



Von **L**oreley
V und
enusfallen

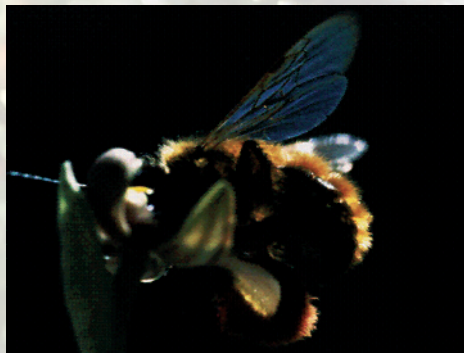
Ein noch junges Arbeitsgebiet der Naturstoff-Forschung mit großem Entwicklungspotenzial ist die Chemische Ökologie. Sie hat ausgeprägt transdisziplinären Charakter und stützt sich auf chemische und biologische Forschungsansätze gleichermaßen. Die Chemische Ökologie beschreibt die komplexen, durch chemische Botenstoffe beeinflussten Mechanismen, die an der Steuerung der vielfältigen Interaktionen zwischen Lebewesen beteiligt sind. So geht es in der Chemischen Ökologie nicht nur um die Identifizierung und Synthese von **Signalstoffen** sowie Fragen nach ihrer **Biosynthese**, sondern auch um die Untersuchung von Strukturen der beteiligten **Chemorezeptoren** und deren Vernetzung im Zusammenhang mit der Weiterleitung und Verarbeitung von Signalen im Nervensystem des Empfängers. Schließlich gehören auch Fragestellungen zu Phänomenen, die der Evolutionsbiologie, der Verhaltensforschung und der Ökologie zuzurechnen sind sowie deren molekularbiologische Hintergründe zum Forschungsfeld der Chemischen Ökologie. Kurz gesagt: Es geht um die Wirkung niedermolekularer Naturstoffe in ihrer natürlichen Umgebung. Die Max-Planck-Gesellschaft hielt das Arbeitsgebiet für wichtig genug, um vor einigen Jahren in Jena mit erheblichem Aufwand ein Institut für Chemische Ökologie zu gründen.

Signalstoffe übermitteln Informationen

Neben optischen, akustischen und taktilen Reizen setzen Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen – unabhängig davon, ob sie im Wasser, auf dem Land oder in der Luft leben – eine Fülle von Botenstoffen zur Übermittlung von Informationen ein. Grundlage dieser spezifischen Signale sind chemische Substanzen, die im Sinne eines chemischen Kommunikationskanals funktionieren und so Werkzeuge für das zweifellos älteste System zur Reizübermittlung sind. Molekulare Erkennung, d.h. die Wechselwirkung chemischer Substanzen mit anderen Molekülen aus der Umgebung sowie damit verbundene, reproduzierbare Konsequenzen, steht am Beginn des Lebens.

Insekten, die als kleine Lebewesen in weiträumiger Umgebung – häufig auch in der Dunkelheit – Futterquellen, Geschlechtspartner und Brutplätze finden, aber Fressfeinden ausweichen müssen, haben einen überaus empfindlichen Geruchssinn entwickelt. Empfangsorgane sind ihre „Antennen“ oder „Fühler“, die den Nasen der Säugetiere entsprechen und schon auf wenige Moleküle bestimmter Signalstoffe reagieren. Die chemischen Strukturen solcher Verbindungen sind bei Insekten besonders gut untersucht: Die Verständigung innerhalb einer Insektenart basiert in der Regel auf Gemischen aus mehreren (flüchtigen) Substanzen, die in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung einem jeweils unverwechselbaren, artspezifischen Code entsprechen, der durchaus Elemente einer „chemischen Sprache“

zeigt. Gewöhnlich werden diese Signale, die insbesondere zur Partnerfindung dienen, aus speziellen Drüsen abgegeben, und die biologisch aktiven Verbindungen sind wie bei der kosmetischen Formulierung eines Parfums eingebettet in eine Matrix aus Begleitstoffen wie Lösungsmittel, Fixativa oder Stabilisatoren.



Kopulationsversuche eines Bienenmännchens mit einer Blüte („Pseudokopulation“), die ihn durch Nachahmung des Dufts seines Weibchens zur Bestäubung angelockt hat.

