

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Aus dem Institut für Meereskunde der Universität Kiel

Vergleichend enzymatische Untersuchungen an marinen Grün- und Rotalgen¹⁾

Von Günter JACOBI

1. Einleitung

Während die glykolytischen Fermente der höheren Pflanzen in den letzten Jahren wiederholt nachgewiesen, durch Anreicherungsverfahren isoliert und hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Daten genauer charakterisiert wurden (STUMPF 1952), ist der Intermediärstoffwechsel mariner Algen auf diesem Gebiet wenig bearbeitet worden. In einer vorangegangenen Untersuchung konnte zwar durch den Nachweis verschiedener Enzyme des Kohlenhydratstoffwechsels in *Ulva lactuca* gezeigt werden, daß der Abbauweg in vielen Punkten denen des bekannten Glykolysechemas gleicht; durch das Fehlen der Alkohol-Dehydrogenase und der Carboxylase sowie der Milchsäure-Dehydrogenase ist allerdings ein Hinweis dafür gegeben, daß in dieser Meeresalge ein veränderter anaerober Stoffumsatz erfolgt, der jedoch noch nicht genauer charakterisiert ist (JACOBI 1957a). Weiterhin muß damit gerechnet werden, daß auch die einleitende Reaktion des Glucoseabbaues andersartig verläuft, zumal in *Ulva* keine Glucoseatmung nachgewiesen werden konnte (WATANABE 1937). Mit völlig anderen Bedingungen muß man ferner bei den Rotalgen rechnen, die sich durch die Speicherung abnormer Kohlenhydrate, wie Florideenstärke und Floridosid, auszeichnen. Nachdem LINDBERG und Mitarb. (1954, 1955) weitere, bisher noch nicht nachgewiesene Kohlenhydrate in Rotalgen identifizieren konnten, muß man nach Reaktionswegen suchen, die unseres Erachtens nur in diesen Formen verwirklicht sind. Für die marine Rotalge *Iridophycus-oxydase flaccidum* wurde bereits durch den Nachweis einer Carbohydrat oxydase durch BEAN und HASSID (1956) eine Reaktionsmöglichkeit aufgezeichnet, durch die ein andersartiger Stoffumsatz gegeben ist. In die gleiche Richtung gehen die Untersuchungen von DUNCAN, MANNERS und ROSS (1956), die in verschiedenen Meeresalgen Carbohydrasen nachgewiesen haben. Wir haben in einer vergleichenden Untersuchung verschiedene Enzyme in marinen Grün- und Rotalgen getestet, um auf diesem Wege einen Einblick in den Stoffumsatz im Bereiche des Redoxpotentials der Pyridinnucleotide zu gelangen.

2. Material und Methodik

Die im Litoral vorkommenden Grünalgen wurden mit der Hand gesammelt, am Standort aussortiert und im Aquarium des Institutes unter täglichem Wasserwechsel aufbewahrt. Die sublitoralen Rotalgen wurden von Bord des Forschungskutters „Südfall“ gedredht, an Bord sortiert und bei nicht zu starker Lichtintensität im Aquarium aufbewahrt. Die Aufarbeitung und Herstellung der Extrakte erfolgte nach den bereits veröffentlichten Angaben (JACOBI 1957a). In dieser, wie auch in den darauffolgenden Mitteilungen über den Nachweis von Transaminasen und Aminosäure-Dehydrogenasen in *Ulva lactuca* (JACOBI 1957b, c) wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Aufschlußmethode und der Extraktionspuffer von wesentlicher Bedeutung sind. In der vorliegenden Arbeit haben wir entweder mit Phosphatpuffer pH 7,4 oder mit Diäthanolaminpuffer pH 8,4 extrahiert. Einzelheiten über den Nachweis der verschiedenen Fermente mit dem optischen Test von WARBURG und CHRISTIAN (1936) sind im Text wiedergegeben.

¹⁾ Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Botanischen Gesellschaft in Heidelberg am 13. 6. 1957.

