

Vom Einbau des Treibhausgases CO₂ in die Zellen

Fuchs, Georg

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 2008 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.109-119



J. Cramer Verlag, Braunschweig

Vom Einbau des Treibhausgases CO₂ in die Zellen*

GEORG FUCHS

Mikrobiologie, Fakultät Biologie, Universität Freiburg,
Schänzlestr. 1, D-79104 Freiburg

Das Leben – aus dem Blickwinkel der Chemie betrachtet – besteht aus einem Kreislauf von organischen Kohlenstoffverbindungen, die von den Pflanzen aus anorganischem Kohlendioxid mit Hilfe der Energie des Sonnenlichts aufgebaut werden. Diese organischen Moleküle dienen als Nahrung für Mensch, Tier und Mikroorganismen und werden unter Energiefreisetzung wieder zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Erstere Organismen nennt man *autotroph*, das heißt sich selbst ernährend. Letztere werden *heterotroph* genannt, da ihr Leben von der chemischen Arbeit anderer Lebewesen abhängt, d. h. sie ernähren sich von anderen. In diesem Beitrag soll die biologische Synthese von organischen Verbindungen aus anorganischem Kohlendioxid beleuchtet werden. Es zeigt sich, dass es Mikroorganismen sind, welche die wahren Lehrmeister für diesen zentralen Lebensprozess sind.

1. Meilensteine der Forschung

Jan Ingenhousz erkannte bereits 1779 den Zusammenhang zwischen dem Wachstum der Pflanzen und der CO₂-Fixierung (seine Tätigkeit als Hofarzt von Georg III und Maria Theresia, deren Familien er gegen Pocken impfte, ist eher bekannt). Er hat durch genau durchgeführte Experimente zur *Photosynthese* und schlüssige Interpretation seiner Ergebnisse gezeigt, dass der Kohlenstoff der Pflanzen aus dem CO₂ der Luft stammen muss. In seinem Experiment bilanzierte er das Wachstum eines Bäumchens. Während die Pflanze im Laufe der Zeit eine beachtliche Trockenmasse gebildet hatte, die Kohlenstoff als mengenmäßig wichtigstes Element enthielt, blieb die Trockenmasse der Bodensubstanz nahezu unverändert. Der Kohlenstoff konnte also nur aus der Luft gekommen sein. Eine bahnbrechende Entdeckung machte Sergei Winogradsky um 1889: Er fand Bakterien, die ausschließlich von anorganischer Substanz leben und auch das

* Der Vortrag wurde am 16.05.2008 beim Kolloquium anlässlich der Jahresversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

Zellmaterial daraus aufbauen, die – mit seinen Worten ausgedrückt – eine *Chemosynthese* betreiben. Harland Wood entdeckte um 1945 bei der Untersuchung der Propionsäuregärung, dass auch heterotrophe Bakterien CO_2 fixieren. Diese *heterotrophe CO_2 -Fixierung* in Zellbausteine gilt sogar für Mensch und Tier, auch wenn sie nur geringfügig zur Kohlenstoffbilanz beiträgt. Schließlich entschlüsselten Melvin Calvin und Kollegen um 1950 den *Stoffwechselzyklus zur Fixierung von CO_2* in den Chloroplasten der grünen Pflanzen. Am selben Ort, in Berkeley, fanden Daniel Arnon und Mitarbeiter um 1966 in einem Photosynthese betreibenden Bakterium einen alternativer Stoffwechselzyklus zur Synthese von Zellsubstanz aus CO_2 .

Der Prozess der CO_2 -Fixierung in organische Substanz markiert auch den Beginn des Lebens auf der Erde. Die *Chemoevolution*, die Synthese der wichtigsten Lebensmoleküle ausgehend von anorganischer Substanz, war die Voraussetzung für die Entstehung des Lebens. Dieser Vorgang ist bis heute ein Rätsel.

