

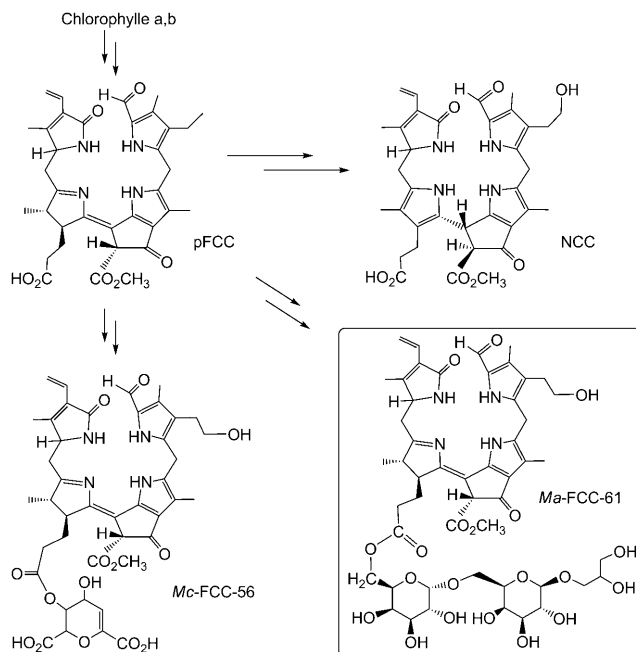
Hypermodifizierte fluoreszierende Chlorophyllkataboliten als Quelle blauer Lumineszenz in seneszenten Blättern**

Srinivas Banala, Simone Moser, Thomas Müller, Christoph Kreutz, Andreas Holzinger, Cornelius Lütz und Bernhard Kräutler*

Professor Albert Eschenmoser zum 85. Geburtstag gewidmet

Der Chlorophyllabbau ist ein sichtbares Zeichen der Blattseneszenz.^[1,2] In den letzten beiden Jahrzehnten konnte gezeigt werden, dass in sich verfärbenden Blättern Chlorophyll zu farblosen und nichtfluoreszierenden Chlorophyllkataboliten (NCCs) abgebaut wird.^[2–5] Auch in Äpfeln und Birnen wurde ein Chlorophyllabbau bis hin zu den NCCs beobachtet. Die Struktur der Abbauprodukte ist dabei die gleiche wie in den entsprechenden Blättern der Apfel- bzw. Birnbäume.^[6] Daher lag die Vermutung nahe, dass die Chlorophylle während der Fruchtreife bzw. Blattseneszenz über einen gemeinsamen metabolischen Pfad abgebaut werden und sich NCCs als Endprodukte bilden (Schema 1).^[4,7]

Dagegen reichern sich in seneszenten, gelben Blättern der Bananenpflanze fluoreszierende Chlorophyllkataboliten (FCCs)^[5] an, während NCCs in diesen Blattextrakten nur in Spuren detektierbar sind (Abbildung 1 und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). FCCs sind zwar früher schon in seneszenten Blättern nachgewiesen worden (z.B. pFCC), allerdings nur als kurzlebige Intermediate des Chlorophyllabbaus.^[8,9] Sich anreichernde („persistente“) FCCs wie *Mc-FCC-56* (Schema 1)^[10] wurden erst kürzlich in reifenden Bananen entdeckt, denen sie eine blaue Lumineszenz verleihen. Die FCCs aus den Bananenblättern unterscheiden



Schema 1. Strukturformeln von Chlorophyllkataboliten, wie sie in seneszenten höheren Pflanzen gefunden werden.^[5] Der „hypermodifizierte“ *Ma-FCC-61* aus Bananenblättern (*Musa acuminata*) ist besonders hervorgehoben.

sich zwar von ihren Verwandten in den Schalen der Bananen (Abbildung 1), doch sind sie ebenfalls „persistente“ und tragen eine komplexe Esterfunktion an der Propionsäureseitenkette.^[10] Die Struktur von *Ma-FCC-61*, einem wichtigen FCC aus Bananenblättern, konnte aufgeklärt werden. Es handelt sich um ein Tetrapyrrol mit einer bis dato unbekannten Digalactosylglyceryl-Modifikation (Schema 1).

