

MIKROSPHÄREN

Vorformen des Lebens



CHEMISCHE EVOLUTION

1. Vorbemerkung

Angeregt wurde diese kleine Schrift durch den Artikel von *J. Van Kranendonk, T. Djokic* und *D. Deamer*, erschienen in SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT 12.17, S 12 ff. Der hier vorgelegte Text gibt zwar die Ideen und Ergebnisse der o.g. Autoren wieder, stellt diese jedoch in einen größeren Zusammenhang und geht gegen Ende über die Hypothesen der Autoren hinaus. Zudem werden die zugrunde liegenden Reaktionen, wenn auch vereinfacht, so doch in Form von Reaktionsgleichungen dargestellt.

Dr.G.Rosenfeldt Hamburg, Februar 2018

2. Vereinfachungen

Der Übersichtlichkeit wegen wurden bei der Formulierung von Reaktionsgleichungen folgende Vereinfachungen vorgenommen:

1. Freie Elektronenpaare werden fortgelassen, desgleichen irrelevante H-Atome.
2. Alle Moleküle werden in Neutralform dargestellt, obwohl insbesondere Aminosäuren und Polyphosphate gewöhnlich als Ionen vorliegen.
3. Phosphorylierungsreaktionen werden als Reaktion mit Diphosphat dargestellt. Tatsächlich laufen sie gewöhnlich unter Verbrauch von Adenosintriphosphat (ATP) ab. Hierbei sind drei Fälle zu unterscheiden:
 - a. Es wird eine Phosphatgruppe übertragen, wobei ATP in ADP übergeht.
 - b. Es wird eine Diphosphatgruppe übertragen, wobei ATP in AMP übergeht.
 - c. Unter Abspaltung von Diphosphat wird eine AMP-Einheit an das Molekül angehängt (besonders starke Aktivierung).
 - d. Auch andere Triphosphate können involviert sein, z .B. UTP.

3. Abiotische Evolution und Kompartimentierung

https://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Evolution

In den 20-iger Jahren veröffentlichten, unabhängig voneinander, der Engländer *Haldane* (1892 – 1964) und der Russe *Oparin* (1894 – 1980) die erste biochemische Hypothese zur Entstehung des Lebens. Beide Gelehrte postulierten, dass sich in der Uratmosphäre in Gegenwart einer intensiven Energiequelle die Grundbausteine des Lebens bilden, wobei mit der Zeit immer komplexere Moleküle entstehen. Das Leben sei dann im Urozean entstanden, wobei die ersten Organismen heterotroph waren.

Speziell auf *Oparin* geht die Entdeckung der "Koazervat-Tröpfchen" zurück: Unter bestimmten Bedingungen bilden sich in verdünnten Eiweißlösungen winzige Tröpfchen

aus Proteinmolekülen, die Enzymmoleküle anreichern, wobei entsprechende biochemische Reaktionen dann in diesen Tröpfchen deutlich schneller ablaufen als in Gegenwart gelöster Enzymmoleküle. *Oparin* erkannte, dass die Ausbildung derartiger Reaktionsräume – heute bezeichnet man sie als “Kompartimente” – eine der Grundvoraussetzungen für die Entstehung des Lebens ist. Die Unterteilung der lebenden Zelle in zahlreiche Kompartimente steht also nicht am Ende eines evolutionären Weges sondern war bereits vorgegeben noch bevor lebende Materie überhaupt entstanden war.

4. Das MILLER-UREY-Experiment

<https://de.wikipedia.org/wiki/Miller-Urey-Experiment>

Im Jahre 1953 veröffentlichten *Miller* und *Urey* das Ergebnis eines inzwischen “klassischen” Versuches, der auf *Haldanes* und *Oparins* o.g. Hypothese zurückgeht: Wasser, das den “Urozean” repräsentiert, wird kontinuierlich verdampft. Der Dampf passiert eine Funkenstrecke und wird dann sofort kondensiert, worauf das Kondensat in den “Urozean” zurück gelangt. Gefüllt ist die Apparatur mit einer “Uratmosphäre” aus Methan, Kohlenstoffmonoxid, Ammoniak und Wasserstoff.

