck, Potsdam 1959 (S. 321 ff.); Lehrb. d. Bot. f. Hochsch., 28. Aufl., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1962 (Abb. 154/2, 156/1, 161/1d, 207/1, 215/1, 224/1, 229/1, 231/1, 232/1b, 265/1); H. Lundegardh, Pflanzenphysiol., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1960, (Abb. 231/2); H. Mothes, Naturwissenschaften 47/1960 (Abb. 129/1); J. Olson, J. biol. chem., 234/1959 (Abb. 91/1); K. Paech, Biochemie u. Physiol. d. sekundären Pflanzenstoffe, Springer-Verlag 1950 (Abb. 432/1); J. S. Pate, Physiological aspects of inorganic and intermediate nitrogen metabolism, in Aspects of Nitrogen Metabolism and Utilization in Plants, Symposium, Long Ashton, Bristol 1968 (Abb. 414/1); Th. Peters, The biogenesis of proteins, in P. Bernfeld (Hrsg.) Biogenesis of natural compounds, 2. Aufl. (S. 477 bis 536), Pergamon Press, Oxford, London, New York 1967 (Abb. 142/1); E. Rabinowitsch, Photosynthesis and Related Processes, Bd. 2, Teil 1 (1951), Interscience Publ. Inc., New York 1945 bis 1956 (Abb. 264/1, 267/1, 270/1, 276/1, 276/2); Reanal Budapest, Fabrikschrift 1970 (Abb. 123/1); Th. Schmucker u. G. Linnemann, Handb. d. Mikroskopie in d. Technik, Hrsg. H. Freund, Bd. 5, Teil 1, Umschau Verlag, Frankfurt/M., 1951 (Abb. 23/3); R. Scott-Russel, Wurzelsysteme u. Pflanzenernährung — einige neue Gesichtspunkte, Endeavour 29 (107, S. 60 bis 66), 1970 (Abb. 189/1, 189/2); P. Sitte, Ber. dtsch. Bot. Ges. 74/1961 (Abb. 147/1b, 162/1); P. Sitte, Biomembranen-Struktur u. Funktion, Ber. dtsch. Bot. Ges. 82 (S. 329—384), 1969 (Abb. 140/2, 194/1, 324/1); E. C. Slater, The coupling between energy — yielding and energy — utilizing reactions in mitochondria, Quart. Rev. Biophys. 4 (S. 37 bis 71), 1971 (Abb. 323/1, 325/1, 326/1); Spektrum, Titelseite, 1971 (Abb. 405/1); F. C. Steward, Plant Physiology, Bd. 1, Academic Press Inc., New York ab 1960 (Abb. 140/1, 147/1b, 161/1c, 240/1, 288/1, 289/1, 293/1, 330/1); L. Träger, Einführung in d. Molekularbiol., VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1969 (Abb. 410/1); G. W. Whaley, H. H. Mollenhauer u. J. H. Leech, Amer. J. Bot. 47/1960 (Abb. 145/1, 147/1c).

Abbildungsnachweis

Reproduktionen: Amer. J. Bot. 47/1960 (Abb. 144/1, 145/1, 147/1c); Ber. dtsch. Bot. Ges. 38/1920 (Abb. 23/5), 74/1961 (Abb. 24/3, 148/1, 149/1); VEB Chemische Werke Buna (Abb. 113/1); Deutsche Staatsbibliothek, Berlin (Abb. 23/4, 24/2); Naturwissenschaften 15/1960 (Abb. 129/1); H. Freund, Handb. d. Mikroskopie in d. Technik, Frankfurt/M. 1951 (Abb. 23/3); VEB Glaswerke Stützerbach (Abb. 111/1); Heyrovsky/Zuman, in Lehrb. d. Bot. f. Hochsch., Jena 1962 (Abb. 156/1, 161/1, 207/1, 232/1b); „Ruperto-Carola" 31/1962 (24/1); VEB Vakutronik Dresden (Abb. 128/1); VWV Berlin (Abb. 22/3, 23/2); Zentralbild Berlin (Abb. 21/1, 21/2, 21/3, 22/1, 22/2, 23/1).

Zeichnungen (nach Skizzen bzw. Angaben des Autors): Marita Behring, Berlin (Abb. 77/1, 123/1, 140/2, 142/1, 150/1, 151/1, 152/1, 161/1a/b, 189/1, 189/2, 194/1, 318/1, 323/1, 324/1, 325/1, 326/1, 398/1, 399/1, 404/1, 405/1, 407/1, 409/1, 410/1, 414/1, 453/1, 454/1 sowie alle Formelzeichnungen); Evelyne Bobbe, Berlin (Abb. 37/1, 38/1, 134/2, 154/2, 161/1c, 162/1, 162/2, 165/1, 171/1, 175/1, 184/2, 188/1, 190/1, 193/1, 215/1, 218/1, 224/1, 229/1, 231/1, 231/2, 232/1b, 265/1); Werner Fahr, Berlin (Vorsätze); Eberhard Graf, Berlin (Abb. 76/2, 122/1, 134/1, 135/1, 137/1, 154/1, 156/2, 166/1, 211/1, 236/1); Heinz Grothmann, Berlin (Abb. 17/1, 61/1, 61/2, 63/1, 76/1, 88/1, 91/1, 92/1, 93/1, 95/1, 96/1, 110/1, 112/1, 115/1, 118/1, 120/1, 124/1, 125/1, 127/1, 140/1, 159/1, 168/1, 172/1, 174/1, 180/1, 181/1, 222/1, 240/1, 264/1, 267/1, 270/1, 276/1, 276/2, 288/1, 289/1, 293/1, 330/1, 348/1, 430/1, 431/1, 432/1, 433/1).