2. Der Prozess der CO_2 -Fixierung heute

Der Prozess der CO_2 -Fixierung bildet die materielle Grundlage für das Leben. Jährlich werden schätzungsweise 2×10^{11} Tonnen CO_2 in Biomoleküle fixiert; es ist der mengenmäßig bedeutendste Syntheseprozess. Er baut auf dem geringen CO_2 -Gehalt der Luft auf, der nur etwa 0,037 Volumenprozent ausmacht. Freilich mit steigender Tendenz, was Anlass zu Besorgnis gibt. Denn dieses Spurengas, vom dem das Leben abhängt, ist auch ein Treibhausgas, das zur Erderwärmung beiträgt. Diese Zunahme des CO_2 -Gehaltes der Luft ist verursacht durch die Verbrennung der fossilen Kohlenstoffvorräte. (Die Kohlenstoffverbindungen der Kohle- und Öllagerstätten wurden im Laufe der Erdgeschichte von Pflanzen geschaffen und blieben unter Luftabschluss erhalten, insbesondere die aromatischen Verbindungen des Lignins der Landpflanzen). Der organische Kohlenstoff der Pflanzen wird von heterotrophen Tieren und Mikroorganismen wieder zu CO_2 oxidiert und der Kreislauf ist geschlossen.

3. Photosynthese versus Chemosynthese

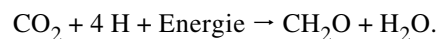
Wir haben bisher als autotrophe Produzenten von organischen Verbindungen hauptsächlich die Pflanzen erwähnt. Diese beziehen ihre Energie direkt aus dem Sonnenlicht. Der Prozess der CO_2 -Fixierung und der Photosynthese findet in den Chloroplasten statt, Organellen, die sich von Cyanobakterien (auch Blaualgen genannt) ableiten. Diese Bakterien haben maßgeblich die Synthese von organischer Substanz aus CO_2 betrieben, lange bevor es vor etwa 1,2 Milliarden Jahren zur *Endosymbiose* dieser Bakterien mit der Vorläuferzelle der Pflanzen

gekommen ist. Die Photosynthese der Cyanobakterien und damit der Chloroplasten ist auch gekoppelt an die Bildung von Sauerstoff aus Wasser, eine weitere Voraussetzung für höheres Leben.

Allerdings dürfte ursprünglich eine anaerobe (sauerstoffunabhängige) Chemosynthese die Biologie geprägt haben. Eine anaerobe Chemosynthese wird von Bakterien betrieben, die ihre Lebensenergie aus der Umsetzung von anorganischen Verbindungen beziehen, ohne dass sie zum Leben Sauerstoff benötigen. Auch der Zellkohlenstoff stammt aus anorganischem CO₂. Über die Hälfte der Zeitspanne der Erdgeschichte enthielt die Erdatmosphäre keinen Sauerstoff; er wurde erst durch die Photosynthese der Cyanobakterien aus Wasser gebildet. Anaerobe (ohne Sauerstoff lebende) Mikroorganismen, welche eine Chemosynthese betreiben, findet man noch heute zahlreich vor allem in vulkanischen Gebieten. Darunter sind viele Archaeobakterien, die an extreme Bedingungen angepasst sind. Die *Archaeobakterien* stellen neben den bekannten Bakterien, den Eubakterien, eine gesonderte Entwicklungslinie dar. Solchen „Urlebewesen“ gelingt es beispielsweise, Energie aus der Reduktion von Schwefel zu Schwefelwasserstoff zu beziehen. Bei dieser ungewöhnlichen „Atmung“ dient Wasserstoff als Reduktionsmittel, Schwefel als Oxidationsmittel. Ihre Zellsubstanz bauen sie – wie die Pflanzen – aus anorganischem CO₂ auf, freilich auf anderen Wegen. Wir werden darauf zurückkommen.

4. Das Grundprinzip

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Prozess der CO₂-Fixierung nicht mit Photosynthese gekoppelt sein muss. Während der ersten Hälfte der Erdgeschichte war er vermutlich vor allem an eine Chemosynthese in Bakterien gebunden. Letztlich erfordert die CO₂-Fixierung ein Reduktionsmittel, um den Kohlenstoff im CO₂ von der Oxidationsstufe + 4 auf die Stufe der Zellverbindungen mit der mittleren Oxidationsstufe 0 zu reduzieren. Ein einfaches, häufig von anaeroben Mikroorganismen verwendetes anorganisches Reduktionsmittel ist molekularer Wasserstoff. Der Zellkohlenstoff entspricht formal den Kohlenhydraten oder auch Formaldehyd, mit der Summenformel CH₂O. Diese Reduktion des Kohlendioxids erfordert Energie (ATP) und folgt der Gleichung



Um CO₂ handhaben zu können, muss es durch Enzyme, Carboxylasen genannt, an ein organisches Trägermolekül gebunden werden. Diese Anfangsverbindung muss in einem Kreisprozess wieder zurückgebildet werden; man spricht von einem Stoffwechselzyklus. Das gebundene CO₂ kann dann auf die Oxidationsstufe der Zellverbindungen reduziert werden.

