

101. Th. Sabalitschka und H. Weidling:

Der Einfluß von Acetaldehyd auf den Kohlenhydratgehalt von Pflanzen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1926.)

Nachdem durch C. Neuberg und seine Mitarbeiter E. Färber und E. Reinfurth¹⁾ Acetaldehyd als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Zuckerspaltung erkannt und durch die von C. Neuberg begründete Methodik des Abfangens die Möglichkeit gegeben war, auch bei anderen Zellen und Organen den im Stoffwechsel intermediär entstehenden Acetaldehyd festzuhalten und nachzuweisen, gelang dies teils bei tierischen, teils bei pflanzlichen Organismen J. Hirsch²⁾, C. Neuberg und A. Gottschalk³⁾, W. Stepp, R. Feulgen und I. Rothman-Manheim⁴⁾, R. Tateyama⁵⁾, C. Neuberg, F. Nord, Wolff und R. Cohn⁶⁾, O. Acklin⁷⁾, C. Neuberg und Gottschalk⁸⁾, J. Bodnár, C. Szepessy und J. Ferenczy, J. Bodnár und P. Hoffner⁹⁾, Kostytschew¹⁰⁾, C. Griebel¹¹⁾ und G. Klein und K. Pirschle^{11a)}. Früher hatten schon Müller-Thurgau und Osterwalder¹²⁾ Acetaldehyd in Früchten, Curtius und Franzen¹³⁾ in Blättern gefunden.

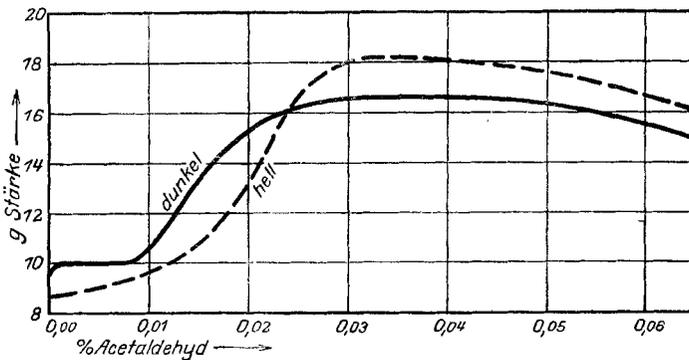
Der in den tierischen und pflanzlichen Zellen angetroffene Acetaldehyd wird als intermediäres Abbauprodukt des Zuckers angesehen. Nun häuft sich aber der Aldehyd nicht als Endprodukt des normalen Stoffwechsels an und wird auch nicht oder nur in Spuren ausgeschieden; daraus schließen C. Neuberg und O. Rosenthal¹⁴⁾, daß allgemein seine synthetische Verwendung in der belebten Natur eine große Rolle spielen müsse. Diese Forscher und C. Neuberg und C. Reinfurth¹⁵⁾ machten die Entdeckung, daß der bei der alkoholischen Zuckerspaltung entstehende Acetaldehyd bei Zusatz von Acetaldehyd mit diesem auf biochemischem Wege wieder zu Acetoin kernsynthetisch verknüpft wird, daß also der Abbau in einen Aufbau übergeht; diese Synthese bezeichnen C. Neuberg und E. Simon¹⁶⁾ als einen unvollkommenen Versuch zur Rekonstruktion von Kohlenhydraten. C. Neuberg und A. Gottschalk¹⁷⁾ schließen im Tierkörper auf einen Verbrauch des Aldehydes zur Synthese von Kohlenhydraten, Fetten, Acetonkörpern oder eine endgültige Oxydation über die Essigsäure-Stufe; v. Euler¹⁸⁾

