
Aus Forschung und Technik

Zur experimentellen UV-Photochemie der Millerschen Ursuppe

Verfasser: Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Ing. (FH) Ulrike Steingruber, Dipl.-Ing. (FH) Stefan J. Richter und Dipl.-Ing. (FH) Thomas A. Schatz, Fachgebiet Umweltchemie - Radioökologie, Fachhochschule München, Karlstr. 6, 80333 München

Die photochemisch induzierte Aminosäurebildung aus simulierten präbiotischen Atmosphären im nahen UV (NUV) bei Normaltemperaturen und ohne Zusatz von molekularem Wasserstoff wird mit zugänglichem apparativem Aufwand realisiert.

Zur qualitativen wie quantitativen Produktanalytik dient die Fluoreszenz-Dünnschichtchromatographie N-dansylierter Derivate.

Eine Auswahl bisher vorliegender Resultate bzgl. Ausschluß von radiolytisch bzw. in Dunkelreaktion gebildeten Kontaminanten wird ebenso vorgestellt wie erste C₂-Simulationsexperimente.

1 Einführung

Die experimentelle Vorstellung der präbiotischen Chemie im Rahmen der Behandlung ihrer biochemischen [1, 2] und bioevolutionären [3] Aspekte erfreut sich bleibender Beliebtheit, entsprechend zusammengestellte Gerätesätze werden von der Lehrmittelindustrie angeboten.

Da sich die originalgetreue Version des klassischen Millerschen Experiments [4] wegen der Problematik des Wasserdampfkreislaufes, der Verwendung des Eduktes Wasserstoff und der Aufrechterhaltung einer Funkenstrecke über Versuchsdauern von mehreren Tagen bis zu einem Monat als schwer handhabbar erweist, wurde zunächst im Rahmen experimenteller Vereinfachung ein Eintopfverfahren entworfen, des-

sen Erprobung ohne reduzierende Atmosphäre bei Raumtemperatur erfolgreich verlief [5].

Mit dem Einsatz einer UV-Tauchlampe kann dieses System sowohl in unserem ursprünglichen Design [6] wie durch Anwendung des von MICHAEL TAUSCH entwickelten Photochemie-Reaktors [2] konsequent für den forschenden Experimentalunterricht unter Anwendung der analytischen Technik Fluoreszenz-Dünnschichtchromatographie weiterentwickelt werden.

Der vorgestellte Aufbau (Abb. 1) gestattet es, edukt-, wellenlängen- und leistungsabhängige Effekte im kontinuierlichen wie diskontinuierlichen Betriebsmodus zu studieren und Kohlenstoff- bzw. Quantenausbeuten bzgl. der photochemischen Aminosäure-/Amin-Produktion zu ermitteln.

2 Photoreaktor

2.1 Reaktionsgefäß

Das Reaktionsgefäß (Fa. Jürgens, Bremen, Nr. 8162501) ist aus Duran-50-Glas (Transmission <290 nm: <1 %) gefertigt und verfügt über einen Mantel für Wasserumlaufkühlung. Sein lichtiges Volumen beträgt mit eingesetzter Quecksilberdampf- und Gasphase auf. Das aus Quarzglas (Fa. Jürgens, Nr. 8162503, Transmission >220 nm: >85 %; Abb. 2.a) gefertigte Kühlrohr ist ein Teil eines getrennten weiteren Wasserkreislaufs zur Abführung der Brennerwärme. Der untere Stutzen beider Kreisläufe dient jeweils als Wasserzuführung, dadurch wird sichergestellt, daß bei einer Unterbrechung der Zufuhr die Kühlmäntel jeweils gefüllt bleiben (Gegenstromkühlung).

Die Brenner werden in ein geeignetes NS 29/32-Quarzglastauchrohr (Fa. Jürgens, Nr. 003332, Abb. 2.b) eingeführt, wo sie (Abb. 2.c) vor der Berührung mit Kühlwasser geschützt sind.

2.2 Beschickung und Probennahme

Die Reinigung des Reaktionsgefäßes wird zunächst mechanisch, dann wiederholt mit Deionat/Aceton sowie Deionat/Methanol/Ameisensäure und abschließend zweifach mit bidestilliertem Wasser vorgenommen. Die Schraubkappen, Dichtungen und das Magnetrührstäbchen werden in diese Prozeduren von der Reaktorreinigung getrennt einbezogen, es wird auf die Verwendung von geringsten Mengen an Schliiffett (trockene Schliiffflächen!) ebenso geachtet wie durch-

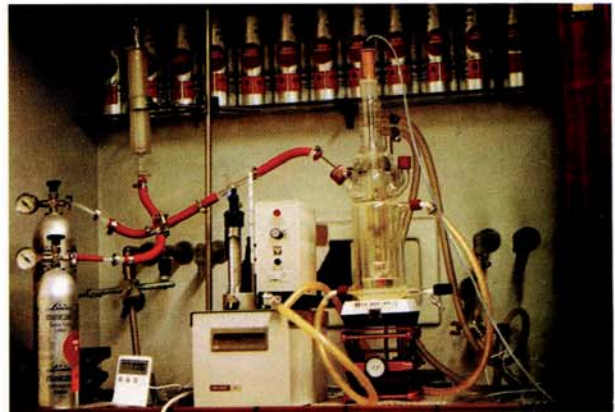
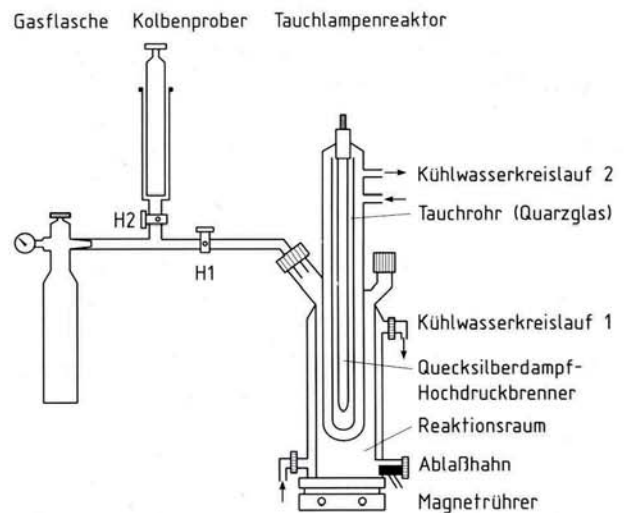


Abb. 1 a, b: Photochemiereaktor mit Gasbefüllungsapparatur (H1, H2: Hahn 1 bzw. 2)

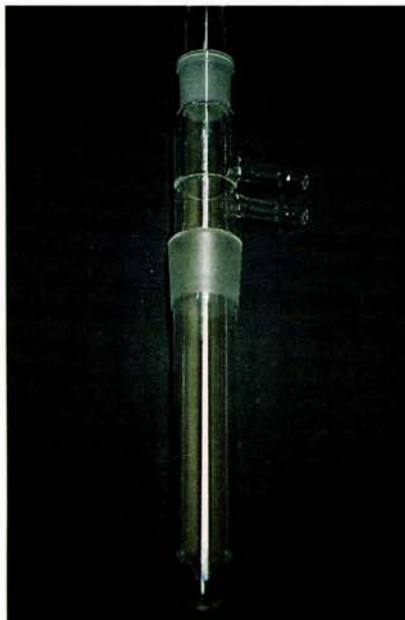


Abb. 2 a



Abb. 2 b

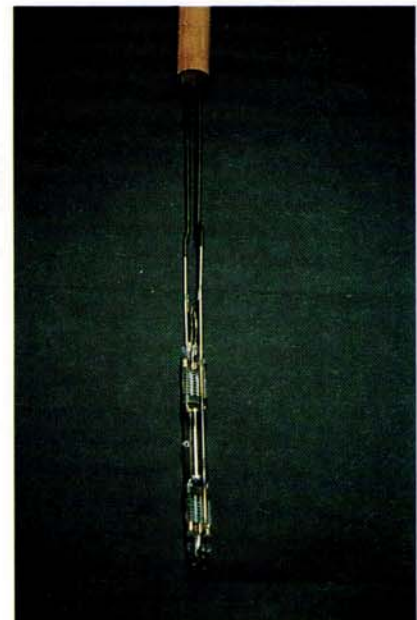


Abb. 2 c

Abb. 2. Brenneinheit des Photochemiereaktors, a: Kühlrohr, b: Tauchrohr, c: Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner TQ 150.

weg auf die Verwendung von Einweghandschuhen (z. B. Latex-Manufix) zur Vermeidung von Kontamination durch Hautaminosäuren (siehe 3.4).

Die sich im Brennerbereich des Kühl- wie des Tauchrohres im Langzeitbetrieb bildenden, die Transmission unkontrolliert verringern den Ablagerungen lassen sich zuvor mit Salzsäure ($c = 6 \text{ mol/l}$) beseitigen.