Sachwortverzeichnis

Adenin 69, 71
Adenosin 71
Adenosin-5′-monophosphat 71, 393
Adenosin-5′-phosphosulfat 282, 376
Adenosintriphosphat 343
S-Adenosylhomocystein 376
Adenosylmethionin 376
Adenylsäuresystem 395
Adermin 106
ADP-Glukose 346
Adsorptionschromatographie 25, 114
Äpfelsäure 47, 257, 280, 304, 307
Äpfelsäuredehydrogenase 307
Äthanol 299
Äthanolamin 435
ätherische Öle 437 f.
Äthylendiamintetraessigsäure 143
Akonitase 306
cis-Akonitsäure 48, 306
Aktinomyzine 97
Aktivatoren 97
aktiver Transport 194
Aktivierungsenergie 92
Akzeptorposition 406
Alanin 52, 54, 304, 371, 386
–, Biosynthese 311, 372
Alaninaminotransferase 371
Alanin-Hydroxybrenztraubensäure-Aminotransferase 372
Alanyl-tRNS-Synthetase 102
Albumine 64, 415
Aldehydreduktase 91
Aldolase 251, 253, 294, 338, 340
Aldolasereaktion 422
Aldosen 27 f.
Alginase 42
Alginsäure 42, 353
Alkaloide 69, 158, 437, 439, 449
Alkoholdehydrogenase 99, 299
Allantoinsäure 57, 396 f.
Altersfett 432
Ameisensäure 45
Amide 357
Amidierung 368
Amine 356, 386
Aminierung, reduktive 367
α-Aminoadipinsäure 374
Aminoacyl-Transfer-RNS 390, 403
Aminoacyl-tRNS-Synthetase 404
γ-Aminobuttersäure 386
Aminogruppe 51
Aminogruppenübertragung 368
α-Amino-β-ketoadipinsäure 269
δ-Aminolävulinsäure 269
Aminosäureabbau 384
Aminosäuredekarboxylasen 386
Aminosäurehydrogenasen 385
Aminosäuren 51, 253, 256
–, Aktivierung 403
–, aromatische 374
–, Biosynthesewege 370, 374
–, essentielle 51
–, nichtproteinogene 51
–, primäre 367
Aminosäureoxydasen 385
Aminotransferasen 100, 369
Ammoniakentgiftung 389
Ammoniumsalze 358
amphistomatische Blätter 222
Ampholyte 82
Amylasen 36, 344, 350
α-Amylase 101, 348
β-Amylase 348
Amylopektin 38, 347
Amyloplast 144, 153
Amylose 37, 346
Anabasin 450
Anomalien des Wassers 169
anorganische Komplemente 91
Anthozyane 158, 271, 438
Anthozyanidine 447
Anthranilsäure 375
Anthrazenderivate 438
Antibiotika 97
Antikodons 405
D-Aplose 28
Apoenzym 68, 90
Arabane 42
Arabinose 31, 34, 338, 352
Arabogalaktane 352
Arachinsäure 45
Arbeitsphasekern 155
Arginase 382
Arginin 55, 380 ff.
Arginobernsteinsäure 381
Askorbatoxydase 91
Askorbinsäure 33, 106, 320, 341 f., 347
Askorbinsäureoxydase 320
Askorbinsäuresystem 320
Asparagin 57, 389
Asparaginsäure 55, 257, 304, 357, 361, 381, 386, 391, 393
L-Asparaginsäure 371
Aspartat-Aminotransferase 99, 257, 369
Assimilation, oxydative 288
Athiorhodaceae 280
Atmung 22, 24, 34, 287
Atmungskette 309, 316
Atmungskettenphosphorylierung 289, 321
ATP 24
Aureavarietäten 271
Autolyse 138
Azetate 45
Azetazetyl-CoA 300, 441
Azetoazetyl-CoA-Thiolase 99
Azetoazetylrest 424
Azetoazetyl-S-ACP 424
Azetylglukosamin 354
Azetylglukosamin-1-phosphat 354
N-Azetylglutaminsäure 380
N-Azetylglutaminsäuresemialdehyd 380
Azetyl-Koenzym-A 45, 107, 300, 422, 441
–, Azetyltransferase 99
–, Hydrolase 101
–, Synthetase 102
Azetyllaktat 372
Azetylornithin 380
Azyl-carrier-Proteine (ACP) 423
Azyl-CoA-Dehydrogenase 428
Azyl-Thiokinase 427
Azyltransferasen 423

Bacillus oligocarbophilus 285
Bacterium delbrückii 299
Bakterien, Photosynthese 279
Bakteriochlorophyll 266, 280
Bakteriophagen 77, 400
Basenpaarung 74, 76, 399
Beggiatoa 285
Berberinalkaloide 451
Bernsteinsäure 47, 307
Bernsteinsäurehydrogenase 307
Betaine 438
Bionembran 139
Bios II 106
Biotin 106, 423
Biotinkarboxylase 423
Biuretreaktion 67
Blattproteine 417
Blausäureglykoside 438
Bluten 232
Blutungssäfte 415
Boden 185
Bodenluft 185
Bodenwasser 185, 187
Borneol 443
Brenztraubensäure 46, 294, 296, 304 f., 371
Bruzin 451
n-Buttersäure 46
Buttersäuregärung 300
Butyryl-S-ACP 424

CALVIN 312
Calvinzyklus 304
Carrier (= Träger) 195
C_4-Dikarbonsäure-Weg 257, 304
Chemosynthese 236, 281
Chinin 451
Chinolin-Alkaloide 451
Chinone 321
Chitin 34, 42, 354
Chitin, Biosynthese 354
Chitinsynthetase 354
Chloramphenicol 97
Chlorophyll 24, 78, 80, 136, 265, 356
Chlorophyll a 245
Chlorophyllase 81
Chlorophyll, Biosynthese 267
Chlorophyllid 81, 269
Chloroplasten 148, 243, 245
Chloroplasten-DNS 403
Chloroplastenproteine 417
Chlorosen 271
Cholesterin 444
Cholin 435, 438
Chorisminsäure 375

Chromatiden 157
Chromatin 134, 155
chromatische Adaptation 274
Chromatographie 114
Chromonemata 157
Chromoplasten 153f.
Chromoproteide 67, 271
Chromosomen 156
Clostridium 285, 300
CO_2-Reduktionszyklus nach Calvin 249