3. Der optische Test und die Nachweismöglichkeiten von Fermenten

Die Grundlage der Fermentnachweise mit dem optischen Test beruht auf der Tatsache, daß die in die verschiedenen Fermentreaktionen als Wasserstoffacceptoren und -donatoren eingreifenden Pyridinnucleotide im reduzierten Zustand ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei $340\text{ m}\mu$ aufweisen; wird das reduzierte Coferment oxydiert, so erfolgt eine Extinktionsabnahme, die unter Berücksichtigung des molaren Extinktionskoeffizienten quantitativ ausgewertet werden kann. Unter den Pyridinnucleotiden fungieren zwei Substanzen als Wasserstoffacceptoren: das Di- und das Triphosphopyridinnucleotid (DPN und TPN). Jedes von ihnen ist spezifisch auf bestimmte Reaktionen eingestellt; beide haben jedoch die gleichen optischen Eigenschaften, so daß sämtliche enzymatischen Reaktionen, in die diese beiden Cofermente eingreifen, mit dem optischen Test gemessen werden können.

Legt man den Betrachtungen des Intermediärstoffwechsels der Kohlenhydrate das bekannte glykolytische Schema zugrunde, so erfolgt eine Wasserstoffspaltung mittels DPN nur auf der Stufe des oxydierenden Gärungsfermentes (Triosephosphat-Dehydrogenase) sowie der Alkohol-Dehydrogenase bzw. der Milchsäure-Dehydrogenase. Im tierischen Organismus findet eine weitere Wasserstoffübertragung durch die Glycerophosphat-Dehydrogenase statt, bei der das Dioxyacetonphosphat zu Glycerophosphat hydriert wird. Von den Fermenten des Tricarbonsäurecyclus ist weiterhin die Äpfelsäure-Dehydrogenase ein Ferment, mit dem Oxalessigsäure mittels DPNH zu Äpfelsäure reduziert wird. Hinsichtlich der Spezifität von TPN wären folgende Fermente zu nennen: Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase (Zwischenferment), das sog. „malic enzyme“ und Isocitronensäure-Dehydrogenase. Als weiteres TPN-aktives Ferment ist eine spezifische Triosephosphat-Dehydrogenase von Bedeutung, die nach den Untersuchungen von ARNON und Mitarbeitern nur in photosynthetisierenden Geweben aktiv ist.

Unter Einsatz der entsprechenden Substrate können diese Fermente direkt gemessen werden, sofern das Gleichgewicht auf Seiten des Reaktionsproduktes liegt. Liegt das Gleichgewicht auf Seiten des eingesetzten Substrates, so wird durch Abfangen des Reaktionspartners eine Messung möglich. Im Falle der Messung der Triosephosphat-Dehydrogenase erfolgt dies mit Arseniat, wobei an Stelle der 1,3-Diphosphoglycerinsäure 1-Arseno-3-Phosphoglycerinsäure gebildet wird; bei der Alkohol-Dehydrogenase wird der Acetaldehyd mit Semicarbazid abgefangen.

Neben der Aktivitätsmessung von Fermenten, in deren Reaktionen die Pyridinnucleotide direkt eingreifen, kann fernerhin auch die Aktivität derjenigen Fermente getestet werden, deren Substrate über eine DPN- oder TPN-aktive Reaktion gebildet oder weiter umgesetzt werden. Im Falle der Aldolase, bei der ja keines der beiden Cofermente aktiv ist, wird das gebildete Dioxyacetonphosphat durch Einsatz von reiner Glycerophosphat-Dehydrogenase in einem kombinierten Test mittels DPN weiter umgesetzt. Somit haben wir durch die sog. „kombinierten Teste“ unter Verwendung reiner Hilfsfermente die Möglichkeit in der Hand, praktisch die gesamte Glykolyse zu messen. (Testbedingungen s. BEISENHERZ, BOLTZE, BÜCHER u. a. 1953).

Im Rahmen unserer vergleichenden Untersuchungen über die Fermente verschiedener Grün- und Rotalgen wurden folgende Enzyme getestet:

Hexokinase: Dieses Ferment katalysiert die einleitende Reaktion des Zuckerabbaues



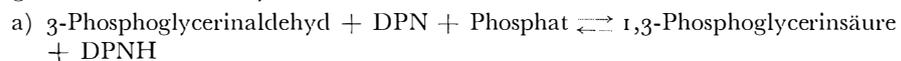
Das gebildete Glucose-6-Phosphat wird über das Zwischenferment mittels TPN weiter zu 6-Phosphogluconsäure oxydiert.