Intraspezifisch – also innerhalb einer Art – wirksame Signale werden **Pheromone** genannt. Interspezifisch – also zwischen verschiedenen Arten – wirksame Signale werden unter dem Begriff **Allelochemikalien** zusammengefasst und werden entsprechend ihrer jeweiligen biologischen Funktion als **Allomone**, **Kairomone** oder **Synomone** bezeichnet.

Allelochemikalien

Substanzen, die chemische Botschaften zwischen unterschiedlichen Arten von Lebewesen übertragen.

Allomone

Allelochemikalien, die nur den produzierenden Organismen selbst dienen. In diese Kategorie fallen chemische Abwehrstoffe wie das Tetrodotoxin, das Gift des japanischen Kugelfisches, das schon vielen Feinschmeckern zum Verhängnis wurde.

Biosynthese

Bildung von Stoffwechselprodukten aus einfachen Vorstufen unter Einwirkung von Enzymen, z.B. die Entstehung von Zucker aus Kohlendioxid und Wasser.

Chemorezeptor

Meist an der Zelloberfläche befindliche Proteine, oder Glycoproteine, die mit kleineren Molekülen (Signalstoffen s.d.) in Wechselwirkung treten können und dabei ihre Gestalt verändern. Die an der Zelloberfläche erfolgte Veränderung wird im Zellinneren erkannt, durch eine Kaskade weiterer Reaktionen verstärkt und in Nervenimpulse bzw. Stoffwechselaktivität umgesetzt.

Pheromone

Chemische Signale, die der Kommunikation zwischen Lebewesen gleicher Art dienen und bei dem Empfänger eine Reaktion (meist Verhaltensänderung) auslösen.

Signalstoffe

Meist flüchtige organisch chemische Substanzen mit bestimmtem, für den Empfänger wichtigen Informationsgehalt (engl. Semiochemicals).



Klebefalle mit Lockstoffhaltigem Dispenser (Mitte) zum Monitoring des Apfelwicklers. Einige festgeklebte Männchen sind bereits sichtbar.

Insektizide

Insekten-tötende Wirkstoffe.

Kairomone

Allelochemikalien, die ausschließlich dem Empfänger nützen. Zum Beispiel werden Borkenkäfer durch Komponenten des Baumharzes zu Nahrungsquellen und Brutplätzen geführt. Räuber von Borkenkäfern orten ihre Beute durch deren Duftstoffe.

Kontaktgifte

Gifte, die bereits wirken, wenn die Körperoberfläche des Zielorganismus mit ihnen in Berührung (Kontakt) kommt.

Synomone

Allelochemikalien, von denen beide Kommunikationspartner profitieren. Dazu zählen die Duftstoffe, mit denen Blüten bestäubende Insekten anlocken.

Pheromone und andere Signalstoffe - nicht nur für umweltfreundlichen Pflanzenschutz

Pheromone können erfolgreich im Pflanzenschutz eingesetzt werden. So lassen sich zum Beispiel verschiedene Schmetterlingsarten, die als Schädlinge der Landwirtschaft schwere ökonomische Schäden zufügen können, mit synthetischen Sexuallockstoffen bekämpfen. Bei großflächigem Ausbringen von so genannten Dispensern, die mit den Sexuallockstoffen der Weibchen beladen sind, werden die männlichen Falter durch Überdosierung der Substanzen bei der Orientierung auf der Suche nach ihren Weibchen verwirrt. Dadurch werden erheblich weniger Nachkommen erzeugt. Diese Methode hat sich vor allem zum Schutz von Baumwollfeldern und im Weinbau bewährt. So ist man in der Region Burgunds, in der der teuerste Rotwein der Welt erzeugt wird, stolz darauf, dass man es geschafft hat, das gesamte Anbaugesbiet vor dem Traubenwickler durch diese „Verwirrtechnik“ (confusion sexuelle) zu schützen.

Anders geht man bei so genannten Monitor-systemen vor: hier werden durch planmäßig in dem zu überwachenden Areal ausge-

brachte Pheromonfallen die Anzahl und Vermehrungsrate der Ziel-Insekten verfolgt, um dann den zeitlich optimalen Einsatz von *Insektiziden* zu bestimmen und anschließend deren Effizienz zu überprüfen.

