Die pflanzlichen Glykolipide

Ein Bericht von Dr. U. KULL, Stuttgart

Glykolipide sind schon seit dem vorigen Jahrhundert aus tierischen Geweben, vor allem des Gehirns, bekannt. Im Jahr 1908 konnte WINTERSTEIN (1) ihr Vorkommen auch in höheren Pflanzen wahrscheinlich machen. Heute sind zahlreiche verschiedene Verbindungstypen solcher Glykolipide vor allem aus Bakterien bekannt (2). Hier soll aber nur auf die Glykolipide der Karyophyten näher eingegangen werden. In neuerer Zeit ist es durch verbesserte Methoden, besonders der präparativen Chromatographie, gelungen, diese Verbindungen ohne Artefaktbildung zu isolieren und zu charakterisieren. Über erste Ergebnisse der neueren Untersuchungen wurde in dieser Zeitschrift berichtet (3). Die pflanzlichen Glykolipide kann man in 4 Gruppen einteilen:

1. Glykoglyceride:	Zucker-Glycerid
2. Glykoinositphosphatide:	Zucker-Inosit-Phosphat-Glycerid
3. Phytoglykolipide:	Zucker-Inosit-Phosphat-Sphingosid
4. Pflanzl. Cerebroside:	Zucker-Sphingosid

Die beiden letzten Gruppen werden wegen des gemeinsamen Gehaltes von Sphingosiden auch als Sphingosidlipide bezeichnet.

Die *Glykoglyceride* sind Glykoside von Mono- und Diglyceriden. Als erste Verbindungen dieser Art wurden im Pflanzenreich Galaktoglyceride zunächst in Rhodophyten, später auch im Weizenmehl gefunden (3). Die Struktur der Weizenmehlgalaktoglyceride wurde von CARTER 1961 vollständig geklärt (4). Es handelt sich um β-D-Galaktosyl-1,1'-diglycerid und α-D-Galaktosyl-1,6-β-D-galaktosyl-1,1'-diglycerid. Die mit dem Glycerin veresterten Fettsäuren sind dabei nahezu alle gesättigt, im Durchschnitt findet man 85% Stearin- und 15% Palmitinsäure. Gleichartig gebaute Galaktoglyceride, nur mit anderer Fettsäurenzusammensetzung, kommen in allen grünen Geweben vor. Sie sind vor allem in den Lamellen der Chloroplasten lokalisiert (5, 6) und außerdem in den osmiophilen Globuli angereichert (7). Die Lipide der Chloroplasten enthalten sehr viel Linolensäure. Sie ist vorwiegend Bestandteil der Galaktoglyceride (6, 8), so daß 87—96% ihres Fettsäuregehaltes auf diese ungesättigte Säure kommen (9—11). Daher können diese Galaktoglyceride als Monogalaktosyl-dilinolenin und Digalaktosyl-dilinolenin bezeichnet werden. Neuerdings wurden ähnliche Verhältnisse auch für Cyanophyten (12) nachgewiesen. Über die Funktion der Galaktoglyceride der Chloroplasten ist wenig bekannt. Zwischen dem Linolensäuregehalt und der Fähigkeit zur Sauerstoffproduktion des Chloroplasten besteht eine direkte Beziehung. Nach der Ansicht von BLOCH sind die Linolensäure bzw. ihre Galaktoglycerinverbindungen wahrscheinlich an der gegenwärtig noch nahezu unbekannten Reaktionskette der photosynthetischen Sauerstoffbildung beteiligt (13). Darauf deutet auch hin, daß bei Euglena nur autotrophe Formen Galaktolipide enthalten (14). Ähnliche Befunde stammen von Chlorella, die teils im Dunkel, teils im Licht kultiviert wurde (15). Nach russischen Untersuchungen soll ein Mn-haltiger Faktor zur intermediären Lipidperoxid-Bildung in den Chloroplasten Anlaß geben (16). Der Zusammenhang mit der Sauerstoffproduktion könnte aber auch einfach darin liegen, daß Sauerstoff zur Biosynthese der Linolensäure erforderlich ist (5). Linolensäurereiche Galaktoglyceride sind neuerdings auch in Narzissenzwiebeln als Reservestoffe aufgefunden worden (17).

