

Die Rolle des Mangans im Stoffwechsel der Pflanzen

A. AMBERGER

Institut für Pflanzenernährung der Technischen Universität München - Weihenstephan

Estratto dagli Atti

*del IX Simposio Internazionale di Agrochimica
su « La fitonutrizione oligominerale »*

Punta Ala di Castiglione della Pescaia - 2-6 Ottobre 1972

Die Rolle des Mangans im Stoffwechsel der Pflanzen

A. AMBERGER

Institut für Pflanzenernährung der Technischen Universität München - Weihenstephan

EINLEITUNG. — Das Mangan ist wohl eines der interessantesten und wichtigsten Schwermetalle im Stoffwechsel der Pflanze. Es kommt im Boden 2-, 3- u. 4-wertig (als Ion bzw. in Form von Oxiden oder Oxidhydraten) vor. Die Aufnahme durch die Wurzel oder Blätter der Pflanze erfolgt als bivalentes Kation. Wasserstoffionenkonzentration und Redoxpotential des Bodens sind von großer Bedeutung für die Mn^{++} -Konzentration in der Bodenlösung sowie für die Mn-Aufnahme durch die Pflanzenwurzeln.

1. Mn-Aufnahme und Beweglichkeit in der Pflanze. — Der Umstand, daß Mangan einen dem Ca sehr ähnlichen Ionendurchmesser hat (Mn: 0.80 Å; Ca: 0.90 Å) läßt einen starken Antagonismus mit Ca in der Aufnahme durch die Pflanzen vermuten und Schwierigkeiten auf kalkreichen Böden erwarten. Dieser Antagonismus wird verschärft durch ein hohes pH und Redoxpotential des Bodens und ein ungünstiges Ca/Mn-Verhältnis. Darüberhinaus konkurriert Mangan auch mit anderen 2-wertigen Ionen wie Fe, Zn, Mg, Ca usw. Das gegensätzliche Verhalten von Mn u. Eisen hat neuerdings SAOLAPURKAR³⁴) eingehend untersucht und dargestellt (Tab. I).

TAB. 1. — Aufnahme von Mangan und Eisen durch Haferpflanzen.
nach K. Saolapurkar

Mineralstoffaufnahme 22 Pflanzen	Konzentration der Nährlösung ppm Mn			
	0	0.1	10	100
Mn µg	38	417	1554	7302
Fe µg	569	524	920	211
Fe/Mn	15	1.3	0.6	0.02

Während die Manganaufnahme unter dem Einfluß der Mn-Konzentration der Nährlösung steil ansteigt, geht die Eisenaufnahme auf etwas mehr als die Hälfte zurück; daraus ergibt sich ein sehr unterschiedlicher Fe/Mn-Quotient.

Manganmangelpflanzen haben also einen hohen Eisengehalt. J. J. SOMERS u. J. W. SHIVE³⁸⁾ konnten feststellen, daß Mangan auf Grund seines hohen Redoxpotentials in der Lage ist, in der Pflanze $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ zu oxidieren. Durch eine hohe Aufnahme von Mangan wird also das aktive zweiwertige Fe in die physiologisch inaktive Form überführt und insbesondere bei hohem P-Angebot als unlösliches Ferriphosphat ausgefällt. Als Folge davon können Eisenmangelerscheinungen auftreten.

Die Aufnahme von Mn bzw. Fe hängt aber nicht nur von der Konzentration dieser Schwermetalle in der Nährlösung ab, sondern auch von der angebotenen Stickstoffform.

Nach den Versuchen von C. P. SIDERIS u. N. J. YOUNG³⁵⁾ nahmen Pinapple-Pflanzen aus Lösungen von Ammoniumsalzen etwa halb soviel Mn, aber wesentlich größere Eisenmengen auf als aus Nitratlösungen als Ergebnis eines Antagonismus zwischen NH_4^+ u. Mn^{++} . Dagegen konnten wir nachweisen, daß die Aufnahme von Mn durch Nitrationen begünstigt wird und umgekehrt (Tab. 2).

TAB. 2. — Nitrat- und Manganaufnahme durch Haferwurzeln.

mg Mn/l Nährlösung	620 mg NO_3 /l Nährlösung		1240 mg NO_3 /l Nährlösung	
	mg NO_3 /100g Tr.S.	mg Mn/100g Tr.S.	mg NO_3 /100g Tr.S.	mg Mn/100g Tr.S.
0	5525	15	6405	38
5	6307	122	7699	142
10	7399	306	7782	235

Ähnliche Beziehungen wurden festgestellt zwischen der Kalium- u. der Mn-Aufnahme. Man erklärt diesen Vorgang damit, daß das Mn^{++} speziell die Spannung der Wurzeloberfläche aufrecht erhält und auf diese Weise die Aufnahme der leicht beweglichen Kalium- u. Nitrationen fördert.

Die Aufnahme von Mangan verläuft nach den Arbeiten von A. D. SUCHODOLLER u. H. WANNER⁴¹⁾ sowie A. D. SKELLING u. W. J. REES³⁶⁾ ähnlich der 1- bzw. 2-wertiger Metalle, also zunächst physikalische Adsorption an der Wurzeloberfläche bzw. im free space, dann metabolische Absorption (gekoppelt mit der oxydativen Phosphorylierung). Interessanterweise wird die Mn-Aufnahme nicht beeinflusst durch Cu^{++} und Zn^{++} , während letztere beide um den gleichen carrier kompetieren.

Das optimale pH liegt nach den Untersuchungen von J. BOWEN¹⁾ zwischen pH 4.5 und 6.0; außerhalb dieses Bereiches ging die Mn-Aufnahme sehr stark zurück.

II. *Mangan-Mangelsymptome Chlorophyllbildung.* — Die Tatsache, daß die Mn-Mangel-Chlorosen in der Regel zuerst im Mesophyll älterer Blätter auftreten, spricht für eine gewisse Beweglichkeit dieses Nährelementes in der Pflanze. Diese besonders in meristematischen Geweben auftretenden Chlorosen erklärt G. DOBY⁹⁾ damit, daß im Verlaufe der Chlorophyll-Synthese das Eisen in dem Chlorophyll-precursor Eisen-9-Protoporphyrin zunächst durch Mn ersetzt und erst später in das bekannte Magnesium-9-Protoporphyrin überführt wird. Manganmangel führt also zu einer Unterbrechung der Chlorophyllsynthese; nach Zugabe von Mn setzt in kranken Blättern eine starke Steigerung des Chlorophyllgehaltes ein.

Auch in Mn-Mangelkulturen von *Euglena gracilis* konnten neuerdings N. A. GAVALAS u. H. E. CLARK¹¹⁾ nach Zugabe von Mangan einen starken Anstieg des Chlorophyllgehaltes bei Rot- und Weißlicht feststellen (Tab. 3).