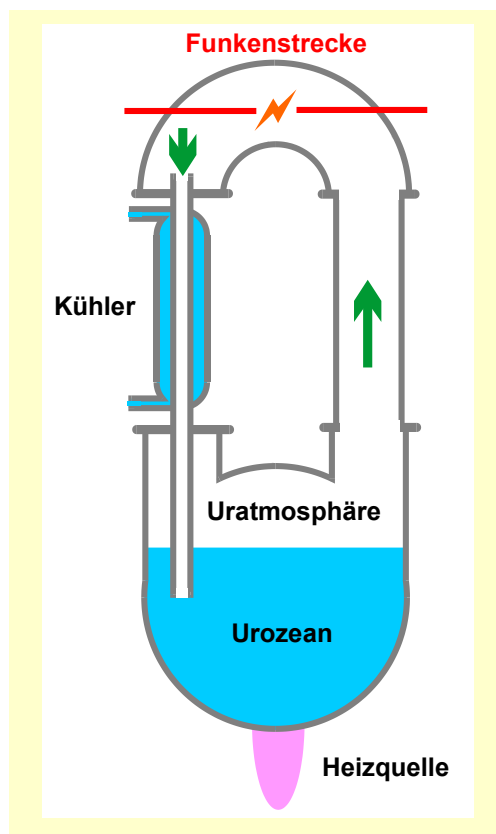


Abb.1 MILLER & UREY

Lässt man die Apparatur längere Zeit laufen, findet man im “Urozean” zahlreiche Stoffe, von denen etliche als “Bausteine des Lebens” bekannt sind – insbesondere Aminosäuren und Monosaccharide.

Dieser Versuch hätte auch schon in den 20-iger Jahren durchgeführt werden können, allerdings war eine Analyse des Reaktionsgemisches erst mit Hilfe der modernen Dünnschichtchromatographie möglich.

Inzwischen wurde das MILLER-UREY-Experiment in immer neuen Variationen wiederholt. So kann man die Zusammensetzung der “Uratmosphäre” beliebig variieren, aber es ist auch sinnvoll, den “Urozean” mit mineralischen Katalysatoren zu versetzen (insbesondere mit Tonmineralien), denn die Synthesen beginnen zwar gewöhnlich mit der Bildung von Formaldehyd und Blausäure, die schon in der Gasphase miteinander reagieren; die Primärprodukte unterliegen dann aber in der wässrigen Phase weiteren Veränderungen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen: Die o.g. Experimente zeigen, dass unter den Bedingungen der “Urerde” auf abiotischem Wege alle die Monomere entstehen, die als Bausteine der Biopolymere (s.u.) in Erscheinung treten. Diese Monomere reichernten sich in der oberen Schicht des Urozeans an. Die plakative Bezeichnung “Ursuppe” (engl. “primordial soup”) ist allerdings insofern irreführend, als die Konzentration sehr gering gewesen sein dürfte.

5. Interstellare Synthesen

https://en.wikipedia.org/wiki/Murchison_meteorite

Am 28. September 1969 ging nahe Murchison, Australien, ein Meteorit nieder. Später konnten mehr als 100 kg desselben geborgen werden. Es handelte sich um einen "kohligen Chondriten"; das Material enthielt zahlreiche organische Verbindungen (s. Tabelle) einschließlich Purine und Pyrimidine.

Substanz	Konzentration in ppm (= mg / kg)
Amino acids	17-60
Aliphatic hydrocarbons	>35
Aromatic hydrocarbons	3319
Fullerenes	>100
Carboxylic acids	>300
Hydrocarboxylic acids	15
Purines and pyrimidines	1.3
Alcohols	11
Sulphonic acids	68
Phosphonic acids	2

Bei zwei Aminosäuren (Alanin und Isovalin) überwiegt die L-Form. Dies lässt sich mit der Annahme erklären, dass das ursprünglich racemische Gemisch im interstellaren Raum intensiven zirkular polarisierten Licht ausgesetzt war, wodurch eine der beiden Komponenten teilweise zerstört wurde.

