

Ammoniak für die Ursuppe?

Die Entstehung des ersten Lebens gehört zu großen ungelösten Fragen der Evolutionsbiologie. Selbst für die Bereitstellung einfacher Ausgangsstoffe gibt es kaum plausible Vorstellungen. Dies gilt insbesondere für Ammoniak, welcher in Ursuppenexperimenten benötigt wird. In einer jüngst veröffentlichten technisch orientierten Arbeit wurde dieses Problem aufgegriffen, die Ergebnisse werden nachfolgend vorgestellt und kritisch beleuchtet.

Der amerikanische Chemiker Stanley L. MILLER hat 1953 in einer Veröffentlichung die Herstellung von Aminosäuren beschrieben unter Bedingungen, wie sie auf einer noch unbelebten Erde vorstellbar sind (MILLER 1953, BINDER 2003). Als Ausgangsstoffe setzte er eine Gasmischung aus Methan (CH_4 ; als Kohlenstoffquelle), Ammoniak (NH_3 ; als Stickstoffquelle), Wasser (H_2O) und Wasserstoff (H_2) ein. Unter dem Einfluß von Funkenentladungen bildete sich ein Gemisch organischer Substanzen, aus dem Miller die Aminosäuren Glycin, α - und β -Alanin und Asparaginsäure isolieren und mittels Papierchromatographie nachweisen konnte.

Die Auswahl der für die Synthese verwendeten Ausgangsstoffe ist unter chemischen Gesichtspunkten durchaus sinnvoll. Doch welche Hinweise gibt es dafür, daß sie auf der frühen Erde überhaupt vorkamen? Diese Frage wird nach wie vor kontrovers diskutiert.

Einen neuen Beitrag zu dieser Frage lieferten kürzlich DÖRR und Mitarbeiter (DÖRR et al. 2003). Sie haben eine mögliche Quelle für den Ammoniak vorgeschlagen und experimentelle Untersuchungen dazu vorgestellt. Für ihre Versuche greifen die Autoren auf ein Konzept von G. WÄCHTERSCHÄUSER (1988, 1992) zurück, in dem dieser die Synthese eines Eisensulfid-Mineral (Pyrit: FeS_2) als Grundlage für die Synthese wichtiger chemischer Bausteine für erste lebendige Systeme postuliert. Die Reaktion zwischen Eisensulfid (FeS) und Schwefelwasserstoff (H_2S) liefert Pyrit/Eisendisulfid (FeS_2) und Wasserstoff (H_2):



Bei dieser Reaktion wird Energie freigesetzt, sie kann durch Kopplung mit anderen Vorgängen zur Energiequelle werden. Der entstehende Wasserstoff (H_2) sorgt für reduzierende Bedingungen und verhindert die oxidative Zerstörung von Reaktionsprodukten und kann selbst Kohlenoxide (CO und CO_2) als Kohlenstoffquelle für die Synthesen zugänglich machen. Dieser entstehende Pyrit wird von DÖRR et al. zur Ammoniaksynthese eingesetzt.

Für die Synthese von Ammoniak (NH_3) aus Stickstoff (N_2) ist die Aufspaltung des zweiatomigen Stickstoffmoleküls in zwei einzelne Atome not-

wendig und deren Verknüpfung mit Wasserstoff. Die technische NH_3 -Synthese (Haber-Bosch-Verfahren) ist bereits lange realisiert, wobei neben den Katalysatoren hohe Energiemengen in Form hoher Drücke und Temperaturen bereitgestellt werden müssen.

In der Natur produzieren Mikroorganismen bei der Stickstofffixierung Ammoniak aus Luftstickstoff unter Beteiligung von Enzymen (Nitrogenase) bei Atmosphärendruck und milden Temperaturen. Die molekularen Prozesse der natürlichen N_2 -Fixierung sind erst ansatzweise verstanden und Gegenstand aktueller Untersuchungen. Es konnte gezeigt werden, daß Nitrogenasen in ihrem aktiven Zentrum einen Eisen-Molybdän-Schwefel Komplex enthalten. Dieser Sachverhalt wird im Zusammenhang mit WÄCHTERSCHÄUSERS Pyrit-Hypothese als ein Indiz dafür gewertet, daß schon zu Zeiten, als noch keine Lebewesen die Erde besiedelt haben, Eisen-Schwefel-Verbindungen eine wichtige Rolle spielten und in Enzymen konserviert sind. Allerdings darf hier nicht übersehen werden, daß Enzyme, deren aktives Zentrum aus Eisen-Schwefel-Komplexen aufgebaut ist, wesentlich mehr sind, als nur mit Proteinen verzierte Reste einer postulierten Eisen-Schwefel-Welt.

DÖRR et al. (2003) haben für ihre Untersuchungen jeweils frisch hergestellte Eisensulfidsuspensionen mit verdünnter Schwefelsäure auf einen schwach sauren pH-Wert (pH 3-4) eingestellt, wodurch Schwefelwasserstoff entwickelt wird und die oben dargestellte Reaktion abläuft. In dieses System wurde sieben Tage lang ein Stickstoffstrom eingeleitet (0,5 l/h). Nach entsprechender Aufarbeitung konnte Ammoniak mit einer Ausbeute von 0,1% (bezogen auf das eingesetzte Eisensulfid) nachgewiesen werden. In Kontrollexperimenten ohne Stickstoffzufuhr entstanden ebenfalls geringe Mengen an Ammoniak, die aber deutlich geringer waren (< 0,01%). Durch Experimente mit durch ^{15}N angereichertem Stickstoff konnte bestätigt werden, daß der Ammoniak hauptsächlich aus dem zugeführten Stickstoff entsteht. Mit älterem Eisensulfid konnte keine Ammoniaksynthese beobachtet werden; für den katalytischen Prozeß scheint frisch erzeugtes Eisensulfid notwendig zu sein. Die Autoren vermuten in der zerklüfteten Oberfläche des frisch hergestellten Eisensulfids die Ursache für diesen Befund.