TAB. 3. — Chlorophyllgehalt von *Euglena gracilis* bei verschiedenen Mn-Konzentrationen im Kultur-Medium.

Lichtart	Alter der Kulturen in Tagen	Mn ⁺⁺ Konzentration M	Chlorophyllgehalt µg/l
Rotlicht	8	7.5×10^{-7}	7.2
		1.0×10^{-6}	9.6
		1.0×10^{-5}	19.3
Weißlicht	5	5.0×10^{-7}	5.9
		7.5×10^{-7}	8.4
		1.0×10^{-6}	15.1
		1.0×10^{-5}	30.1

In jüngster Zeit hat D. TEICHER-ZALLEN⁴²⁾ durch elektronenmikroskopische Untersuchungen an der einzelligen Alge *Chlamydomonas reinhardtii* starke Veränderungen bzw. später einen völligen Zusammenbruch der Chloroplastenstrukturen nachgewiesen. Nun sind aber ca 50% des Trockengewichtes der Chloroplastenlamellen Lipide, reich an α -Linolensäure und anderen mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die als Mono- u. Digalaktosylglyceride gebunden vorliegen⁽²²⁾.

G. CONSTANTOPOULOS u. K. BLOCH⁴⁾ fanden eine hohe Korrelation zwischen der Hill-Reaktion und dem Gehalt an

mehrfach ungesättigten Fettsäuren. In einer neuen Arbeit konnte G. CONSTANTOPOULOS⁵⁾ zeigen, daß Mn-Mangel- kranke *Euglena gracilis* Algen bei gleichem Chlorophyllgehalt um 35 bzw. 50% weniger Mono- bzw. Digalaktosylglyceride aufweisen (Tab. 4).

TAB. 4. — Zusammensetzung von *Euglena gracilis* unter dem Einfluss von Mangan.

Zellkomponenten	+ Mn	— Mn
	µg/mg TS	
Chlorophyll	36	35
Galaktose (aus Galaktolipiden)	16	9
Monogalaktosyldiglyceride	37	20
Digalaktosylglyceride	20	11

Zugabe von Mangan zur Nährlösung förderte dagegen die Bildung von Chlorophyll und Galaktosylglyceriden. Mn-Mangelzellen enthielten vorwiegend gesättigte Fettsäuren. Mit Höhe der Mn-Konzentration nimmt der Gehalt an Gesamt-Fettsäuren stark ab, während die ungesättigten Fettsäuren (z.B. Linolensäure) erheblich ansteigen (Abb. 1).

Manganmangel führt demnach zu einer mangelnden Ausbildung von Chloroplastenlamellen durch Störung des Lipidstoffwechsels der Zelle.

Charakteristischerweise treten die Manganmangelsymptome beim Hafer zu Zeiten höchster meristematischer Entwicklung zuerst im unteren Drittel der Blätter auf, von wo aus das Wachstum erfolgt und somit zu allererst eine Verknappung des Mn-Angebotes eintritt. Diese zunächst punktförmigen Chlorosen verbreitern sich und führen schließlich zum Abknicken des Blattes in der Hauptwachstumszone. Parallelnervige Blätter (z. B. Gramineen) zeigen streifenförmige Chlorosen zwischen den Adern, während Dikotyledonen mit reticulärer Nervatur mehr runde Flecken ausbilden. Unter den natürlichen Wachstumsbedingungen werden solche Mangelercheinungen häufig zur Zeit des größten vegetativen Wachstums und gehemmter Mn-Aufnahme (z. B. infolge Trockenheit) ausgelöst.

III. *Mn-Gehalte und Verteilung in der Pflanze.* — Die unterschiedliche Anfälligkeit der Pflanzen gegen Manganmangel ergibt sich aus deren verschieden hohem Mn-Bedarf und Aneignungsvermögen. Mit zunehmendem Alter nimmt der Mn-Gehalt der

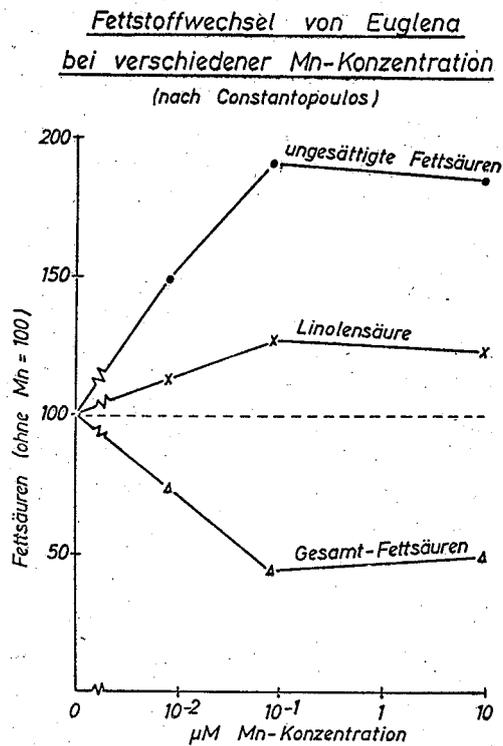


ABB. 1

Pflanze ab; in der Asche von Blättern finden sich normalerweise 0,1-0,2% Mn. Fichtennadeln können aber — insbesondere auf sauren Standorten — bis zu 7% Mangan in der Asche aufweisen. Pflanzen mit saurem Zellsaft (z. B. Rumex, Sedum, Oxalisarten usw.) speichern viel Mangan (70-1280 ppm Mn i.TS). Höchste Mn-Konzentrationen finden sich in rasch wachsenden Pflanzenteilen sowie in Organen mit lebhafter Stoffwechseltätigkeit, z.B. Keimlingen, Blättern usw.; innerhalb der Zelle erweisen sich die Mitochondrien als besonders Mn-reich.

IV. *Funktionen des Mangans im Stoffwechsel der Pflanze.* — Wesentliche Funktionen des Mangans im Stoffwechsel der Pflanze beruhen auf seinem hohen Redoxpotential (+ 0.8 V) und

seiner Fähigkeit zum Valenzwechsel $Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$. Damit ist es ein wichtiger Regulator von Redoxvorgängen.

1) *Photosynthese*. — A. PIRSON u. L. BERGMANN³¹⁾ konnten in Versuchen mit der grünen, einzelligen Alge *Ankistrodesmus* zeigen, daß unter den Bedingungen von Manganmangel die Intensität der Fotosynthese nur etwa 1/5 gegenüber normaler Ernährung betrug und durch Zufuhr von Mn rasch wiederhergestellt werden konnte.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen GERETSEN¹²⁾, BURGHARDT²⁾ und andere Forscher; dagegen blieb die Atmung (Gasstoffwechselfmessungen!) im Falle von Manganmangel unbeeinflusst. In isolierten Chloroplasten hat man mehrere Substanzen nachweisen können, die offensichtlich eine spezielle Funktion im photochemischen Apparat zu erfüllen haben, wie Cytochrome, Plastochinon, Flavoproteine, Ferredoxin und *Mangan*.