Aus dem Stoffwechselzyklus lassen sich – nach mehreren Umläufen – geeignete Zwischenverbindungen mit mehreren C-Atomen für Biosynthesen abzweigen, ohne dass der Kreisprozess unterbrochen wird. Die Kopplung an den Energie-stoffwechsel erfolgt durch die Bereitstellung von ATP als universellem Ener-gieträger, der auch die CO₂-Fixierung antreibt. Kein Sauerstoff ist nötig noch wird er gebildet. Bevor Enzyme die chemischen Reaktionen der Zelle katalysiert haben, müssen wohl am Anfang, während der Phase der Chemoevolution, anor-ganische Katalysatoren, vor allem Metallkomplexe, aber auch Oberflächen von Mineralien und einfache organische Cofaktoren, als primitive Katalysatoren gewirkt haben.

5. Etablierte Stoffwechselwege der CO₂-Fixierung

Im Folgenden sollen in der chronologischen Reihenfolge ihrer Entdeckung die-jenigen heute gut bekannten Wege beschrieben werden, mit denen Organismen in der Lage sind, ihr Zellmaterial aus CO₂ aufzubauen.

1. *Calvin-Zyklus*. Er verkörpert das erwähnte Zyklus-Prinzip. Als Start-verbinding und Akzeptor des CO₂ dient ein C₅-Zucker, Ribulose 1,5-bisphos-phat. Die Carboxylase, welche CO₂ an diesen Akzeptor anlagert unter Bildung eines C₆-Zuckers, ist die Ribulose 1,5-bisphosphat-Carboxylase. Es ist das häu-figste Protein auf der Erde. Das Enzym spaltet dann die gebundene C₆-Zwischen-verbinding mit Wasser in zwei Moleküle Glycerinsäure 3-phosphat. Man nennt diese Carboxylase das Schlüsselenzym des Zyklus, da es in anderen Stoffwechsel-prozessen nicht vorkommt. Anschließend erfolgen die Reduktion des gebundenen CO₂ und die Rückbildung des CO₂-Akzeptormoleküls. Dabei werden 3 ATP pro fixiertem CO₂ verbraucht.

Dieser Prozess ist bei weitem der am meisten verbreitete, einfach aufgrund der Tatsache, dass er in den Chloroplasten der Pflanzen, aber auch in den aeroben Eubakterien vorkommt. Das Vorkommen des Enzyms Ribulose 1,5-bisphos-phat-Carboxylase in manchen Archaeobakterien (s. unten) ist rätselhaft, denn bislang ist das Funktionieren des Calvin-Zyklus dort nicht nachgewiesen [4]. Dieser Zyklus ist aber nicht der universelle CO₂-Fixierungsmechanismus und wahrscheinlich auch nicht ursprünglich [6]. Die Natur kennt mehrere andere Wege, um Zellbausteine aus CO₂ aufzubauen, eine Tatsache, die wenig be-kannt ist. Diese Vielfalt zu kennen ist besonders wichtig in der Geologie, wenn man aus dem Verhältnis der Kohlenstoffisotope ¹²C und ¹³C in fossilem Kohlenstoff Rückschlüsse auf die Entstehung dieser Verbindungen zieht. Im Gegensatz zu spontanen chemischen Reaktionen bevorzugen die Enzyme geringfügig das natürliche ¹²C gegenüber dem seltenen ¹³C (nur 1,1 % des Koh-lenstoffs ist ¹³C). Aus dieser Diskriminierung lassen sich Rückschlüsse auf die Entstehungsgeschichte von fossilem Kohlenstoff ziehen. Allerdings un-

terscheiden die verschiedenen Carboxylasen der verschiedenen Wege unterschiedlich stark. Wenn man nur vom Verhältnis der beiden Kohlenstoffisotope ausgeht, wie man es bei Pflanzen findet, kommt man zu falschen Rückschlüssen.