1) Bio. Z. **78**, 238 [1917], **89**, 365 [1918], **106**, 281 [1920].2) Bio. Z. **134**, 415 [1923].3) Klin. Wochenschr. **2**, 1458 [1923]; Bio. Z. **146**, 164, 582 [1924], **151**, 169 [1924], **158**, 253 [1925]; Dtsch. med. Wochenschr. **49**, 1407 [1923].4) Bio. Z. **127**, 13 [1922]; H. **114**, 301 [1921], **119**, 72 [1922]; Bio. Z. **146**, 349 [1924].5) Bio. Z. **163**, 292, 297 [1925].6) B. **55**, 3634 [1922]; Bio. Z. **96**, 158 [1919], **139**, 527 [1923].7) Bio. Z. **164**, 312 [1925]. 8) Bio. Z. **151**, 167 [1924], **160**, 256 [1925].9) Bio. Z. **165**, 16, 145 [1925]. 10) H. **83**, 105 [1913].11) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **47**, 438, **48**, 218, 221 [1924], **49**, 94, 105 [1925].11a) Naturwiss. **13**, 21 [1925]; Bio. Z. **168**, 340 [1926].12) Landw. Jahrbuch d. Schweiz **49**, 400 [1915]. 13) A. **390**, 89 [1912].14) B. **57**, 1437 [1924]. 15) Bio. Z. **143**, 553 [1923].16) Bio. Z. **156**, 378 [1925]. 17) Bio. Z. **162**, 484 [1925].18) Bio. Z. **164**, 18 [1925].

nimmt eine Synthese von Eiweiß und Kohlenhydrat aus dem bei der Fettveratmung entstehenden Acetaldehyd an.

Die wichtige Rolle, welche dem Acetaldehyd im tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel nach alldem zukommt, macht es angezeigt, über Beobachtungen, die wir vor einiger Zeit über den Einfluß von Acetaldehyd auf den Kohlenhydratgehalt der Pflanzen machten, kurz zu berichten; die ausführliche Mitteilung soll an anderer Stelle erfolgen. Der eine von uns (Sabalitschka¹⁹⁾) stellte zum Teil gemeinsam mit H. Riesenberg eine Verwendung des Formaldehydes zur Synthese höherer Kohlenhydrate durch die Pflanze fest. Durch weitere Versuche konnten wir diese Feststellung bestätigen; außerdem führten wir in gleicher Weise Versuche mit Acetaldehyd aus.

Wir boten der Wasserpfeife, *Elodea canadensis* R. u. M., im Wasser Acetaldehyd in den Konzentrationen 0.000—0.064 %, und zwar sowohl im Hellen wie im Dunkeln; bei den Versuchen im Hellen war durch die Apparatur ein Zutritt von Kohlensäure, also eine normale Assimilation verhindert; wohl aber stand den Pflanzen kohlenstofffreie Luft in ausreichendem Maße zur Verfügung. Die Acetaldehyd-Lösungen wurden alle zwei Tage erneuert, ebenso das Wasser ohne Acetaldehyd. Zu je 1000 ccm Wasser gaben wir stets 0.1 g Sachssches Nährsalz. Nach 10 Tagen stellten wir den Stärkegehalt in der Trockensubstanz der Pflanzen fest; die in nur sehr geringen Mengen vorhandenen löslichen Kohlenhydrate wurden gemeinsam mit der Stärke bestimmt. Die Bestimmung geschah nach der von dem einen von uns (Sabalitschka) schon früher benutzten Methode. Wir führten diese Versuche wiederholt aus, wobei wir stets dasselbe Ergebnis erzielten. Es seien nur die bei einer Versuchsreihe gefundenen Stärkemengen in 100 g Trockensubstanz der Pflanze in der Abbildung wiedergegeben.



Vor dem Versuch enthielten die bereits 4 Tage im Dunkeln sich befindenden Pflanzen in 100 g Trockensubstanz 16.4 g Stärke; nach der weiteren 10-tägigen Unterbindung der normalen Assimilation des Kohlenstoffs fanden wir für die Pflanzen im Hellen in der Trockensubstanz 18.1 g, für die Pflanzen im Dunkeln 16.5 g Stärke bei der optimalen Konzentration des Aldehyds von 0.032 %; ohne Zusatz von Acetaldehyd enthalten 100 g Trockensubstanz im Hellen jetzt noch 8.9 g, im Dunkeln 9.7 g Stärke. Bei der Konzentration von 0.064 % sinkt der Stärkegehalt wieder, was wohl auf eine Schädigung der Pflanze und Störung ihrer Lebensvorgänge durch die zu hohe Aldehyd-Konzentration zurückzuführen ist.