Die HPLC-Analyse eines Extrakts von seneszenten Bananenblättern (*Musa acuminata*, „Cavendish“-Kulturform) lieferte erste Hinweise auf neue Strukturen unter den (*Ma*-) FCCs. Dabei stach ein relativ polarer FCC mit einer Retentionszeit von 61 min hervor (daher auch die Bezeichnung *Ma-FCC-61*). Aus 42 g gelbem Bananenblattmaterial konnten mithilfe von HPLC insgesamt 4.2 mg *Ma-FCC-61* isoliert und UV/Vis- und fluoreszenzspektroskopisch identifiziert werden (Abbildung S6 und Abbildung 1). Hochauflösende Massenspektrometrie ermöglichte die Herleitung der Summenformel von *Ma-FCC-61* ($C_{50}H_{66}N_4O_{20}$) aus dem beobachteten Quasimolekülion $[M+H]^+$ bei m/z 1043.394 (berechnet für $C_{50}H_{67}N_4O_{20}^+$: 1043.434).

[*] Dr. S. Banala,^[+] Dr. S. Moser,^[#] Dr. T. Müller, Dr. C. Kreutz, Prof. Dr. B. Kräutler
Institut für Organische Chemie und Zentrum für Molekulare Biowissenschaften, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck,
6020 Innsbruck (Österreich)
Fax: (+43) 512-507-2892
E-Mail: bernhard.kraeutler@uibk.ac.at

Priv.-Doz. Dr. A. Holzinger, Prof. Dr. C. Lütz
Institut für Botanik, Abteilung für Physiologie und Zellphysiologie
Alpiner Pflanzen,
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck (Österreich)

[+] Derzeitige Adresse:
Technische Universität Berlin, Abteilung Chemie, Organische Chemie
Straße des 17. Juni 124/TC 2, 10623 Berlin (Deutschland)

[#] Derzeitige Adresse:
Institute of Chemical Sciences and Engineering
École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne
(Schweiz)

[**] Wir danken Prof. Stefan Hörtensteiner (Universität Zürich) und Prof. Nicholas J. Turro (Columbia University) für nützliche Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Wissenschaftsfonds (FWF) unterstützt (FWF, Projekt Nr. 19596).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000294> zu finden.