Die Arbeiten von GERETSEN¹²⁾, RABINOWITCH³²⁾ und mehreren anderen führten schließlich zu dem Ergebnis, daß das Mn^{++} ganz spezifische und durch kein anderes Element ersetzbare Funktionen in der Hill-Reaktion erfüllt, nämlich die Spaltung des Wassers katalysiert (Abb. 2).

In der 2. Lichtreaktion wird nämlich ein Molekül Chlorophyll durch Asorption eines Lichtquanten angeregt und gibt ein energie-

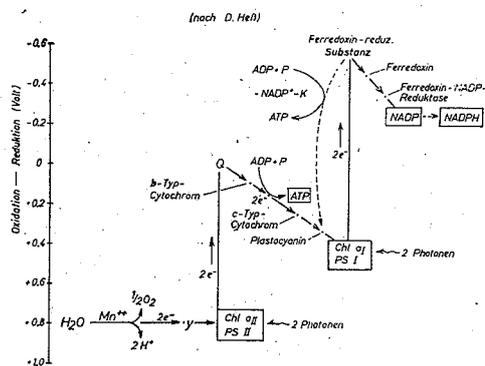


ABB. 2

reiches Elektron ab. Das oxidierte Farbstoffmolekül gleicht nun seine negative Elektronenbilanz auf Kosten eines OH^- -Ions des Wassers aus und erhält damit den Charakter eines OH -Radikals. Aus 2 OH -Radikalen entsteht über einige noch unbekannte Zwischenstufen 1/2 Molekül O_2 und 1 Molekül H_2O (RICHTER³³⁾. Vereinfacht ausgedrückt ist das Mangan damit

essentieller Faktor bei der Photooxydation des Wassers und der damit verbundenen Sauerstoffentwicklung.

HABERMANN u. Mitarbeiter¹³⁾ sehen in der Photooxydation von $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ den ersten Schritt im Ablauf des Photo-

systems II; dieser Mechanismus schließt H_2O_2 ein, das durch das System I (Flavin, Katalase oder Peroxydase) erzeugt wird.

Eine Verarmung der Zelle an Mangan führt demnach zu einer Hemmung des sauerstoff-entwickelnden Systems der Zelle.

$$\begin{array}{ccc}
 2e^- & & H_2O \\
 & \left(\right. & \\
 & & Mn^{++} \\
 2H^+ & \leftarrow & \rightarrow 1/2 O_2
 \end{array}$$

Eine durch zu hohe Manganapplikationen hervorgerufene Chlorose beruht nach GERETSEN¹²⁾ auf der Photooxydation des Chlorophylls selbst, bedingt durch das sehr hohe Redoxpotential des Mn, dem eine rasche Zerstörung der den Farbstoff schützenden Proteine vorausgegangen ist.

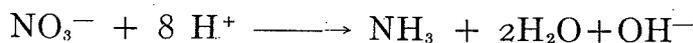
Die Wasserspaltung schafft aber erst die Voraussetzung für die Reduktion der Chloroplasten mit Hilfe von Elektronen bzw. reduzierten Coenzymen¹⁷⁾. SPENCER u. POSSINGHAM³⁹⁾ konnten in Mn-Mangelpflanzen neben einer geringeren Sauerstoffentwicklung auch eine gehemmte Phosphorylierung feststellen. Faßt man den Einfluß des Mangans auf den Gesamtkomplex der Photosynthese zusammen, dann ergibt sich im Falle von Manganmangel.

a) eine mangelnde Chlorophyllbildung durch Unterbrechung von Teilprozessen der Chlorophyllsynthese sowie Störung der Ausbildung der Chloroplastenlamellen (Lipidstoffwechsel);

b) eine Hemmung der Wasserspaltung bzw. Sauerstoffentwicklung in der 2. Lichtreaktion;

c) eine Hinderung der Reduktion des CO_2 durch den Mangel an reduzierten Coenzymen und energiereichen Phosphaten.

2) *Vorgang der Nitratreduktion.* — Die Reduktion des aufgenommenen Nitrates und der Einbau des Stickstoffs in die Ketosäuren unter Bildung von Aminosäuren gehört zu den fundamentalen Prozessen des pflanzlichen Stoffwechsels. Die Transformation des höchst-oxidierten +5-wertigen Stickstoffs zum -3-wertigen Stickstoff in der Ammoniakform erfordert 8 Wasserstoffatome bzw. Elektronen, welche durch andere Stoffwechselprozesse der Zelle (Photolyse, Citratcyclus) erzeugt und bereitgestellt werden müssen.



Den einzelnen Abschnitten dieses Vorganges wurde in den vergangenen 50 Jahren viel Aufmerksamkeit geschenkt. Die klassische Vorstellung (experimentell durchgeführt an dem Pilz *Neurospora*) führt vom Nitrat über Nitrit, Hyponitrit und Hydroxylamin zum Ammoniak (Abb. 3).

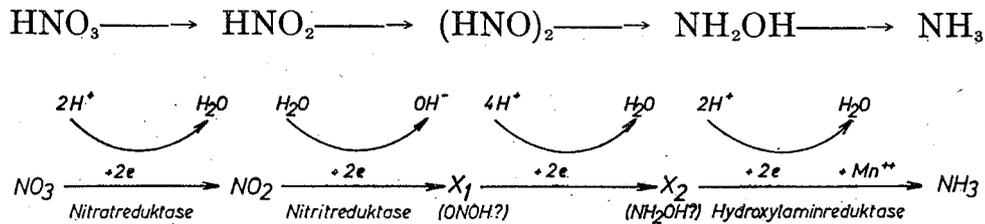


ABB. 3

H. BURSTRÖM³⁾ konnte feststellen, daß die Reduktion des Nitrates zu Ammoniak nur in Gegenwart von Manganionen möglich ist. Wie wir in eigenen Versuchen nachweisen konnten, sind insbesondere in den Wurzeln von Mn-Mangelpflanzen höhere Nitritgehalte nachzuweisen.