Bei geschlossenem Ablaufhahn am Reaktorboden (Abb. 1) und zuvor eingeführtem Magnetrührstäbchen werden die flüssigen Edukte mittels eines Glastrichters bis zum Überlauf eingefüllt. Dann wird der Reaktor auf einem Magnetrührer abgestellt und mittels Stativhalterung fixiert. Dieses Vorgehen garantiert, daß der Anteil an zurückbleibender Luft in der späteren Bestrahlungsatmosphäre möglichst gering gehalten wird. Unter gelindem Druck auf den mit gasförmigem Edukt/Eduktgemisch gefüllten Kolbenprober wird das Reaktionsgefäß bei eingesetztem Tauch- und Kühlrohr am Seitenhals nunmehr mit der Gasbefüllungsapparatur (Abb. 1) verbunden. Bei geöffnetem Ablaufhahn wird durch geeignetes Schließen und Öffnen von kommunizierenden Gasdosen-, Kolbenprober- und weiteren Hähnen der Reaktionsraum durch Flüssigkeitsverdrängung mit gasförmigem Edukt/-gemisch sukzessive so lange beschickt, bis der gewünschte Füllstand erreicht ist.

Folgende Betriebserfahrungen können aus rund 4000 Bestrahlungsstunden dreier Photoreaktoren mit oben beschriebener Anordnung mitgeteilt werden:

- Durch Schrägstellung vor Bestrahlungsbeginn sind gefangene Gasblasen zu sammeln und über Verdrängung zu entfernen.
- Ein gelinde beschwerter, mit dem Reaktionsgefäß kommunizierend verbundener Kolbenprober führt kontinuierlich die geringen ($<20 \text{ ml}$) Gasmengen während der ersten Bestrahlungsstunden nach, welche in Folge von Lösung etc. benötigt werden. Beim Einsatz gasförmiger Edukte bewährten sich die Minican-Druckgasdosen der Fa. Linde. Die Zusammensetzung eines typischen Eduktgemischs ist in Tabelle 1 wiedergegeben.
- Zum Schutz der Umgebung vor der intensiven Strahlung der Quecksilberdampfampe wird die gesamte Glasapparatur nach einer halben Stunde Temperaturstabilisierung bei zugeschalteten Kühlkreisen vor Zündung der Lampenentladung mit Aluminiumfolie eingehüllt. Im Regelfall erfolgt der experimentelle Aufbau in einem Abzugslaboratorium, dessen Scheiben zusätzlich mit dieser Folie beklebt sind.

2.3 UV-Lampen

Die in den Bestrahlungsexperimenten eingesetzten Quecksilberdampfampfen (Abb. 3) haben die Aufgabe, den wirksamen UV-Anteil des Sonnenspektrums

Edukte	Stoffportionen		Teilchenanzahlverhältnis
	V (ml)	n (mol)	
Wasser, bidest.	118,6	6,6	$N(\text{H}_2\text{O}):N(\text{N}) = 287 : 1$
Ammoniakwasser, (32%), Merck	1,4	$23 \cdot 10^{-3}$	$N(\text{H}_2\text{O}):N(\text{C}) = 220 : 1$
Ethan (Minican) Linde	330	$15 \cdot 10^{-3}$	$N(\text{N}) : N(\text{C}) = 0,77:1$

Tab. 1. Zusammenstellung der eingesetzten Edukte für die Bestrahlungsexperimente mit der Kohlenstoffquelle Ethan.

Wellenlänge λ in nm	Strahlungsleistung I_0 (TQ 150) in mW	Strahlungsleistung I_0 (TNN 15/32) in mW	$\frac{I_0(\text{TNN 15/32})}{I_0(\text{TQ 150})}$
UV-C			
238/40	1000	-	-
248	700	6	0,009
254	4000	6000	1,5
265	1400	54	0,039
270	600	-	-
UV-B			
275	300	6	0,02
280	700	6	0,009
289	500	6	0,012
297	1000	36	0,036
302	1800	24	0,013
313	4300	168	0,039
UV-A			
334	500	6	0,012
366	6400	132	0,021
390	100	-	-
VIS			
405/08	3200	96	0,03
436	4200	66	0,016
492	100	-	-
546	5100	96	0,019
577/79	4700	30	0,006
	$\Sigma = 40,6 \text{ W}$	$E = 6,7 \text{ W}$	

Tab. 2. Vergleich der spektralen Energieverteilung der beiden eingesetzten Hoch- und Niederdruckbrenner (TQ 150, TNN 15/32), gemäß Herstellerangaben, vgl. Abbildung 4.

zu simulieren; es handelt sich dabei im wesentlichen um den Spektralbereich mittleres/nahes UV ($6,2 \text{ eV} > E_{\text{uv}} > 3,1 \text{ eV}$) im Wellenlängenbereich 200–400 nm (UV-C, -B, -A) [7].

Die Solarkonstante beträgt 1360 W/m^2 , UV-Anteil 118 W/m^2 ; beim Strahlungsdurchgang durch die gegenwärtige Erdatmosphäre verringern sich beide Werte auf 1120 bzw. 68 W/m^2 [8]. Sie waren auf der Urerde ohne Sauerstoff- und Ozonschutzgürtel sicher

deutlich höher. Die am weitesten verbreiteten UV-Strahlenquellen sind Quecksilberdampf Lampen: Bei den vorliegenden Untersuchungen kamen zwei grundlegend unterschiedliche Bauformen (Niederdruck- und Hochdrucklampen) zum Einsatz (Tab. 2).

Niederdrucklampen (Abb. 3 a, b) mit einem Innendruck von 10^{-2} bis 10^2 Pa zeichnen sich durch geringe Stromdichte und mäßige (40–45 °C) Betriebstemperaturen aus. Die Quarzglasummantelung filtert effektiv die Quecksilberemissionslinie bei 184,9 nm, es wird so im wesentlichen die Resonanzlinie 253,7 nm (UV-C) neben einem blaß-blauen Leuchten im visuellen Bereich des Spektrums beobachtet (Abb. 3 a, b), ansonsten würde in erheblichem Umfang photolytische Ozonbildung erfolgen.

Der zur Anwendung kommende, näherungsweise monochromatisch emittierende Brenner TNN 15/32 (Heraeus Hanau Nr. 001721) weist bei 15 Watt elektrischer Leistung eine Gesamtstrahlungsdichte von 6,7 Watt sowie eine Emissionsleistung von 6 Watt bei 253,7 nm auf (Abb. 4 a, Tab. 2).

Der Quotient der Brennerabmessungen aus Länge und Durchmesser ist auf geringe Stromdichte und damit schonende Betriebsweise angelegt, welche Nutzungsdauern (<Brenndauer!) bis 4000 Stunden erlauben.

In seinen Eigenschaften ganz im Gegensatz dazu steht die bei den vorliegenden Untersuchungen angewendete Hochdrucklampe (TQ 150), welche einen hohen Betriebsdruck von 1 MPa aufweist, was neben Linienverbreiterung zu einem quasi-kontinuierlichen Spektrum zwischen 200–320 nm sowie zu einem meßbaren Emissionsanteil im VIS-Bereich bis 600 nm führt (Abb. 3 c, d).

Besonders hervorzuheben sind hier die Emissionslinien bei 254, 313, 366 nm im UV- sowie 546, 577/579 nm im VIS-Bereich. Durch Zusatz von Metalliodiden bei der Herstellung kann das Emissionsspektrum gezielt verändert werden.

Die verwendete Hochdrucklampe TQ 150 (Heraeus Hanau, Nr. 001725) hat eine elektrische Leistungsaufnahme von 150 W bei einer Gesamtstrahlungsleistung von 47 W, wovon 6,4 W auf die Emissionslinie bei 366 nm entfallen (Abb. 4 b, Tab. 2).

Der im Vergleich zur Niederdrucklampe bzgl. ihrer Abmessungen relativ kleine Strahler (Abb. 2 c, 3 b) hat eine Nutzungsdauer von rd. 2000 Stunden.

Um die Nutzungsdauern ausschöpfen zu können, sind folgende Regeln beim Umgang mit Quecksilberdampf Lampen zu beachten: Es darf nur das entsprechende Netzgerät zum Betrieb verwendet werden (Fa. Jürgens, TQ 150 Betriebsgerät Nr. 015378; TNN 15/32 Nr. 015376). Brenner und Tauchrohr sind unbedingt vor Fettflecken zu bewahren, es besteht Einbrenngefahr, ggf. ist Reinigung mit Aceton angezeigt. Die Kühlwasserschläuche sind mit Manschetten zu

sichern. Nach dem Einschalten ist eine Mindestbrenndauer von 30 min einzuhalten, nach dem Abschalten eine Regenerationszeit von 30 min vor dem erneuten Zünden, andernfalls verkürzt sich die Nutzungsdauer empfindlich.

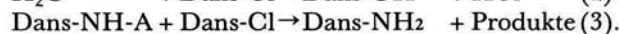
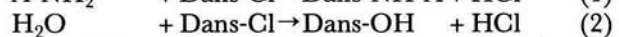
3 Fluoreszenz-Dünnschichtchromatographie

3.1 Markierungsreaktion

Zur Fluoreszenzmarkierung von Aminosäuren wurde 5-(Dimethylamino)-Naphthalin-1-sulfonylchlorid (Dansylchlorid, Dans-Cl) 1952 von WEBER eingeführt [16] und hat sich seitdem bewährt.