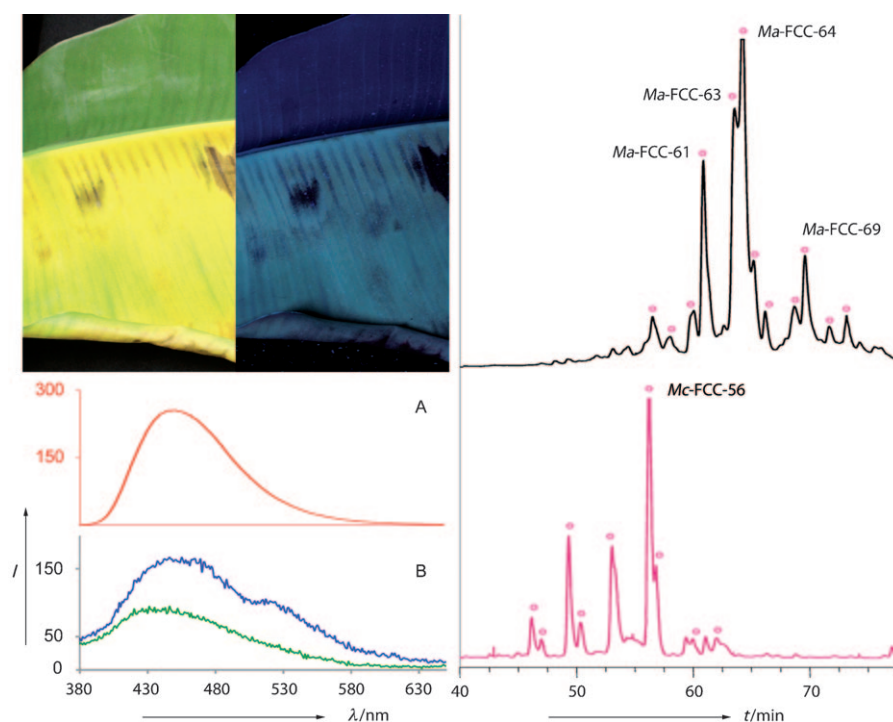


Abbildung 1. Links oben: Bilder eines Bananenblatts mit grünen und gelben Bereichen, fotografiert unter Tageslicht (links) oder unter UV-Licht ($\lambda = 366$ nm, rechts); links unten: Fluoreszenzspektren (Anregung bei $\lambda = 366$ nm) einer Methanollösung von *Ma-FCC-61* (A) und für grüne und gelbe Bereiche eines Bananenblatts (B, grüne bzw. blaue Linie). Rechts: HPLC-Analyse von FCCs in Extrakten von gelben Bananenblättern (oben) und FCCs in Extrakten von gelben Bananenschalen (unten); Anregung bei $\lambda = 350$ nm, Detektion bei $\lambda = 450$ nm; alle wichtigen FCC-Fraktionen sind markiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von *Ma-FCC-61* zeigte den für Tetrapyrrol-Teile von Chlorophyllkataboliten typischen Signalsatz, darunter die Signale der Formyl- und der Vinylgruppe bei tiefem Feld, ein scharfes Singulett für den Methylester bei $\delta = 3.71$ ppm (Abbildung S2) sowie drei Singulets und ein Dublett für vier Methylgruppen im Hochfeldbereich. Detailliertere Informationen zur Konstitution von *Ma-FCC-61* wurden aus mehrdimensionalen NMR-Spektren erhalten (^1H , ^1H -COSY- und -ROESY-Spektren, sowie ^1H , ^{13}C -HSQC- und -HMBC-Spektren; siehe Abbildung 2 und die Hintergrundinformationen).^[11] Die Struktur des Tetrapyrrol-Teils der Verbindung konnte durch vollständige Zuordnung aller 35 nichtaustauschenden Protonen abgeleitet werden (siehe auch Lit. [12]). Die restlichen Signale von 19 Wasserstoffatomen im mittleren Feld des ^1H -NMR-Spektrums von *Ma-FCC-61*, die sich mithilfe von ^1H , ^1H - und ^1H , ^{13}C -NMR-Methoden analysieren ließen, stammten von einer Glycerin- und von zwei Pyranoseeinheiten, die als Bestandteile einer komplexen peripheren Modifikation von *Ma-FCC-61* identifiziert wurden.

Eine ^1H , ^{13}C -Korrelation zwischen einem Carbonyl-Kohlenstoffatom aus dem FCC-Hauptteil und einem der 6'-Wasserstoffatome der direkt angeknüpften Pyranoseeinheit wies darauf hin, dass die neuartige Disaccharidgruppe direkt mit der Propionsäurefunktion des Tetrapyrrols verknüpft war. Beide Pyranoseringe leiteten sich von Galactose ab, wobei die Verknüpfungen an den Zuckereinheiten über ihre anomeren Zentren aufgrund von ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten innerhalb

der Pyranoseeinheiten sowie über den Vergleich ihrer chemischen Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit Referenzverbindungen mit 6'- α und 6'- β abgeleitet werden konnten (siehe die Hintergrundinformationen). Dieser Strukturvorschlag wurde durch Daten aus ^1H , ^1H -ROESY-Spektren unterstützt. *Ma-FCC-61* enthielt damit eine Esterfunktion mit einer 6- α -Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -galactopyranosyl-(1 \rightarrow 1)-glyceryl-Einheit sowie eine terminale Hydroxygruppe an der 8²-Position des FCC-Grundkörpers. Daher ist *Ma-FCC-61* ein 3¹,3²-Didehydro-8²-hydroxy-13²-(methoxycarbonyl)-17³-[6'- α -galactopyranosyl-(1' \rightarrow 6'')- β -galactopyranosyl-(1'' \rightarrow 1''')-glyceryl]-1,4,5,10,17,18,20,22-octahydro-4,5-seco-(22H)-phytoporphyrin (Abbildung 2 und Schema 1).