Das Beispiel des Murchison-Meteoriten zeigt, dass der Eintrag extraterrestrischen organischen Materials zu Zeiten der "Urerde" nicht vernachlässigt werden kann, auch wenn es derzeit unmöglich ist, die Menge abzuschätzen.

6. Das Hydrolyseproblem

Alle Bausteine des Lebens sind Polymere, die durch Kondensationsreaktionen aus den entsprechenden Monomeren hervorgehen. Leider liegen die Reaktionsgleichgewichte vollständig auf Seiten der Monomeren, wobei auch die Anwesenheit von Katalysatoren nicht weiterhilft, denn ein Katalysator beschleunigt lediglich die Einstellung eines Gleichgewichtes, ohne jedoch die Lage desselben zu verändern.

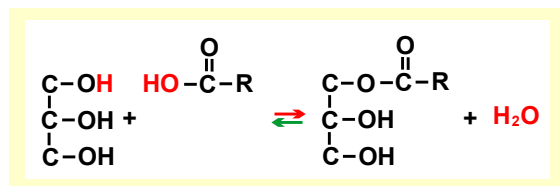


Abb.2 Lipidsynthese;
das Gleichgewicht liegt vollständig
auf Seiten der Ausgangsprodukte
(grüner Pfeil).

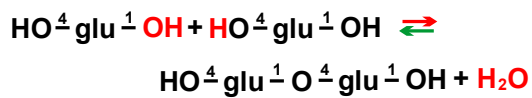


Abb.3 Polysaccharidsynthese; das Gleichgewicht liegt vollständig auf Seiten der Ausgangsprodukte (grüner Pfeil).

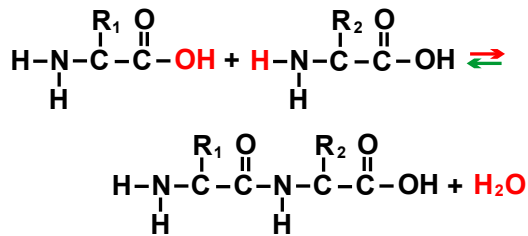


Abb.4 Polypeptidsynthese; das Gleichgewicht liegt vollständig auf Seiten der Ausgangsprodukte (grüner Pfeil).

Anders liegen die Verhältnisse, wenn Polyphosphate ins Spiel kommen. Nun erfolgt die Kondensation freiwillig in zwei Schritten (auch ohne Katalysator); allerdings muss die treibende Reaktion – die Polyphosphatbildung – erzwungen werden, denn hier erfolgt die nun vorgelagerte energetisch ungünstige Wasserabspaltung.

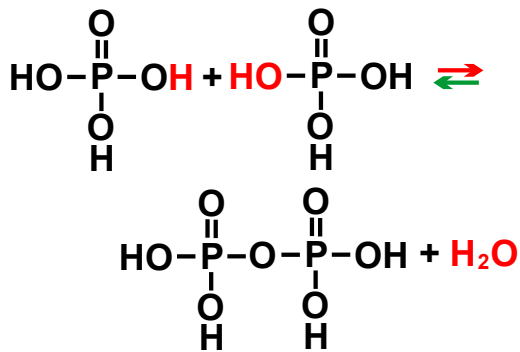


Abb.5 Bildung von Polyphosphat; das Gleichgewicht liegt vollständig auf Seiten der Ausgangsprodukte (grüner Pfeil).

