

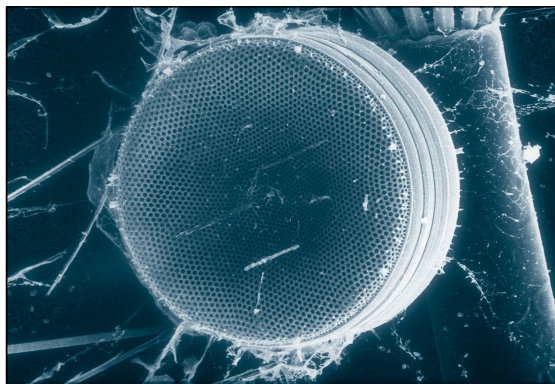
don für die seltene Aminosäure Selenocystein verwendet wird (LEE et al. 1989). Die „Umprogrammierung“ des TAG-Stopcodons auf Selenocystein gibt es sowohl in Bakterien als auch in Menschen, während das neubeschriebene Pyrrolysin bislang nur in Archaea entdeckt wurde. Ob nun Abweichungen vom Standard-Code das Argument einer gemeinsamen Abstammung in Frage stellen ist nicht klar. Schließlich ist es Forschern 1998 gelungen, in Bakterien einzelne Codons des universalen Codes umzuprogrammieren. So codiert AUA beispielsweise für Isoleucin, nach der Umprogrammierung aber für Cystein, eine völlig andere Aminosäure. Überraschenderweise waren die veränderten Bakterien voll lebensfähig (DÖHRING et al. 1998). Man würde intuitiv eher vermuten, daß ein solch drastischer Eingriff, der alle solche Proteine betrifft die Isoleucin (codiert durch AUA) enthalten, stärkere, wenn nicht gar tödliche Auswirkungen auf die Organismen hätte. Weitere Forschungen müssen zeigen, ob alle bekannten Abweichungen vom genetischen Standard-Code im Rahmen einer Evolutionstheorie gedeutet werden können.

[DÖHRING V & MALIERE P (1998) Reassigning cysteine in the genetic code of *Escherichia coli*. Genetics 150, 543-551; FOX DT (1987) Natural variation in the genetic code. Annu. Rev. Genet. 21, 67-91; HAO B, GONG, W, FERGUSON TK, JAMES CM, KRZYCKI JA & CHAN MK (2002) A new UAG-encoded residue in the structure of a methanogen methyltransferase. Science 296, 1462-1466; LEE BJ, WORLAND PJ, DAVIS JN, STADTMAN TC & HATFIELD DL (1989) Identification of a selenocysteyl-tRNA(Ser) in mammalian cells that recognizes the nonsense codon, UGA. J. Biol. Chem. 264, 9724-9727; SRINIVASAN G, JAMES CM & KRZYCKI JA (2002) Pyrrolysine encoded by UAG in Archaea: charging of a UAG-decoding specialized tRNA. Science 296, 1459-1462; SUZUKI C, KASHIWAGI T & HIRAYAMA K (2002) Alternative CUG codon usage (Ser for Leu) in *Pichia farinosa* and the effect of a mutated killer gene in *Saccharomyces cerevisiae*. Protein Eng. 15, 251-255; WOESE CR (1967) The genetic code. Molecular basis for genetic expression. New York.] KV

Dem Schalenbau von Kieselalgen auf der Spur

Kieselalgen (Diatomeen) sind einzellige Mikroalgen, die Silikatschalen aufbauen, in welchen sie leben. Diese Silikatgehäuse weisen artspezifische, filigrane Strukturmerkmale auf. Der biosynthetische Aufbau dieser Silikate erfolgt im Vergleich zur Laborsynthese unter milden physiologischen Bedingungen (bezüglich pH-Wert, Druck und Temperatur). Der Aufbau der auffälligen Strukturen erfolgt unter maßgeblicher Beteiligung von Proteinen, die aufgrund ihrer Funktion als *Silaffine* (Silikatliebend, -anziehend) bezeichnet werden.

Zur Untersuchung der spezifischen Wechselwirkung zwischen Silaffinen und Silikat haben KRÖGER et al. (1999; 2000) Verfahren entwickelt, um die Proteine aus Diatomeen zu isolieren. In ersten Versuchen wurden durch Einsatz von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure (HF) Peptide mit niedrigem



Exemplare der Kieselalgen *Thalassiosira* (Mitte) und *Corethron* (rechts).