¹⁾ Abkürzungen: ATP = Adenosintriphosphorsäure,
ADP = Adenosindiphosphorsäure.

Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase (Zwischenferment): Das seit langem bekannte Ferment ist das erste des oxydativen Glucoseabbaues, in dem bereits auf der Stufe von Glucose-6-Phosphat eine Oxydation mit TPN erfolgt.

Fructosediphosphat-Aldolase: Bei der Spaltung von Fructosediphosphat entstehen Dioxyacetonphosphat und 3-Phosphoglycerinaldehyd. Ersteres wird über die Glycerophosphat-Dehydrogenase, die in keiner der untersuchten Formen vorliegt, in einer DPNH-abhängigen Reaktion weiter hydriert. In *Ulva lactuca* wurde eine zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, die der eingesetzten Extraktmenge proportional ist.

Triosephosphat-Dehydrogenase: Auf der Stufe des 3-Phosphoglycerinaldehyds erfolgt über dieses Ferment die erste Wasserstoffabspaltung im Rahmen des klassischen Glykolyseweges. In den bedeutenden Untersuchungen von TEWFIK und STUMPF, die fast alle Fermente der Glykolyse in Geweben höherer Pflanzen nachwiesen, konnte das klassische, mit DPN reagierende Enzym nur in Samen, jedoch nicht in Blättern von *Pisum* gefunden. Durch die Arbeiten von ARNON und Mitarb. wurden diese negativen Befunde dadurch geklärt, daß in photosynthetisierenden Geweben ein weiteres Ferment vorliegt, das nur mit TPN aktiv ist. Beide Fermente zeigen eine charakteristische Variation im Jahrescyclus von Erbsen und Zuckerrüben (HAGEMAN und ARNON 1955). Durch eine dritte Triosephosphat-Dehydrogenase, welche aus Zuckerrübenblättern isoliert wurde, wird, ohne Bildung einer energiereichen Phosphatbindung an C1, direkt 3-Phosphoglycerinsäure gebildet (ARNON 1955). Von diesen drei Fermenten, die folgende Reaktionen katalysieren:



c) $3\text{-Phosphoglycerinaldehyd} + \text{TPN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{-Phosphoglycerinsäure} + \text{TPNH}$
wurden in unseren Untersuchungen nur die Fermente der Reaktionen a) und b) gemessen. Entgegen dem von uns früher angewandten Testverfahren unter Einsatz von einem Gemisch der beiden Triosen mittels des Stopp-Testes (JACOBI 1957a), wurde hier, entsprechend der Angabe von ARNON (1955) unter Verwendung von Aldolase und Fructosediphosphat gearbeitet. Mit diesem Testansatz wurde für beide Fermente eine konstante Geschwindigkeit über mehrere Minuten beobachtet.

Alkohol-Dehydrogenase: Der Alkohol wird über dieses Ferment mittels DPN zu Acetaldehyd oxydiert. Der gebildete Acetaldehyd wird mit Semicarazid abgefangen.

Äpfelsäure-Dehydrogenase: Unter Einsatz von Oxalessigsäure und DPNH kann die Reaktion direkt gemessen werden. In mehreren Fällen wurde eine schnell abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Durch Zusatz von Cystein und Messung in Diäthanolaminpuffer pH 8,4, im Gegensatz zu pH 9,6 konnte diese Abnahme unterbunden werden.

malic enzyme: Dieses von OCHOA (1947) entdeckte Ferment katalysiert die oxydative Decarboxylierung von Äpfelsäure.



Die Reaktion ist reversibel und gestattet somit auch eine reduktive Carboxylierung.