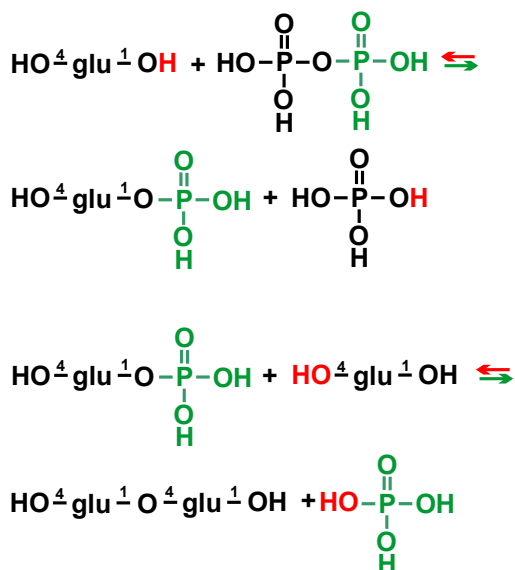


Abb.6 Polysaccharidsynthese; beide Teilreaktionen laufen freiwillig ab.

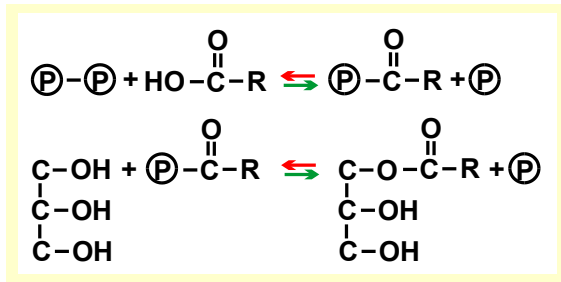


Abb.7 Lipidsynthese;
abgekürzte Schreibweise.
Beide Teilreaktionen laufen
freiwillig ab.

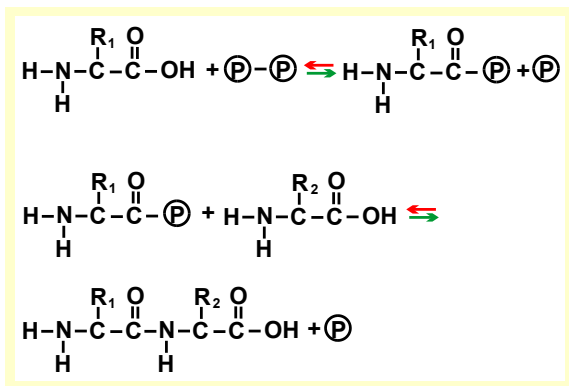


Abb.8 Polypeptidsynthese;
abgekürzte Schreibweise.
Beide Teilreaktionen laufen
freiwillig ab.

7. Vulkanische Strandtümpel

J.Van Kranendonk, T.Djokic und D.Deamer (SPEKTRUM DER WISSENSCHAFT 12.17, S 12 ff.) gehen davon aus, dass die ersten Biopolymere in heißen Strandtümpeln entstanden sind, eine nicht ganz neue Annahme – schon *Darwin* vermutete dies.

Das o.g. Szenario besitzt mehrere Vorteile:

1. Durch ständigen Eintrag von Ozeanwasser nebst ständigem Verdampfen desselben werden die Biomonomere des Urozeans immer weiter angereichert.
2. Durch periodisches Trockenfallen oberhalb von 100 °C entstehen Biopolymere (vgl. Abb. 2 – 4!)
3. Über unterirdische heißes Wasser führende Zuflüsse wird ständig Phosphat zugeführt, das beim Trockenfallen in Polyphosphat übergeht, welches wiederum auch bei Abwesenheit von Katalysatoren die Bildung von Biopolymeren stark begünstigt (vgl. Abb. 5 – 8!).

Man beachte, dass alle Biopolymere gegenüber Wasser metastabil sind: Das Reaktionsgleichgewicht liegt zwar auf Seiten der Monomeren (vgl. Abb. 2 – 4!), allerdings ist die Hydrolysegeschwindigkeit bei Abwesenheit entsprechender Katalysatoren verschwindend gering – einmal entstanden, sind die gebildeten Biopolymere selbst bei Eintrocknen des Tümpels oberhalb von 100 °C praktisch stabil!