Aus Chloroplasten von höheren Pflanzen und Algen hat BENSON ein schwefelhaltiges Glykoglycerid isoliert, das 6-Sulfo-α-D-chinovosyl-1,1'-diglycerid (Chinovose = 6-Desoxyglucose) (18, 19). Diese Sulfonsäure wird auch als pflanzliches Sulfolipid bezeichnet. An ihrem Aufbau ist ebenfalls Linolensäure beteiligt, daneben treten aber in etwa ebenso großen Mengen gesättigte Fettsäuren auf (20). Wahrscheinlich ist das Sulfolipid in den Quantasomen lokalisiert (21, 22). Es ist vielleicht nicht immer einheitlich (23); entsprechende Befunde (8) wurden allerdings kürzlich widerlegt. Hier vorhandene Widersprüche sind wohl mit Veränderungen bei der Aufarbeitung des Materials zu erklären. Während die Galaktose β-glykosidisch an Glycerin gebunden ist, besitzt das Sulfolipid eine α-glykosidische Bindung (24). Die Biosynthese dürfte bei Galaktoglyceriden und Sulfolipid analog verlaufen. Für die ersteren gaben FERRARI und BENSON folgendes Biosyntheseschema an (25), das durch in-vitro-Versuche wahrscheinlich gemacht werden konnte (26, 27):

UDPGalaktose + D-2,3-Diglycerid ⟶ Galaktose-diglycerid + UDP
UDPGalaktose + Galaktose-diglycerid ⟶ Digalaktose-diglycerid + UDP

Auch ein Nucleosiddiphosphat-sulfozucker wurde in Pflanzen gefunden (5), so daß angenommen werden kann, daß die Biosynthese des Sulfolipids über Nucleosiddiphosphat-glucose ⟶ Nucleosiddiphosphat-chinovose und anschließende Sulfonierung mit PAPS (3-Phosphoadenosin-5-phosphosulfat) erfolgt (28). Für den Abbau der Glykoglyceride kommen außer Lipasen (18) auch spezifische Enzyme in Frage, die in Chloroplasten und im Cytoplasma aufgefunden wurden (29).

Über die anderen Gruppen pflanzlicher Glykolipide ist wesentlich weniger bekannt. *Glykoinositphosphatide* kommen in verschiedenen Samen und Pflanzenölen vor (30—32). Da sie sehr schlecht zu isolieren sind, ist bisher in keinem Fall eine Struktur gesichert. Als Zucker findet man Galaktose, Mannose, Arabinose, Fucose, Glucosamin und Uronsäuren. Vielleicht handelt es sich daher wenigstens teilweise um Artefakte der Phytoglykolipide.

Hörhammer (32) fand in Sojabohnen ein Inositphosphatid mit 1 Mol Arabinose und 2 Mol Galaktose, außerdem enthält es Äthanolamin.

Verbindungen aus der Gruppe der sog. *Phytoglykolipide*, die Derivate von Phytosphingosiden sind, wurden von Carter im Maiskorn entdeckt (33, 34). An das Phytosphingosin ist einmal Fettsäure, zum andern über Phosphat der Inosit gebunden. An den Inosit sind weitere Zuckerbausteine gebunden. Neue Untersuchungen haben gezeigt, daß die Phytoglykolipide im Mais homologe Reihen bilden, wobei der Kohlenhydratanteil des Anfangsgliedes ein Glucosaminido-glucuronido-inosit ist (35, 36). Das nächsthöhere Homologe enthält zusätzlich eine Mannose. Die weiteren Glieder der Reihen enthalten in wechselnden Mengen außerdem Galaktose, Arabinose und Fucose. Sie treten stets nur im Gemisch auf. In Samen verschiedener anderer höherer Pflanzen wurden Phytoglykolipide ebenfalls nachgewiesen (37).

Pflanzliche *Cerebroside* wurden erstmals von Carter (38, 39) im Weizenmehl in Form eines Cerebromonosids und eines Cerebrotriosids aufgefunden. Die Hydrolyse liefert ein Gemisch von Phytosphingosin und Dehydrophytosphingosin, wobei letzteres überwiegt. Unter den Fettsäuren herrscht α-Hydroxystearinsäure vor. Als Zuckerkomponente enthält das Monosid eine Glucose, das Triosid dagegen Mannosen. Auch in grünen Blättern konnten Cerebroside aufgefunden werden (40, 41); in diesen ist Glucose der einzige Zucker, dagegen sind weitere Sphingosinderivate enthalten.