Mit dem lichtempfindlichen Reagenz Dansylchlorid reagieren neben Aminosäuren auch primäre und sekundäre Amine und Phenole [9] (Abb. 5).

Vereinfacht kann das Reaktionsschema wie folgt angegeben werden, wobei mit (1) die Markierungs-, mit (2) die Konkurrenzreaktion und mit (3) Folgereaktionen erfaßt sind:



Die Kontrollparameter der Dansylierung eines wässrigen Aminosäure-Amingemisches sollten unter Beachtung von (1)–(3) so gewählt werden, daß die Dans-NH₂-Bildung (3), welche die chromatographische Entwicklung empfindlich stört (Tailing), bei gleichzeitig akzeptabler Produktausbeute unterdrückt wird.

Bei stöchiometrischem Überschuß des Reagenz gegenüber Aminosäuren und Aminon von 2:1 [16] (Dans-Cl kommt in gesättigter acetonischer Lösung zum Einsatz) ergibt sich bei pH = 10 eine optimale Reaktion mit allen gängigen Aminosäuren unter gleichzeitiger geringer Hydrolyse (2) des Dans-Cl.

Eine Inkubationszeit von 30 min bei 37 °C unter striktem Lichtausschluß wird dabei empfohlen [9, 16, 17].

3.2 Probenaufbereitung und Dansylierung

Nachdem die Reaktionsansätze der Bestrahlungsexperimente in der Regel stöchiometrischen Ammoniak-Überschuß als Stickstoffquelle enthalten, andererseits die Bildung von Dans-NH₂, dessen Spot beim gewählten Entwicklungsverfahren in nächster Nähe der Position von Dans-Alanin liegt, im Zuge einer ungestörten chromatographischen Trennung möglichst unterdrückt werden soll, ist vor der Fluoreszenzmarkierung eine Probenentgasung dieses nicht umgesetzten Eduktanteils durchzuführen (Abb. 6).

Ein aliquoter Teil der Bestrahlungsprobe (3 ml) wird in ein graduiertes Zentrifugenglas überführt, dieses in eine evakuierbare, im Wasserbad auf 45 °C erwärmte Saugflasche gestellt.



Abb. 3a

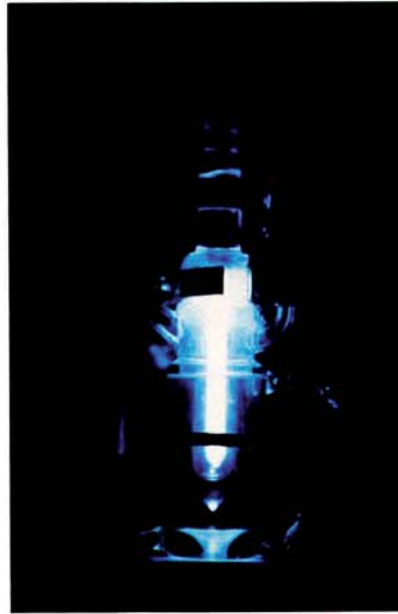


Abb. 3b

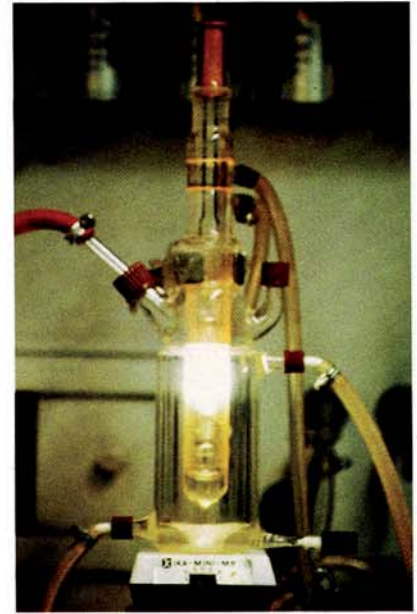


Abb. 3c

Abb. 3a, b. Photochemiereaktor mit im Betrieb befindlichen Quecksilberdampf-Niederdruckbrenner TNN 15/32
3c, d (rechte Seite). Photochemiereaktor mit im Betrieb befindlichen Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner TQ 150.

Um Siedeverzüge zu vermeiden, wird die Vakuum- bzw. Wasserstrahlpumpe durch langsames Schließen eines Bypass-Ventils zugeschaltet. Nach rd. 30 Minuten ist die Probe auf 0,5 ml eingengt, und Ammoniak sowie flüchtige Amine sind weitestgehend ausgetrieben worden, was die Nachweisgrenzen der sich anschließenden dünn-schichtchromatographischen Analytik bei zunehmender Trennschärfe verbessert.

Die Dansylierung kann mit einer frisch aufbereiteten, kühl und dunkel gelagerten Bestrahlungsprobe erfolgen.

Der Probe (0,5 ml) werden im ersten Schritt 0,2 ml Pufferlösung (0,4 g Natriumhydrogencarbonat, Merck-Nr.: 63290100, und 0,8 g Natriumcarbonat, Merck-Nr.: 63920100, werden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst; die Haltbarkeit beträgt bei Aufbewahrung in Polyethenflaschen rd. 2 Wochen), sodann 0,4 ml frisch bereitete Dansylchloridlösung (27 mg Dansylchlorid, Merck-Nr.: 30940001, in 10 ml Aceton p. a. aufgenommen und kurz zum Sieden erhitzt; Aufbewahrung kühl und dunkel in Braunglasflaschen, welche mit Aluminiumfolie umwickelt sind; Haltbarkeit <2 Tage) zugesetzt und jeweils kurz geschüttelt. Nun wird die Probe unter Lichtausschluß (Probenglas mit Aluminiumfolie ummanteln) für 30 min in ein Wasserbad bei $\vartheta = 37^\circ\text{C}$ gestellt (z. B. Fa. Hanke oder »Babyflaschenwärmer«) und locker verschlossen.

3.3 Hochauflösende Dünnschichtchromatographie

Die hochauflösende Dünnschichtchromatographie ist ein aussagekräftiges Instrument zur qualitativen

und quantitativen Analyse der vorliegenden Problemlösungen. Um sogenanntes Tailing, d. h. schlechte Spot-Auftrennung bzw. Verzerrung von Laufmittelfronten zu vermeiden, ist zu beachten, daß die Auftragsmenge streng begrenzt ist, Trocknungs- und Abkühlzeiten zwischen den zwei bis drei Entwicklungsschritten eingehalten, störende Verunreinigungen (z. B. Ammoniak) entfernt und beim Zuschneiden sowie Auftragen die Folienbeschichtungen keinesfalls verletzt werden [9–12]. Als stationäre Phase kommen beidseitig beschichtete Mikropolyamidfolien (DC-PA F 1700, Schleicher & Schuell Nr. 395020, $15 \times 15 \text{ cm}^2$) zum Einsatz, welche mit Hilfe eines schienengeführten Schneidekopfs (CutCat Fa. Dahle Nr. 00507) auf die gewünschte Größe zugeschnitten werden. Zur Vermeidung von störenden Kontaminationen (Hautaminosäuren, Hautfett) werden alle Manipulationen mit den DC-Folien ausschließlich unter Verwendung von Einweghandschuhen durchgeführt. Eine bessere Trennung mit steigender Folienfläche konnte in Übereinstimmung mit WANG u. a. [13] nicht beobachtet werden (Abb. 7). Ausgesprochen gute Resultate wurden mit $2 \times 2 \text{ cm}^2$ -Zuschnitten erzielt, die dann auch für die weiteren Experimente verwendet wurden.

Zum Auftragen dienen $0,5\text{-}\mu\text{l}$ -Einwegkapillaren (EMH Bender & Hobein Nr. 9020192). In der Höhe 2,6 cm, entsprechend $0,4 \mu\text{l}$, werden dieselben mit einem wasserfesten Stift markiert. In drei bis fünf Portionen wird in einem Zeitraum von 5 Minuten der Inhalt der jeweils senkrecht gehaltenen Kapillare vorsichtig aufgetragen (Abb. 8). Die Position des Startpunktes wird in rd. 2 mm Abstand vom Folienrand gewählt, der



Abb. 3 d

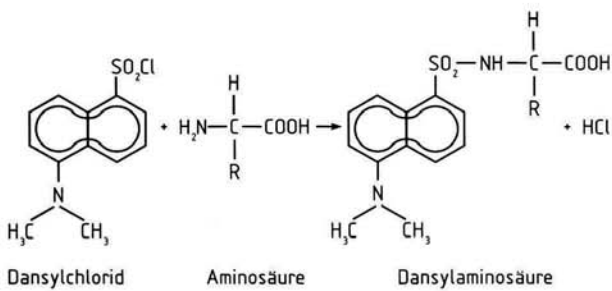


Abb. 5. Vereinfachtes Reaktionsschema der N-Dansylierung (Fluoreszenzmarkierung) von Aminosäuren in gepuffertem wässrigem Milieu (pH = 10).