Ma-FCC-61 ist ein neuer Typ eines natürlichen, mehrfach funktionalisierten Tetrapyrrols und damit ein neuer Repräsentant beständiger („persistenter“) und „hypermodifizierter“ FCCs. Diese einzigartigen

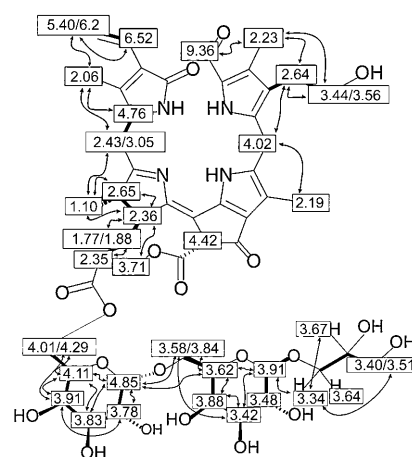


Abbildung 2. Die NMR-spektroskopisch abgeleitete Molekülstruktur von *Ma-FCC-61* mit chemischen Verschiebungen aus den ^1H -NMR-Spektren (in CD_3OD , bei 10°C ; siehe Schema 1 für die Strukturformel von *Ma-FCC-61*). Dicke Linien repräsentieren COSY-Korrelationen, Pfeile weisen auf ROESY-Korrelationen hin (siehe Abbildung S3 für weitere ^1H , ^{13}C -Korrelationen).

Tetrapyrrole sind an der Propionsäure-Seitenkette mit einer komplexen Gruppe verestert und sind bisher vor allem in reifenden und seneszenten Teilen der Banane entdeckt worden.^[5,10,13] Das Vorhandensein veresteter Propionsäure-Seitenketten, wie im Fall der beständigen *Ma-FCCs*, erklärt

das äußerst ungewöhnliche Fehlen von NCCs in Bananenblattextrakten (Abbildung S1), ist doch eine freie Propionsäurefunktion für eine rasche säurekatalysierte Isomerisierung von FCCs zu NCCs entscheidend.^[9,12]

Die Veresterung mit einer (Di)galactosyleinheit, wie beim *Ma*-FCC-61, stellt unter den bekannten Chlorophyllkataboliten einen Präzedenzfall dar, doch wurden ähnlich modifizierte Derivate des Chlorophylls bereits in der Kalkalge *Emiliana huxleyi* entdeckt.^[14] Die Porphyrinoide („Chlorophylle c“) des Photosystems dieses marinen Photoautotrophen sind anstelle eines Phytolrests mit einem Galactosyldiacyltriglycerid an der Propionsäureseitenkette verestert.^[14] Die im *Ma*-FCC-61 entdeckte 6- α -Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -galactopyranosyl-(1 \rightarrow 1)-glyceryl-Einheit entspricht andererseits genau dem polaren Kopf der in Thylakoid-Membranen und anderen Teilen der Pflanze als Galactosyldiacyltriglyceride ubiquitären Lipide.^[16] Galactosyldiacyltriglyceride werden von Lipasen sehr stark gebunden, die deren Ester unter Abspaltung des polaren Teils hydrolysieren können.^[17] Das Chlorophyllabbauprodukt *Ma*-FCC-61 könnte ein Baustein für den Aufbau (oder allenfalls ein unabsichtlich erzeugtes Abbauprodukt) von bis dato nicht entdeckten und noch komplexeren Pigmenten darstellen.