Über den Nachweis von Aldolase, den beiden Triosephosphat-Dehydrogenasen, von Äpfelsäure-Dehydrogenase und von Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase in *Ulva lactuca* wurde bereits berichtet (JACOBI 1957a). Mit dem THUNBERG-Test hat WATANABE (1949) bereits früher Äpfelsäure-Dehydrogenase im gleichen Objekt nachgewiesen. Die von

diesem Verfasser beobachtete Milchsäure-Dehydrogenase konnte von uns mit dem spezifischen spektrophotometrischen Test nicht gemessen werden. Milchsäure-Dehydrogenase ist nach unseren Ergebnissen in keiner von uns untersuchten Meeresalgen vorhanden.

Hinsichtlich der Kontrolle beim Ausbleiben einer Reaktion wurde zur Küvette stets Hefemazerationssaft bzw. reines Ferment zugegeben. Erfolgte nun eine Reaktion, so war bewiesen, daß die entsprechenden Fermente nicht durch Meßbedingungen gehemmt worden sind. Sämtliche gemessenen Fermentreaktionen waren hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit proportional der eingesetzten Extrakt- d. h. also Enzymmenge.

4. Vergleichende Fermentstudien in Grün- und Rotalgen

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Fermente zusammengestellt, die in Grün- und Rotalgen gemessen wurden. Wir haben hier auf Aktivitätsangaben verzichtet, da wir, besonders bei Rotalgen, teilweise mit angereicherten Extrakten gearbeitet haben, die keinen Vergleich zu den Werten in den Homogenaten zulassen. Ein Vergleich von Aktivitätswerten verschiedener Fermente in *Ulva lactuca* ist weiter unten in Tabelle 2 zusammengestellt.

In der oberen Reihe von Tabelle 1 sind die einzelnen Fermente und an der Seite die Objekte aufgetragen. Bei *Ulva*, *Chaetomorpha* und *Bryopsis* handelt es sich um Grünalgen und bei *Delesseria*, *Phycodrys*, *Polysiphonia* und *Cystoclonium* um Rotalgen.

Tabelle 1
Nachweis von Fermenten des Kohlenhydratstoffwechsels
in marinen Grün- und Rotalgen

	Hexokinase	Aldolase	Triosephosphat-Dehydrogenase		Alkohol-Dehydrogenase	Äpfelsäure-Dehydrogenase	malicenzyme	Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase
			DPN	TPN				
<i>Ulva lactuca</i> . . .	—	+	+	+	—	+	+	+
<i>Chaetomorpha linum</i>	—	+	+	+	—	+		+
<i>Bryopsis plumosa</i> .		+	+	+	—	+		+
<i>Delesseria sanguina</i>	—	—	—	—	—	+	+	—
<i>Phycodrys rubens</i> .		—	—	—	—	+	+	—
<i>Polysiphonia violacea</i>	—	—	—	—	—	+		—
<i>Cystoclonium purpurescens</i> . .		—	—	—	—	+	+	—

Betrachtet man zunächst die einleitende Reaktion des Zuckerabbaues, die der Hexokinase, so sieht man, daß dieses Ferment in keiner der untersuchten Algen vorliegt. Dieser Befund deckt sich mit dem Ergebnis von WATANABE (1937), der in *Ulva* keine Glucoseatmung fand.

Unter den glykolytischen Fermenten scheint zwischen Grün- und Rotalgen ein charakteristischer Unterschied zu bestehen. Während nämlich in sämtlichen Grünalgen sowohl Aldolase wie auch beide Triosephosphat-Dehydrogenasen nachgewiesen werden konnten, wurden diese Fermente in Rotalgen nicht erfaßt.

Geht man in der Reihe der Gärungsfermente weiter, so kommt man zu einer interessanten Tatsache: in keiner Form konnte eine Alkohol-Dehydrogenase nachgewiesen werden, ein Ferment, das bislang als ein Charakteristicum des pflanzlichen Stoffwechsels angesehen wurde. Somit scheint dieses bereits in *Ulva* früher gefundene Phänomen allgemein in Meeresalgen verwirklicht zu sein. Bedeutsam ist in diesem Zusammenhang der Befund von RICHTER und PIRSON (1957), die in *Hydrodictyon* ebenfalls keine Alkohol-

Dehydrogenase, jedoch Milchsäure-Dehydrogenase nachweisen konnten. Da wir in den Meeresalgen aber auch niemals Milchsäure-Dehydrogenase fanden, muß geschlossen werden, daß ein völlig veränderter anaerober Stoffwechsel vorliegt, vorausgesetzt, daß ein solcher überhaupt existiert. Weiterhin kann gesagt werden, daß das beim Bruttoumsatz gemessene $C\bullet_2$ niemals aus der Reaktion der Carboxylase stammt, einem Ferment, welches aus Brenztraubensäure Acetaldehyd bildet. Ein direkter Test auf Carboxylase in *Ulva* zeigte nach vorangegangenen Untersuchungen ein negatives Ergebnis (JACOBI 1957).