¹⁹⁾ Ber. Pharm. Ges. **32**, 278 [1922]; Z. Ang. **35**, 684 [1922]; Bio. Z. **144**, 545, 551, 145, 373, 148, 370 [1924]; Pharm. Monatsh. **4**, 169 [1923].

Wie nämlich Versuche über die Einwirkung des Acetaldehyds auf die normale Assimilation und Atmung und auf die Fähigkeit zur Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd zeigten, werden diese enzymatischen Vorgänge durch eine höhere Aldehyd-Konzentration mehr oder weniger gehemmt. Die Wirkung des Aldehyds auf die normale Assimilation und Atmung prüften wir, indem wir die innerhalb gleichen Zeiten aus gleichen Pflanzmengen entwickelten Gasvolumina ermittelten. Die Pflanzen befanden sich in Wasser, das 0.1% Sachssches Nährsalz und Acetaldehyd in den Konzentrationen von 0.000% bis 0.128% enthielt. Um die Wirkung des Aldehyds auf die Katalase, die Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, zu prüfen, wurden die Pflanzen mehrere Tage in ebenso bereitete Lösungen gebracht und hierauf in gleichen Mengen in ein Gemisch von 1000 ccm Brunnenwasser und 10 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung übertragen; wir ermittelten dann die in gleichen Zeiten entwickelten Gasmengen.

Verhältnis der entwickelten Gasvolumina.

Acetaldehyd-Konzentration ‰	0.00	0.01	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64	1.28
I. Kohlensäure-Assimilation und Atmung								
in den ersten 24 Stdn.	1	1.5	1.5	1.5	2	2	1.5	1.5
zwischen 24 und 48 Stdn.	1	1	1	1	1	1	0.75	0.25
zwischen 48 und 72 Stdn.	1	1	1	1	1	1	0.06	0.06
II. Zerlegung von Wasserstoffsuperoxyd								
in den ersten 3 Stdn.	1	1	1	1	1	1	0.5	0.12
zwischen 3 und 6 Stdn.	1	1	1	1	1	1	0.25	0.06
zwischen 6 und 24 Stdn.	1	1	1	1	1	1	0.06	0.06

Nach der Tabelle wird durch die Konzentration von 0.032% die Katalase nicht merklich geschädigt, wohl aber durch höhere Konzentrationen; hier wird die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes immer geringer. Assimilation und Atmung zeigten bei der Acetaldehyd-Konzentration 0.001 bis 0.032% während des ersten Tages sogar eine Erhöhung der Gasentwicklung, bei den Konzentrationen 0.016 und 0.032% auf das Doppelte; bei den höheren Konzentrationen ist die Gasentwicklung dann wieder geringer. In den nächsten beiden Tagen verhalten sich die mit Acetaldehyd bis zur Konzentration von 0.032% behandelten Pflanzen gleich den in acetaldehyd-freiem Wasser sich befindenden, während die Gasentwicklung bei den höheren Konzentrationen stark zurückgeht. Vielleicht kann man die vorübergehende Vermehrung der Gasentwicklung durch eine Reizwirkung des Acetaldehydes auf die enzymatischen Umsetzungen erklären, ohne daß wir aber hier dazu Stellung nehmen möchten.

Entsprechend diesen Beobachtungen über die Wirkung der verschiedenen Acetaldehyd-Konzentrationen auf die Tätigkeit der in der Pflanze vorhandenen Enzyme zeigten bei allen Versuchsreihen die Pflanzen der Konzentrationen 0.016 und 0.032% den besten Zustand, während bei den höheren Konzentrationen schon äußerlich eine Schädigung der Pflanzen zu erkennen war. Auch die in niedern Konzentrationen und in dem aldehyd-freien Wasser sich befindenden Pflanzen sahen schlechter aus als die Pflanzen der Konzentrationen 0.016 und 0.032%; das Aussehen war unter diesen Konzentrationen um so ungünstiger, je weniger Aldehyd den Pflanzen geboten war. Der verschiedene Habitus der Pflanzen betraf sowohl ihren allgemeinen Zustand wie auch ihre Farbe: die am meisten leidenden waren weich und blaß, die am wenigsten leidenden kräftig und grün. Das gute Aussehen der Pflanzen der optimalen Aldehyd-Konzentration dürfte die Annahme rechtfertigen, daß das gefundene Ansteigen der reduzierenden Substanz in den Pflanzen tatsächlich auf einen höheren Gehalt der Pflanzen an den lebenswichtigen Kohlen-

hydraten zurückzuführen ist und höchstens nur zum geringen Teil auf Acetoin oder andere durch Acyloin-Synthese entstandene Stoffe.