Schließlich hat man Pheromone - insbesondere bei Borkenkäfern - erfolgreich zum Massenfang von Insekten eingesetzt. Dabei gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen: man kann örtlich gezielt (z.B. fallenartiger Kasten) eine Kombination von Pheromonen mit *Kontaktgiften* (trap-and-kill) ausbringen oder von Pheromonen mit Insekten schädigenden Mikroorganismen (trap-and-affect), um den gewünschten Schutz zu erreichen.

Im Übrigen ist die Verwendung von Pheromonen zum Insektenfang keineswegs eine originäre Erfindung des menschlichen Intellekts: Bestimmte Spinnenarten bauen keine Netze zum Fangen der Beute, sondern produzieren eine unter Nachtfaltern besonders weit verbreitete Komponente weiblicher Sexuallockstoffe und somit eine Substanz, die Männchen vieler Falterarten anzieht. Die Spinnen locken ihre Opfer gleichsam unter

Vorspiegelung falscher Tatsachen (wie die berühmte Loreley auf ihrem Felsen) in ihre Nähe, um sie dann mit Hilfe eines gezielt geschleuderten Klebefadens zur Strecke zu bringen. Viele Orchideenarten imitieren die Sexuallockstoffe von Insekten, um die Männchen dieser Arten zur Bestäubung anzulocken. Aus dem gleichen Grund oder auch um Insekten zu fangen, ahmen einige Pflanzen den Geruch von verwesendem Fleisch nach (Venusfliegenfalle).

ARTEN DER CHEMISCHEN VERSTÄNDIGUNG

Die Kenntnis der „chemischen Sprache der Insekten“ ist wichtig, weil:

Insektenpheromone durch gezielte Störung der entsprechenden Kommunikationskanäle eine selektive Schädlingsbekämpfung unter Reduktion von Insektizid-Einsatz ermöglichen;

Insektenpheromone ideale Modellsubstanzen zum Studium des Riechvorganges sind;

Insektenpheromone als Komponenten übergreifender Kommunikationssysteme zum Verständnis ökologischer Zusammenhänge beitragen.

Auch Säugetiere bedienen sich chemischer Signale zur Übermittlung von Informationen, doch sind die Strukturen der relevanten Verbindungen noch weitgehend unbekannt. Ein Hinweis auf den archaischen Charakter chemischer Signale ist die Tatsache, dass die Struktur des Pheromons, mit dem die Weib-

chen asiatischer Elefanten die Bullen zur Paarung anlocken, identisch ist mit der Hauptkomponente des Sexualpheromons zahlreicher Nachtschmetterlinge. Damit nicht genug: ein „typisches“ Borkenkäferpheromon kommt ebenfalls in Elefanten vor: Das Enantiomerenverhältnis dieser chiralen Substanz ändert sich in Abhängigkeit vom physiologischen Zustand der Tiere und zeigt dadurch Paarungsbereitschaft an.

UND WAS FÜR EINE ROLLE SPIELEN PHEROMONE BEI MENSCHEN?

Die Redewendung „ich kann diese Person nicht riechen“ mag sich wohl eher auf hygienische Verhältnisse und Standesunterschiede in vergangenen Zeiten beziehen, denn es gibt keine Hinweise auf die Existenz von Signalstoffen, die das menschliche Verhalten so unmittelbar beeinflussen, wie wir es zum Beispiel vom Insektenreich kennen. Dies wurde von der Parfümindustrie sehr genau untersucht. Bemerkenswert ist allerdings, dass das Sexualpheromon des Ebers, eine mit den menschlichen Sexualhormonen strukturell eng verwandte Substanz, auch im Achselweiß von Männern vorkommt. Die gleiche Substanz ist übrigens auch in den als Aphrodisiaka bekannten Sellerie und Trüffeln enthalten – und der Grund weshalb man „Trüffel-Schweine“ erfolgreich bei der Suche nach den kostbaren Pilzen einsetzt.

Bei den Menschen fällt auf, dass sie bemüht sind, ihren zweifelsohne vorhandenen, hauptsächlich durch Mikroorganismen auf der Hautoberfläche hervorgerufenen Eigengeruch zu entfernen, um anschließend den so anonymisierten, „geruchsneutralen“ Körper durch Aufsprühen oder Einreiben einer Mischung von Fremdstoffen (Parfüm) mit einer neuen „geruchlichen Individualität“ zu versehen. Der Drang des Menschen, seinen Geruch zu verändern und selbst zu bestimmen, war schon im Altertum bekannt. Heute



Friedliches(?) Nebeneinander eines Pfauenauges und einer Hummel auf einer Blüte – in Wirklichkeit streiten sie um Nahrung.

nutzt die Werbung mit nur allen möglichen Feinheiten diese Eigenheit und belebt damit den Umsatz einer ganzen Reihe von Wirtschaftszweigen.