Dauerzellen 135, 163
Dehydroaskorbinsäure 320, 341
Delphinidinchlorid 447
Denaturierung 67
Denitrifikanten 362
Denitrifikation 285
Densitometer 122
Deplasmolyse 175
Desaminierungen, oxydative 385
Desoxyribonukleasen 399
Desoxyribonukleinsäure (DNS) 25, 67, 74
Desoxyribose 31, 34
Desoxyriboside 70
Desoxyribotide 70
Desoxyuridindiphosphat 322
Dextrine 38, 348
Dialyse 65
Diaminopimelinsäure 374
1.3-Diaminopropan 390
Diastereomerie 28
Dichte 131
Diffusion 170
Digitalisglykoside 444
Digitoxose 27
Dihydroorotsäure 391
Dihydroxyazetonphosphat 422
Diktyosomen 143
2.4.-Dinitrophenol 322
Dinukleotide 70
Dioxyazeton 31, 34
Dioxyazetonphosphat 251, 294, 314, 338, 340
1.3.-Diphosphoglyzerinsäure 250, 257
Diphosphopyridinnukleotid (DPN) 72
Disaccharide 27, 35, 342
Dissimilation 287
Dissoziationsfaktor 409
Disulfidbrücken 378
Diterpene 444
DNS, Abbau 397
DNS-, Biosynthese 397
DNS-Ligase 399
DNS-Polymerase I u. -II 399
DNS, Replikation 397f.
Donatorposition 406
Donnan-Potentiale 183
Doppelhelix 75
Druckstrom-Theorie 217
Dunkelreaktion 24, 249
Dünnschichtchromatographie 26, 116

Effektoren 91, 97, 456
Eisenbakterien 283, 285
Eiweiße 61, 136, 356
Ektodesmen 191
Elektronenmikroskop 25
Elektrophorese 26, 121
Elementarfibrillen 160
Elongation 403
Endonukleasen 400, 402
Endopeptidasen 412
endoplasmatisches Retikulum 132, 134, 141, 144
Endoxydation 321

Endozytose 139
Energie, arbeitsfähige 85
Energie, freie 85
Enolase 296
Enolbrenztraubensäure 257
Enoyl-ACP-Reduktase 424
Enthalpie 85
Entropie 85
Entwicklung 18
Enzym, kondensierendes 306
enzymatische Komplemente 90
Enzymbenennung 98
Enzyme 22, 68, 89, 90
–, induzierbare 104
–, konstitutive 104
–, proteolytische 412
Enzymeinheiten 94
Enzymhemmung, kompetitive 456
Enzyminduktion 455
Enzymrepression 455
Enzym-Substrat-Komplex 93
Epimerase 338
Ergastoplasma 142
Ergosterin 444
D-Erythrose 31
L-Erythrose 31
Erythrose-4-phosphat 252, 313, 340, 374
Essigsäure 45, 280
–, aktivierte 422
Exonukleasen 400, 402
Exopeptidasen 412
Exosmose 176
Exozytose 139

Farnesol 444
Farnesylpyrophosphat 442
Fermente 68, 90
Ferredoxin 68, 246
Ferredoxinreduktase 246
Fette 43, 69, 136, 421
–, Biosynthese u. Abbau 425
Fettsäuren 43, 45
–, Abbau 427
Fettsäuresynthetase 423
Fettspeicherung 430
Fettstoffwechsel 430
Fibrillen 160
Flavanderivate 438, 446
Flavangerüst, Biosynthese 447
Flavin-Adenin-Dinukleotid (FAD) 72, 364
Flavinmononukleotid (FMN) 72
Flavone 158, 271, 438
Flavonol 446
Fluoreszenz des Chlorophylls 244
Folsäure 105
Formiate 45
Formiattransferasen 105
Formyl-methionyl-tRNS^{fmet} 407f.
Fortpflanzungsvorgänge 19
freier Raum (free space) 192
Fruktosane 350
Fruktose 31, 34
Fruktose-1,6-diphosphat 33, 251, 294, 334, 338, 340, 343
Fruktose-6-phosphat 252, 313, 338, 340, 343, 354
Fukoxanthin 271, 445
Fumarase 307
Fumarsäure 47, 307, 381
Furanosen 29

Galaktane 42
Galaktose 31, 34, 338, 434
Galaktose-1-phosphat 345
β-Galaktosidase 104, 454
Galaktowaldenase 338
Galakturonsäure 32, 41, 352
Gallenfarbstoffe 79, 83

Gallensäure 444
Gallussäure 438, 447
Gärung 22, 24, 34, 287
–, alkoholische 299
Gaschromatographie 116
Gefäßinhalt 208
Gelelektrophorese 62
Gelfiltration 62
Gentiobiose 36
Geraniol 441, 443
Geranylpyrophosphat 442
Gerbstoffe 158, 437f., 447
–, hydrolysierbare 447
Gewebekultur 25
Gewebespannung 178
Globuline 64, 415f.
Glukonsäure 32
Glukosamin 34, 42, 354
Glukosamin-6-phosphat 354
Glukosan 39
Glukose 31ff., 434
Glukose-1-phosphat 343
Glukose-6-phosphat 312, 337, 343, 344
Glukose-6-phosphatdehydrogenase 312
Glukosephosphatisomerase 102
β-Glukosidase 351, 448
Glukuronsäure 342, 352
Glutamin 57, 357, 384, 389
Glutaminsäure 55, 357, 361, 367
L-Glutaminsäure 371
Glutaminsäuredehydrogenase 367
Glutaminsäuredekarboxylase 385
Glutaminsäurehydrogenase 385
Glutaminsäure-γ-semialdehyd 379, 382
Glutaminsynthetase 103, 390
Glutathion 57, 320
Gluteline 64, 415f.
Glykogen 27, 38f., 338, 349
Glykolipide 50, 434
Glykolsäure 46, 334, 371
Glykolsäurestoffwechsel 333
Glykolyse 24, 255, 294, 309
Glykoproteide 67
Glykoside 158
glykosidische Bindung 35, 342
Glyoxalat 371
Glyoxylsäure 46, 310, 334
Glyoxylsäurezyklus 310, 371, 429
Glyoxysomen 429
Glyzeridgemische 49
Glyzerin 43, 49, 434
Glyzerinaldehyd 28, 34
D-Glyzerinaldehyd 31
Glyzerinaldehyd-3-phosphat 250, 294, 312, 337, 340
Glyzerin-1-phosphat 422
Glyzerinphosphatdehydrogenase 422
Glyzerinphosphatide 50, 434
–, Biosynthese 435
Glyzerinsäure 46
Glyzin 54, 371
–, Synthese 371
Glyzinaminotransferase 372
Golgi-Apparat 134, 141ff.
Grana 152
Grenzplasmolyse 176
Grundstoffwechsel 437
Gruppenübertragungsenergie 87
Guanin 69, 71
Guanosin 71
Guanosindiphosphoglukose 351
Guanosin-5'-monophosphat 71, 393
Gulonsäure 342
Gulose 342
D-Guluronsäure 42
Guttapercha 437f., 445
Guttation 231