2. *Reduktiver Citrat-Zyklus*. Der Citrat-Zyklus ist der universell verbreitete Oxidationsprozess, mit dem die zentrale Zwischenverbindung des Zellstoffwechsels, die aktivierte Essigsäure Acetyl-Coenzym A, vollständig zu zwei CO₂ oxidiert wird. Es stellte sich heraus, dass dieser biologische Grundprozess umgekehrt werden kann und zur Synthese der aktivierten Essigsäure aus zwei Molekülen CO₂ führt [3]. Dazu müssen Oxidationsschritte durch Reduktionsschritte ersetzt werden, was einige Veränderungen der Enzymausstattung nötig macht. Die neuen Biokatalysatoren entstammen der Welt der anaeroben Mikroorganismen und werden durch Sauerstoff inaktiviert. Entsprechend findet man diesen Stoffwechselzyklus nur in Eubakterien, die ohne Sauerstoff oder bestenfalls mit geringen Konzentrationen von Sauerstoff zu leben vermögen. Der Prozess erfordert weit weniger Energie als der Calvin-Zyklus, was für anaerob lebende Mikroorganismen von Vorteil ist. Müssen sie doch ihren Energiehaushalt mit chemischen Reaktionen bestreiten, die weit weniger ATP abwerfen als die Sauerstoffatmung oder die Photosynthese.

3. *Reduktiver Acetyl-CoA-Weg*. Interessanterweise verwendet die Natur auch einen nicht-zyklischen Stoffwechselweg zur Synthese der aktivierten Essigsäure aus zwei CO₂. Dieser Prozess hat Gemeinsamkeiten mit der Synthese von organischen Molekülen aus Kohlenmonoxid, ein Prozess, der von *Reppe* in der Chemie eingehend studiert wurde. *Reppe* ist der erste Träger der Gauss-Medaille der Wissenschaftlichen Gesellschaft. Es ist ein bemerkenswertes Zusammentreffen, dass der Preisträger des Jahres 2008, *Rudolf Thauer*, maßgeblich dazu beigetragen hat, die Rolle des Kohlenmonoxid und des Übergangsmetalls Nickel in einem biologischen Analogprozess aufzuklären. Worum geht es? Der Natur ist es gelungen, CO₂ zu Kohlenmonoxid CO zu reduzieren und an einem Nickel enthaltenden Zentrum zu binden. Auf getrenntem Weg wird ein weiteres Molekül CO₂ bis zur Stufe des Methanols reduziert, wobei die Zwischenstufen an Coenzyme gebunden bleiben. Führt man die beiden Gruppen Kohlenmonoxid CO und Methanol CH₃OH zusammen, entsteht ein enzymgebundener Essigsäurerest CH₃COOH. Dieser wird mit Coenzym A abgespalten unter Bildung der aktivierten Essigsäure, Acetyl-CoA [8]. Der biologische Prozess erfordert eine Reihe von Metallen, von Coenzymen und von sehr sauerstofflabilen Enzymen. Kurz, er beruht auf einer strikt sauerstofffreien Biochemie, und entsprechend kommt dieser Stoffwechsel nur in strikt anaerob lebenden Eubakterien und Archaeobakterien vor. Es ist bei weitem der kostengünstigste Weg zur Synthese von Zellbausteinen aus CO₂.

6. Heutige Lebewesen unter extremen Bedingungen: Modelle für Ursprüngliches?

Es gilt als gesichert, dass noch lange Zeit nach der Entstehung der Erde vor rund 4,6 Milliarden Jahren die Atmosphäre unseres Planeten keinen Sauerstoff enthielt und dass die Erdoberfläche und die Gewässer heiß waren. Wenn man sich ein Szenario für die damals einsetzende Chemoevolution vorstellen will, findet man ein solches unter heutigen Bedingungen in vulkanischen Gebieten. Es herrschen hohe Temperaturen im Bereich der aktiven Vulkane, ähnlich denen auf der frühen Erde. Die vulkanischen Gase enthalten – wenn auch in kleinen Mengen – Verbindungen wie Wasserdampf, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, auch etwas flüchtige Stickstoffverbindungen, die man zusammen als die Urbausteine ansehen muss, aus denen organische Moleküle entstanden sind. Freilich sind dazu neben Wasser auch Metallverbindungen und Mineralien nötig, welche als Katalysatoren und Sammelstellen für die gebildeten organischen Bausteine gedient haben mögen.