8. Mikrosphären

Schon *Sidney W. Fox* (1912 – 1998) zeigte in den 60-iger Jahren, dass Aminosäuren unter Bedingungen, wie sie auf der frühen Erde geherrscht haben dürften, kurzkettige Proteinmoleküle bilden, also Vorformen der Proteine. Zudem bilden sie nicht nur Koazervattröpfchen, sondern auch hohle “Mikrosphären”, die Biopolymere einschließen, unter bestimmten Voraussetzungen wachsen und sich sogar teilen, wobei es sich bei diesen Gebilden allerdings noch nicht um Lebensformen handelt. Experimente der o.g. Autoren bestätigten erneut die genannten Ergebnisse.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Mikrosph%C3%A4re>

Es sind nun drei Fälle zu unterscheiden:

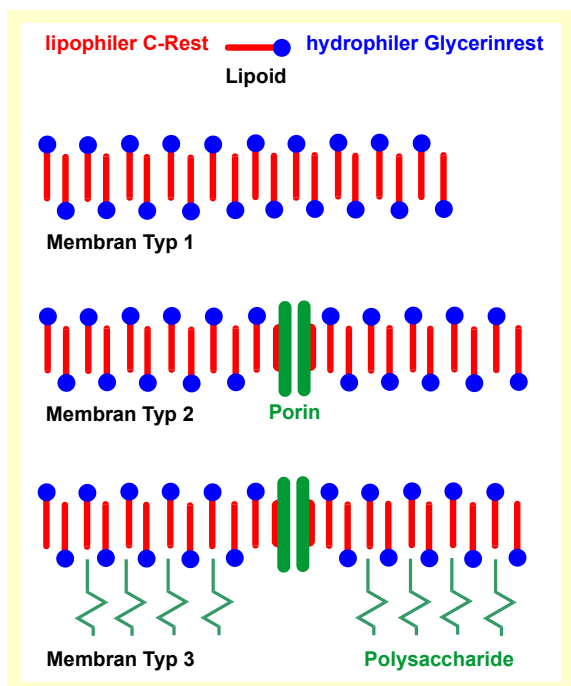


Abb.9 Lipidmembrantypen

Membrantyp 1 ist für eine Evolution in Richtung Leben ungeeignet, da dieser Membrantyp für wasserlösliche Ionen und Biomomere undurchlässig ist.

Membrantyp 2 ist dagegen geeignet, da eingelagerte Proteinmoleküle wasserlösliche Stoffe passieren lassen. Diese hier als “Porine” bezeichneten Moleküle unterschieden sich allerdings erheblich von den Porinen der heutigen Lebewesen, bei denen es sich um hochspezialisierte Moleküle handelt. Für eine positive Evolution genügten Moleküle, die überhaupt wasserlösliche Stoffe mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit passieren ließen.

Membrantyp 3 unterscheidet sich funktionell nicht von Membrantyp 2, besitzt jedoch eine quellbare Außenschicht aus Polysaccharidmolekülen.

Beim vollständigen Trockenfallen eines Tümpels würden Mikrosphären mit einer Kapselsubstanz von Typ 2 miteinander verschmelzen und letztlich zerplatzen. Eine Schleimschicht (Typ 3) schützt dagegen die Mikrosphären, die in feuchtem Zustand Biofilme bilden, wobei die Mikrosphären beim Eintrocknen durch den dann festen Schleim vor Fusionierung bewahrt werden.

Es ist sicherlich kein Zufall, dass gerade die phylogenetisch sehr alten Cyanobakterien (“Blualgen”) stets von Schleimschichten umgeben sind und sehr oft schleimige Biofilme bilden – Aquarianer kennen derartige Biofilme, die sich besonders an warmen Lampenhäusern bilden (“Schmieralgen”). Man geht davon aus, dass bestimmte Versteinerungen (“Stromatolith”, <https://de.wikipedia.org/wiki/Stromatolith>) Reste derartiger Biofilme darstellen, zumal auch lebende Stromatolith vorkommen.