Halbazetalbildung 29
Halbstufenpotential 126
Häm 78
Hämatin 80
Hämin 80
Hämoglobin 78, 356
Harnsäure 69 f.
Harnstoffbildung 380
Harnstoffzyklus 380
Harzsäuren 444
Helix-Struktur 59
Hemizellulosen 27, 42, 158
Heptosen 27, 31, 340
Hexosen 27, 31
Hexosemonophosphatweg 312, 338, 374
Hexosemonophosphatzyklus 255,306
Hexosephosphat 33
Hill-Reagenzien 242
Hill-Reaktion 241
Histidin 51, 56
–, Biosynthese 384
Histone 64, 401, 456
Hofmeistersche lyotrope Reihe 181
Hoftüpfel 163
Holoenzym 90
Homoserin 377
Homozystein 376
HORECKER 306, 312
Horeckerzyklus 306
Hydathoden 191, 231
Hydrochinon 451
Hydrogenase 365
Hydrolasen 98, 100
hydropassives Öffnen der Spaltöffnungen 227
hydropassives Schließen der Spaltöffnungen 227
β-Hydroxyazyl-ACP-Dehydratase 424
β-Hydroxyazyl-CoA-Dehydrogenase 428
β-Hydroxyazylrest 425
D-(β)-Hydroxybutyryl-S-ACP 424
Hydroxylamin 363, 365
Hydroxylgruppe, glykosidische 29
β-Hydroxy-β-Methylglutaryl-Koenzym A 442
p-Hydroxyphenylbrenztraubensäure 376
Hydroxyprolin 55
–, Biosynthese 379, 382
Hygrophyten 229
hypostomatische Blätter 222
Hypothese, chemische 323
Hypothese, chemiosmotische 324
Hypoxanthin 69, 71, 405

Induktor 455
Indol-Alkaloide 451
Informosomen 403
Inhibitor, allosterischer 456
Inhibitoren 97
Initiation 403
Initiationsfaktor 409
Initiationskomplex 407 f.
Inosin-5'-monophosphat 71, 393
Inosinsäure 393
Inosit 33, 71
Insulin 58, 60
Intrabilität 138
Interfibrillarräume 160
Interphasekern 155
Inulin 27, 30, 37, 40, 344, 350
Inulosukrase 344
Invertase 344
Invertzucker 344
Imidazolring 384
Ionenaustauscherchromatographie 115, 119
Ionenaustauschertechnik 26
Isochinolinalkaloide 451
isoelektrischer Punkt (IEP) 52, 66
Isoleuzin 51, 54, 373
–, Biosynthese 372
Isomerasen 98, 102, 338
Isopentenylpyrophosphat 442
Isopren 438
–, aktiviertes 442
Isoprenderivate 438, 441 f.
Isophosphorylase 347
Isotope 26, 126
Isozitratlyase 101, 310
iso-Zitronensäure 48, 306
iso-Zitronensäuredehydrogenase 307, 330

JACOB 454

Kadaverin 386, 390
Kalziumoxalat 439
Kampfer 441, 443
Kapsaxanthin 445
Karbamat 380
Karbamylphosphat 368, 381, 391
Karbonsäuren 43
Karboxydismutase 250
Karboxylierung 304
Karotinoide 136, 269, 438, 445
Karotin 270, 444
Karyolymphe 155
Katalase 79, 83
Katalyse, biologische 90
Katalyse, enzymatische 89, 92
katalysierte Permeation 192
Katechine 438
Katechingerbstoffe 438, 446 f.
Kautschuk 437 f., 442, 445
Kephalin 434
β-Keratin 59
Kernkörperchen 155
Kernmembran 134, 144
β-Ketoazyl-ACP-Reduktase 424
β-Ketoazyl-CoA 428
β-Ketoazyl-CoA-Thiolase 428
α-Ketoglutarsäure 48, 307, 367
α-Ketoglutarsäurehydrogenase 307
Ketohexokinase 100
Ketolasen 340
Ketosäure 51
Ketosen 27
Kinetin 418
Kjeldahl-Methode 63
Koagulation 67
Kode 78, 403
–, degenerierter 405
–, genetischer 402, 404
Kodein 451
Kodon-Antikodon-Beziehung 406
Koenzym 68, 90, 104
Koenzym A 73, 386
Koferment 90
Koffein 69, 70, 450
Kohlendioxid 274
–, Reduktion 249
Kohlenhydrate 27, 36, 136, 337
Kohlensäure, aktivierte 423
kohlenstoffautotroph 235
kohlenstoffheterotroph 235
Kokain 450 f.
Kokarboxylase 105
Kolloide 65
Kolophonium 444
Kompensationspunkt 263
Konfiguration 28
Konformation 65, 411
Koniin 450
Kork 45
Kozymase 104
KREBS 305
Krebs-Zyklus 306
Krotonyl-S-ACP 424
Krozetin 444
Kryoskop 177
kryoskopische Methode 25, 177
Kryptoxanthin 270
Kutikula 45
Kutin 45, 50, 160, 438

Lac-Operon 455
Lac-Regulatorgen 455
Lac-Repressor 455
Laktame 383
Laktatdehydrogenase 298
Laktoflavin 107
Laktose 36, 342, 345, 455
Laktosepermease 455
Laktosephosphat 345
Laurinsäure 45
Leghämoglobin 78, 361
Legumelin 64
Legumin 64, 415, 448
Leitgeschwindigkeit 211
Lentizellen 191, 228, 231
Leukoplasten 153 f.
Leukosin 64
Leuzin 51, 55, 373
–, Biosynthese 372
Leuzylpeptidasen 413
Lezithin 50, 434
Lichtabsorption, Maximum 266
Licht-Assimilations-Kurve 240
Lichtblätter 263, 272 f.
Lichtfaktor 259
Lichtreaktion 24, 244 f.
Licht- u. Dunkelreaktion 241
Lichtsättigungspunkt 264
Lignine 160, 437 f.
Ligasen 98, 102
Limonen 443
Linolensäure 49
Linolsäure 49
Linolyl-CoA 425
Lipase 100, 425
Lipide 434
Lipoide 136, 434
Lipoidfiltertheorie 196
Lipoidtheorie 196
α-Liponsäure 107
Lipoproteide 67
Luftstickstoff 358
Luftstickstoffbindung 359
Lutein 270
Lyasen 98, 101
Lykopin 445
Lysin 51, 55, 386
–, Biosynthese 374