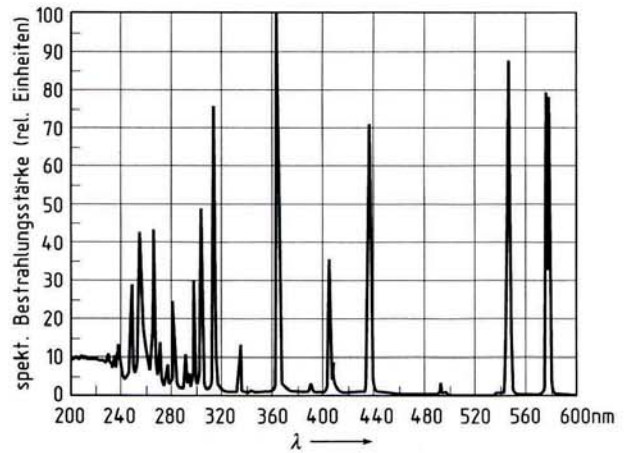
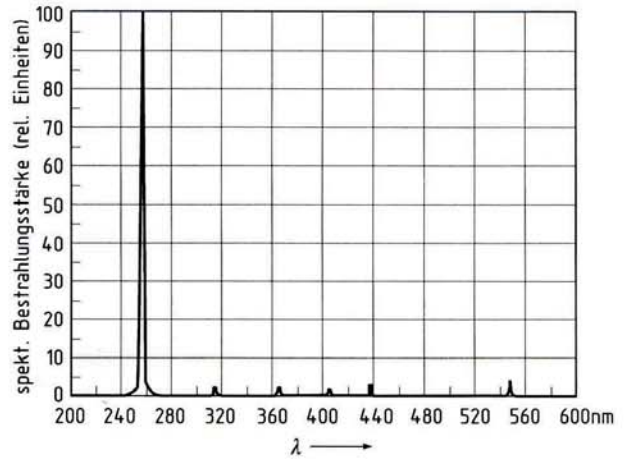


Abb. 4 a. Spektrale Emission des Quecksilberdampf-Niederdruckbrenners TNN 15/32 (bezogen auf die Linie bei 253,7 nm)
 4 b. Spektrale Emission des Quecksilberdampf-Hochdruckbrenners TQ 150 (bezogen auf die Linie bei 366 nm) [Heraeus, 1989].

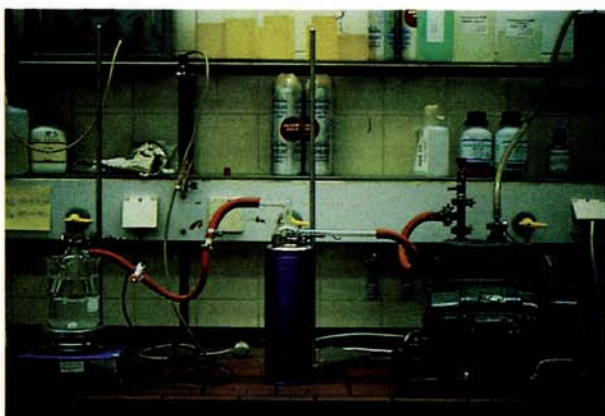


Abb. 6. Apparatur zur Probenaufbereitung: Austreiben von Ammoniak und flüchtigen Aminen (von links nach rechts: Saugflasche mit Zentrifugenröhrchen im Wasserbad, Vakuumschlauch mit Dreiweghahn, Dewargefäß mit Kühlfalle sowie Vakuumpumpe mit Bypassventil).

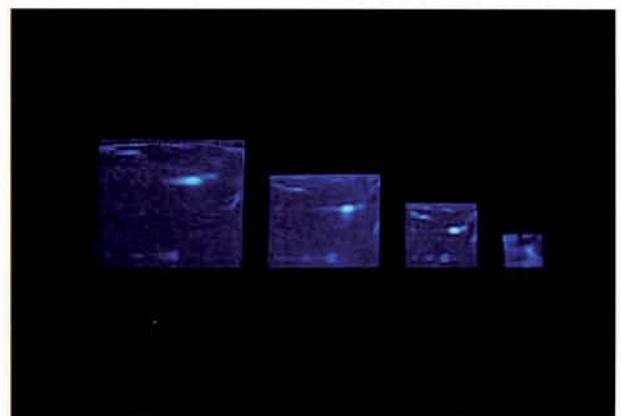


Abb. 7. Vergleich der Auftragsqualität bei unterschiedlicher Foliengröße (von links nach rechts: 4 × 4 cm², 3 × 3 cm², 2 × 2 cm², 1 × 1 cm², jeweils DC-PA F1700).

Fleckdurchmesser soll dabei keinesfalls 2 mm übersteigen, so daß gewährleistet ist, daß mit Einstellen in die Trennkammer das Laufmittel den Fleck nicht bedeckt.

Als Trennkammern eignen sich Kristallisierschalen ($h = 4,5 \text{ cm}$, $\varnothing = 8 \text{ cm}$) mit Uhrglasabdeckung, das Laufmittel wird dabei 1 mm über den höchsten Punkt des leicht gewölbten Bodens eingefüllt (vgl. Abb. 8). Die Verwendung von Kristallisierschalen garantiert auch den Einsatz geringer Laufmittelmengen; alle Manipulationen sind zudem in einem Abzugsdigestorium durchzuführen. Mittels je einer metallbeschichteten Kleinstwäscheklammer werden die Folien gehalten (gleichzeitig dienen erstere auch als notwendige Abstandhalter zur Kammerwand) und in der Kammermitte vorsichtig eingetaucht gehalten, bis die Laufmittelfront die Höhe des Startpunktes überschritten hat; danach wird die Folie vorsichtig zur Kammerwand verschoben und das Entwicklungsgefäß mit einem Uhrglas verschlossen (Schritt 1–3 in Abb. 8).

Gestoppt wird der Entwicklungsvorgang in jedem Fall sobald die Laufmittelfront an einem Punkt die Folienkante erreicht. Aufsteigende Fronten lassen sich gut unter Beleuchtung mit einer UV-Handlampe verfolgen.

Das mit dansylierter Probe versehene Chromatogramm wird in zwei bzw. drei Dimensionen entwickelt, der dritte Schritt dient vor allem der Auftrennung der Dans-NH₂- und Dans-Alanin-Spots; Überblick zum Ablauf der gesamten Analytik gibt das Schema in Abbildung 9.

Das erste Laufmittel ($V(\text{Wasser}):V(\text{Ameisensäure}, 98\%) = 50:1,5$; Ameisensäure, Merck-Nr.: 264) beansprucht bei $2 \times 2 \text{ cm}^2$ -Folien 1,5 min ($4 \times 4 \text{ cm}^2$: 6,5 min) Steigzeit. Mittels Fön wird schonend bei $\vartheta < 40^\circ \text{C}$ im geeigneten Abstand (30 cm) 2 min getrocknet und das Chromatogramm mindestens 10 min sich selbst überlassen. Zur Entwicklung in zweiter Dimension wird die um 90° im Uhrzeigersinn gedrehte DC-Folie (Abb. 8, 9) in die zweite Trennkammer gestellt (2. Laufmittel: $V(\text{Benzol}):V(\text{Eisessig}) = 9:1$; Benzol, Merck-Nr.: 1783, Eisessig, Merck-Nr.: 63); trotz umfangreicher Versuche mit verschiedenen Lösemitteln konnte bisher kein Benzolersatz gefunden werden [11, 12], so daß ausdrücklich auf Handhabung mit Handschuhen im laufenden Abzugsdigestorium hingewiesen wird, die Laufzeit beträgt ca. 2,5 min ($4 \times 4 \text{ cm}^2$: 10–12 min). In Abbildung 10 sind die relativen Lagen der Standard-Spots (Dans-NH₂; Dans-OH) nach zweidimensionaler Entwicklung dargestellt, um die Zuordnung zu erleichtern.

Falls abschließend eine Entwicklung in 3. Dimension benötigt wird, etwa um den Dans-Alanin-Spot von einer evtl. Überlagerung zu befreien, wird das Chromatogramm so in die betreffende Trennkammer eingestellt, daß der ursprüngliche Startpunkt wieder in die Position unten links kommt (Abb. 8). Zur Entwick-

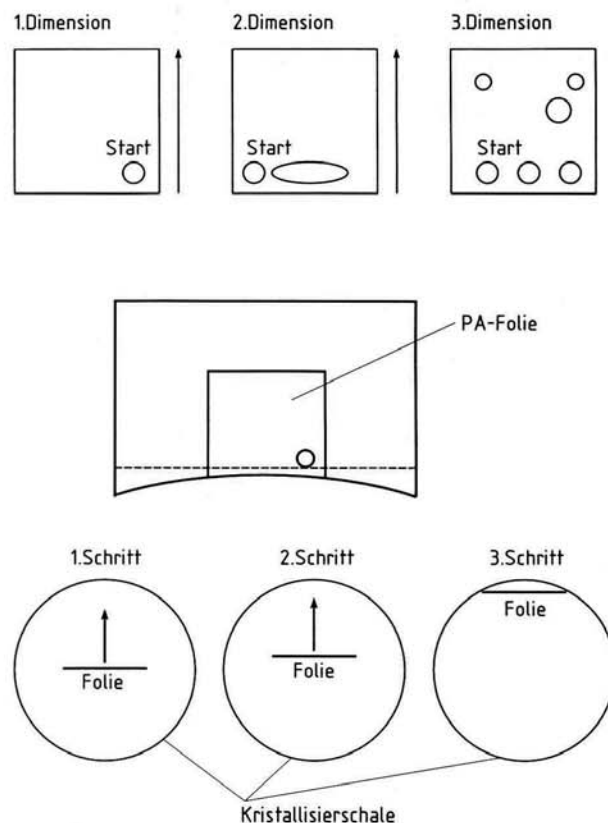


Abb. 8. Relative Lage des Startpunktes bei chromatographischer Entwicklung in drei Dimensionen sowie schrittweise Positionierung (vgl. Text) des Chromatogramms in der Entwicklungskammer (Aufsicht).

lung wird die Laufmittelfront (3. Laufmittel: $V(\text{Ethylacetat}):V(\text{Methanol}):V(\text{Eisessig}) = 20:1:1$; Merck-Nrn.: 9623, 6009, 264) nur in Dreiviertel der Folienhöhe aufsteigen gelassen und der Entwicklungsvorgang durch Herausnehmen abgebrochen.