Die gemäß der Abbildung für den Stärkegehalt der Pflanzen im Hellen und der Pflanzen im Dunkeln gefundenen Kurven verlaufen ziemlich gleichmäßig, so daß die Wirkung des Acetaldehyds auf den Stärkegehalt vom Licht nicht besonders abhängig zu sein scheint.

Die Versuche zeigen, daß durch Acetaldehyd der Stärkegehalt bei Pflanzen, deren normale Kohlenstoff-Assimilation unterbunden ist, erhöht werden kann. Es lassen sich für diese Beobachtung verschiedene Erklärungen heranziehen. Es könnte der Acetaldehyd den Abbau der Kohlenhydrate stark einschränken, da durch seine Anwesenheit das normale Reaktionsgleichgewicht verändert wird, oder da der von außen zugeführte Aldehyd direkt von der Pflanze zu dem Zwecke benutzt wird, zu welchem sie sonst den Acetaldehyd erst aus ihren Kohlenhydraten bilden muß; daß der Acetaldehyd einfach den fermentativen Kohlenhydratabbau durch Giftwirkung unterbindet und so der höhere Kohlenhydratgehalt der mit dem Aldehyd behandelten Pflanzen zu erklären ist, erscheint uns wenig wahrscheinlich, da bei unseren Versuchen eine Giftwirkung der optimalen Konzentration gegenüber anderen fermentativen Prozessen ausgeblieben war. Allen diesen Erklärungsversuchen haftet die Unmöglichkeit an, die direkte Erhöhung des Stärkegehaltes durch den Acetaldehyd gegenüber dem Stärkegehalt vor dem Versuch verständlich zu machen. Auch eine einfache Reizwirkung des Aldehyds auf die Kohlenhydratproduktion kann zur Deutung der Erhöhung des Stärkegehaltes durch Behandlung mit Acetaldehyd wohl nicht herangezogen werden, da ja durch die Versuchsanordnung von den zur normalen Kohlenstoff-Assimilation notwendigen Faktoren entweder die Kohlensäure oder das Licht ausgeschaltet war. Am wahrscheinlichsten erscheint eine Verwertung des Acetaldehyds durch die Pflanze direkt zur Synthese der Kohlenhydrate, was der oben wiedergegebenen Ansicht von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern und von v. Euler entsprechen würde. Daß der Aldehyd von Pflanzen auch zur Fettsäurebildung benutzt werden kann, zeigten H. Haehn und W. Kintof²⁰⁾.

Eine ähnliche Erhöhung des Zucker- und Stärkegehaltes besteht nach unseren Versuchen auch bei Formaldehyd; bei Propionaldehyd konnten wir eine solche nicht feststellen. Wie der Formaldehyd, der ja nach der Assimilations-Hypothese von v. Baeyer bei der Umwandlung von Kohlensäure zu Zucker und Stärke als Zwischenprodukt entsteht, den Zucker- und Stärkegehalt nach unseren Versuchen erhöht, so gelang diese Erhöhung uns auch mit dem beim Abbau der Kohlenhydrate oder Fette entstehenden Acetaldehyd; das normale Zwischenprodukt der Atmung kann von der Pflanze scheinbar wieder direkt zum Aufbau von Kohlenhydrat nutzbar gemacht werden. Der längere Weg über das höchste Oxydationsprodukt, die Kohlensäure, und das Zwischenprodukt Formaldehyd wäre somit beim Kreislauf des Kohlenstoffes im Pflanzenleben nicht immer unbedingt nötig.

²⁰⁾ B. 56, 439 [1923].