Zur Frage der $C\bullet_2$ -Bildung wurde daher angenommen, daß die Meeresalgen eine oxydative Decarboxylierung aufweisen. Tatsächlich konnte auch das malic enzyme in Grün- und Rotalgen nachgewiesen werden. Es ist von den bisher ermittelten Fermenten eines der aktivsten (s. a. Tabelle 2).

Aus dem oxydativen Teil des Kohlenhydratabbaues im Tricarbonsäurecyclus wurde als sehr aktives Ferment weiterhin die Äpfelsäure-Dehydrogenase in allen untersuchten Formen gemessen.

Hinsichtlich des oxydativen Glucoseabbaues wurde die einleitende Reaktion — nämlich die durch Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase katalysierte — nur in den Grünalgen, jedoch nicht in Rotalgen getestet. Da wir in *Ulva* weder Hexokinase noch Phosphoglucomutase fanden, muß das gebildete Glucose-6-Phosphat aus anderen Reaktionen gebildet werden; d. h. diese Verbindung stammt nicht aus den Oligosacchariden und auch nicht aus der Glucose. Zu einem gleichen Ergebnis kamen auch DUNCAN, MANNERS und ROSS (1956) bei Untersuchungen über verschiedene Carbohydrasen in Meeresalgen.

Um einen Anhaltspunkt über die Aktivität der einzelnen Fermente zu gewinnen, sind für ein Objekt, *Ulva lactuca*, die molaren Umsatzzahlen für verschiedene Fermente zusammengestellt. Die Messungen erfolgten alle in Homogenaten, welche im Homogenisator nach POTTER—ELVEHJEM hergestellt wurden. Der Extraktionspuffer wurde jedoch variiert, um jeweils die maximale Aktivität des betreffenden Ferments zu erreichen. Es sei aber betont, daß diese Werte großen Schwankungen unterworfen sein können. Zur Vollständigkeit und als Vergleich sind hier auch die Daten für die Transaminasen und die Aminosäure-Dehydrogenasen mit aufgeführt, die den gesondert veröffentlichten Arbeiten entnommen sind (JACOBI 1957b, c). Die Aktivitätsangabe erfolgt in

$$\bullet\text{Ferment} = \frac{\text{Umsatz an Molen Substrat}}{\text{Stunde} \times \text{Gramm Protein}} \times 10^{-4}$$

Tabelle 2
Aktivitätswerte verschiedener Fermente in *Ulva lactuca*

	\bullet Ferment
Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase	3,6
Aldolase	68
Triosephosphat-Dehydrogenase DPN	75
Triosephosphat-Dehydrogenase TPN	57
malic enzyme	250
Äpfelsäure-Dehydrogenase	280
Glutamat-Aspartat-Transaminase	34●
Glutamat-Alanin-Transaminase	5,8
Glutaminsäure-Dehydrogenase DPN	5,●
Glutaminsäure-Dehydrogenase TPN	1,7
Asparaginsäure-Dehydrogenase DPN	6,9
Asparaginsäure-Dehydrogenase TPN	2,9

Aus dieser Zusammenstellung wird ersichtlich, daß neben der Glutamat-Aspartat-Transaminase die Fermente des oxydativen Kohlenhydratabbaues im Tricarbonsäurecyclus die größte Aktivität aufweisen. Sie sind um das vierfache aktiver als die glykolytischen Fermente und ca. 75 mal so aktiv wie das Zwischenferment.