Neuere Untersuchungen deuten übrigens darauf hin, dass menschliche Pheromone tatsächlich eine Rolle bei der Anlockung des anderen Geschlechts spielen – jedoch auf einer ganz anderen, mikroskopisch kleinen Ebene: demnach scheint die weibliche Eizelle den männlichen Spermien mit betörendem Veilchenduft den Weg zu weisen, wogegen Nachzüglern mit abschreckenden Substanzen der Eintritt verwehrt wird. Anwendung könnte diese Entdeckung in der Entwicklung von körpereigenen Kontrazeptiva finden, die unter den Ziel suchenden Spermien Verwirrung stiften.

Die erstaunlichen strukturellen Koinzidenzen bei Signalstoffen von Lebewesen aus gänzlich unterschiedlichen Bereichen weisen darauf hin, dass sie Produkte weit verbreiteter, fundamentaler Stoffwechselströme sind, und dass auch Mikroorganismen an ihrer Biosynthese beteiligt sein könnten.



Ein Schmetterlingsmännchen spreizt seine Fühler, um Duftsignale, z.B. Sexuallockstoffe des Weibchens, wahrnehmen zu können.

Ein Schmetterlingsweibchen lockt mit erhobenem Hinterleib und ausgestülpter Pheromondrüse die Männchen durch Abgabe von Sexuallockstoffen an.

Elektrophysiologie

Untersuchung der Mechanismen von Nervenreiz-Leitungen auf makroskopischer und molekularer Ebene (Neurophysiologie) und Verfolgung der entsprechenden elektrischen Impulse.

Gaschromatographie

Standard-Methode zur Trennung (unzersetzt) verdampfbarer Substanzen. Wird routinemäßig auch zur Qualitätskontrolle (z.B. Parfüm) und in der Umweltanalytik eingesetzt.

Massenspektrometrie

Messverfahren zur Bestimmung der Massen von Atomen, Molekülen und Molekülfragmenten, bei dem die entsprechenden Ionen in elektrischen bzw. Magnetfeldern abgelenkt und registriert werden. Die Kopplung mit der Gaschromatographie ist die meist verbreitete Methode zur analytischen Untersuchung flüchtiger Substanzgemische.

Solid Phase Micro Extraction (SPME)

Ein Stahlstab mit den Abmessungen einer Injektionsnadel ist mit einem Kunststoff überzogen, in dem sich flüchtige Substanzen anreichern, die vom Untersuchungsobjekt in die Umgebung abgegeben werden. Es genügt, die Vorrichtung einige Zeit in der Nähe der Duftstoffquelle (z.B. Insekt oder Blüte) zu belassen oder das Objekt kurz zu berühren (z.B. um Substanzen untersuchen zu können, die sich auf dessen Oberfläche befinden). Anschließend kann die Vorrichtung direkt in den Einspritzblock eines Gaschromatographen eingeführt werden. Auf diese Weise lassen sich vom selben Objekt mehrere Untersuchungen, z.B. in Abhängigkeit von dessen physiologischem Zustand (Alter, Kopulation), von der Tageszeit oder einer Situation (Anlockung, Abschreckung etc.) durchführen.