Interessanterweise gibt es derzeit (noch) keine konkreten Indizien für eine physiologische Funktion der linearen Tetrapyrrole, die beim Abbau des Chlorophylls universell auftreten. Das ist bemerkenswert, denn die strukturell verwandten Abbauprodukte des Häms (z.B. Biliverdin und Phycobiline in höheren Pflanzen und Algen oder Biliverdin und Bilirubin in tierischen Organismen) erfüllen wichtige physiologische Funktionen.^[18–20] Der Chlorophyllabbau gilt tatsächlich in erster Linie als ein Entgiftungsprozess.^[21] Bei der weiteren Untersuchung farbloser Chlorophyllabbauprodukte des NCC-Typs wurden aber deren bemerkenswerte antioxidative Eigenschaften erkannt, die möglicherweise in Früchten von besonderer Bedeutung sind.^[6]

Überlegungen über die positive Beeinflussung der Haltbarkeit von Bananen durch Chlorophyllkataboliten wurden im Zusammenhang mit der Entdeckung der strukturell verwandten FCCs in Bananenschalen angestellt.^[10] Die biosynthetische Veresterung von FCCs in der Bananenpflanze, insbesondere mit einer ungewöhnlichen Disaccharideinheit wie beim *Ma*-FCC-61, lenkt das Augenmerk verstärkt auf eine mögliche physiologische Bedeutung und damit auf eine etwaige endogene Wiederverwendung von FCCs. FCCs absorbieren sehr effektiv UV-Strahlung und emittieren im Gegenzug blaues Licht, d.h. sie sind optische Aufheller für das menschliche Auge^[22] und auch eine Art „endogener Sonnenschutz“ gegen UV-Licht.^[23]

In seneszenten Bananenblättern weicht der Chlorophyllabbau offensichtlich vom allgemein bekannten Abbauweg in höheren Pflanzen ab^[4] und scheint auf der Stufe der blau lumineszierenden FCCs stehen zu bleiben. Sowohl in leuchtend gelben Bananen^[10] als auch in seneszenten Bereichen überreifer Bananen reichern sich FCCs an^[13] und bewirken deren blaue Lumineszenz. Die FCCs aus Bananenblättern (*Ma*-FCCs) unterscheiden sich jedoch von ihren Analoga aus Bananenschalen aufgrund ihrer (meist) deutlich geringeren Polarität.^[10] In beiden Fällen weist die massenspektrometrische

Analyse auf komplexe Modifikationen der Propionsäure-Seitenkette hin (siehe die Hintergrundinformationen), d.h., in seneszenten Bananenblättern akkumulieren neue blau lumineszierende FCC-Varianten mit komplexeren Modifikationen. Diese bemerkenswerte Entdeckung in Bananenblättern ist allerdings nicht einzigartig: Auch in gelben Blättern von *Spathiphyllum wallisii*^[13] sind bemerkenswerte Mengen an FCCs angereichert, deren Struktur wir derzeit genauer untersuchen.

Um mehr über die Verteilung der *Ma*-FCCs innerhalb des Blatts zu erfahren, wurden sowohl licht- als auch fluoreszenzmikroskopische Methoden angewendet. Bei der Analyse des Querschnitts eines seneszenten Blatts konnte das blau lumineszierende Material vor allem im Palisadenparenchym lokalisiert werden (Abbildung 3c). Diese Zellen sind höchstwahrscheinlich auch der Ort, an dem sich die FCCs anreichern. Daneben lässt sich eine blaue Fluoreszenz auch in dickeren Zellwänden beobachten, z.B. in der Epidermis und den Xylem-Tracheiden und Sklerenchym-Fasern, die jedoch