TAB. 5. — Nitritgehalt von Hafer- und Maiswurzeln.
(mg/100 g Tr.S.)

mg Mn/l Nährlösung	Hafer (4 Tage nach Mn-Zugabe)		Mais (5 Tage nach Mn-Zugabe)	
	Blätter	Wurzeln	Blätter	Wurzeln
0	1.8	20.6	2.7	14.5
5	1.8	17.5	2.0	10.7
10	1.5	8.7	1.9	7.8

Während der erste Schritt, nämlich die Reduktion des Nitrates zu Nitrit durch das Mo-haltige Enzym Nitratreduktase heute außer Zweifel steht, sind alle anderen Stufen noch nicht völlig geklärt. Auch ist ein anderer Weg der Reduktion der über die instabilen Zwischenprodukte Stickstoffoxid (NO), Nitrosylsäureanhydrid (NO) zum Hydroxylamin führt, nicht auszuschließen¹⁸⁾. Die Annahme von NASON u. Mitarb.²⁷⁾, die Nitritreduktase wäre ein Mn-haltiges Enzym, konnte durch die Arbeiten von NICHOLAS u. Mitarb.^{28), 29)} wiederlegt werden, die Kupfer und Eisen als metallische Komponenten dieses Enzyms nachweisen konnten. Wohl aber gelang es NASON u. Mitarb.²⁷⁾ aus Sojabohnen ein Flavoprotein zu isolieren, das nur in Anwesenheit von Manganionen Nitrit zu Hydroxylamin reduzieren kann. Dazu sind reduzierte

Coenzyme (NADPH₂, FADH₂ oder FMN) nötig. Das von ZUCKER and NASON⁴⁵⁾ in *Neurospora* entdeckte und beschriebene Enzym Hydroxylaminreduktase konnten MEDINA u. NICHOLAS²⁴⁾ als ein *Mn-Proteid* identifizieren. Die Tätigkeit dieses Enzyms wurde später in zahlreichen pflanzlichen und tierischen Geweben nachgewiesen. MORTENSON, VALENTE u. Mitarb.²⁵⁾ konnten schließlich an Bakterien zeigen, daß das in jüngerer Zeit entdeckte Ferredoxin an der Reduktion von Nitrit u. Hydroxylamin durch molekularen Wasserstoff beteiligt ist; der Elektronentransport wird von einer Hydrogenase (ein Enzym, das Bakterien in die Lage versetzt, molekularen Wasserstoff direkt zu nutzen) auf NADP bewerkstelligt. Eine photosynthetische Nitritreduktase wurde auch von HUZISIGE u. SATOH¹⁶⁾ in Chloroplasten nachgewiesen, welches gewisse Ähnlichkeiten mit der «photosynthetischen Pyridinnucleotid-Reduktase» zeigt. LOSADA u. Mitarb.²¹⁾ konnten diese Ergebnisse auch in Chloroplasten von Spinat bestätigen und schließen daraus, daß Ferredoxin eine wesentliche Rolle in der lichtabhängigen Reduktion von Nitrit und Hydroxylamin spielt. Die Reduktion des Nitrites erfordert aber nicht nur die Anwesenheit reduzierter Coenzyme, sondern auch energiereicher Phosphate, wie KESSLER¹⁹⁾ in Versuchen mit Phosphorylierungshemmstoffen beweisen konnte; der Mechanismus der photochemischen Nitritreduktion ist abhängig von der lichtabhängigen Bildung reduzierter Coenzyme und energiereicher Phosphate (siehe Abb. 2).

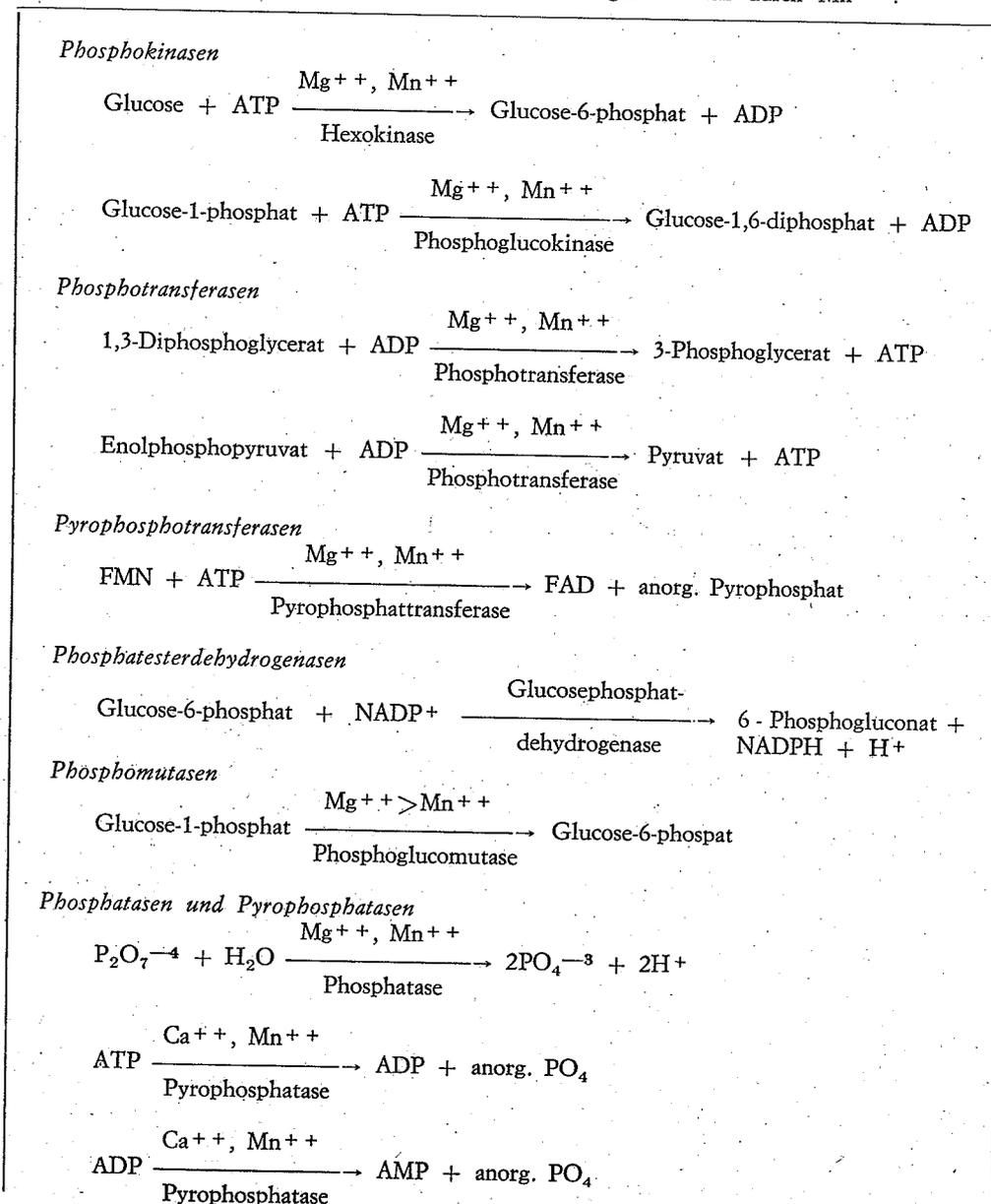
Wenngleich also die einzelnen Schritte der Nitratreduktion heute noch keineswegs hinreichend geklärt sind, bleibt doch die Tatsache bestehen, daß dem Mangan eine wesentliche Bedeutung zukommt im letzten Reduktionsschritt zum Ammoniak. Darüberhinaus ist Manganmangel gekennzeichnet durch einen Mangel an reduzierten Coenzymen und energiereichen Phosphaten, die ebenfalls unerlässlich sind für den gesamten Vorgang der Stickstoffinkorporation.