Die Identifizierung von Signalstoffen – eine besondere Herausforderung

Naturgemäß werden die meisten chemischen Signale nur in äußerst geringen Mengen verströmt. Da man fragen mag, wie die chemische Natur eines Signal-Codes entschlüsselt wird, sollen hier kurz Wege zur Strukturklärung einer „biologisch aktiven Verbindung“ im Labor skizziert werden: Die von lebenden Tieren an die Umgebung abgegebenen Substanzen lassen sich zum Beispiel an einem Adsorbens auffangen und von diesem eluieren. Alternativ können auch aus frisch getöteten Tieren die relevanten Drüsen präpariert und mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert werden. Als besonders effiziente, nicht invasive Methode erwies sich die **Solid-Phase-Micro-Extraction (SPME)**. In einem anschließenden Versuch wird am Verhalten der Tiere geprüft, ob die gewonnene Probe das zu untersuchende biologische Phänomen auch wirklich auslöst, also zum Beispiel die Tiere anlockt. Dies ist dann der entscheidende Hinweis darauf, dass der Extrakt die gesuchten Signalstoffe auch tatsächlich enthält. Zur Untersuchung flüchtiger Verbindungen sind Kombinationen aus **Gaschromatographie** und (hochauflösender) **Massenspektrometrie** [kurz GC/(HR)MS] bzw. **Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie** [kurz GC/FT-IR] Handwerkszeuge der Wahl, da hier hohe Trennleistungen mit hohen Nachweisempfindlichkeiten und wichtigen Informationen über die Strukturen der Zielsubstanzen verbunden sind. Die geringen isolierbaren Mengen an reinen Einzelkomponenten reichen meist nicht für den Einsatz anderer spektroskopischer Methoden aus.

Welche der vielen im Gaschromatogramm nachgewiesenen Verbindungen sind nun aber von biologischer Bedeutung und welche gehören zur Matrix? Hier hilft die Kombination von Gaschromatographie und **Elektrophysiologie** [kurz GC/EAG]. Das aus dem Gaschromatographen austretende Eluat wird geteilt; der eine Teil wird zu einem konventionellen Detektor geleitet, der in der Regel physikalisch-chemische Eigenschaften der das Trennsystem verlassenden Substan-

zen nutzt, der andere Teil wird mit Hilfe eines biologischen Systems analysiert. Sollen Signalstoffe von Insekten untersucht werden, wird zum Beispiel eine Insektenantenne abgetrennt und so präpariert, dass sie zwischen zwei Elektroden fixiert ist. Ein solches Präparat kann dann 20 bis 200 Minuten lang

funktionsfähig sein. Während der konventionelle Detektor jede das gaschromatographische Trennsystem verlassende Substanz anzeigt, lösen bei der Antenne nur jene Verbindungen ein Signal aus, für die sie auch tatsächlich Rezeptoren besitzt, dabei kann der durch die Nervenleitung des Reizes ausgelöste Potentialsprung bis zu mehreren Millivolt betragen.



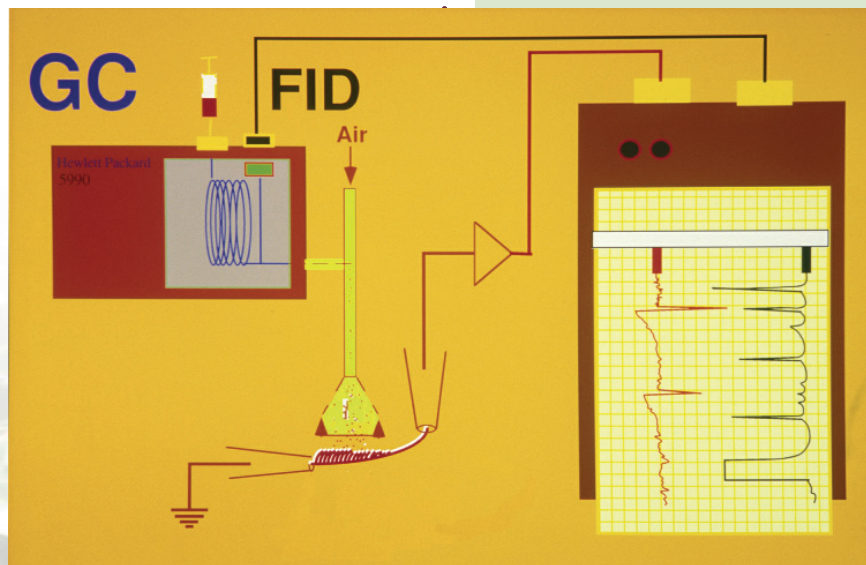
Aufmerksam spreizt ein Maikäfer seine Fühler (Antennen), um Duftstoffe (Signale) von Artgenossen oder von Pflanzen wahrnehmen zu können.