Foto: R. M. CRAWFORD, Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven

Molekulargewicht aus Diatomeenschalen isoliert, die als Silaffine charakterisiert werden konnten. Bei Zugabe dieser Peptide zu Kieselsäurelösungen (H_2SiO_3) erhält man Silikatkügelchen, die sich allerdings in Form, Größe und auch hinsichtlich der Bildungsbedingungen und -geschwindigkeit von denjenigen unterscheiden, die die Gehäuse von Kieselalgen aufbauen.

Durch Optimierungen der Extraktionsmethoden konnten schließlich mit Polyaminen modifizierte Silaffine gewonnen werden. Beim herkömmlichen Extraktionsverfahren gehen diese Modifikationen verloren. Die unter physiologischen Bedingungen positiv geladenen Amingruppen stellen die Keimbildungsstellen dar und die Polyamine steuern möglicherweise auch die Größe der Silikatteilchen.

In ihrer jüngsten Arbeit haben KRÖGER et al. (2002) die Methoden derart optimiert, daß es gelang, Silaffine mit Polyaminen in ihrer natürlichen phosphorylierten Form zu gewinnen. Sie extrahierten die Kieselskelette von *Cylindrotheca fusiformis* mit Ammoniumfluorid (NH_4F) unter leicht sauren Bedingungen (pH 5), dadurch werden die Silikate durch Komplexbildung gelöst. Die so erhaltenen Peptide zeigten ein höheres Molekulargewicht als die mit herkömmlichen Methoden gewonnenen. Nach Behandlung dieser massereichen Silaffine mit wasserfreier HF waren sie hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften mit den bereits bekannten identisch. Die Analyse ergab, daß etwa acht Phosphatgruppen pro Peptid vorhanden sind; 11 der 15 Aminosäuren sind modifiziert: alle 7 Serine sind phosphoryliert, die Polyamine (teilweise phosphoryliert) sind an Lysinmoleküle gebunden.

Die mit den herkömmlichen Methoden isolierten Silaffine konnten im Experiment nur bei Zugabe von Phosphatpuffer Silikate aus Kieselsäurelösungen ausfällen. Die positiv geladenen Polyamine und die negativ geladenen Phosphatgruppen ermöglichen als sogenannte Zwitterionen eine komplexe zwischenmolekulare Wechselwirkung und Zusammenlagerung. Eine Zusammenlagerung zwischen mehreren Silaffinzwitterionen konnte mit Hilfe von spektroskopischen Methoden dokumentiert werden. Diese Komplexe scheinen

in den Kieselalgen für die Erzeugung der charakteristischen Strukturen der Kieselskelette ursächlich zu sein. Vermutlich sind an der Feinabstimmung dieser Steuerung auch noch weitere organische Bestandteile der Gehäuse, wie z. B. Polysaccharide beteiligt.

Die mit Phosphorsäureestern und Polyaminen modifizierten Silaffine bewirkten in phosphatfreier Pufferlösung nach 10 Minuten die Ausfällung von Silikat (86 Mol Silikat/Mol Peptid) und zwar in Form von Kügelchen mit einem Durchmesser von 400-700 nm. Die natürlichen Biosilikatteilchen in Kieselalgen weisen einen Durchmesser von 10-100 nm auf.

Mikroskopische Beobachtung der Bildung von Silikatpartikeln mit Silaffinen ergab, daß sich zunächst (nach 3-4 Minuten) eine unregelmäßig verzweigte Silikatphase zeigte, aus der sich im Verlauf von weiteren zwei Minuten Kügelchen zu bilden beginnen, die aus Silikat und Protein, also einem Kompositmaterial bestehen. Möglicherweise verläuft die Bildung des Kieselskeletts auch in *C. fusiformis* über ähnliche Stufen.

Diese Einsichten in die faszinierenden Mechanismen der Strukturbildung bei so unscheinbaren Organismen (in manchen geologischen Formationen gesteinsbildend) führen vor Augen, daß auch gerade dort staunenswerte, von uns bisher erst ansatzweise erkannte und verstandene Systeme etabliert sind. Diese stellen für Ingenieure und Materialwissenschaftler eine große Herausforderung dar, können aber auch als eine wahre Fundgrube für Inspirationen und als Vorbilder für technische Anwendungen genutzt werden.