Es ist bemerkenswert, dass der gemeinsame Stammbaum aller Lebewesen sich in drei heute noch existierende Äste (Reiche) aufgespalten hat. Es sind dies die Eubakterien, die Archaeobakterien und schließlich zuletzt die Eukaryoten, also die höheren Lebewesen, welche durch den Besitz eines Zellkerns ausgezeichnet sind. Betrachtet man die Entwicklungslinien, welche zuerst von dem gemeinsamen Stamm abzweigen, so stellt man überrascht fest, dass alle diese Linien Mikroorganismen enthalten, welche an extrem heiße Bedingungen nicht nur angepasst sind, sondern solche zum Leben benötigen. Man nennt sie thermophile (hitzeliebende) Mikroorganismen. Extrem Thermophile wachsen am besten bei Temperaturen über 85°C, die Obergrenze liegt bei nahezu 120°C (was nur an unterseeischen Vulkanen erreicht wird, denn das Wasser würde sonst zu Dampf). Noch bemerkenswerter ist, dass die meisten dieser Mikroorganismen in der Lage sind, mit rein anorganischen Verbindungen zu wachsen und also ihre Zellbausteine daraus herzustellen. Sollte man von diesen extremophilen Lebewesen etwas darüber erfahren, wie der Urstoffwechsel ausgesehen haben mag? Diese Aussicht hat Wissenschaftler in den letzten drei Jahrzehnten angetrieben, die Lebensweise dieser Organismen zu studieren. Uns interessiert exemplarisch in diesem Zusammenhang die Frage, auf welchem Wege sie CO₂ in Zellmaterial einbauen. Drei Beispiele mögen genügen.

1. *3-Hydroxypropionat-Zyklus*. *Chloroflexus aurantiacus* („goldfarbener grüner Faden“) ist ein thermophiles photosynthetisierendes Bakterium. Es gehört zu einer frühen Entwicklungslinie der Eubakterien und lebt in Mikrobematten in heißen vulkanischen Gewässern von anorganischer Substanz. Schon früh war aufgefallen, dass dieses Bakterium keines der gesuchten Schlüsselenzyme der oben beschriebenen bekannten CO₂-Fixierungswege besitzt. Inzwischen wurde das Genom sequenziert und dieser Schluss bestätigt. Das Bakterium verwendet

das Enzym Acetyl-CoA-Carboxylase als CO₂-fixierendes Enzym. Dieses Enzym ist nun keinesfalls eine Neuentdeckung; vielmehr wird es für die Synthese von Fettsäuren in fast allen Organismen benötigt. Neu ist lediglich, dass es für die autotrophe CO₂-Fixierung verwendet wird. Das Produkt der Reaktion, Malonyl-CoA, wird über die Zwischenstufe 3-Hydroxypropionat zu Propionyl-CoA reduziert. Und wieder tritt die Carboxylase in Funktion, denn sie carboxyliert auch diese C₃-Verbindung. Man erhält so aus Acetyl-CoA und zwei CO₂ eine C₄-Verbindung. Diese wird gespalten in Acetyl-CoA, und damit ist das CO₂-Akzeptormolekül regeneriert. Das zweite Spaltprodukt, Glyoxylat, wird auf einem gesonderten Weg in Zellbausteine assimiliert. Der neue Zyklus wird nach dem charakteristischen Zwischenprodukt *3-Hydroxypropionat-Zyklus* genannt [1].