9. Der Stoffwechsel der Mikrosphären

Hypothese: *Alle Proteinmoleküle besitzen katalytische Eigenschaften.*

Begründung: Modelle von Proteinmolekülen zeigen gewöhnlich eine filigrane Struktur. Verwendet man jedoch "Kalottenmodelle", also Modelle, welche die Elektronenhüllen der Atome mit darstellen, sehen die zur Tertiärstruktur gefalteten Proteinmoleküle eher wie unregelmäßig geformte Brotlaibe aus, die zahlreiche Ausbeulungen und Dellen besitzen, wobei diese Bereiche oft Ionenladungen oder Partialladungen tragen. Es gibt folglich zahlreiche Bereiche, an denen Substratmoleküle andocken können, wobei die Ladungen dann bestimmte Reaktionen begünstigen. Diese Art der Katalyse reicht aus, um den unter "8" beschriebenen Mikrosphären zu einem Stoffwechsel zu verhelfen (s.u.), die Katalyse wäre jedoch weder substrat- noch reaktionsspezifisch, zudem wäre die Umsatzzahl mit Sicherheit recht niedrig – hier geht es nicht um "moderne" Enzyme, die äußerst substrat- und reaktionsspezifisch sind und zudem z.T. extrem hohe Umsatzzahlen besitzen. Man beachte, dass die obige Hypothese experimentell überprüfbar ist!

Geht man davon aus, dass in etlichen Mikrosphären Proteine vorhanden sind, die Phosphorylierungen katalytisch beschleunigen (Abb.5 – 8), so zeigen diese Mikrosphären einen Stoffwechsel: Da ständig Polyphosphate verbraucht werden, strömen auf Grund des Konzentrationsgefälles ständig Polyphosphationen in die Mikrosphäre ein, wobei gleichzeitig Phosphat ausströmt. Da ferner phosphatfreie Biomomere phosphoryliert werden, wandern auf Grund des Konzentrationsgefälles ständig phosphatfreie Biomomere in die Mikrosphäre ein, werden phosphoryliert und bilden danach Biopolymere – das Volumen der Mikrosphäre nimmt zu. Schließlich wird die Mikrosphäre instabil – sie zerplatzt oder teilt sich in zwei Tochtorsphären, die nun ihrerseits an Volumen zunehmen.

10. Biochemische Evolution

Van Kranendonk, Djokic und Deamer weisen nun darauf hin, dass bei der Bildung immer neuer Mikrosphären auch immer neue Enzymkombinationen eingeschlossen werden, wobei Mikrosphären mit besonders hohen Replikationsgeschwindigkeiten entstehen. Leider gehen die Autoren nicht auf das Problem der "Informationsausdünnung" ein, das eine weitere biochemische Evolution an dieser Stelle verhindert:

Bei der Teilung einer "günstigen" Mikrosphäre werden die entsprechenden Enzymmoleküle statistisch auf beide Tochtorsphären verteilt, dann werden andere, weniger günstige Proteinmoleküle gebildet. Bei der abermaligen Teilung nimmt der "günstige" Enzymbesatz pro Mikrosphäre weiter ab u.s.w.; schließlich verliert sich der günstige Enzymbesatz ganz – eine positive biochemische Selektion kommt nicht zustande!

Anders lägen die Dinge, wenn Enzymmoleküle sich selbst replizieren könnten, aber das ist schon wegen der Ausbildung einer kompliziert gefalteten Tertiärstruktur unmöglich, von zahlreichen weiteren biochemischen Schwierigkeiten einmal ganz abgesehen. Ohne eine Quasi-Selbstreplikation geht es jedoch nicht! Aus diesem Grunde nimmt man an, dass schon auf der Ebene der Präbionten informationskonservierende Systeme vorhanden gewesen sein müssen.

Hypothese 1: Schon in den Mikrosphären kamen RNA-Moleküle vor.

Hypothese 2: Diese RNA-Moleküle bildeten komplementäre Doppelstränge, so wie wir dies heute von der DNA kennen.