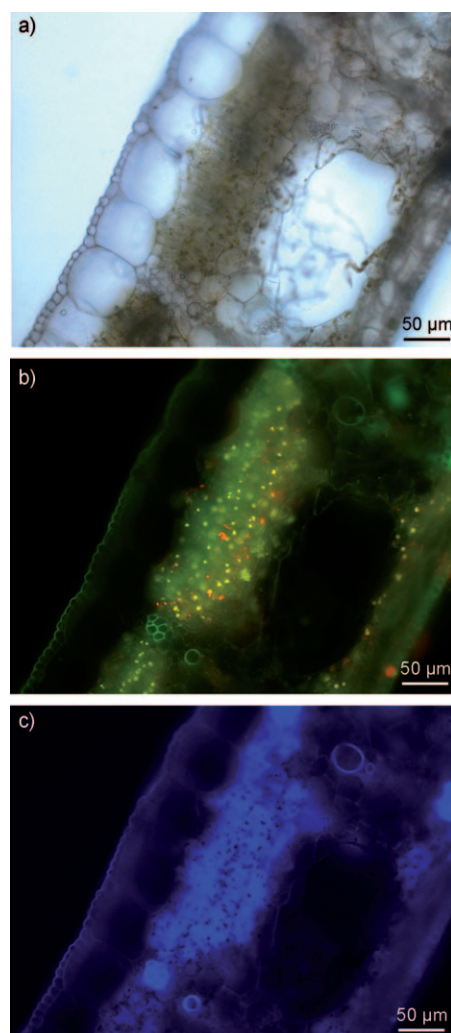


Abbildung 3. Querschnitte seneszenten gelber Bananenblätter unter dem Hellfeldmikroskop (a) sowie unter dem Fluoreszenzmikroskop (b: Anregung bei $\lambda = (470 \pm 20)$ nm und Emission bei $\lambda > 515$ nm; c: Anregung bei $\lambda = (365 \pm 12)$ nm und Emission bei $\lambda > 397$ nm).

anderen Zellwandbestandteilen zugeschrieben wird.^[23,24] Diese Zellwandfluoreszenz ist auch in den grünen Bananenblättern erkennbar, während die deutliche blaue Lumineszenz im Lumen der grünen Zellen fehlt (Abbildung S4).

Im gelben Bananenblatt ist immer noch eine Spur roter Fluoreszenz des Chlorophylls zu beobachten, das größtenteils in den intakten Chloroplasten der Stomataschließzellen^[25] sowie in einzelnen Parenchymzellen lokalisiert ist (Abbildung 3b). Daneben treten rundliche gelbe Zellbestandteile auf, bei denen es sich um Fetttropfchen handeln dürfte. Tatsächlich konnten auch in seneszenten, gelben Bananenblättern mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie osmiophile Globuli beobachtet werden, die diese Interpretation stützen (Abbildung S5). Chloroplasten verändern sich während der Blattseneszenz zu Gerontoplasten, und im Zuge dessen beobachtet man einen Verlust von Thylakoidmembranen bei gleichzeitiger massiver Anreicherung von lipidhaltigen Plastoglobuli.^[26] Beim Aufplatzen der Gerontoplasten gelangen die Plastoglobuli in das Cytoplasma,^[27] was zur Bildung von Fetttropfchen führt. Ein ganz ähnlicher Prozess könnte auch in den Schalen einer reifenden Banane während der Differenzierung der Chromoplasten ablaufen.^[28]

Wenn sich Blätter von Pflanzen verfärben oder Früchte reifen, treten faszinierende Farben in Erscheinung (etwa bei Laub werfenden Bäumen und Sträuchern im Herbst^[29]), deren Entstehung sowohl biologische^[21] als auch ökologische^[30] Fragen aufwirft. Dass vergilbende Blätter auch eine starke Lumineszenz zeigen können, ist nur bei sehr wenigen Pflanzen bekannt. Ein Beispiel dafür ist *Ginkgo biloba*,^[31] die Lumineszenz seiner seneszenten Blätter wird durch ein ungesättigtes Alkaloid hervorgerufen.^[31] Man nimmt an, dass sich leuchtend farbige Früchte gerade wegen ihrer Signalfunktion auf fruchtfressende Tiere entwickelt haben, um damit die Verteilung ihrer Samen zu gewährleisten.^[32,33] Die blaue Lumineszenz von Bananen könnte eine derartige Funktion ausüben.^[10] Das zusätzliche „Anzeigen“ von Früchten^[34] durch farbenfrohe (und möglicherweise leuchtende) Blätter könnte ein weiteres optisches Signal der fruchttragenden Pflanzen sein. Die Wahrnehmung ausgeprägter Farben von Früchten, Blättern und Blüten dürfte Wesentliches zur Kommunikation zwischen Pflanzen einerseits und Insekten, Vögeln und anderen Tieren andererseits beitragen.^[32,33]