5. Diskussion

Betrachtet man insgesamt die vorliegenden Ergebnisse, so kann man einen wesentlichen Unterschied im Kohlenhydratstoffwechsel von Grün- und Rotalgen ableiten. Dieser zeigt sich vor allem im Bereich der Glykolyse, zumal keines der ausgetesteten Fermente, die in diesem Teil des Zuckerabbaus aktiv sind, in Rotalgen nachgewiesen werden konnte. Die Grünalgen scheinen dagegen — mit Ausnahme der durch die Hexokinase katalysierten einleitenden Reaktion — einen normalen Abbauweg bis zur Brenztraubensäure aufzuweisen. Übereinstimmend werden jedoch in allen Formen, betrachtet an der Äpfelsäure-Dehydrogenase und des malic enzyme, die in Tricarbonsäurecyclus liegenden Substanzen, zumindest aber die Dicarbonsäuren, umgesetzt. Als gemeinsames Merkmal für alle marinen Algen wird neben dem Fehlen der Hexokinase auch das der Alkohol-Dehydrogenase herausgestellt. Auf die Bedeutung des Fehlens von Alkohol-Dehydrogenase wurde bereits im experimentellen Teil hingewiesen. Der oxydative Glucoseabbau, gemessen an der Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase, wird nur in Grünalgen besprochen.

Hinsichtlich des Fehlens von Hexokinase muß betont werden, daß unter den niederen Organismen wiederholt Objekte gefunden wurden, die dieses Ferment nicht enthalten. Sowohl *Pseudomonas fluorescens* (WOOD und SCHWERDT 1953) als auch *Bacterium tularensis* (HILL und MILLS, 1954) zeigen in dieser Hinsicht einen anderen Kohlenhydratumsatz. Der Stoffwechsel der Algen muß, auf Grund der Speicherung andersartiger Kohlenhydrate wahrscheinlich auch in anderen Reaktionswegen gesucht werden. Für die Rotalgen dürften in erster Linie die Galaktose und die Glycerinsäure bedeutsam werden, zumal durch LINDBERG und Mitarbeiter (1954, 1955) neben dem bekannten Floridosid (Glycerin-D-Monogalaktosid) noch Mannosid-Glycoside isoliert wurden, die zum größten Teil mit Glycerinsäure verestert sind. Weiterhin konnten BEAN und HASSID (1955) durch autoradiographische Untersuchungen von Photosyntheseprodukten der marinen Rotalge *Iridophycus flaccidum* als Hauptreservekohlenhydrat d-Galaktosyl-2-Glycerin nachweisen, welches durch eine Kondensation von Uridin-Diphospho-Galaktose mit Glycerinphosphat entsteht. Damit ergibt sich eine Reaktionsmöglichkeit, die an der Glycerinsäure ansetzt, welche unter Phosphorylierung direkt zur 3-Phosphoglycerinsäure führt. Ein derartiger Stoffkreislauf würde das Fehlen von Aldolase und Triosephosphat-Dehydrogenase erklären. Fraglich bleibt jedoch dann, ob von der Stufe der 3-Phosphoglycerinsäure bis zur Brenztraubensäure die bekannten Reaktionen ablaufen. Der Beweis hierfür könnte vor allem durch einen Test auf Pyruvatkinase erbracht werden.

Zur Frage des Umsatzes der freien Hexosen ist durch den Nachweis einer Carbohydratoxydase in *Iridophycus flaccidum* durch BEAN und HASSID (1956) ein Hinweis dafür gegeben, daß auch die nichtphosphorylierten Zucker in das Oxydationsgeschehen einbezogen werden. Das Ferment ist nach den Ergebnissen dieser Autoren nicht sehr spezifisch und oxydiert Glucose, Galaktose, Mannose und auch Cellobiose. Da bei dieser Reaktion H_2O_2 entsteht, scheinen vor allem die gelben Fermente das Oxydationsgeschehen in den Rotalgen zu bestimmen. Dies stimmt gut damit überein, daß wir in Extrakten der untersuchten Rotalgen stets eine sehr aktive DPHN-Oxydase nachweisen konnten. Um aber den weiteren Umsatz der nach BEAN und HASSID gebildeten Glucon- bzw. Galaktosäure zu erklären, bliebe entweder die Möglichkeit einer Phosphorylierung über die entsprechenden Kinasen (COHEN und SCOTT 1950) zu 6-Phosphoglucon- bzw. -galaktosäure oder aber die weitere Oxydation zu 2-Ketoglucon- bzw. -galaktosäure

entsprechend dem von NARROD und WOOD (1956) aufgedeckten Stoffwechsel in *Pseudomonas fluorescens*.