Die getrockneten Chromatogramme werden zwecks Lichtschutz [11] in Aluminiumfolie eingewickelt, sie zeigen so aufbewahrt auch über lange Zeiträume kaum nachträgliche Veränderungen.

3.4 Kontaminationsquelle Hautaminosäuren

Um die Folgen aufzuzeigen, welche sorglose Versuchsdurchführung, z. B. Reinigung des Reaktionsgefäßes ohne Verwendung von Latexhandschuhen haben kann, wurde flüssiges Edukt (wässrige Ammoniaklösung entsprechend den Versuchsansätzen, vgl. Tab. 1) in einem Becherglas vorgelegt, und in diese Lösung wurden einige Minuten die Finger einer Hand eingetaucht und darin bewegt. Das Ergebnis der zweidimensionalen Chromatographie nach vorausgehender üblicher Probenaufbereitung ist in Abbildung 11 a, b wiedergegeben. Es konnten auf Anheb über ein Dutzend proteinogene Aminosäuren identifiziert werden.

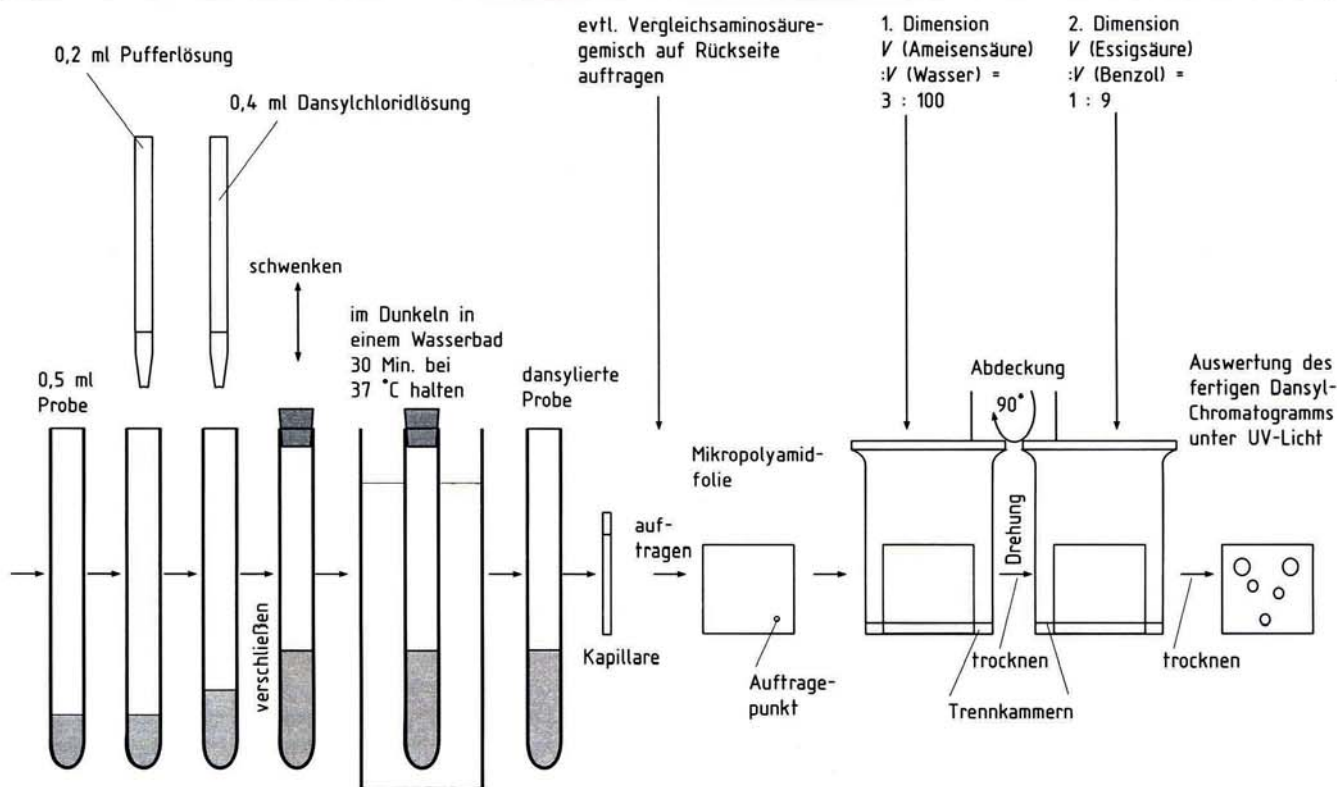


Abb. 9. Ablaufschema der Analytik entgaster Bestrahlungsproben.

3.5 Fluoreszenzanalytik

3.5.1 Fingerprinting

Während die Hydrolyseprodukte des Dans-Chlorids (Dans-OH, Lage: vgl. Abb. 10 im langwelligen UV, 366 nm, z. B. UV-Handlampe NU-6 Fa. Jürgens Nr. 9879866) blauviolett erscheinen, zeigen Dans-NH₂ sowie die Dansyl-Aminosäuren eine intensiv gelb-grüne Fluoreszenz.

Nachdem die absoluten R_f -Werte, wie in der Literatur beschrieben (vgl. [9, 11] und Tab. 3, Abb. 12), sehr empfindlich von äußeren Randbedingungen sowie schwer reproduzierbaren Kammerparametern abhängen, empfiehlt es sich, zur Lageidentifizierung jeweils auf der gleichfalls beschicketen Rückseite der DC-Folie dansylierte Proben bekannter Referenzlösungen mitlaufen zu lassen (Fingerprinting, Abb. 13). Tabelle 4 faßt die in der vorliegenden Untersuchung bewährten Zusammensetzungen der Referenzen zusammen, welche in Form geeigneter Verdünnungsreihen zum Einsatz kommen. Die daraus entnommenen Referenzproben durchlaufen nach Zusatz von Ammoniaklösung das gesamte Probenaufbereitungsverfahren (Einengung, Dansylierung), bis eine den Versuchsansätzen entsprechende Konzentration erreicht ist, um im Hinblick auf Verluste, unvollständige Umsetzung etc. einen verlässlichen Vergleichswert zu haben. Der simultane Einsatz von fünf Aminosäuren als Referenz soll dem zusätzlich Rechnung tragen.

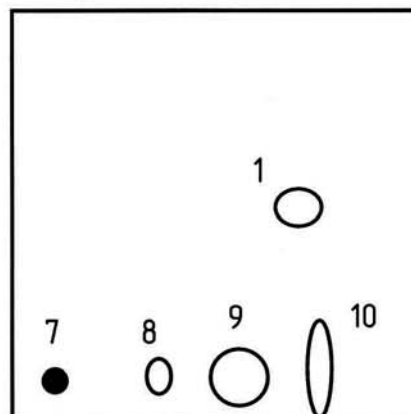


Abb. 10. Lage von Standardspots auf dem Chromatogramm. (1: Dans-NH₂, 7: Startpunkt, 8, 9, 10: Dans-OH).

Die Auswertung erfolgt jeweils visuell im Dunkerraum nach Akkomodation des Auges unter fixierter UV-Lampe. Mit Hilfe von Transparentpapier kann eine Übertragung von Spotmustern ebenso vorgenommen werden, wie zum Zwecke der Dokumentation eine photographische Aufzeichnung (Abstand ca. 80 cm, $t_{\text{Bel}} \approx 4$ s, Farbfilm ISO 100) erfolgen kann, oder die Spotkoordinaten abgelesen werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß von jeder dansylierten Probe mindestens drei Chromatogramme die Entwicklungsprozedur durchlaufen, um im Vergleich Ausreißer zu ermitteln und zu eliminieren.