2. *3-Hydroxypropionat-/4-Hydroxybutyrat-Zyklus. Metallosphaera sedula* („em-sige Metallkugel“) ist ein thermophiles Archaeobakterium, das bei sauren pH-Werten von 2 und bei 75°C in heißen Quellen lebt. Es benötigt und toleriert nur geringe Konzentrationen an Sauerstoff und lebt von der Oxidation von Wasserstoff oder von Pyrit (FeS₂ - das Mineral „Katzengold“) zu Schwefelsäure (daher der saure pH). Es verwendet den Weg von *Chloroflexus*, um aus Acetyl-CoA und zwei CO₂ eine C₄-Verbindung aufzubauen. Allerdings verläuft die Rückbildung der Startverbindung des Zyklus auf anderem Wege. Dabei wird die C₄-Verbindung Succinyl-CoA (aktivierte Bernsteinsäure) über die Zwischenstufe 4-Hydroxybuttersäure in zwei Moleküle Acetyl-CoA überführt. Eines davon kann in Zellbausteine assimiliert werden, das andere dient als Startverbindung einer neuen Runde des Zyklus, der *3-Hydroxypropionat/4-Hydroxybutyrat-Zyklus* genannt wird [2]. Die Umsetzungsreaktionen der 4-Hydroxybuttersäure konnte man aufgrund der Arbeiten von Wolfgang Buckel, Marburg, bereits von einigen wenigen gärenden Bakterien. Bei aller oberflächlichen Ähnlichkeit der Wege in *Chloroflexus* und *Metallosphaera* ist festzustellen, dass diese beiden Organismengruppen unabhängig von einander zu einem ähnlichen CO₂-Fixierungsweg gefunden haben. Es handelt sich also um eine konvergente Entwicklung. Bei der großen verwandtschaftlichen Distanz der beiden Gruppen war dieses Ergebnis fast zu erwarten. Bemerkenswert, dass die Natur regen Gebrauch von 4-Hydroxybuttersäure macht, das dem Zeitungsleser besser als die Partydroge „Liquid Ecstasy“ bekannt ist!

3. *Dicarboxylat-/4-Hydroxybutyrat-Zyklus* Auch das dritte untersuchte vulkanische Lebewesen, *Ignicoccus hospitalis* („gastliche Feuerkugel“, mit Wachstumsoptimum bei 90°C, unterseeische Vulkane), verwendet einen CO₂-Fixierungsweg, der über 4-Hydroxybuttersäure verläuft. Es handelt sich um einen Vertreter der strikt anaeroben, Schwefel reduzierenden Archaeobakterien, welche ihre Energie aus der Reduktion von Schwefel mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff beziehen. Ein sehr ursprünglicher Energiestoffwechsel, und ursprünglich ist wohl auch der neue CO₂-Fixierungsweg. Dieser führt auf völlig

anderem Weg von Acetyl-CoA und zwei CO₂ über die Stufe mehrerer Dicarbonsäuren ebenfalls zu Succinyl-CoA. Dagegen verläuft der Stoffwechselweg zurück zu zwei Acetyl-CoA ähnlich wie in *Metallosphaera*. Dieser *Dicarboxylat-/4-Hydroxybutyrat-Zyklus* wird wohl auch von anderen Schwefel reduzierenden, strikt anaerob lebenden Archaeobakterien (wie *Thermoproteus* und Verwandte) zur CO₂-Fixierung verwendet [5]. Übrigens verdankt *Ignicoccus hospitalis* seinen Beinamen „gastlich“ der Tatsache, dass er Wirt – oder Opfer, genau weiß man das nicht – eines anderen Archaeobakteriums ist, *Nanoarchaeum equitans* („reitender Urzweig“). Dieses winzige kugelförmige Archaeobacterium lebt festgeheftet an *Ignicoccus* und bezieht von ihm alle Bausteine, die dieser zuvor mühsam aus CO₂ aufgebaut hat.

7. Regeln in der Vielfalt, Kriterien für Ursprünglichkeit

Auch wenn noch nicht abzusehen ist, ob nicht noch andere CO₂-Fixierungsmechanismen in der Natur zu finden sind, ist es jetzt an der Zeit, der Frage nachzugehen, warum es diese Vielfalt gibt und was die Vorteile der einzelnen Wege sind. Denn wären sie unter den gegebenen Bedingungen nicht vorteilhaft, hätten sie sich im Laufe der Evolution nicht erhalten. Die Betonung der Frage liegt auf „unter den gegebenen Bedingungen“. Offensichtlich gibt es nicht gute und schlechte Lösungswege des Problems. Es seien nur einige Stichworte genannt, die es bei der Bewertung zu berücksichtigen gilt: das Verhältnis der Enzyme zum Sauerstoff, die ATP-Kosten des Weges, die Redoxpotentiale der beteiligten Elektronenüberträger der Zelle und der zur Verfügung stehenden anorganischen Reduktionsmittel, die Verfügbarkeit von Metallen wie Eisen, Cobalt, Nickel, Molybdän oder Wolfram, der Einsatz von Coenzymen und Metallen (welche in der Evolution schon vor den Enzymen eine Rolle in der Katalyse gespielt haben mögen), die Robustheit und Regulation des Prozesses, die Befähigung des Weges zur Mitverwertung (Co-Metabolismus) von kleinen organischen Molekülen (sofern vorhanden), und schließlich auch die Möglichkeit, den verwendeten Prozess umkehren zu können, um organische Moleküle zu CO₂ zu oxidieren.