Hypothese 3: Die RNA-Moleküle waren enzymatisch aktiv – insbesondere konnten sie, abhängig von der Kernbasensequenz, unterschiedliche Aminosäuren (durch Phosphorylierung aktiviert) anlagern und direkt zu Proteinmolekülen verknüpfen.

Hierbei genügte es, dass die Doppelstränge nur “einigermaßen” komplementär waren, und auch die Proteinsynthese musste nicht streng deterministisch erfolgen. Welche Ungenauigkeiten tragbar waren, ließe sich durch Computersimulation ermitteln. Vergleiche hierzu auch die folgenden Links:

<http://www.internetchemie.info/news/2016/jan16/dna-katalysator-struktur.php>

<https://de.wikipedia.org/wiki/RNA-Welt-Hypothese>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Ribozyt>

Fachleute gehen heute davon aus, dass der DNA-gesteuerten Proteinsynthese eine “RNA-Welt” vorausging. Hierfür sprechen die folgenden Gründe:

1. RNA-Moleküle können enzymatisch aktiv sein. Dies beweist die ribosomale RNA. Die in den Ribosomen vorhandenen Proteinmoleküle sind nicht aktiv, sie stabilisieren lediglich die räumliche Struktur der r-RNA:
2. Alle Nukleotide enthalten noch heute Ribose. Desoxi-Nukleotide spielen im Stoffwechsel der Zelle keine Rolle, sie werden lediglich für die DNA-Synthese durch nachträgliche Hydrierung am C2 bereitgestellt.

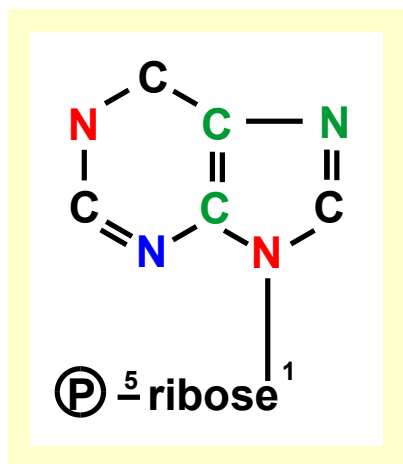


Abb.10 Purinsynthese; Baueinheiten verschiedenfarbig dargestellt.

3. RNA kann Doppelstränge bilden – dies ist noch heute bei den t-RNA-Molekülen der Fall.

4. RNA enthält zahlreiche “seltene” Kernbasen. Dies wird als Reminiszenz an ein biochemisch sehr frühes Stadium gedeutet.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Synthese von AMP: Man erwartet die Kondensation der Riboseeinheit mit der Purinbase Adenin; tatsächlich wird der Purinring jedoch schrittweise aufgebaut, ausgehend von 1-Amino-ribose (Abb.10). Dies deutet darauf hin, dass die frühe RNA an Stelle der Kernbasen Aminogruppen besaß, die zusätzlich kleinere Baueinheiten trugen.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Die derzeit mehr oder weniger gesicherten Hypothesen die Entstehung des Lebens betreffend legen die Vermutung nahe, dass präbiontische Vorformen des Lebens mit hoher Wahrscheinlichkeit gebildet wurden – diese Mikrosphären besaßen einen polyphosphatgetriebenen Stoffwechsel und konnten sich sogar vermehren. Eine weitere Selektion in Richtung Leben setzte dann aber eine „informationsgesteuerte Proteinsynthese“ voraus, die allerdings zunächst wesentlich ineffektiver und fehleranfälliger war als die Proteinsynthese moderner Zellen.

Damit stellt sich die Frage: Ab wann stellen reproduktionsfähige Systeme Leben dar?

Im Lichte der obigen Ausführungen ist der Schritt vom Präbionten zum Eobionten dann erfolgt, wenn die Produkte der Reproduktion baugleich mit dem Ausgangssystem sind und dies beim nachfolgenden Wachstum auch bleiben – es muss also ein steuerndes „Memorysystem“ vorhanden sein. Heute handelt es sich bei diesem System um das DNA-System, vermutlich war es zunächst ein weniger effektives RNA-System. Die in dieser Schrift beschriebenen Mikrosphären stellen somit, trotz ihrer Vermehrungsfähigkeit, noch kein Leben dar!