Nr.	Name	R_f -Wert 1. Dimension		R_f -Wert 2. Dimension	
		OSBORNE	eigene Arbeit	OSBORNE	eigene Arbeit
1	Startpunkt	0	0	0	0
2	Dans-OH	0,096	-	0	-
2 u. 3	Dans-OH/-Taurin	0,288	0,278	0	0
2	Dans-OH	0,561	0,500	0,028	0
2	Dans-OH	0,767	0,722	0,064	0,027
4	Dans-N-Tyrosin	0,315	0,305	0,042	0
5	Dans-bis-5-Hydroxytryptophan	0,192	0,167	0,028	0
6	Dans-Cystein	0,130	0,111	0,049	0
7	Dans-N-Serotonin	0,110	-	0,162	-
8	Dans-Tryptophan	0,110	0,167	0,261	0,167
9	Dans-N-5-Hydroxytryptophan	0,007	0	0,226	0,167
10	Dans-bis-Lysin	0,185	0,194	0,451	0,278
11	Dans-bis-Ornithin	0,329	-	0,394	-
12	Dans-bis-Tyrosin	0,048	0	0,606	0,500
13	Dans-bis-Serotonin	0,021	-	0,746	-
14	Dans-5-Hydroxyindol	0,014	0	0,831	0,833
15	Dans-Tryptamin	0,096	0,055	0,746	0,611
16	Dans-Methionin	0,356	0,361	0,584	0,472
17	Dans-Phenylalanin	0,260	0,250	0,619	0,444
18	Dans-bis-Histidin	0,206	0,194	0,676	0,500
19	Dans-Leucin	0,274	0,250	0,718	0,556
20	Dans-Isoleucin	0,301	0,278	0,761	0,611
21	Dans-Prolin	0,521	0,472	0,817	0,722
22	Dans-Valin	0,466	0,417	0,733	0,556
23	Dans-GABA	0,589	0,500	0,676	0,528
24	Dans-Ethanolamin	0,822	0,750	0,606	0,500
25	Dans-Alanin	0,685	0,639	0,577	0,417
26	Dans-Glycin	0,672	0,611	0,401	0,250
27	Dans-Glutaminsäure	0,630	0,611	0,225	0,167
28	Dans-Asparaginsäure	0,644	0,639	0,155	0,111
29	Dans-Hydroxyprolin	0,706	-	0,282	-
30	Dans-Threonin	0,767	0,778	0,268	0,111
31	Dans-Glutamin	0,822	0,833	0,282	0,194
32	Dans-Asparagin	0,849	0,861	0,225	0,111
33	Dans-Serin	0,794	0,778	0,176	0,111
34	Dans-Arginin/-e-Lysin/- α -Amino-Histidin	0,945	0,917	0,085	0
35	Dans-Cystin	0,904	0,885	0,042	0
36	Dans-Tyramin	0,781	0,722	0,746	0,694
37	Dans-N-acetyl-Serotonin	0,014	-	0,662	-

Tab. 3. R_f -Werte von Dansyl-Aminosäuren nach Osborne [9] im Vergleich mit R_f -Werten von eigenen Referenzmischungen [11].

3.5.2 Quantitative Analyse des Probengemisches

Lässt man Proben bekannter Aminosäurezusammensetzung (Tab. 4) im Rahmen einer geeigneten Verdünnungsreihe das Probenaufbereitungsverfahren durchlaufen, so sind die Nachweisgrenzen des vorgestellten analytischen Verfahrens ermittelbar. Dazu werden die Chromatogramme entsprechend ihrer Ab-

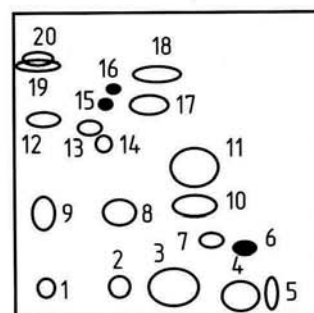
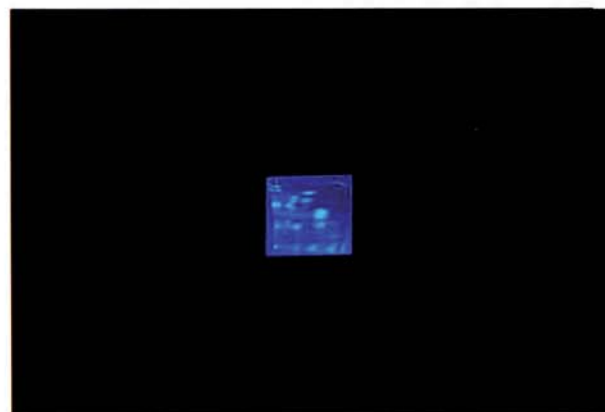


Abb. 11a, b. Lage der identifizierten Dansyl-Hautaminosäuren
1: Startpunkt, 2, 3, 4: Dans-OH, 5: Lysin, 6: Serin, 7: Glutaminsäure, 8: bis-Ornithin, 9: bis-Lysin, 10: Glycin, 11: Dans-NH₂ und Alanin, 12: Phenylalanin, 13: bis-Histidin, 14: bis-Tyrosin, 15: Valin, 16: Leucin, 17: Isoleucin, 18: Prolin, 19: bis-Serotonin, 20: 5-Hydroxyindol.

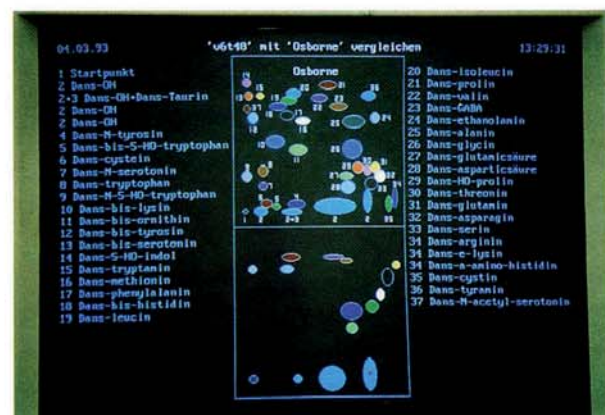


Abb. 12a (oben), b (rechte Seite). Positionsvergleich zwischen R_f -Werten nach Osborne ([9] umgerechnet) und Chromatographie-daten einer Untersuchungsprobe.

folge der Verdünnungsgrade mit Hilfe von Klebeband auf schwarzem Karton fixiert. Sobald ein eindeutig zuzuordnender Spot sehr schwach ist und im nächsten Verdünnungsschritt nicht mehr aufscheint, ist dessen Nachweisgrenze (hier im Sub-Picomolbereich) ermittelt. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 niedergelegt. Tabelle 6 zeigt im Quervergleich zu weite-

Vergleich mit Osborne

Osborne

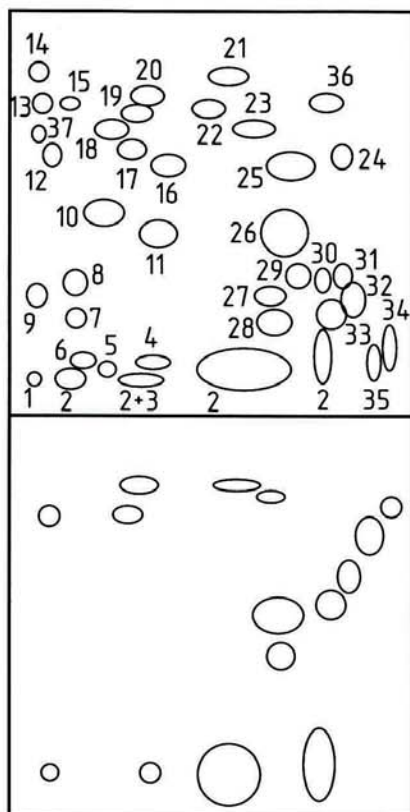


Abb. 12b

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1 Startpunkt | 20 Dans-isoleucin |
| 2 Dans-OH | 21 Dans-prolin |
| 2u.3 Dans-OH | 22 Dans-valin |
| 2 Dans-OH | 23 Dans-GABA |
| 2 Dans-OH | 24 Dans-ethanolamin |
| 4 Dans-N-tyrosin | 25 Dans-alanin |
| 5 Dans-bis-5-HO-tryptophan | 26 Dans-glycin |
| 6 Dans-cystein | 27 Dans-glutaminsäure |
| 7 Dans-N-serotonin | 28 Dans-aspartamsäure |
| 8 Dans-tryptophan | 29 Dans-HO-prolin |
| 9 Dans-N-5-HO-tryptophan | 30 Dans-threonin |
| 10 Dans-bis-lysin | 31 Dans-glutamin |
| 11 Dans-bis-ornithin | 32 Dans-asparagin |
| 12 Dans-bis-tyrosin | 33 Dans-serin |
| 13 Dans-bis-serotonin | 34 Dans-arginin |
| 14 Dans-5-HO-indol | 34 Dans-ε-lysin |
| 15 Dans-tryptamin | 34 Dans-α-amino-histidin |
| 16 Dans-methionin | 35 Dans-cystin |
| 17 Dans-phenylalanin | 36 Dans-tyramin |
| 18 Dans-bis-histidin | 37 Dans-N-acetyl-serotonin |
| 19 Dans-leucin | |

ren Autoren [9, 10, 11, 13, 14, 16], daß bei sorgfältiger Arbeitsweise der Picomolbereich dabei durchaus im Routinebetrieb zugänglich ist.