Wir haben hier die Beobachtung der blauen Lumineszenz von seneszenten Bananenblättern beschrieben. Den größten Beitrag dazu leisten Verbindungen, die als neuartige Varianten von „persistenten“ und einzigartig „hypermodifizierten“ Tetrapyrrolen identifiziert wurden. Diese Entdeckung führt in erster Linie zur Revidierung der bisherigen Auffassung, dass die Chlorophylle in seneszenten Blättern über einen allgemeinen Weg hin zu NCCs als „Endprodukten“ abgebaut werden.^[4,21] Außerdem wird die Aufmerksamkeit auf dem Gebiet des Chlorophyllabbaus zusehends in Richtung einer möglichen physiologischen Funktion von FCCs und anderen Chlorophyllkataboliten gelenkt. Darüber hinaus können die „beständigen“ FCC als endogene Produkte und lumineszierende Signale von Zellen verstanden werden, die für den Tod „programmiert“ sind. Als natürliche molekulare Seneszenzmarker werden sie gänzlich neue, weil nichtinvasive

Einblicke in zelluläre Prozesse in Blättern und Früchten gewähren.

Experimentelles

Isolierung und spektroskopische Charakterisierung von *Ma-FCC-61*: Die gelben Bereiche von frischen seneszierenden Bananenblättern (42 g Probenmaterial) wurden gesammelt und in flüssigem Stickstoff eingefroren. Nach Extraktion mit Methanol und Reinigung durch semipräparative HPLC (siehe die Hintergrundinformationen) konnte ein Rohprodukt gewonnen werden, das nach Entsalzung ein weiteres Mal durch semipräparative HPLC aufgereinigt wurde. Die Fraktion, die *Ma-FCC-61* enthielt, wurde entsalzt und im Hochvakuum getrocknet. Dadurch konnte eine reine Probe von 4.2 mg *Ma-FCC-61* gewonnen werden, die für folgende spektroskopische Untersuchungen herangezogen wurde: UV/Vis-Spektroskopie (MeOH): λ_{max} (I_{rel}): 379 sh (0.482), 358.5 (0.692), 316.5 (1.0). Fluoreszenzspektroskopie (MeOH, Anregung bei 360 nm): λ_{max} bei 446 nm (siehe Abbildung 1). Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS, Details siehe die Hintergrundinformationen).

Alle Fotos wurden mit einer auf einem Stativ befestigten digitalen Spiegelreflexkamera (Canon EOS 450D) aufgenommen. Als Beleuchtung diente Tageslicht (Belichtungszeit 0.167 Sekunden) oder UV-Licht (UV-Lampe Benda NU-15 KL, 15 W, nominale Emission 366 nm, Belichtungszeit 10 Sekunden). Querschnitte von grünen und seneszenten Teilen eines Bananenblatts für die Licht- und Fluoreszenzmikroskopie wurden mithilfe einer Rasierklinge hergestellt. Die Schnitte wurden dann mit einem Zeiss Axiovert 200M Mikroskop untersucht, das mit einer Zeiss Axiocam MRc5 Kamera (Carl Zeiss AG, Jena, Deutschland) ausgerüstet war. Für Fluoreszenzaufnahmen wurde entweder der Filtersatz 01 (Anregung BP 365/12 nm, Emission LP 397 nm) oder der Filtersatz 09 (Anregung BP 450–490, Emission LP 515 nm) verwendet.