3) *Enzymaktivierungen durch Mn.* — Schwermetallionen haben eine große Bedeutung für den Wirkungsmechanismus von Enzymen bzw. Enzymsystemen. Ein Metall kann an der Wirksamkeit des Enzyms in verschiedener Weise beteiligt sein¹⁵⁾: entweder als undissozierbarer Bestandteil der prosthetischen Grup-

pe (z.B. Fe in der Katalase) oder es fungiert selbst als prosthetische Gruppe (z.B. Zn in der Kohlensäureanhydrase).

In pflanzlichem Material ist es bisher nur gelungen, *ein* Manganprotein, nämlich das Manganin aus den Samen der Erdnuß (*Arachis hypogaea*) zu isolieren (DIECKERT u. ROZACKY,⁷); im menschlichen Organismus wird das Mn als spezifisches Protein (Transmanganin) gebunden und transportiert. Für die Wirksam-

ABB. 4. — Aktivierung von Phosphorylierungsreaktionen durch Mn^{++} .



keit eines Enzyms können aber auch *Metallionen* notwendig sein, für die keine strenge Spezifität besteht, ein Ersatz also auch durch andere Ionen möglich ist. In diesem Falle besitzt das Enzymeiweiß zwar die für den eigentlichen Reaktionsvorgang notwendigen strukturellen Voraussetzungen, durch lockere Bindung von Metallionen an das Eiweiß wird dieses aber erst in einen günstigen Quellungs-zustand versetzt und dadurch seine Enzymeigenschaft voll wirksam. Für die Aktivierung enzymatischer Prozesse kommt dem Mn teilweise eine bevorzugte Bedeutung zu, d.h. es kann in seiner Funktion durch andere Ionen wie Mg^{++} , Zn^{++} usw. in gewissem Umfange zwar ersetzt werden, allerdings häufig mit wesentlich geringerer Durchsatzrate.

Auch sind -wie die Arbeiten von FUCHS, MILLETTE, ZILLIG u. WALTER¹⁰⁾ am Beispiel der RNA-Polymerase gezeigt haben- wesentlich geringere Konzentrationen an Manganionen notwendig im Vergleich zu Mg^{++} , Co^{++} usw.

Im folgenden soll versucht werden, einen Überblick zu geben über die wichtigsten enzymatischen Reaktionen des Stoffwechsels, an denen das Mangan beteiligt ist. (Abb. 4). Zunächst sind es Phosphorylierungsreaktionen, die durch Mn bzw. Mg aktiviert werden können.

Nach DIXON⁸⁾ können alle Phosphokinaseenzyme durch Mg oder Mn aktiviert werden. Ähnlich ist die Wirkung des Mn auf die Aktivität der *Phosphotransferasen*, z.B. der Pyruvatkinase, die die Überführung von Enolphosphopyruvat + ADP in Enolpyruvat + ATP gewährleistet.

Durch *Phosphomutasen* wird z.B. Glucose-1-Phosphat in Glucose-6-Phosphat überführt, durch *Phosphatasen* (vor allem die alkalische Phosphatase) werden Phosphatester gespalten. Durch *Pyrophosphatasen* wird aus energiereichen Phosphaten anorg.P abgespalten.

Die *Pyrophosphotransferasen* dagegen übertragen einen Phosphorylrest unter gleichzeitiger Abspaltung von anorg. Pyrophosphat.

Die DNS-abhängige RNS-Polymerase spaltet z.B. von Triphosphaten ein Pyrophosphatmolekül ab und verknüpft die resultierenden Nucleosid-5-Monophosphate zu RNA. Dieser Vorgang der Transkription in der Proteinsynthese wird durch Mn^{++} (ebenso wie durch Mg und Co) katalysiert.

Die Funktion des Mn führt ähnlich der des Magnesiums zu einer Brückenbildung zwischen Pyrophosphat und Enzym bzw. Substrat.

Solche *Phosphorylierungsvorgänge* treten vor allem im Kohlenhydrat- und Energiestoffwechsel auf. Durch oxydative Phosphorylierung (Atmungsketten-Phosphorylierung) oder im Verlaufe der Glykolyse (Substratphosphorylierung) wird energiereiches Phosphat (ATP) erzeugt. Durch Transphosphorylierung können andere Substanzen « energiereich » gemacht werden. Diese Energie wird zur Arbeitsleistung (Biosynthese, osmotische, mechanische Arbeit usw.) verbraucht und das Energieniveau sinkt dann wieder auf die Stufe des anorganischen Phosphates herab.

Im Citratcyklus (Abb. 5) sind es vor allem *Oxydations- u. Dekarboxylierungsreaktionen*, die durch Mn aktiviert werden, so z.B. die Oxydation von Isocitrat zu Oxalsuccinat sowie die folgenden Dekarboxylierungen zu α -Ketoglutarat und Succinat, später die Dehydrierung von Malat zu Oxalacetat und die folgende Dekarboxylierung zu Pyruvat. Aber auch die Wirkung des « condensing enzyme » wird durch Mn bzw. Mg aktiviert, aus dieser Reaktion geht Citrat hervor. Auch *wasserstoffübertragende Coenzyme* haben einen hohen Mn-Bedarf z.B. für Oxydation von NADH und Cytochromen. Diese Tatsache ist bedeutsam für *alle Reduktionsvorgänge*, und zwar sowohl für die schon besprochene Nitratreduktion als auch für die *Aminosäuresynthese* u.a. (Abb. 6).