Die Autoren geben abschließend ihrer Hoffnung Ausdruck, daß trotz der geringen Ausbeute (0,1%) und den speziellen Randbedingungen (frisch hergestelltes Eisensulfid, pH-Werte) angesichts der postulierten Bedingungen auf einer frühen Erde (lange Reaktionszeiten und entsprechende Mengen an Eisensulfid und Schwefelwasserstoff) ihr Vor-

schlag „in deutlichem Maße zum Ammoniakhaushalt“ der urzeitlichen Erde beigetragen haben könnte.

Die häufig postulierten langen Zeiten im Zusammenhang mit der präbiotischen Chemie nützen gar nichts.

Die vermutete lange Reaktionszeit ist angesichts vielfältiger Reaktionswege, auf denen der Ammoniak alternativ umgesetzt werden kann, aber äußerst problematisch zu bewerten; er ist über längere Zeit einfach gar nicht verfügbar. Die häufig postulierten langen Zeiten im Zusammenhang mit der präbiotischen Chemie nützen somit gar nichts.

Damit ist wieder eine unter technischen Gesichtspunkten entwickelte Synthese in einem Zusammenhang mit den Szenarien der Lebensentstehung diskutiert worden, und damit der Eindruck erweckt worden, als sei damit ein wichtiger Schritt durch empirische Befunde belegt. Dabei zeigen die Resultate, daß auch bei heute verfügbaren chemischen Erkenntnissen und Technologien eine NH_3 -Quelle für präbiotische Synthesen nicht plausibel ist. Der hier vorgestellte und diskutierte Beitrag von DÖRR et al. (2003) demonstriert ein weiteres Mal, daß die

Bereitstellung selbst einfachster Chemikalien für die ersten Synthesen biologisch relevanter Moleküle auf einer hypothetischen frühen Erde nach aktuellem Stand chemischer Technologie unbekannt ist.

Anmerkung: Die Autoren haben jüngst eine ausführlichere und populärere Version ihres Beitrags veröffentlicht (KREISEL et al. 2003).

Harald Binder

Literatur

- BINDER H (2003) Miller-Experimente zur Chemie der Lebensentstehung – 50 Jahre danach. *Stud. Int. J.* 10, 65-73.
- DÖRR M, KÄBBOHRER J, GRUNERT R, KREISEL G, BRAND WA, WERNER RA, GEILMANN H, APFEL C, ROBL C, WEIGAND W (2003) Eine mögliche präbiotische Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff auf Eisensulfidoberflächen. *Angew. Chem.* 115, 1579-1581 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 1540-1543).
- KREISEL G, WOLF C, WEIGAND W, DÖRR M (2003) Wie entstand das Leben auf der Erde? *Chem. in uns. Zeit* 37, 306-313.
- MILLER SL (1953) A production of amino acids under possible primitive earth conditions. *Science* 117, 528-529.
- WÄCHTERSCHÄUSER G (1988) Before enzymes and templates: Theory of surface metabolism. *Microbiol. Rev.* 52, 452-484.
- WÄCHTERSCHÄUSER G (1992) Groundworks for an evolutionary biochemistry: The iron-sulphur world. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 58, 85-201.

Elefantenevolution in Bewegung

Morphologie und Moleküle einmal mehr im Konflikt

Lange Zeit galt das eiszeitliche Wollhaar-Mammut (*Mammuthus primigenius*) als ausgestorbene, primitive Seitenlinie des Indischen Elefanten (*Elephas maximus*). Grundlage für diese Hypothese waren Gemeinsamkeiten in der Morphologie (Körperbau), insbesondere in der Bezahnung (s. u.). Neue molekulare und morphologische Untersuchungen an heutigen Elephantiden und dem Mammut brachten jedoch eine Überraschung. So sprechen Cytochrom b-Sequenzen (545 Basenpaare) von 5 Mammuts, 14 Indischen Elefanten und 8 Afrikanischen Elefanten (*Loxodonta africana*) für eine Abstammung des Mammuts aus der Linie des Afrikanischen Elefanten, nicht aus der des Indischen Elefanten. Einmal mehr paßten Morphologie und Moleküle nicht ohne weiteres zusammen (THOMAS et al. 2000). Bemerkenswert hoch waren die Polymorphismen in allen drei Arten.

Nachdem THOMAS et al. (2000) einen genetischen Stammbaum erstellt hatten, gelangten sie

anhand einer erneuten Untersuchung der morphologischen Merkmale zur Vermutung, daß es sich bei den Gemeinsamkeiten im Körperbau um Konvergenzen handle, also um eine unabhängige Entstehung baugleicher Merkmale. Allerdings schließen ihre Studien die bisherige Auffassung nicht unbedingt aus, dennoch werden genetische Studien meist höher gewichtet als morphologische, so daß die Verwandtschaft des Mammuts mit dem Afrikanischen Elefanten nun bevorzugt wird.

Bestätigt wird dieses Ergebnis durch eine Untersuchung der gesamten Sequenz des mitochondrialen Cytochrom b und der 12S rRNA (NORO et al. 1998). Dagegen hält der Paläontologe Bill SANDERS (Museum für Paläontologie der Universität von Michigan), der die frühen Formen der Elefanten erforscht, an dem herkömmlichen Modell der Evolution der Elefanten fest. Ein Argument bezieht sich auf die Bezahnung. So sind die Zähne von Mammut und Indischem Elefant einander ähnlicher als