Um wirklich erfolgreich zu sein, mussten dann allerdings noch wenigstens drei „Erfindungen“ hinzukommen:

1.

Zunächst mussten die Eobionten unabhängig von dem extern angestoßenen Polyphosphatstoffwechsel werden. Heute produzieren alle Zellen unter Energieverbrauch zellintern Polyphosphate – bei den Prokaryonten erfolgen diese Reaktionen im Cytoplasma, bei den Eukaryonten in den Mitochondrien, die man als (ursprünglich bakterielle) Dauersymbionten ansieht.

2.

Die Ausbildung einer globalen Ökosphäre setzte die „Erfindung“ der Photosynthese voraus. Vermutlich griffen die frühen Photosysteme auf H_2S zurück – Abfallprodukt war dann der ungiftige elementare Schwefel. Noch heute findet man diese Art der Photosynthese bei den Thiorhodaceen.

<https://de.wikipedia.org/wiki/Purpurbakterien>

Schon sehr früh diente dann Wasser als Wasserstoffdonator, wobei der für die frühen Organismen äußerst giftige Sauerstoff freigesetzt wurde. Die „Vergiftung“ der Atmosphäre mit elementarem Sauerstoff erfolgte allerdings erst mit einer Zeitverzögerung von 1 – 2 Milliarden Jahren, da vorher der Sauerstoff sofort von dem zweiwertigen Eisen gebunden wurde, das bei der chemischen Verwitterung von Basalten freigesetzt wurde – anders lassen sich die mächtigen uralten Lager von „Bändereisenerzen“ mit dreiwertigem Eisen nicht erklären.

<https://de.wikipedia.org/wiki/B%C3%A4ndererz>

Ohne Photosynthese wäre das dann ausschließlich heterotrophe Leben nach dem Verschwinden der Ursynthese auf diejenigen lokalen Bereiche beschränkt geblieben, die eine heterotrophe Lebensweise gestattet hätten.

3.

Entscheidend für eine rasche Evolution war dann die „Erfindung“ der sexuellen Fortpflanzung, die man heute bei allen Organismen einschließlich der Bakterien und Pilze findet. Lediglich bei Cyanobakterien hat sich bis heute keine sexuelle Vermehrung nachweisen lassen, ein weiterer Hinweis auf das phylogenetisch sehr hohe Alter dieser Organismen.

Die Tatsache, dass heute alle Lebewesen denselben „genetischen Code“ verwenden zeigt zwar, dass alle heutigen Lebewesen von derselben „Urform“ abstammen müssen, allerdings muss es sich bei dieser Urform keineswegs um das Produkt einer extrem seltenen Konfiguration gehandelt haben. Genauso gut können zahlreiche biochemisch sehr unterschiedliche Urformen nebeneinander existiert haben, wobei sich dann nur eine der vielen Varianten durchsetzte.

Noch lassen sich die fehlenden Schritte hin zu echten Eobionten nicht rekonstruieren, klar ist jedoch, dass jeder Teilschritt einen weiteren Beitrag zu einer positiven Selektion geliefert haben muss – es gilt folglich, derartige Teilschritte zu ersinnen und, wenn möglich, experimentell zu bestätigen.

Derzeit sieht es so aus, dass sich Leben vermutlich unter bestimmten Bedingungen mit einer viel höheren Wahrscheinlichkeit bildet als bislang angenommen. Das aber bedeutet: Extraterrestrisches Leben dürfte sich biochemisch nicht grundsätzlich von terrestrischem Leben unterscheiden.

Thomas Mann bezeichnete einmal Leben als *„fiebrige Ausschwitzung der Materie“* – vielleicht hatte er mit dieser Vermutung sogar recht. In diesem Falle wäre „Leben“ gewissermaßen ein weiterer Aggregatzustand der Materie, der immer dann auftritt, wenn „habitabile Verhältnisse“ vorliegen.