Malatdehydrogenase 257
Malate 47
Malonsäure 47
Malonyl-Koenzym A 47, 107, 423
Maltase 344
Maltose 36, 342, 344
Maltotetrosen 344, 346
Maltotriosen 344, 346
Mannane 30, 42, 160, 340, 352
Mannose 31, 34, 340, 352
Mannose-6-phosphat 340
Mannuronsäure 353
D-Mannuronsäure 42
MARTIUS 305
Massenströmung 209, 217
Matrix 151
Melanine 321
Membran-ATPasen 196, 324
Menthol 441, 443
meristematische Zellen 134, 144, 163
Merkaptoaminosäuren, Bildung 376
meso-Inosit 435

Mesophyten 229
Methämoglobin 80
Methanbakterien 283, 285
Methionin 51, 55, 376
–, Biosynthese 377
Methionyl-tRNS$_{met}$ 408
Methyladenin 405
Methylzytosin 405
Michaelis-Konstante 94
Mikrofibrillen 160
Mikroorganismenkulturen, synchronisierte 419
Mikrosomen 134, 141
Milchsäure 46, 298
Milchsäuregärung 298
Millonsche Probe 67
Milz-DNase 400
Mischglyzerid 49
Mitochondrien 134, 144, 146, 328
Mitochondrien-DNS 403
Mitosephasekern 155
Mittellamelle 41
Mizellen 160
Molybdän 364
Monoaminodikarbonsäuren, Synthese 371
Monod 454
Monokarbonsäuren 44
Mononukleotide 70
Monosaccharide 27*f.*, **337**
Monosen 134, 143
Monoterpene 443
Morphin 451
mRNS 76, 143, 402, 456
–, monozistronische 411
–, polyzistronische 411
Multienzymsystem 303, 423
Mutanten 362
Myoglobin 84
Myokinasereaktion 394
Myristinsäure 45

Naphtholderivate 438
Nebennierenrindenhormon 444
Neoxanthin 270
Niazin 107
Nikotin 439, 450
Nikotinamid-Adenin-Dinukleotid (NAD) 72
Nikotinamid-Adenin-Dinukleotidphosphat (NADP) 72
Ninhydrin 52
Nitrate 284, 358
Nitratreduktase 364
Nitratreduktion 362, 413
Nitrifikation 284
nitrifizierende Bakterien 283, 360
Nitrit 284, 363
Nitritreduktase 364
Nitritreduktion 364
Nitrobacter 284
Nitrosomonas 284
nonsense-Kodons 405
Nukleinsäuren 24, 70, 73, 356, 397
Nukleohistone 401
Nukleolus 134, 155, 402
Nukleoproteide 67, 77, 155
Nukleosidasen 396
Nukleosiddiphosphat 70
–, Aufbau 393
Nukleosiddiphosphatkinase 394
Nukleoside 70
Nukleosidmonophosphatkinase-Reaktionen 394
Nukleosidtriphosphat 70
–, Abbau 393
Nukleotidasen 396
Nukleotide 70, 356
–, Biosynthese 391
–, freie 391
–, gemischte 70, 397
Nukleotidtriplets 405

Oleyl-CoA 425
Oligonukleotide 70, 400
Oligosaccharide 27, 35, 337, 342
Ölsäure 49
Operatorgene 454
Operon 454
Operon-Theorie 104, 454
Ornithin 56, 378, 380, 386
Ornithinsynthese 379
Orotidinphosphat 391
Orotsäure 391
Osmonat 25, 62
Osmose 23, 171
osmotischer Druck 172
Oxalbernsteinsäure 48, 307
Oxalessigsäure 47, 257, 301, 404
Oxalosukzinate 48
Oxalsäure 47, 439
α-Oxoadipinsäure 374
Oxoisovaleriansäure 373
Oxoleuzin 373
2-Oxo-3-methylvaleriansäure 373
Oxosäure 51
Oxydoreduktasen 98*f.*

Palmitin 49
Palmitinsäure 45
Pankreas-DNase 400
Pantethein 73
Pantothensäure 73, 386
Papaverin 451
Papierchromatographie 26, 116*f.*
Pasteur-Effekt 327
Pektasen 41, 353
Pektate 41, 158, 353
Pektinasen 41, 353
Pektinate 41, 353
Pektinbildung 30
Pektine 27, 41, 158, 353
Pektinsäuren 41, 158, 353
Pelargonidinchlorid 447
Pentasaccharide 27
Pentosane 41
Pentosen 27, 31, 340
Pentosephosphat 33
Pentosephosphatepimerase 312
Pentosephosphatisomerase 312
Pepsin 101
Pepsinogen 101
Peptidasen 58, 412
Peptidbindungen 53, 61
Peptide 57
Peptidsynthetase 408
Peptidyl-tRNS 407
Permeabilität 138
Permeasen 195
Peroxydasen 79, 83
Peroxysomen 334
Pflanzengummi 353
Pflanzenstoffe, sekundäre 136, 437
Pflanzenzelle, meristematische 134, 144, 163
Phaeophorbid 81
Phaeophytin 81
Phagozytose 197
Phenolderivate 438
Phenoloxydasen 91, 321
Phenoloxydasesystem 320
Phenylalanin 51, 56, 374, 376, 447
Phenylalanin-tRNS 77
Phenylbrenztraubensäure 376
Phenylpropanderivate 438
Phleine 40
Phlobaphene 447
Phloem 214
Phloeminhalt 216
Phlorogluzin 27
***p*H-Optimum** 95
Phosphatase 343
Phosphate, energiereiche 71
Phosphatide 45, 50, 434
Phosphatidinsäure 435
Phosphatidylglyzerin 435
Phosphatidylmesoinosit 435
Phosphodiesterase 400
2-Phosphoenolbrenztraubensäure 296, 376
Phosphoglukomutase 338
6-Phosphoglukonsäure 312, 337
Phosphoglyzeratphosphomutase 295
3-Phosphoglyzerinaldehyd 257, 422
Phosphoglyzerinsäure 280
2-Phosphoglyzerinsäure 257, 295
3-Phosphoglyzerinsäure 250, 257, 295, 337, 372
Phosphoglyzerinsäurekinase 250
3-Phosphohydroxybrenztraubensäure 372
Phosphopentokinase 253
Phosphoserin 372
3′-Phosphor-adenosin-5′-phosphosulfat 376
Phosphorglyzerinaldehyd 33
Phosphoribosylpyrophosphat 375, 384
Phosphorolyse 347
Phosphorproteide 67
Phosphorpyruvat-Karboxylase 257
Phosphorylcholin 434
Phosphorylierung, aktive 249, 321
Phosphorylierung, photosynthetische 249
photochemischer Primärvorgang 243
Photolyse des Wassers 242, 246
Photophosphorylierung, nichtzyklische 249
Photophosphorylierung, zyklische 249
Photorespiration 333
Photosynthese 21*ff.*, 36, 235
–, apparente 239, 263
–, reelle 238
photosynthetische Bakterien 237
Photosystem I 243, 245, 267
Photosystem II 243, 245, 267
Phykobilin 271
Phykoerythrin 83
Phykoerythrobilin 271
Phykozyanin 83
Phyllochinon (Vitamin K_1) 107
Phytoglykogen 349
Phytol 81, 438, 444
Phytosphingosin 435
Phytosterine 438
Pigmentfaktor 265
Pigmentgehalt 273
Pinene 441
Pinozytose 197
Piperidin-Alkaloide 450
Piridin-Alkaloide 450
Plasmabewegung 138
Plasmalemma 134, 136, 139
Plasmodesmen 134
Plasmolyse 23, 175
plasmolytische Methoden 176
plasmometrische Methode 26
Plastiden 132, 148
Plastochinon 107, 248
Plastozyanin 68, 249
plissierte Strukturen 59**ff.**
Polarographie 26, 123
Polyamine 390
Polyfruktosane 40
Polyfruktoside 350
Polygalakturonsäuren 353
Polynukleotide 70