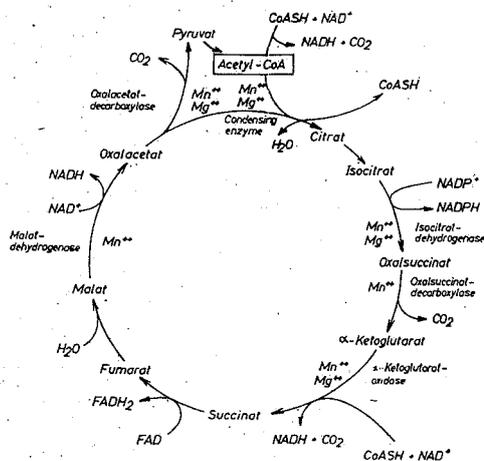
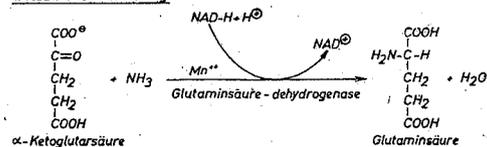


ABB. 5

1. Reduktive Aminierung



2. Transaminierung

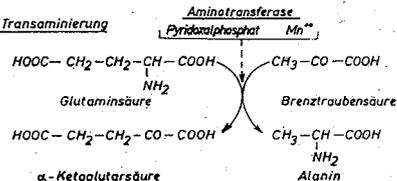
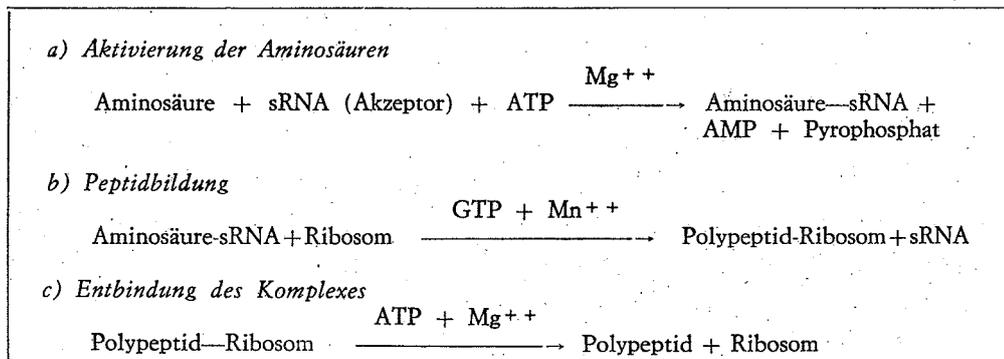


ABB. 6

Ähnlich sind *Aminotransferasen* an die Gegenwart von Pyridoxalphosphat u. Mn^{++} gebunden. Nach CHRISTENSEN u. RIGGS⁶⁾ bildet die Aminosäure zuerst mit Mn^{++} einen Komplex, der dann mit Pyridoxal unter Bildung einer Schiff'schen Base reagiert.

Schließlich erfüllt das Mn noch eine wichtige Funktion bei der Verknüpfung zweier Aminosäuren durch *Peptidbildung* (WEBSTER,⁴⁴⁾ (Abb. 7).

ABB. 7. — Proteinsynthese (nach Webster).



Vorher müssen diese aber mit Hilfe von ATP aktiviert werden. Die lösliche oder Transfer-Ribonucleinsäure (s- oder t-RNA) überträgt die aktivierte Aminosäure auf das Ribosom, wo die Peptidkette aufgebaut wird. Dazu sind GTP und Mn^{++} -Ionen notwendig. Der nun folgende Vorgang der Ablösung der fertigen Proteinmoleküle vom Ribosom erfolgt mit ATP-Energie und Mg^{++} -Ionen.

Schließlich ist Mn aber auch ein unersetzbarer Aktivator der Hydrolyse von Peptiden durch *Peptidasen* bzw. der basischen Aminosäure Arginin durch die *Arginase*.

HELLERMANN u. STOCK¹⁴⁾ haben den Vorgang der Arginase-reaktion näher untersucht und als Ergebnis einer Komplexwirkung zwischen Mn, Enzym und Substrat erklärt. Dabei erfolgt durch das Schwermetall eine Änderung der Resonanz des Guanidinium-Ions und eine Lockerung des Substratmoleküls durch Aufbrechen der C-N-Bindung, wodurch der hydrolytische Angriff des Enzyms vorbereitet wird (Abb. 8).

Zu einer ähnlichen Vorstellung kamen SMITH, DAVIES, ADAMS u. SPACKMAN³⁷⁾ für den Mechanismus der Peptidase-Aktivierung durch Mangan.

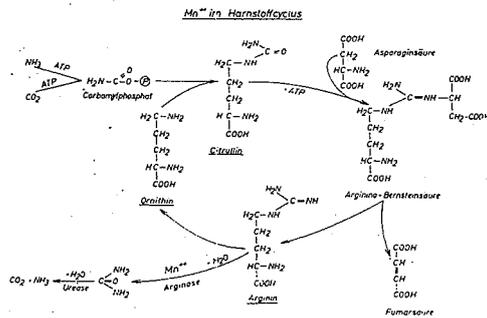
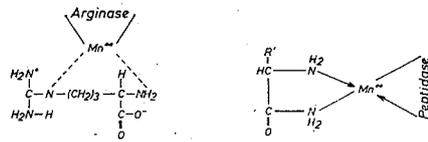
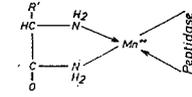


ABB. 8



nach Hellerman (1937)



nach Smith, Davis, Adams u. Spickman (1954)

ABB. 9

Das *Arginin* gilt u.a. als ein basischer N-Speicher im Stickstoffstoffwechsel der Pflanze (es verfügt bekanntlich über 4 N-Atome) und wird ähnlich den Vorgängen im tierischen Organismus auch in Pflanzen, insbesondere Leguminosen, über Ornithin, Citrullin usw. aufgebaut (KLECKOWSKI, ²⁰). Die Spaltung des Arginins wird durch Mn katalysiert und führt zu Ornithin u. Harnstoff (Abb. 9).

Fassen wir den Abschnitt Enzymaktivierung zusammen, so läßt sich feststellen, daß das Mn (neben anderen Metallionen wie Mg^{++} , Zn^{++} usw.) vor allem Phosphorylierungs-, Oxydations- u. Dekarboxylierungsreaktionen im Stoffwechsel aktiviert.

Ferner ist Mn notwendig für die Funktion der wasserstoffübertragenden Coenzyme (z.B. in der Aminosäuresynthese), ferner für Transaminierungen u. Peptidbindung. Schließlich fördert es die Aktivität der Peptidasen sowie der Arginase.

4) *Wirkung des Mn im Wuchsstoffhaushalt der Pflanze.*
 — Während die intrazelluläre Regulation durch Veränderung der Aktivität der Enzyme erfolgt, regulieren Phytohormone größere Entwicklungsabschnitte der Pflanze. Diese Stoffe, deren Bildungs- und Wirkungsort verschieden sind, werden über das Leitbahnsystem der Pflanze an die Stellen besonderen Bedarfes transportiert. Eine wichtige Gruppe der Phytohormone sind die Indolacetatderivate (IES); sie erhöhen u.a. die Permeabilität der Zellwände, steigern die RNS-Synthese und bewirken auf diese Weise letztlich das bekannte Streckenwachstum des Sprosses. Nach Untersuchungen von VLASJUK u. KLIMOVITSKAYA ⁴³) stimuliert Mn die RNA-Synthese in Weizen und die DNA-Synthese in Erbsen und Bohnen. Neubildung und Abbau der IES führen zur

Einstellung eines endogenen Auxinniveaus und regulieren auf diese Weise das Wachstum. Der Abbau der IES kann durch UV-Licht (in Gegenwart von Riboflavin) und durch Enzyme, vor allem Peroxydasen erfolgen. Diese sogenannten IES-Oxydasen benötigen Mn^{++} sowie Monophenole (wie p-Hydroxybenzoesäure oder andere) als Cofaktoren; dagegen sind Diphenole (z.B. Brenzkatechin) ausgesprochene Hemmstoffe der IES-Oxydasen.