Wir können aus den bisher an marinen Algen durchgeführten Untersuchungen allgemein den Schluß ziehen, daß sich ein Unterschied zu den bekannten Umsetzungen in erster Linie im Bereiche der Glykolyse zeigt, während der Tricarbonsäurecyclus — soweit man es bis jetzt sehen kann — normal verläuft.

Für die großzügige Unterstützung möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft meinen Dank sagen.

Zusammenfassung

1. Spektrophotometrisch wurden eine Reihe von Enzymen des Kohlenhydratstoffwechsels in marinen Grün- und Rotalgen getestet.
2. Sämtliche untersuchten Formen zeichnen sich durch das Fehlen von Hexokinase und Alkohol-Dehydrogenase aus.
3. Grün- und Rotalgen unterscheiden sich im Fermentsatz der Glykolyse. Während Aldolase und Triosephosphat-Dehydrogenase in Grünalgen nachgewiesen wurden, fehlen diese Enzyme in Rotalgen.
4. Durch das Fehlen von Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase in den Rotalgen zeigt sich ein weiterer Unterschied zu den Grünalgen im Bereich des oxydativen Glucoseabbaues.
5. In sämtlichen untersuchten Formen wurden Äpfelsäure-Dehydrogenase und das malic enzyme nachgewiesen.
6. Die Ergebnisse werden dahingehend diskutiert, daß sich die Meeressalgen durch den Stoffwechsel im Bereiche der Glykolyse, jedoch nicht im Tricarbonsäurecyclus von den bekannten Reaktionsabläufen in den höheren Organismen unterscheiden.

Literaturverzeichnis

- ARNON, D. I.: Glyceraldehyde phosphate dehydrogenase of green plants. *Science* (Lancaster Pa.) **116**, 635 (1952). — ARNON, D. I.: The glycolytic cycle in the breakdown and synthesis of carbohydrates in green leaves. *Phosphorus Metabolism* Vol. II, ed. by W. D. McELROY and B. GLAAS, The John Hopkins Press, Baltimore, 1952. — ARNON, D. I., L. L. ROSENBERG and F. R. WHATLEY: A new glyceraldehydephosphate dehydrogenase from photosynthetic tissues. *Nature* (Lond.) **173**, 1132 (1954). — AXELROD, B. and H. BEEVERS: Mechanism of carbohydrate breakdown in plants. *Annual Rev. Plant Physiol.* **7**, 267, 1956. — BEAN, R. C. and W. Z. HASSID: Assimilation of C¹⁴ by a photosynthesizing red alga, *Iridophycus flaccidum*. *J. Biol. Chem.* **212**, 411, 1955. — BEAN, R. C. and W. Z. HASSID: Carbohydrate oxidase from a red alga, *Iridophycus flaccidum*. *J. Biol. Chem.* **218**, 425, 1956. — BEISENHERZ, G., H. J. BOLTZE, TH. BÜCHER, R. CZOCK, K. H. GARBADE, E. MEYER-ARENDE und G. PFLEIDERER: Diphosphofructo-Aldolase, Phosphoglyceraldehyd-Dehydrogenase und Pyruvat-Kinase aus Kaninchenmuskulatur in einem Arbeitsgang. *Z. Naturforsch.* **8b**, 555 (1953). — BOUVENG H., B. LINDBERG and B. WICKBERG: Low-molecular carbohydrates in algae. IX. Structure of glyceric acid mannoside from red algae. *Acta Chem. Scand.* **9**, 807 (1955). — COHEN, S. S. and D. B. MCNAIR SCOTT: Glucokinase and the oxidative path for glucose-6-phosphate utilization. *Nature* (Lond.) **166**, 781, 1950. — DUNCAN, W. A. M., D. I. MANNERS and A. G. ROSS: Enzyme systems in marine algae. The carbohydrate activities of unfractionated extracts of *Cladophora rupestris*, *Laminaria digitata*, *Rhodomenia palmata* and *Ulva lactuca*. *Biochem. J.* **63**, 44 (1956). — HAGEMAN, R. H. and D. I. ARNON: The isolation of triosephosphate dehydrogenase from pea seeds. *Arch. Biochem. Biophys.* **55**, 162 (1955). — HAGEMAN, R. H. and D. I. ARNON: Changes in glyceraldehyde phosphate dehydrogenase in the life cycle of a green plant. *Arch. Biochem. Biophys.* **57**, 421 (1955). — HILL, R. L. and R. C. MILLS: The anaerobic metabolism of *Bacterium tularense*. *Arch. Biochem. Biophys.* **53**, 174 (1954). — JACOBI, G.: Enzyme des Kohlenhydratstoffwechsels in Extrakten von *Ulva lactuca*. *Planta* **49**, 1 (1957). — JACOBI, G.: Fermente des Aminosäurestoffwechsels in *Ulva lactuca*. *Naturwiss.* **44**, 265 (1957). — JACOBI, G.: Enzyme des Aminosäure-Stoffwechsels in *Ulva lactuca*. Transaminasen und Aminosäure-Dehydrogenasen. *Planta*, **49**, 561, 1957. — LINBERG, B.: A new glycoside from *Furcellaria fastigiata*. *Acta Chem. Scand.* **8**, 869 (1954). — NARROD, S. A. and W. A. WOOD: Carbohydrate oxidation by *Pseudomonas fluorescens*. V. Evidence for glucokinase and 2-ketoglucokinase. *J. Biol. Chem.*