Polynukleotid-Nukleosiddiphosphat-Transferase 402
Polypeptide 57
Polypeptidketten, Initiation der Biosynthese 406
Polypeptidketten, Elongation 408
Polysaccharide 27, 37, 337
Polysomen 134, 143, 411
Polyterpene 445
Poren 163, 197
Porometer 25
Porphinring 78
Porphobilinogen 269
Prephensäure 376
Prolamine 64, 415
Prolin 55
–, Biosynthese 382
Prolinasen 413
Prolinsynthese 379
Proplastiden 134, 148, 153
prosthetische Gruppe 90
Protamine 64
Proteasen 412
Proteide 64, 67
Proteinabbau 411
Proteinbiosynthese in Samen 415
Proteinbiosynthese, molekularer Mechanismus 402
protein bodies 415
Protein-Chlorophyll-Komplex 418
Proteine 64
–, fibrilläre 65
–, globuläre 65
–, ribosomale 143
Protektin 41, 158, 353
Protopektinasen 353
Protopektinate 158
Protoplasma 23, 132, 135
Protoplastenkultur 135
Protoporphyrin IX 79f., 269
Provitamin A 270, 444
Pseudouracil 405
Pufferungsvorgänge 183
Purin 68
Purin-Alkaloide 450
Purinverbindungen 391
–, Abbau 396
–, Biosynthese 393
Puromycin 97
Putreszin 386, 390
Pyranosen 29
Pyridoxalphosphat 369
Pyridoxal-5'-Phosphat 106
Pyridoxaminphosphat 369
Pyrimidin 68
Pyrimidinverbindungen 391
–, Abbau 396
–, Biosynthese 391
Pyrrol 78, 80
Pyruvate 46
Pyruvatdekarboxylase 101
Pyruvatkarboxylase 103
Pyruvatkinase 296

Q-Enzym 347
Quantasomen 153
Quantenbedarf 261
Quartärstruktur 65
Quellung 179
Quellungsdruck 179
Quellungszustand 66
Querzetin 446

radiokatives Isotop 126
Radioaktivität 126
Radioautographie 127
Raffinose 37, 216
Randfeldaktivität 221
Reaktionen, exergone 86
Redoxpotential 86, 321
Redoxskala 89
Reduktion des Kohlendioxids 242
Reduplikation 397
Regulatorgene 454
Reizbarkeit 19
R-Enzym 349
respiratorischer Gasaustausch 291
respiratorischer Quotient 291
rf-Wert 117
Rhamnose 34, 352
Ribonukleasen 402
Ribonukleinsäure (RNS) 25, 67, 74, 400
Ribose 34
D-Ribose 31
Ribose-5-phosphat 33, 312, 340
Riboside 70
Ribosomen 132, 134, 142, 390, 402
–, membrangebundene 142, 416
Ribosomenuntereinheiten 143, 390, 408
Ribosomenzyklus 143, 410
Ribotide 70
Ribulose 34
D-Ribulose 31
Ribulose-1,5-Diphosphat 249, 257, 457
Ribulose-5-phosphat 252f., 312, 337f., 457
Ribulose-5-phosphatepimerase 252
Ribulose-5-phosphatkinase 457
Ring-Ketten-Tautomerie 29
RNS, Abbau 400
RNS, Biosynthese 400
RNS, lösliche 76
RNS-Polymerase 401
RNS, ribosomale (rRNS) 77, 143
–, Biosynthese 402
RNS, Transkription 400
RNS-Viren 77
Rohrzucker 36, 257, 342
Rohrzuckerphosphorylase 344
Rückkopplungsregulation 455