Nachdem somit die Verdünnungsreihen dokumentiert und die Referenzchromatogramme (im Dunkeln aufbewahrt) archiviert sind, kann durch Gegenüberstellen eines beliebigen Chromatogramms unter iden-

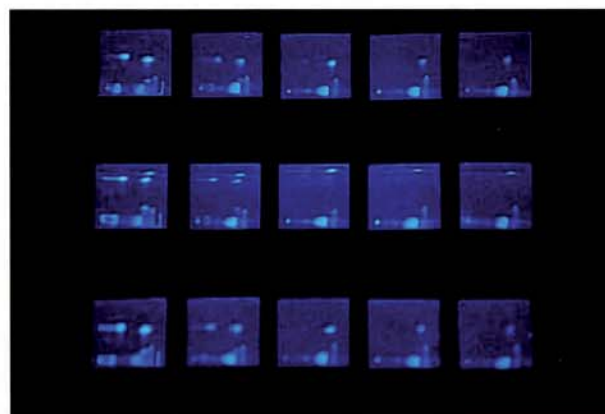


Abb. 13. Verdünnungsreihe des Referenzgemisches No. XVI (Ala, PheAla, Cystein, Cystin, Asparaginsäure) (vgl. Tab. 4). Von links nach rechts: 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , 1×10^{-8} , 1×10^{-9} , 1×10^{-10} mol/Aminosäure in 3 ml Probenlösung. Aus Redundanzgründen jeweils dreifach in zwei Dimensionen chromatographiert (abgebildet sind je zwei chromatographische Resultate in der ersten und dritten Zeile von oben). Die mittlere Zeile gibt die Resultate nach Entwicklung in dritter Dimension (Auftrennung Dans-Alanin/Dans-NH₂-Spot) wieder.

VIII	IX	XIII
Isoleucin	Alanin	Glutamin
Glycin	Arginin	Leucin
Tyrosin	GABA	Methionin
ε-Lysin	Ethanolamin	Tryptamin
Tyramin	L-Histidin	2-Aminobuttersäure
XIV	XV	XVI
Glutaminsäure	Asparagin	Alanin
Serin	Valin	Phenylalanin
Prolin	Tryptophan	Cystein
5-Hydroxyindol	Threonin	Cystin
Taurin		Asparaginsäure

Tab. 4. Zusammenstellung der zur Identifizierung der Bestrahlungspalten herangezogenen Referenzgemische.

tischen UV-Beleuchtungsbedingungen seine qualitative wie quantitative Einordnung spotweise erfolgen.

Als sinnvoll kann es sich dabei erweisen, Teile des Chromatogramms abzudecken sowie die Einordnung mehrfach voneinander unabhängig durchzuführen [6, 11, 12].

4 Ausschluß der Neubildung von Kontaminanten

4.1 Dunkelreaktion

Um möglicher Neubildung von Kontaminanten im bereits fertig beschickten Untersuchungsreaktor auf

die Spur zu kommen, wurden Langzeit-Dunkelversuche unternommen.

Es sollte insbesondere gezeigt werden, ob biogene Bildung von Aminosäuren im Reaktor auftritt. Als reaktive Kohlenstoffindikatorquelle diente Ethen, als Stickstoffreagenz Ammoniaklösung (Tab. 1), beide Kühlmittelkreisläufe waren aktiviert, um die Reak-

Dansyl-Aminosäuren/ -Amine	$c(X)$ in der Bestrahlungs- lösung (mol/l)	$n(X)$ in 120 ml Bestrahlungs- ansatz (mol)	$n(X)$ in 0,4 μ l Chromatogra- phie-Auftrag (mol)
Glycin	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Tyrosin	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
ϵ -Lysin	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
bis-Lysin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
bis-Tyrosin	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Isoleucin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Tyramin	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$
Arginin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
α -Amino-Histidin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Ethanolamin	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
GABA	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
bis-Histidin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Glutamin	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Tryptamin	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$
Methionin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
2-Amino-Butter- säure	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Glutaminsäure	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Serin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Prolin	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Hydroxyindol	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Taurin	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Asparagin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Valin	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$
Tryptophan	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
N-5-Hydroxy- tryptophan	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Threonin	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
Alanin	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-15}$
Phenylalanin	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Cystein	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Cystin	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$
Asparaginsäure	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$

Tab. 5. Nachweisgrenzen für Aminosäuren und Amine im angewendeten Probenaufbereitungs- und DC-Analyseverfahren [11].

tionsbedingungen mit Ausnahme der Verwendung der Quecksilberdampfampe betriebsnah vorzugeben.

Nach 200 h im Dunkelraum wurde eine 3,0-ml-Probe entnommen, der TQ 150-Brenner eingeschaltet und Proben 5, 12 und 20 h nach Bestrahlungsbeginn entnommen. Alle vier Untersuchungsproben wurden wie o. a. aufbereitet und analysiert. Die in den Abbildungen 14a und b wiedergegebenen Resultate belegen, daß nach 200 h Dunkelphase keine Aminosäurebildung auf der Basis der dargelegten Nachweisgrenzen indiziert werden kann, bei der (nicht abgebildeten) Entwicklung in der 3. Dimension konnte gleichfalls kein Alanin unter dem Dans-NH₂-Spot identifiziert werden. Bereits nach 5-stündiger Bestrahlung ließ sich hingegen, wie auch ohne die vorgeschaltete Dunkelphase in Parallelexperimenten beobachtet, die Bildung von Alanin, Glycin und Ethanolamin nachweisen.

Damit kann sowohl Aminosäurekontamination des unbestrahlten Reaktors bzw. der Reagenzien im Rahmen der Versuchsbedingungen ebenso ausgeschlossen werden, wie z. B. etwa mikrobielle Neubildung oder eine meßbare Dunkelreaktion der Edukte Ethen, Wasser und Ammoniak.

4.2 UV-Radiolyseprodukte

Auch die noch verbleibende Möglichkeit einer photolytischen Spaltung von Protein- oder Oligopeptid-Kontaminanten (z. B. das eingesetzte bidestillierte Wasser) durch die UV-Bestrahlung wurde untersucht. Der Reaktor wurde hierzu mit Stickstoff sowie wässeri-

Autor	Foliengröße	Stoffe	Nachweis- grenze
NEUHOFF 1973	3 × 3 cm 15 × 15 cm	Dans-AS	10^{-12} mol 10^{-9} mol
WANG – WANG 1974	-	Dans-AS	0,5 μ g z. B. für Alanin $6 \cdot 10^{-9}$ mol
OSBORNE 1973	3 × 3 cm	Dans-AS	10^{-12} mol
JORG – FUNK – FISCHER – WIMMER 1989	-	Dans- Amine	10^{-10} mol
HARTLEY 1970	15 × 15 cm	Dans-AS	10^{-9} mol
SCHATZ – RICHTER 1993	2 × 2 cm	Dans-AS	$2 \cdot 10^{-10}$ mol bis $2 \cdot 10^{-13}$ mol

Tab. 6. Erzielbare Nachweisgrenzen auf PA-Folien pro Dansyl-Aminosäurespot, Literatur- und eigene Daten [9, 10, 11, 13, 14, 16].

ger ammoniakalischer Lösung beschickt und sofort (P1) sowie 48 h später je eine Probe (P2) gezogen.

Anschließend wurde die TQ 150-Brenner gezündet und nach 48 h Betriebsdauer P 3 entnommen, sodann die Stickstoff- gegen eine Luftatmosphäre getauscht und nach weiteren 48 h P4 gewonnen. Schließlich erfolgte der Einsatz von Ethen als Kohlenstoffquelle, mit Probenahme (P5) nach 5 weiteren Bestrahlungsstunden. Wie Abbildung 15 belegt, ist auf der Basis der zu dem dargestellten Analysenverfahren ermittelten Nachweisgrenzen keine Aminosäure- und Aminbildung bei Abwesenheit einer bewußt eingesetzten Kohlenstoffquelle detektierbar. Andererseits wird nach Zugabe von Ethen bereits nach 5 h die erwartete Bildung von Alanin, Glycin, Ethanolamin beobachtet.

Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß sowohl die in den vorgestellten Untersuchungen vorgelegten flüssigen Edukte (Wasser, Ammoniaklösung) wie auch der Photoreaktor selbst keine photolytisch sequenzierbaren Bestandteile enthalten, welche während typischer Bestrahlungsdauern eine Neubildung von Aminosäuren und Aminen suggerieren würden.

5 System Ethan/Ammoniak/Wasser

5.1 Reproduzierbarkeit in verschiedenen Photoreaktoren

In Abbildung 16 sind sämtliche in den durchgeführten Untersuchungen mit den C₂-Kohlenstoffquellen Ethan und Ethen bislang eindeutig identifizierten Aminosäure- und Aminspots indiziert, wobei mit der Position 6 die Koinzidenzlage von Dans-Histidin/Dans-Lysin/Dans-Arginin gekennzeichnet ist. Zur Überprüfung auf Reproduzierbarkeit der Resultate von Bestrahlungsexperimenten im Bezugssystem Ethan/Ammoniak/Wasser wurden diese gemäß den Angaben in den Tabellen 1 und 7 hinsichtlich der Edukte charakterisierten Versuchsansätze sowohl im Photochemiereaktor I (z. B. V 15) wie auch im Reaktor II (z. B. V 17) durchgeführt.