Eingegangen am 18. Januar 2010

Online veröffentlicht am 8. Juni 2010

Stichwörter: Apoptose · Banane · Glyceride · Glycoside · Tetrapyrrole

- [1] P. O. Lim, H. J. Kim, H. G. Nam, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2007**, *58*, 115–136.
- [2] P. Matile, S. Hörtensteiner, H. Thomas, B. Kräutler, *Plant Physiol.* **1996**, *112*, 1403–1409.
- [3] B. Kräutler, P. Matile, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 35–43.
- [4] B. Kräutler, S. Hörtensteiner in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls*, Vol. 25 (Hrsg.: B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 237–260.
- [5] S. Moser, T. Müller, M. Oberhuber, B. Kräutler, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 21–31.
- [6] T. Müller, M. Ulrich, K.-H. Ongania, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8854–8857; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8699–8702.
- [7] B. Kräutler, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1114–1120.
- [8] W. Mühlecker, K. H. Ongania, B. Kräutler, P. Matile, S. Hörtensteiner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 401–404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 401–404.
- [9] M. Oberhuber, J. Berghold, K. Breuker, S. Hörtensteiner, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 6910–6915.
- [10] S. Moser, T. Müller, M.-O. Ebert, S. Jockusch, N. J. Turro, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9087–9091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8954–8957.
- [11] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490–536.

- [12] M. Oberhuber, J. Berghold, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3100–3104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3057–3061.
- [13] S. Moser, T. Müller, A. Holzinger, C. Lütz, S. Jokusch, N. J. Turro, B. Kräutler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15538–15542.
- [14] J. L. Garrido, J. Otero, M. A. Maestro, M. Zapata, *J. Phycol.* **2000**, *36*, 497–505.
- [15] J. L. Garrido in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls. Biochemistry Biophysics, Functions and Applications*, Vol. 25 (Hrsg.: B. Grimm, R. J. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 109–121.
- [16] P. Dörmann, C. Benning, *Trends Plant Sci.* **2002**, *7*, 112–118.
- [17] D. Lafont, F. Carriere, F. Ferrato, P. Boullanger, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 695–704.
- [18] N. Frankenberg-Dinkel, M. J. Terry in *Tetrapyrroles: Birth, Life and Death* (Hrsg.: M. J. Warren, A. G. Smith), Landes Bioscience, Austin, Texas, **2008**, S. 208–219.
- [19] D. E. Baranano, M. Rao, C. D. Ferris, S. H. Snyder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 16093–16098.
- [20] D. Lightner, A. F. McDonagh, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 417–424.
- [21] S. Hörtensteiner, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2006**, *57*, 55–77.
- [22] H. Zollinger, *Fluorescent Brighteners*, 3. Aufl., Helv. Chim. Acta und Wiley-VCH, Zürich und Weinheim, **2003**.
- [23] J. P. Schnitzler, T. P. Jungblut, W. Heller, M. Köfferlein, P. Hutzler, U. Heinzmann, E. Schmelzer, D. Ernst, C. Langebartels, H. Sandermann, *New Phytol.* **1996**, *132*, 247–258.
- [24] H. K. Lichtenthaler, J. A. Miehe, *Trends Plant Sci.* **1997**, *2*, 316–320.
- [25] E. Zeiger, A. Schwartz, *Science* **1982**, *218*, 680–682.
- [26] P. Matile in *Regulation of Photosynthesis* (Hrsg.: E.-M. Aro, B. Andersson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, S. 277–296.
- [27] K. Krupinska in *The Structure and Function of Plastids* (Hrsg.: R. R. Wise, J. K. Hooper), Springer, Dordrecht, **2006**, S. 433–449.
- [28] J. F. Mesquita, J. D. Santos Dia, A. P. Martinho, *Biol. Cell.* **1980**, *39*, 343–346.
- [29] C. R. Bell, A. H. Lindsey, *Fall Colors and Woodland Harvests*, Laurel Hill Press, Chapel Hill, USA, **1990**.
- [30] M. Archetti, S. P. Brown, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **2004**, *271*, 1219–1223.
- [31] P. Matile, *Bot. Helv.* **1994**, *104*, 87–92.
- [32] P. Sumner, J. D. Mollon, *J. Exp. Biol.* **2000**, *203*, 1987–2000.
- [33] D. Osorio, A. C. Smith, M. Vorobyev, H. M. Buchanan-Smith, *Am. Nat.* **2004**, *164*, 696–708.
- [34] E. W. Stiles, *Am. Nat.* **1982**, *120*, 500–509.