Saccharose 35, 216, 342
–, Abbau 344
–, Biosynthese 343
Saccharosephosphat 343
Samenreifung 430
Sapogenine 444
Säureamide 56, 389
–, Abbau 390
–, Biosynthese 390
Säurerhythmus, diurnaler 331
Säurezyklus 309
–, diurnaler 304
Schattenblätter 263, 272f.
Schattenpflanzen 233, 263
Schließzellenbewegung 225
Schwefelbakterien, farblose 283f.
Sedimentationskonstante 130
Sedoheptulose 34, 34
Sedoheptulose-1,7-diphosphat 253
Sedoheptulose-7-phosphat 253, 312, 340
Seidenfibroin 59
Sekundärwand 159
Selinen 444
semipermeable Membranen 171
Senfölglykoside 438
Sequenzanalyse 59
Serin 55, 372
–, Synthese 371
Sesquiterpene 444
Sexualhormone 444
Shikimisäure 375
Shikimisäure-3-phosphat-5-enolpyruvat 375
Solanidin 451
Sonnenpflanzen 233
Sorbit 33, 217
Spaltöffnungen 223ff.
Spaltöffnungstypen 223
Spermidin 390
Spermin 390
Sphingosin 434
Sphingosinphosphatide 434
Squalen, 442, 444
Stachyose 37, 216
Stärke 27, 30, 37, 338, 344
–, Biosynthese 345
Stärkeabbau 347
Stärkekörner 154
Stärkephosphorylase 346, 349
Stärkesynthetase 346
Startkodon 408
Stearin 49
Stearinsäure 45
Stearyl-CoA 425
Sterine 444
Steroid-Alkaloide 451
Steroide 437, 444
Stickstoffbindung, nicht-symbiontische 360
Stofffaufnahme 185
Stofftransport 203
Stoffwechsel 18
Stoffwechselphysiologie 18
L-Streptose 28
Stroma 151
Struktur, primäre 59, 61
Struktur, sekundäre 59
Struktur, tertiäre 59
Strukturgene 454
Strychnin 451
Suberin 45, 50, 160, 438
Substratkettenphosphorylierung 289
Substratoxydation 288, 316
Substratphosphorylierung 296
Sukkulenten 229
Sukrose 342
Sukzinate 47
Sukzinyl-CoA 307
Sulfatreduktion 376
Synthetasen 98, 102
Syringylalkohol 448

Temperaturfaktor 277
Termination 403, 409
Terminationsfaktoren 409
Terminator-Kodons 405, 409
Terpenoide 441
Terpentinöl 441
Tetrasaccharide 27
Tetraterpene 444
Tetrosen 27, 31, 340
Thebain 451
Theobromin 69, 450
Theophyllin 69, 450
Thiaminpyrophosphat 105, 299, 301
Thiobacillus 285
Thiorhodaceae 280
Thiotrix 285
Threonin 51, 55
Thylakoiden 139, 151
Thymidin 71
Thymidin-5'-monophosphat 71
Thymidindiphosphat 392
Thymin 69, 71, 405
Tokopherol 107
Tonoplast 136, 139
Trägermoleküle 192, 195
Transaldolasen 313, 337, 340
Transaminasen 106, 368
Transaminierung 100, 304, 368, 385
Transazylase 455
Transferasen 98f.
Transfer-Ribonukleinsäure 69, 403
Transforen 139, 195
Transformylierungen 392

Transglykosylierungen 346
Transhydroxymethylierungen 105
Transketolasen 252, 337, 340
Transketolasereaktion 312
Transkription 401, 453f.
Translation 401
Translokasen 195, 407
Transpiration 212, 221, 228
Transpirationskoeffizient 228
Transpirationssog 212
Transportasen 196
Transportform 216
Trehalase 345
Trehalose 35f., 342, 344
tRNS 76, 456
Trikarbonsäurezyklus 24, 301, 306, 308
Trinukleotide 70
Triosen 27, 31
Triosephosphat 33
Triosephosphatdehydrogenase 250, 295
Triosephosphatisomerase 102, 251, 259
Triphosphopyridinnukleotid (TPN) 72
Trisaccharide 27
Triterpene 444
Tropan-Alkaloide 451
Tryptophan 51, 56, 374f.
Tüpfel 163
Turgordruck 173
Tyrosin 56, 374, 376

Ubichinon 107, 248, 319
UDP-Azetylgalaktosamin 355
UDP-Galaktose 345
UDP-Galakturonsäure 354
UDP-Glukose 344, 346
UDP-Fruktosephosphat-Glukosyltransferase 344
UDP-Fruktose 350
Ultrafilter 65
Ultrafiltertheorie 196
Ultrarotabsorptionsschreiber (URAS) 26, 109, 112
Ultrazentrifuge 26, 62, 130
Umsetzungen, endergone 86
Urazil 69, 71
Urease 382
Ureide 57

Ureidobernsteinsäure 391
Uridin 71
Uridindiphosphat 338, 343
Uridin-5'-diphosphat 392
Uridindiphosphogalaktose 338
Uridindiphosphoglukose 338, 343
Uridin-5'-monophosphat 71
Uridin-5'-phosphat 391
Uridinphospho-Azetylglukosamin 354
Uridintriphosphat 343
Uridin-5-triphosphat 70, 392
Uroporphyrin III 269

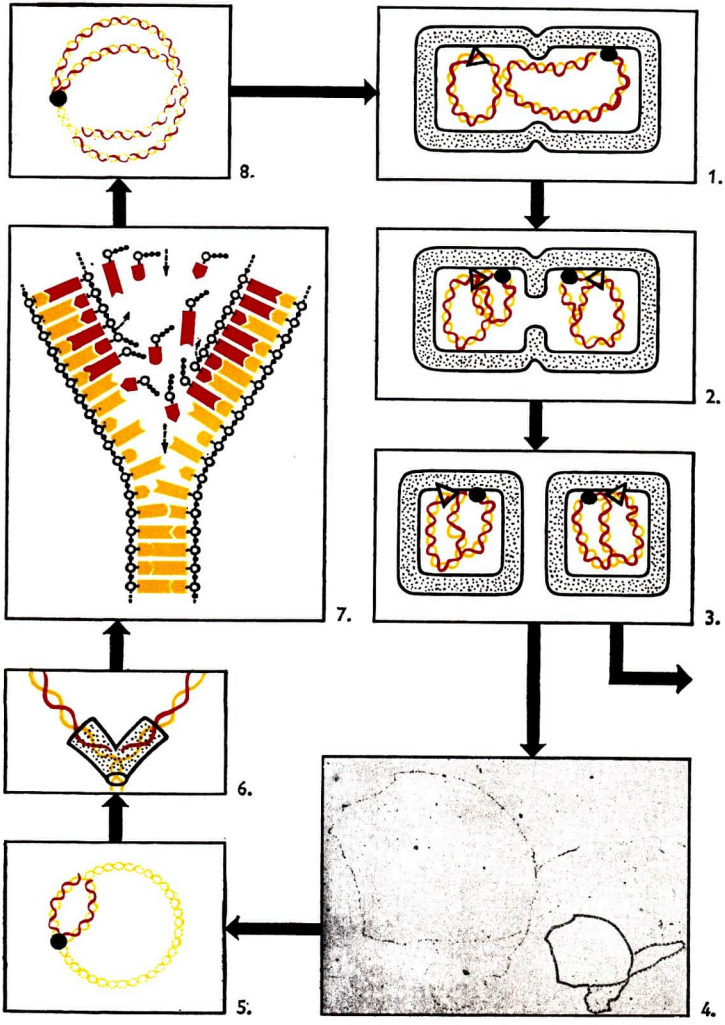
Vakuole 132, 134, 158
Vakuom 158
Valin 51, 54
variegate Formen 271
Verbaskose 37, 216
Verteilungschromatographie 26, 116
Vicilin 416
Violaxanthin 270
Viren 77, 400
Vitamine 104
Vitamin B_1 101, 105
Vitamin B_6 106
Vitamin C 342
Vitamin D 444
Vitamin E 107