Die zeitliche Evolution des Produktgemischs innerhalb von 48 h Bestrahlung mit dem Hochdruckbrenner

Versuchs-Nr.	15	17
Reaktor	I	II
Brenner	TQ 150	
V (Edukte) in ml	Wasser: Ammoniakwasser: Ethan:	118,6 1,4 330

Tab. 7. Ausgangsdaten zum Test auf Reproduzierbarkeit der Bestrahlungsergebnisse in verschiedenen Photoreaktoren.

TQ 150 wurde durch diskontinuierliche Probennahme (5, 12, 20, 28, 36, 48 h) und anschließende Analytik ermittelt und in Abbildung 17 dokumentiert. Sie zeigt bzgl. des qualitativen Verlaufs signifikante Unterschiede und belegt damit die Reproduzierbarkeit unter den gewählten Bedingungen.

5.2 Einfluß der Alterung von Quecksilberdampf-Hochdrucklampen

Zum Studium des Einflusses der Alterung der Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner TQ 150 kamen im Eduktbezugssystem zwei Tauchlampen mit 400 (V 17, TQ I) und mit fünf Stunden bisheriger Gebrauchsdauer (V 7, TQ II) zum Einsatz (vgl. Tab. 8).

Die Inspektion der zugehörigen Chromatogramm-Zeitreihe (Abb. 18) belegt, daß sich bei der bestimmungsgemäßen Verwendung von Quecksilberdampf-Hochdrucklampen mit unterschiedlichen Brennzeiten – innerhalb der o. a. Nutzungsdauer – keine signifikanten Unterschiede beim photochemischen Einsatz im Bezugssystem feststellen lassen.

5.3 Wellenlängenabhängiger Effekt

Zum Studium wellenlängenabhängiger Effekte im Eduktsystem Ethan/Ammoniak/Wasser wurden identische Ansätze sowohl der Bestrahlung mit dem Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner TQ 150 (V 8, Abb. 19) als auch mit dem schmalbandigen Niederdruckbrenner TNN 15/32 (V 10, Abb. 19) unterzogen.

Das Produktsystem von V 8 zeigt, daß bei der breitbandigen Bestrahlung mit dem Brenner TQ-150 die Aminosäuren Alanin (bestimmt über Entwicklung in 3. Dimension), Glycin und Ethanolamin bereits in der abgenommenen 5-h-Probe, Tyramin hingegen erst nach 28h Expositionsdauer aufscheinen (vgl. auch Abb. 20). Beim Einsatz des Niederdruckbrenners TNN 15/32 wurden in V 10 nach 5 h Alanin und Glycin sowie nach 12 h Tyramin und der α -Amino-Histidin/ ϵ -Lysin/Argininspot identifiziert, worin sich die unterschiedliche photochemische Wirksamkeit der beiden Emissionsspektren dokumentiert.

Versuchs-Nr.	7	17
Reaktor	II	
Brenner	TQ II	TQ I
V (Edukte) in ml	Wasser: Ammoniakwasser: Ethan:	118,6 1,4 330

Tab. 8. Ausgangsdaten zum Test auf Einfluß der Alterung von Quecksilberdampf-Hochdruckbrennern; I: TQ 150 mit 400 h Gebrauchsdauer, II: TQ 150 mit <5 h Gebrauchsdauer.

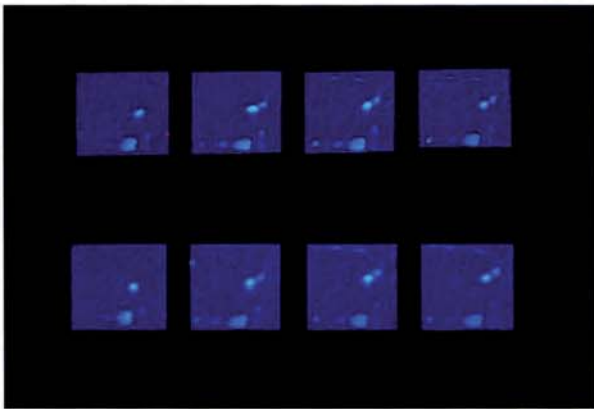


Abb. 14 a, b. Verlauf des Tests der Dunkelreaktion mit Ethen/Ammoniak/Wasser: $t_{\text{dunkel}} = 200$ h zeigt keine Aminosäurebildung. Nach Zuschalten des TQ 150-Brenners und Probennahme nach 5, 12, 20 h werden folgende photochemisch gebildeten Produkte indiziert: 1: Dans-NH₂/Dans-Alanin, 2: Dans-Glycin, 3: Dans-Ethanolamin, 5: Dans-Isoleucin.

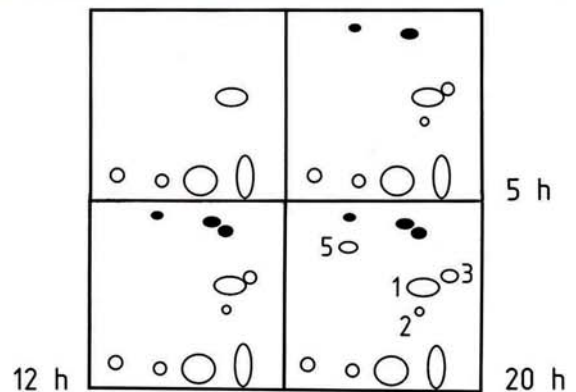


Abb. 15. Test auf UV-Radiolyseprodukte mit den Edukten Ammoniak/Wasser (von links nach rechts: Proben 1-4, Probe 5 abgesetzt). P1: unmittelbar nach Beschickung des Reaktors mit Stickstoff/Ammoniak/Wasser.

P2: wie P1 nach 48 h ohne Bestrahlung.

P3: nach P2 Zündung des TQ 150-Brenners, $t_{\text{exp}} = 48$ h.

P4: die Stickstoffatmosphäre wurde im Anschluß an P3 durch Luft ersetzt und 48 h weiter bestrahlt; von P1 bis P4 werden weder Aminosäuren noch Amine identifiziert.

P5: nach P4 Zusatz von Ethen, $t_{\text{exp}} = 5$ h; es zeigt sich ein typisches Produktspektrum.

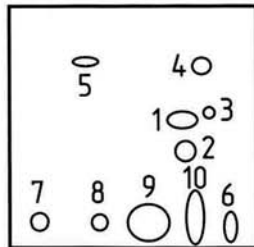


Abb. 16. Lage aller in den Systemen Ethan bzw. Ethen/Ammoniak/Wasser identifizierten Aminosäuren und Amine. 1: Dans-NH₂/Dans-Alanin, 2: Dans-Glycin, 3: Dans-Ethanolamin, 4: Dans-Tyramin, 5: Dans-Isoleucin, 6: Dans- α -Amino-Histidin/Dans-e-Lysin/Dans-Arginin, 7: Startpunkt, 8, 9, 10: Dans-OH.

Wir hoffen methodisch belegt zu haben, daß eine photochemische Initiierung von präbiotischen Simulationsexperimenten unter vertretbarem apparativem Aufwand möglich ist.

Danksagung

Die Autoren schulden Dank für aktive Unterstützung: Herrn Prof. Dr. W. JANTSCH, Irsee, Herrn Dr. N. OBERTHÜR, Martinsried, Herrn W. PREISSER, München, Herrn Prof. Dr. S. REINDL, Dachau, Herrn Prof. Dr. U. RÖDER, München, Herrn Dr. M. TAUSCH, Syke, Herrn G. VOGELANG, München.

Literatur

- [1] E. FELSOME (Hg.): Life - Origin and Evolution. - San Francisco: Freeman 1979.
- [2] M. TAUSCH: UV-Tauchlampenreaktor für Schulversuche. - Bremen: GDCh-Fortbildungskurs 771/90, 1983.
- [3] H. MEYER - K. BAUMER: Evolution. - München: Bayerischer Schulbuch-Verlag 1981.
- [4] S. L. MILLER: Production of Some Organic Compounds under Possible Primitive Earth Conditions. - J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2351-2361.
- [5] G. SEXTL - R. J. SCHWANKNER: Ein Beitrag zur Neufassung des Stanley-Miller-Experimentes zur abiogenen Aminosäurebildung: Praxis (Chemie) 26 (1977) 309-321.
- [6] G. SEXTL - R. J. SCHWANKNER - M. EISWIRTH: Abiogene Bildung von Aminosäuren. - Biuz 10 (1980) 23-28.
- [7] R. SCHULZE - J. KIEFER: Ultraviolette Strahlen. - Berlin: de Gruyter 1977.
- [8] P. SCHREIBER - G. OTT: Schutz vor UV-Strahlung. - Dortmund: Wirtschaftsverlag NW 1984.
- [9] N. N. OSBORNE: The Analysis of Amines and Amino Acids in Micro-Quantities of Tissue. - Progr. in Neurobiol. 1 (1973) 299-308.
- [10] S. JORK - F. FUNK - G. FISCHER - S. WIMMER: Dünnschichtchromatographie. - Weinheim: Verlag Chemie 1989.