Nach STEWARD⁴⁰⁾ ist die Peroxydase verantwortlich für die Oxydation von $Mn^{++} \longrightarrow Mn^{+++}$; letzteres startet den Angriff auf das Auxin. Diese Reaktion ist für Mangan in hohem Maße spezifisch.

Nach MACLACHLAN u. WAYGOOD²³⁾, sowie MUNFORD u. Mitarb.²⁶⁾ erfolgt in Gegenwart von freien Mn^{+++} Ionen zunächst eine Dekarboxylierung und Oxydation der IES zu einem Methylindolradikal, das unter dem Einfluß von Luftsauerstoff in ein Indolperoxidradikal übergeht und durch die Indolessigsäureoxidase oxydiert wird. Durch ein dabei entstehendes phenolisches Radikal wird Mn^{++} reoxydiert zu Mn^{+++} .

Obwohl die einzelnen Schritte dieses Reaktionsablaufes nicht widerspruchlos geklärt sind, steht fest, daß das Mn auf Grund seines hohen Redoxpotentials und seiner Eigenschaft zum Valenzwechsel $Mn^{++} \longrightarrow Mn^{+++}$ eine bedeutsame Rolle in der Valenzwechsel $Mn^{++} \longrightarrow Mn^{+++}$ eine bedeutsame Rolle in der Regulation des Wuchsstoffhaushaltes der Pflanze spielt. Der Gehalt der Zelle bzw. Pflanze an aktivem Mangan hängt aber, wie wir eingangs gehört haben, wiederum von dem Verhältnis zu seinen Antagonisten, insbesondere Ca und Fe, ab.

LITERATUR

- 1) BOWEN J.: *Plant Physiol.*, 44, 255 (1969).
- 2) BURGHARDT H.: *Flora*, 143, 1 (1956).
- 3) BURSTRÖM H.: *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, 13, 1 (1945).
- 4) CONSTANTOPOULOS G. u. BLOCH K.: *J. biol. Chem.*, 242, 3528 (1967).
- 5) CONSTANTOPOULOS G.: *Plant Physiol.*, 45, 76 (1970).
- 6) CHRISTENSEN H. N. u. RIGGS T. N.: *J. biol. Chem.*, 220, 279 (1956).
- 7) DIECKERT J. W. u. ROZACKY E.: *Arch. Biochem. Biophysic.*, 134, 473 (1969).
- 8) DIXON M.: *Multienzyme systems*. Cambridge University Press, 1949.
- 9) DOBY G.: *Plant Biochemistry*, S. 49. Interscience Publishers, John Wiley & Sons (London 1965).
- 10) FUCHS E., MILLETTE R. L., ZILIG W. u. WALTER G.: *European J. Biochem.*, 3, 183 (1967).
- 11) GAVALAS N. A. u. CLARK H. E.: *Plant Physiol.*, 47, 139 (1971).
- 12) GERETSEN F. C.: *Plant and Soil*, 1, 346 (1949); 2, 159 u. 323 (1950).
- 13) HABERMANN H. M. u. MITARBEITER: *Photochem., Protobiol. Z.*, 7, 211 (1968).
- 14) HELLERMANN L. u. STOCK C. C.: *J. biol. Chem.*, 125, 771 (1938).
- 15) HOFMANN-OSTENHOF O.: *Enzymologie*. Springer-Verlag Wien (1954).

- 16) HUZISIGE H. u. SATOH K.: *Bot. Mag. (Tokyo)*, 74, 178 (1961).
- 17) KENTEN R. H. u. MANN P. J.: *Biochem. J.*, 61, 279 (1955).
- 18) KESSLER E.: *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 15, 57 (1964).
- 19) KESSLER E.: *Planta* 49, 505 (1957); *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 13, 87 (1959).
- 20) KLECZKOWSKY K.: *Acta Biochem. Polon.*, 5, 113 u. 155 (1958).
- 21) LOSADA M., PANEQUE A., RAMIREZ J. M. u. DEL CAMPO F. F.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 10, 298 (1963).
- 22) LICHTENTHALER H. H. u. PARK R. B.: *Nature*, 198, 1070 (1963).
- 23) MACLACHLAN G. A. u. WAYGOOD E. R.: *Plant Physiol.*, 31, Supl. XXVI (1956).
- 24) MEDINA A. u. NICHOLAS D. J. D.: *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 138 (1957).
- 25) MORTENSON L. E., VALENTINE R. C. u. CARNAHAM J. E.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 7, 448 (1962).
- VALENTINE R. C., BWILL W. J., WOLFE R. S. u. SAN PIETRO A.: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 10, 73 (1963).
- VALENTINE R. C., MORTENSON L. E., MOWER H. F., JACKSON R. D. u. WOLFE R. S.: *J. Biol. Chem.*, 238, PC 857 - PC 858 (1963).
- VALENTINE R. C. u. WOLFE R. S.: *J. Bacteriol.*, 85, 1114 (1963).
- 26) MUNFORD F. E., STARK H. M. u. SMITH D. H.: *Plant Physiol.*, 37, 14 (1962).
- 27) NASON A., ABRAHAM R. G. u. AVERBACH B. C.: *Biochim. Biophys. Acta*, 15, 160 (1954).
- 28) NICHOLAS D. J. D.: *Nature* 179, 800 (1957).
- 29) NICHOLAS D. J. D., MEDINA A. u. JONES O. T. G.: *Biochim. Biophys. Acta*, 37, 468 (1960).
- 30) PANEQUE A., DEL CAMPO F. F. u. LOSADA M.: *Nature*, 198, 90 (1963).
- 31) PIRSON A. u. BERGMANN L.: *Nature*, 176, 209 (1955).
- 31 bis) PIRSON A. u. MITARB.: *Planta*, 40, 199 (1932).
- 32) RABINOWITZ E.: *Photosynthesis and related processes*. New York (1945).
- 33) RICHTER G.: *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*. G. Thieme, Stuttgart (1969).
- 34) SAOLAPURKAR K.: *Diss. Universität Göttingen* (1966).
- 35) SIDERIS C. P. u. YOUNG N. J.: *Plant Physiol.*, 24, 416 (1949).
- 36) SKELDING A. D. u. REES W. J.: *Ann. Bot.*, 16, 513 (1952).
- 37) SMITH E. L., DEWIS N. C., ADAMS E. u. SPACKMAN D. H.: *The mechanism of Enzyme Action. Symposium McCollum-Pratt Institute*. Baltimore: Johns Hopkins Univ. Press (1954).
- 38) SOMERS J. J. u. SHIVE J. W.: *Plant Physiol.*, 17, 582 (1942).
- 39) SPENCER D. u. POSSINGHAM: *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 379 (1961).
- 40) STEWARD: *Plant Physiol.* 1963. *Academic Press New York - London*.
- 41) SUCHODOLLER A. G. u. WANNER H.: *Z. Pflanzenphys.*, 61, 122 (1969).
- 42) TEICHER-ZALLEN D.: *Plant Physiol.*, 44, 701 (1969).
- 43) VLASJUK P. A. u. KLIMOVITSKAYA Z. M.: *C. R. Academy of Sciences Ser. Biol.*, 2, 203. (1967)
- 44) WEBSTER C. C.: *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 12, 113 (1961).
- 45) ZUCKER M. u. NASON A.: *J. Biol. Chem.*, 213, 463 (1955).