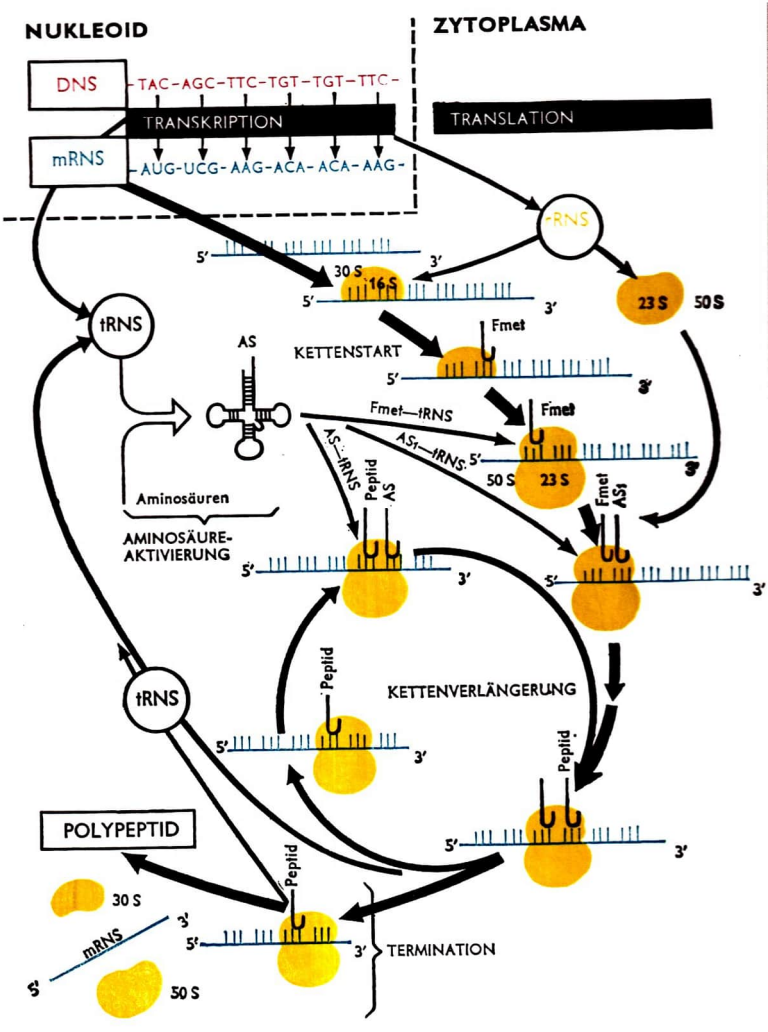
Wachse 45, 50, 438
Waldensche Umkehrung 338
Wanddruck 137
WARBURG 306
Warburg-Apparat 26, 109
Wasserdefizit 233, 279
–, aktuelles 233
–, kritisches 233
Wasserfaktor 279
Wasserstoffbakterien 283
Wasserstoffbrücken 44
Welken 227, 233
Wood-Werkman-Reaktionen 304
Wuchsstoffe 25
Wurzeldruck 213, 232

Xanthin 71
Xanthophylle 270, 445
Xanthoproteinreaktion 67
Xanthosin 71
Xanthosin-5'-monophosphat 71, 393

Xerophyten 229
Xylane 42, 160, 352
Xylem 207
Xylose 34, 338, 352
D-Xylose 31
Xylulose 34
Xylulose-5-phosphat 253, 312, 338, 340
D-Xylulose-5-phosphat 252

Zeaxanthin 270, 445
Zellfraktionierung 130
Zellkern 132, 134, 144, 155
Zellobiose 351
Zellphysiologie 23
Zellplatte 158
Zellsaft 158
Zellteilung 23
Zellulasen 351
Zellulose 27, 30, 39, 351
–, Biosynthese 351
–, Abbau 351
Zellwände 42, 131, 144, 158
Zellwand, primäre 134
Zentrum, allosterisches 456
Zirkulation 214
Zistron 454
Zitronensäure 48
Zitronensäurezyklus 306
Zitrullin 56f., 358, 380f.
Zucker, epimere 28
Zuckeralkohole 28, 32, 217
Zuckersäuren 32
Zyanidinchlorid 447
Zygote 133
Zystathion 377
Zystathionsynthetase 377
Zysteamin 73, 386
Zystein 55, 386
–, Biosynthese 376
Zysteinsulfhydrase 376
Zysteinsynthetase 376
Zystin 55, 372
Zytidin 71
Zytidindiphosphatcholin 435
Zytidin-5'-monophosphat 71
Zytidin-5'-triphosphat 392
Zytochrome 79, 82, 249, 319f., 356
Zytochromoxydase 24, 99, 319
Zytoplasma 134f., 141
Zytoplasmaproteine 417
Zytosin 69, 71


1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.


NUKLEOID
ZYTOPLASMA
DNS
-TAC-AGC-TTC-TGT-TGT-TTC-
TRANSKRIPTION
mRNS
-AUG-UCG-AAG-ACA-ACA-AAG-
TRANSLATION
-RNS
5'
3'
30 S
16 S
23 S
50 S
tRNS
AS
KETTENSTART
Fmet
Fmet—tRNS
AS—tRNS
Peptid
Aminosäuren
AMINOSÄURE-
AKTIVIERUNG
KETTENVERLÄNGERUNG
POLYPEPTID
mRNS
TERMINATION