220, 45 (1956). — RICHTER, G. und A. PIRSON: Enzyme von *Hydrodictyon* und ihre Beeinflussung durch Beleuchtungsperiodik. *Flora* **144**, 562 (1957). — ROSENBERG, L. L. and D. I. ARNON: The preparation and properties of a new glyceraldehyde dehydrogenase from photosynthetic tissues. *J. Biol. Chem.* **217**, 361 (1955). — STUMPF, P. K.: Carbohydrate metabolism in higher plants. I. Pea aldolase. *J. Biol. Chem.* **176**, 233 (1948). — STUMPF, P. K.: Breakdown of fructose diphosphate by pea extracts. *J. Biol. Chem.* **182**, 261 (1950). — STUMPF, P. K.: Glycolytic enzymes in higher plants. *Ann. Rev. Plant Physiol.* **3**, 17 (1952). — OCHOA, S., A. MEHLER and A. KORNBERG: Reversible oxidative decarboxylation of malic acid. *J. Biol. Chem.* **167**, 871 (1947). — TEWFIK, S. and P. K. STUMPF: Carbohydrate metabolism in higher plants. The distribution of aldolase in plants. *Amer. J. Bot.* **36**, 567 (1949). — TEWFIK, S. and P. K. STUMPF: Carbohydrate metabolism in higher plants. IV. Observations on triose phosphate dehydrogenase. *J. Biol. Chem.* **192**, 519 (1951). — WARBURG, O. und W. CHRISTIAN: Pyridin, der wasserstoffübertragende Bestandteil von Gärungsfermenten (Pyridin-Nucleotide). *Biochem. Z.* **287**, 291 (1936). — WATANABE, A.: Untersuchungen über die Substrate der Sauerstoffatmung von Süßwasser- und Meeresalgen. II. *Acta Phytochim. (Tokyo)* **9**, 235 (1937). — WATANABE, A.: Über die Dehydrasen von Meeresalgen IV. *Acta Phytochim. (Tokyo)* **15**, 129 (1949). — WOOD, W. A. and SCHWERDT: Carbohydrate oxidation by *Pseudomonas fluorescens*. I. The mechanism of glucose and gluconate oxidation. *J. Biol. Chem.* **201**, 501 (1953). — WOOD, W. A. and SCHWERDT: Carbohydrate oxidation by *Pseudomonas fluorescens*. II. Mechanism. of hexosephosphate oxidation. *J. Biol. Chem.* **206**, 625 (1954).