ZUSAMMENFASSUNG — Mangan aktiviert zahlreiche Enzymreaktionen, vor allem Phosphorylierungen, Oxydationen, Decarboxylierungen, Reduktionen, Hydrolysen und ist auf diese Weise an allen wichtigen Vorgängen des pflanzlichen Stoffwechsels beteiligt, wie Glykolyse, Citratcyklus, Atmungsketten-Phosphorylierung, Aminosäuresynthese, Peptidbildung u.a. In dieser Wirkung kann es zum Teil durch andere Metallionen ersetzt werden.

Auf Grund seines hohen Redoxpotentials katalysiert es die photolytische Wasserspaltung und O₂-Entwicklung in der Lichtreaktion der Photosynthese. Manganmangel ist gekennzeichnet durch eine Hemmung der Chlorophyllsynthese durch Blockierung des Übergangs von Eisen-9-protoporphyrin über Mn in Mg-9-protoporphyrin sowie Mangel an reduzierten Coenzymen und energiereichen Phosphaten. Für den letzten Schritt der Nitratreduktion zum Ammoniak ist Mangan ebenfalls essentiell; mit anderen Schwermetallen

zusammen reguliert es den Wuchsstoffhaushalt (Indolderivate) der Pflanze durch Aktivierung der Indoloxidasen.

Die physiologische Wirkung des Mangans beruht vor allem auf seinem hohen Redoxpotential und seiner Fähigkeit zum Valenzwechsel $Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$; damit ist es ein wichtiger Regulator von Redoxvorgängen in der Pflanze.

RÉSUMÉ. — Le manganèse active nombre de réactions enzymatiques telles que les phosphorylations, décarboxylations, réductions et les hydrolyses participant à des processus importants du métabolisme végétal tels que la respiration (glycolyse, cycle de l'acide citrique et phosphorylation oxydative). Il joue également un rôle important dans la synthèse des acides aminés des peptides ou, d'ailleurs, peut être aisément remplacé par d'autres métaux. Du fait de son potentiel redox élevé et de sa capacité de se transformer réversiblement $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$, il catalyse essentiellement la photolyse de l'eau et le dégagement de l'oxygène dans la phase lumineuse du processus photosynthétique. La déficience en manganèse inhibe donc la synthèse de la chlorophylle bloquant le passage de Fe-9-protoporphyrine à Mg-9-protoporphyrine et elle produit une diminution des co-enzymes réduits et des phosphates riches en énergie.

Le manganèse est essentiel même dans le dernier stade de la réduction des nitrates à ammoniac. Avec d'autres métaux lourds, il règle le métabolisme phyto-hormonal par l'activation des AIA-oxydases.

SUMMARY — Manganese activates numerous enzymatic reactions, especially phosphorylation, decarboxylation, reduction and hydrolysis. Accordingly, it participates in the important processes of plant metabolism, such as respiration (glycolysis, citrate cycle and oxidative phosphorylation). Besides, manganese plays essential roles in the synthesis of amino acids, peptides and other compounds; in this respect, it can be replaced partly by other metals.

On behalf of the high redoxpotential of manganese and its ability of changing reversibly $Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$, it catalyses essentially the photolysis of water and the evolution of oxygen in the light reaction of photosynthesis.

Manganese deficiency inhibits chlorophyll synthesis by blocking the pathway from iron-9-protoporphyrin via Mn to Mg-9-protoporphyrin and induces shortage of reduced coenzymes and energy rich phosphates.

For the last step of nitrate reduction to ammonia, manganese is also essential. In combination with other heavy metals, it regulates phytohormonal metabolism through the activation of indoleacetate oxidases.

Therefore, manganese is an important factor in plant metabolism.

RESUMEN. — El manganeso activa numerosas reacciones enzimáticas como las fosforilizaciones, decarboxilaciones, reducciones y las hidrolíticas participando en importantes procesos del metabolismo vegetal como la respiración (glicolisis, ciclo del ácido cítrico y fosforilización oxidativa). Juega,

además, un papel esencial en la síntesis de los aminoácidos, de los péptidos donde, sin embargo, puede ser reemplazado parcialmente por otros metales. Por su alto potencial redox y su capacidad de transformarse reversiblemente $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$ cataliza esencialmente la fotólisis del agua y la liberación del oxígeno en la fase luminosa del proceso fotosintético. La falta de manganeso, por lo tanto, inhibe la síntesis de la clorofila bloqueando el paso de Fe-9-protoporfirina a Mg-9-protoporfirina y provoca una disminución de los coenzimas reducidos y de los fosfatos ricos en energía.

El Mn es esencial también en el último estadio de la reducción de los nitratos a amoníaco. Junto a otros metales pesados regula el metabolismo fito-hormónico mediante la activación de las oxidasas.

RIASSUNTO. — Il manganese attiva numerose reazioni enzimatiche come le fosforilazioni, decarbossilazioni, riduzioni e le idrolitiche partecipando ad importanti processi del metabolismo vegetale come la respirazione (glicolisi, ciclo dell'acido citrico e fosforilazione ossidativa). Gioca inoltre un ruolo essenziale nella sintesi degli amminoacidi, dei peptidi dove però può essere rimpiazzato parzialmente da altri metalli. Per il suo alto potenziale redox e la sua capacità di trasformarsi reversibilmente $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$ catalizza essenzialmente la fotolisi dell'acqua e la liberazione dell'ossigeno nella fase luminosa del processo fotosintetico. La carenza di manganese inibisce quindi la sintesi della clorofilla bloccando il passaggio da Fe-9-protoporfirina a Mg-9-protoporfirina e induce una diminuzione dei coenzimi ridotti e dei fosfati ricchi di energia.

Il Mn è essenziale anche nell'ultimo stadio della riduzione dei nitrati a ammoniaca. Insieme ad altri metalli pesanti regola il metabolismo fitormonico mediante l'attivazione delle AIA-ossidasi.