Die Signalstoffe, die von der Antenne wahrgenommen werden, müssen anschließend in ihrer chemischen Struktur aufgeklärt werden. Die dazu erforderlichen Schritte gehören zum Standard moderner organisch-chemischer Mikroanalytik: Das von der Zielsubstanz erhaltene Massenspektrum wird mit gespeicherten Daten verglichen, und der Signalstoff lässt sich möglicherweise sofort an Hand seines Fragmentierungsmusters identifizieren. Dabei hilft, dass selbst von Pikogramm-Mengen sowohl die molekulare Masse als auch die exakte atomare Zusammensetzung bestimmt werden können. Wenn die Substanz nicht in einer Datenbank erfasst oder neu ist (was den Analytiker freut), können durch chemische Mikroreaktionen bestimmte Strukturmerkmale sowie deren Position und räumliche Anordnung im Molekül bestimmt werden. So wird schließlich ein Strukturvorschlag erarbeitet, der an Hand synthetischer Verbindungen überprüft werden muss. Stimmen alle Daten des Syntheseproduktes mit denen des Naturstoffs überein, gilt dieser als identifiziert.

Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang auch die so genannte absolute Konfiguration, die die exakte räumliche Orientierung der Atome in einem Molekül beschreibt: zwei ansonsten gleiche Moleküle können sich geometrisch wie die linke und rechte Hand verhalten. Die absolute Konfiguration eines Moleküls ist für dessen biolo-

gische Wirksamkeit wegen der hierfür erforderlichen Wechselwirkungen mit dem Rezeptor besonders wichtig: so wie die rechte Hand nur in den rechten Handschuh und die linke nur in den linken Handschuh wirklich genau passt. Stimmen nun alle physikalisch-chemischen Parameter von Naturstoff und Syntheseprodukt überein, muss zum Beweis seiner Funktion als Signalstoff das *experimentum crucis* durchgeführt werden. Es wird geprüft, ob sich im biologischen Versuch mit synthetischem Material das gleiche Phänomen auslösen lässt wie mit dem ursprünglichen Extrakt bzw. mit dem lebenden Tier. Um beim gewählten Beispiel zu bleiben also die Anlockung einer bestimmten Insektenart. Wenn dies der Fall ist, darf gefeiert werden.

Wittko Francke



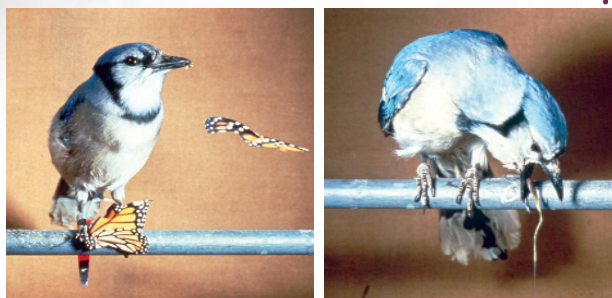
GC/EAG-Anlage: der rechte Kurvenzug zeigt alle flüchtigen Substanzen der Probe an. Der linke zeigt nur die von der Insektenantenne wahrgenommenen (hier: eine in höherer, die andere in niedrigerer Konzentration).

Weiterführende Literatur

- The chemistry of pheromones and other semiochemicals II. In: Topics in Current Chemistry, Vol. 240 (2005), Schulz S (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg
- The chemistry of pheromones and other semiochemicals I. In: Topics in Current Chemistry, Vol. 239 (2004), Schulz S (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg
- Ohloff G: Düfte, Signale der Gefühlswelt (2004), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich
- Morgan ED: Biosynthesis in insects (2004), The Royal Society of Chemistry
- Wyatt TD: Pheromones and animal behaviour (2003), Cambridge University Press
- Insect pheromone biochemistry and molecular biology (2003), Blomquist GJ, Vogt RG (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam
- Francke W, Schulz S: Pheromones. In: Comprehensive Natural Products Chemistry, Vol. 8 (1999), Barton Sir D, Nakanishi K (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, pp. 197-261
- Harborne JB: Ökologische Biochemie (1995), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- Agosta WC: Dialog der Düfte, Chemische Kommunikation (1994), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Internetlinks

The International Society of Chemical Ecology
www.chemecol.org/society/society.htm



Einem naiven Blauhäher, der einen farblich auffällig gekennzeichneten Monarchfalter verspeist, wird schlecht, weil dieser erhebliche Mengen an Wehrstoffen (Allelochemikalien) enthält. Beim nächsten Monarch-Falter wird der Vogel sich erinnern...