Die zweite Frage lautet: Welcher der gefundenen, noch heute aktuellen Wege könnte einem ursprünglichen Stoffwechselweg am nächsten stehen? Dazu kann es keine gesicherte Antwort geben, denn über die Bedingungen der Chemoevolution auf der frühen Erde, vor allem über die Zusammensetzung der Uratmosphäre, herrscht keine Gewissheit. Aber einige Argumente sind bedenkenswert. Als ursprüngliche Eigenschaften kann man ansehen: Sauerstoffempfindliche Enzyme mit Metallzentren, Eisen-Schwefel-Proteine, sparsamer Umgang mit ATP, Vorkommen in extrem thermophilen Gruppen der früh vom Stammbaum abzweigenden Entwicklungslinien, Verwendung von Elektronen

übertragenden Coenzymen mit negativem Redoxpotential, Umkehrbarkeit des Prozesses zur Oxidation von organischen Verbindungen. Gerade die Nähe der verwendeten Katalysatoren, der Enzyme, zu einer Eisen-Schwefel-Welt, wie sie im Folgenden beschrieben werden soll, ist bedenkenswert. Die heutigen Mittel der Bioinformatik und der Genomforschung erlauben es, aus dem Vergleich der Aminosäuresequenzen der beteiligten Enzyme wichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich der evolutionären Zusammenhänge zu schließen. Die neu gefundenen Wege laden geradezu zu solchen Vergleichen und Bewertungen ein.

8. Theorien zum Urprozess der CO₂-Fixierung

Wie betont, kann über die Chemoevolution und frühe Lebensformen intelligent spekuliert werden. Günstigstenfalls lassen sich Hypothesen, wie man von anorganischen Molekülen zu organischen gelangen kann, im Labor überprüfen. Alle Hypothesen gehen von einer sauerstofffreien, reduzierenden Uratmosphäre aus. Hinsichtlich der Katalysatoren und der Energiequellen gibt es grundsätzliche Unterschiede. In der Evolution musste die Bereitstellung von Energie Hand in Hand gehen mit der Biosynthese von Bausteinen und deren Verknüpfung zu Makromolekülen (Proteine, Nukleinsäuren etc). Bildlich gesprochen, es konnte kein Schild vor die Tür gehängt werden: „Wegen Umbau geschlossen!“. Wie verknüpft man Energie- und Baustoffwechsel? An dieser Frage scheiden sich die Geister.

Die Ursuppen-Hypothese. Die Hypothese der Entstehung der wichtigsten Lebensmoleküle in einer Ursuppe nimmt elektrische Entladungen – Blitze – als Energiequelle zur Hilfe. Ein entsprechendes, klassisches Experiment wurde 1953 von Miller und Urey durchgeführt. Sie fanden tatsächlich, dass unter solchen Bedingungen aus Gasen kleine Bausteine wie Aminosäuren gebildet werden. Solche hat man später übrigens auch in Kometen nachgewiesen, was dieser Hypothese starken Auftrieb gab. In entscheidenden Punkten ist diese Hypothese jedoch unbefriedigend. Zum einen konkurrieren chemische Zerfallsreaktionen mit den Syntheseschritten. Zum anderen sind die Konzentrationen der Produkte in wässriger Lösung zu gering, um weitere Umsetzungen der Reaktionspartner zu begünstigen. Und schließlich ist es schwierig sich vorzustellen, wie solche kleine Moleküle durch Blitze aktiviert werden, damit sie Peptid-, Glycosid- oder Esterbindungen eingehen können.