[KRÖGER N, DEUTZMANN R & SUMPER M (1999) *Science* 286, 1129-1132; KRÖGER N, DEUTZMANN R, BERGSDORF C & SUMPER M (2000) *PNAS* 97, 14133-14138; KRÖGER N, LORENZ S, BRUNNER E & SUMPER M (2002) Self-assembly of highly phosphorylated silaffins and their function in biosilica morphogenesis. *Science* 298, 584-586.] *HB*

Diskrepanz zwischen Radiokarbondaten und historischen Altern bekräftigt

In einer in *Studium Integrale journal* erschienenen Reihe von Beiträgen (5 [1998], Hefte 1 und 2; 6, [1999], Hefte 1 und 2) hat der Autor für die Zeit vor ca. 1000 v.Chr. auf eine ausgeprägte Diskrepanz zwischen dendrochronologisch gestützten Radiokarbondaten (^{14}C) und historisch-archäologischen Altersangaben hingewiesen.

Eine besondere Rolle spielte dabei der Ausbruch des Vulkans Thera in der Ägäis, der historisch auf 1520 bis 1500 v.Chr., mittels ^{14}C und Dendrochronologie jedoch zu Beginn der 1990er Jahre auf 1628/27 v. Chr. datiert wurde. Ein wichtiges Argument dabei waren besonders schmale Jahresringe in nordamerikanischen Borstenkiefern und europäischen Eichenstämmen, die mit einer

Klimaverschlechterung infolge des Vulkanausbruchs erklärt wurden.

Die Argumentation wurde über die 1990er Jahre aufrechterhalten, obwohl es zunehmend Hinweise darauf gab, daß für dieselbe Zeit gefundene Säureanreicherungen im polaren Eis Grönlands chemisch nicht zu Thera paßten.

In einem im Jahre 2001 in der Zeitschrift *Science* erschienenen Aufsatz präsentierte eine Gruppe von Wissenschaftlern um Sturt MANNING von der University of Reading dann jedoch eine Verschiebung der „schwimmenden“ anatolischen Baumringchronologie um 22 Jahre. Anstelle von 1628/27 v. Chr. rückte der Ausbruch des Vulkans damit in die Zeit um 1650 v. Chr.

Unlängst wurden wiederum unter Federführung MANNINGS erneut umfangreiche Messungen vorgestellt, die neben dem Ausbruch des Thera eine Reihe weiterer Fixpunkte der ägäischen Geschichte während der Späten Bronzezeit umfassen. Damit ergibt sich das folgende Bild:

Der Beginn der Späten Minoischen Periode (kurz SM) IA fiel nach den Autoren anstelle archäologisch-historisch auf 1600/1580 v. Chr. spätestens auf 1689/1680 v. Chr. und sehr wahrscheinlich sogar auf 1765-1716 v. Chr.

In ähnlicher Weise verschiebt sich das Ende der Epoche von archäologisch-historisch ca. 1480 v. Chr. auf 1610-1590 v. Chr. Die Eruption des Thera hätte sich anstatt zwischen 1520-1500 v. Chr. zwischen 1650 und 1620 v. Chr. ereignet. Das Ende der darauffolgenden Phase SM IB geben die Autoren anstelle archäologisch-historisch ca. 1425 v. Chr. mit 1522-1512 v. Chr. an.

Damit ergibt sich für die ganze Periode eine Diskrepanz von ca. 100 Jahren zwischen den unterschiedlichen Datierungsschemata, wobei Radiokarbon- und Baumringdatierung die höheren Angaben liefern. Die Folgerung der Autoren, der Höhepunkt der minoischen Zivilisation während SM IA wäre damit nicht mehr zeitgleich mit der 18. Dynastie in Ägyptens Neuem Reich gewesen, sondern fiel in die Zeit der Hyksos Herrschaft, ist so jedoch nicht möglich, da die Chronologie der Ägäis über Querkorrelationen an die ägyptische Chronologie gebunden ist.

Es bleibt dabei: Die archäologisch-historischen Datierungsverfahren einerseits und Radiokarbon/Dendrochronologie andererseits weisen für die geschilderte Zeitspanne eine signifikante Diskrepanz auf, die ihre Ursache, wie in den eingangs erwähnten Beiträgen herausgearbeitet, auf beiden Seiten haben kann.

[MANNING SW, KROMER B, KUNIHOLM PI & NEWTON MW (2001) Anatolian Tree Rings and a New Chronology for the East Mediterranean Bronze-Iron Ages. *Science* 294, 2532-35; MANNING SW, RAMSEY CB, DOUMAS C, MARKETOU T, CADOGAN G & PEARSON CL (2002) New Evidence for an Early Date for the Aegean Late Bronze Age and Thera Eruption. *Antiquity* 76, 733-744.] *UZ*