Über das *physiologische Verhalten* der pflanzlichen Glykolipide ist bisher nur wenig bekannt geworden. Die ätherlöslichen Glykolipide (vorwiegend Galaktoglyceride) zeigen in grünen Blättern höherer Pflanzen jahresperiodische Schwankungen, wie erstmals Bailey (42) bei *Lolium* festgestellt hat. Diese Befunde wurden in eigenen Untersuchungen an *Saxifraga* im vollständigen Jahresgang bestätigt (43). Dabei zeigte sich eine deutliche Parallelität zum Verhalten der Galaktosidosaccharosen (Raffinose-Zucker). Es ist daher denkbar, daß beide Verbindungsgruppen bei der Erhaltung plasmatischer Strukturen von Bedeutung sind und mit der Erhöhung der Frostresistenz in Zusammenhang stehen; außerdem können sie als Galaktosespeicher fungieren. Bei der Umbildung grüner Gewebe während der Fruchtreifung nimmt der Gehalt an Galaktoglyceriden ab (44). Längerdauernde Verdunkelung führt ebenso wie Stickstoffmangel zur Abnahme, längere Belichtung zur Zunahme des Galaktolipidgehaltes (45). Die Physiologie der anderen Gruppen pflanzlicher Glykolipide ist praktisch noch unbekannt. [(1) E. Winterstein, O. Hiestand, Z. physiol. Chem. **54**, 288 (1908). — (2) J. Polonovski, Bull. soc. chim. biol. **46**, 833 (1964). — (3) K. Jeremias, Naturw. Rdsch. **13**, 24 (1960). — (4) H. E. Carter et al., J. Lipid Res. **2**, 223 (1961). — (5) A. A. Benson, Ann. Rev. Plant Physiol. **15**, 1 (1964). — (6) J. F. Wintermans, BBA **44**, 49 (1960). — (7) A. D. Greenwood et al., BBA **78**, 148 (1963). — (8) M. Kates, BBA **41**, 315 (1960). — (9) P. S. Sastry, M. Kates, BBA **70**, 214 (1963). — (10) F. T. Wolf et al., Plant Physiol. **37**, 83 (1962). — (11) L. P. Zill, E. A. Harmon, BBA **53**, 579 (1961). — (12) E. Levin et al., BBA **84**, 471 (1964). — (13) J. Erwin, K. Bloch, Biochem. Z. **338**, 496 (1963). — (14) D. Hulanicka et al., J. biol. Chem. **239**, 2778 (1964). — (15) B. W. Nichols, BBA **106**, 274 (1965). — (16) G. N. Saenko, zit. n. C. A. **63**, 4664 a (1965). — (17) B. W. Nichols, A. T. James, Fette, Seifen, Anstrichm. **66**, 1003 (1964). — (18) T. Yagi, A. A. Benson, BBA **57**, 601 (1962). — (19) A. A. Benson et al., Proc. nat. Acad. Sci. US **45**, 1582 (1965). — (20) A. A. Benson, Nat. Res. Council Publ. **1145**, 571 (1963). — (21) I. Shibuya, B. Maruo, Nature (Lond.) **207**, 1096 (1965). — (22) W. H. Davies et al., Phytochemistry **4**, 741 (1965). — (23) R. Collier, G. Y. Kennedy, J. Mar. Biol. Ass. U. K. **43**, 605 (1963). — (24) I. Shibuya, A. A. Benson, Nature (Lond.) **192**, 1186 (1961). — (25) R. A. Ferrari, A. A. Benson, Arch. Biochem. Biophys. **93**, 185 (1961). — (26) E. F. Neufeld, Feder. Proc. **22**, 464 (1963). — (27) E. F. Neufeld, C. W. Hall, Biochem. biophys. Res. Commun. **14**, 503 (1964). — (28) L. P. Zill, G. M. Cheniae, Ann. Rev. Plant Physiol. **13**, 225 (1962). — (29) P. S. Sastry, M. Kates, Biochemistry **3**, 1280 (1964). — (30) H. E. Carter et al., J. biol. Chem. **206**, 613 (1954). — (31) R. H. Smith, Biochem. J. **57**, 130 (1954). — (32) L. Hörhammer et al., Biochem. Z. **330**, 591 (1958). — (33) H. E. Carter et al., J. Lipid. Res. **2**, 215 (1961). — (34) H. E. Carter et al., J. biol. Chem. **236**, 1912 (1961); (35) **239**, 743 (1964); (36) Biochemistry **3**, 1103 (1964); (37) J. Am. Oil Chem. Soc. **39**, 107 (1962); (38) BBA **45**, 402 (1960). — (39) H. E. Carter, H. S. Hendrickson, Biochemistry **2**, 389 (1963). — (40) P. S. Sastry, M. Kates, BBA **84**, 231 (1964); (41) Biochemistry **3**, 1271 (1964). — (42) R. W. Bailey, Analyt. Biochem. **3**, 178 (1962). — (43) U. Kull, Beitr. Biol. Pflanzen **41**, 231 (1965). — (44) J. A. McArthur et al., Plant Physiol. **39**, 551 (1964). — (45) J. W. Wallace, D. W. Newman, Phytochemistry **4**, 43 (1965).]