Entstehung des Lebens in einer „Eisen-Schwefel-Welt“. Eine radikal andere Hypothese vertritt Günter Wächtershäuser, der seit Mitte der 1980er-Jahre Hypothesen zur Evolution der Stoffwechselwege an Oberflächen von sulfidischen Mineralien (FeS, FeS₂) vorschlägt [7]. Solche Verbindungen entstehen aus gelöstem Fe(II) und Schwefelwasserstoff, beides Bestandteile vulkanischer Lebensräume. Bei dieser Umsetzung kommt es sogar zur Bildung von Wasser-

stoff, der ein begehrtes Reduktionsmittel darstellt (siehe oben). Im Zuge der postulierten Umsetzungen werden energiereiche Thioester ausgebildet, wie wir sie in den Coenzym A-Thioestern kennen gelernt haben. Das heißt, Energie- und Synthesestoffwechsel bilden in dieser Hypothese eine unzertrennliche Einheit. In Gegenwart von gelösten Metallionen wie Fe, Ni, Co und anderen kommt es zur Bildung gemischter sulfidischer Metallkomplexe, die als Katalysatoren wirken. Entscheidend ist eine besondere Eigenschaft des gebildeten Pyrits. Es besitzt eine positiv geladene Oberfläche, welche die entstehenden Säuren (negativ geladenen Anionen) bindet. Damit werden räumliche Nähe und hohe Konzentrationen der Reaktionspartner begünstigt, und so Weiterreaktionen zu komplexeren Makromolekülen gefördert. Die experimentelle Überprüfung seiner Hypothesen hat zu hoch interessanten Befunden geführt.

9. Ausblick

Kommende Generationen werden versuchen, die Grundprozesse der Chemoevolution im Laboratorium zu simulieren, um zu verfeinerten Hypothesen zu gelangen. Diese schwierige Forschungsaufgabe ist eine Jahrhundertaufgabe, durchaus gleichrangig mit der Erforschung der Steuerung der Entwicklung der Lebewesen oder der Funktionsweise des Gehirns. Sie erfordert eine enge Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Biologen, um erfolgreich zu sein.

Allerdings wird die Wissenschaft keine einfache Antwort auf die Frage geben können, wie man das Problem der Zunahme des Treibhausgases CO₂ in der Atmosphäre in den Griff bekommt. Auf der heutigen Erde wird keine nennenswerte Menge an Kohlenstoff in den Sedimenten der Gewässer oder in Böden „vergraben“, es kommt zu keiner Anhäufung von organischer Substanz. Alles kehrt – teils auf Umwegen über die Bildung von organischen Humusstoffen – schließlich wieder zurück zu CO₂. Derzeit sind keine langfristig gesicherten Verfahren bekannt, der Zunahme des CO₂-Gehaltes der Luft entgegenzuwirken. Mit dieser Tatsache müssen Politiker und Bürger leben.

Literatur

- [1] ALBER, B.E. & G. FUCHS (2002): Propionyl-coenzyme A synthase from *Chloroflexus aurantiacus*, a key enzyme of the 3-hydroxypropionate cycle for autotrophic CO₂ fixation. *J. Biol. Chem.* **277**: 12137-12143.
- [2] BERG, I.A., D. KOCKELKORN, W. BUCKEL & G. FUCHS (2007): A 3-hydroxypropionate/4-hydroxybutyrate autotrophic carbon dioxide assimilation pathway in Archaea. *Science* **318**: 1782-1786

- [3] BUCHANAN, B.B. & D.I. ARNON (1990): A reverse KREBS cycle in photosynthesis: consensus at last. *Photosynth. Res.* **24**:47-53. Review.
- [4] EZAKI, S., N. MAEDA, T. KISHIMOTO, H. ATOMI & T. IMANAKA (1999): Presence of a structurally novel type ribulosebiphosphate carboxylase/oxygenase in the hyperthermophilic archaeon, *Pyrococcus kodakaraensis* KOD1. *J. Biol. Chem.* **274**: 5078-5082.
- [5] HUBER, H., M. GALLENBERGER, U. JAHN, E. EYLERT, I.A. BERG, D. KOCKELKORN, W. EISENREICH & G. FUCHS (2008): A dicarboxylate/4-hydroxybutyrate autotrophic carbon assimilation pathway in the hyperthermophilic Archaeum *Ignicoccus hospitalis*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**: 7851-7856.
- [6] MARTIN, W. & C. SCHNARRENBERGER (1997): The evolution of the Calvin cycle from prokaryotic to eukaryotic chromosomes: a case study of functional redundancy in ancient pathways through endosymbiosis. *Curr. Genet.* **32**(1): 1-18.
- [7] WÄCHTERSÄUSER, G. (2007): On the chemistry and evolution of the pioneer organism. *Chem. Biodivers.* **4**: 584-602
- [8] WOOD, H.G. (1991): Life with CO or CO₂ and H₂ as a source of carbon and energy. *FASEB J.* **5**: 156-163.