

Gaschromatographie huckepack auf einem Kometen

Prof. Dr. Uwe J. Meierhenrich

Universität Nizza-Sophia Antipolis, CNRS UMR 6001, Faculté des Sciences

Spektakuläre Fortschritte in der instrumentellen Analytik erlauben heute den Einsatz von GC/MS Geräten im Weltall. 2014 wird ein autonom agierendes enantioselektives GC/MS Instrument auf dem Kern des Kometen Tschurjumow-Gerasimenko landen, die Ankunft eines ähnlichen Instrumentes auf dem Mars ist für 2018 in Vorbereitung.

Die lange Reise zum Kometen

Kometen sind Schweifsterne, die sich quasi unsichtbar am Rande unseres Sonnensystems aufhalten. Einige von ihnen – wie der Halleysche Komet – nähern sich gelegentlich der Sonne, wobei sie einen sichtbaren Schweif, ein Koma, entwickeln. Kometen wurden noch nie von Menschen betreten, auch ein Landegerät ist bislang nicht auf dem festen Kometenkern gelandet. Von Kometen wird angenommen, dass deren fester Kern nicht nur aus Wassereis besteht, sondern organische Moleküle bei 10 K tiefgefroren quasi wie in einem Eisfach in sich aufbewahrt. Diese Moleküle konservieren für Astrophysiker gewichtige Informationen über den Anfang unseres Sonnensystems. Eventuell enthalten sie gar Informationen über die molekularen Ursprünge des Lebens auf der Erde. Dieser Gedanke erscheint nicht abwegig wenn man bedenkt, dass auch große Mengen des zum Leben erforderlichen irdischen Wassers ursprünglich aus Kometen stammen. Um Kometen diese faszinierenden Informationen zu entlocken, entwarf die Europäische Weltraumbehörde ESA das Rosetta-Programm, in dessen Rahmen 2004 eine Sonde mittels einer Ariane 5 Rakete erfolgreich in Richtung Kometen 67P/ Tschurjumow-Gerasimenko gestartet wurde. An Bord der Rosetta Sonde befindet sich ein am Max-Planck-Institut für Sonnensystemforschung in Katlenburg-Lindau konzipiertes GC/MS, welches organische Verbindungen in dem Kometeneis aufzuspüren vermag. Es wird als das Cometary Sampling and Composition Experiment COSAC bezeichnet. Nach der chromatographischen Trennung organischer Analyten im Kometeneis wird ein neu konzipiertes Refletron TOFMS für deren Identifizierung sorgen. Abbildung 1 zeigt eine graphische Simulation des Rosetta Landegerätes auf der Kometenoberfläche.



Abbildung 1: Die Landesonde der Europäischen Rosetta Mission nach dem Absetzen auf dem Kern des Kometen Tschurjumow-Gerasimenko (graphische Simulation). Seit dem Start mit einer Ariane 5 Rakete im März 2004 nähert sich die unbemannte Rosetta Sonde dem anvisierten Kometen. Das Abkoppeln vom Orbiter sowie Landung und Verankerung auf dem Kometeneis sind für das Jahr 2014 geplant. Neben weiteren acht Experimenten wird das Messinstrument COSAC mitgeführt, welches mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie in der Lage ist, organische Verbindungen in dem Eis des Kometen aufzuspüren. Zudem vermag das Gerät mittels enantioselektiver Kapillartrennsäulen chirale organische Verbindungen in ihre Enantiomere zu trennen, zu identifizieren und zu quantifizieren. Von dieser Mission erhofft man sich nicht nur wichtige Hinweise über die Entstehung unseres Sonnensystems, sondern auch über die Entstehung des Lebens auf der Erde. Foto: ESA/AOES Medialab.

Welche organischen Moleküle sind in dem Kometeneis zu erwarten? Um dieser Frage nachzugehen, stellten wir im Labor des Kollegen J. M. Greenberg an der Universität Leiden einige Mikrogramm von einem sogenannten künstlichen Kometen unter interstellaren Bedingungen her. Dazu wurden molekulare C_1 - und N_1 -Einheiten (wie Kohlenmonoxid und Ammoniak) benutzt, in denen keine C-C oder C-N Bindung vorgeformt war. Deren Analytik mittels enantioselektiver GC/MS ergab, dass sich in dem künstlichen Kometen durch photochemische Prozesse 16 verschiedene Aminosäuren gebildet haben. Alle chiralen Aminosäuren wie Alanin, Serin und die Asparaginsäure waren als racemische Enantiomere gemischt zugegen. Vorsicht war geboten, denn diese Aminosäuren könnten auch durch unbeabsichtigte Kontaminationen in den künstlichen Kometen gelangt sein. Daher wurde ein zweiter künstlicher Komet unter Verwendung von ^{13}C Isotopen hergestellt. Und in der Tat: die 16 Aminosäuren dieses zweiten künstlichen Kometen enthielten ausschließlich ^{13}C Isotope, wie die GC/MS Analytik zeigen konnte. Somit war belegt, dass die nachgewiesenen Aminosäuren durch simulierte interstellare Prozesse in dem künstlichen Kometen gebildet wurden. Es wurden sechs proteinogene Aminosäuren nachgewiesen, wie auch Aminobuttersäure sowie einige sogenannte Diaminosäuren. Die identifizierten sechs

proteinogenen Aminosäuren sind diejenigen sechs Aminosäuren, von denen man annimmt, dass sie in der Evolution als erste in Proteinen eingebaut wurden. Die Diaminosäuren, wie zum Beispiel die 2,4-Diaminobuttersäure weckten in jüngster Zeit unser besonderes Interesse, denn sie bilden das Rückgrat peptidischer Nukleinsäuren (Abbildung 2).

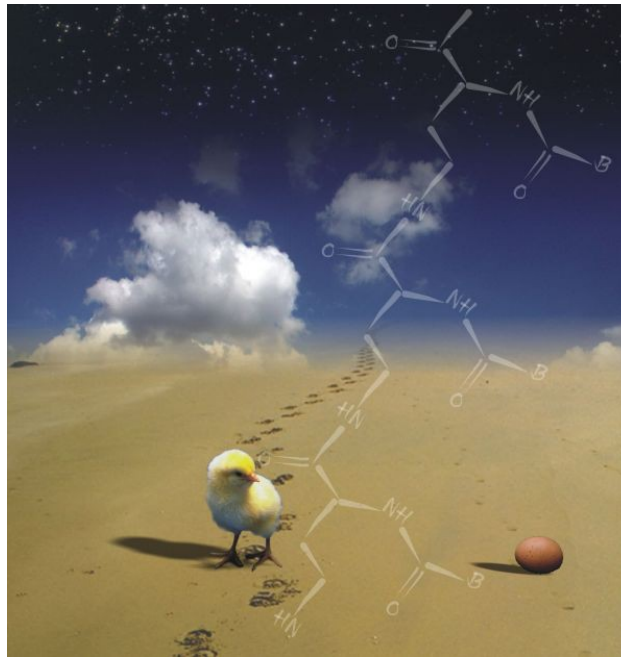


Abbildung 2: Die Illustration bezieht sich auf die alte Frage, nach dem Ursprung von Küken und Ei. Wer war zuerst da? Gene bestehend aus DNS (illustriert durch das Huhn/Küken) oder Proteine (illustriert durch das Ei)? Analysen des im Text beschriebenen künstlichen Kometen sowie des Murchison Meteoriten deuten an, dass die DNS- und Proteinwelt aus peptidischer Nukleinsäure PNS hervorgegangen sein könnte. Diaminosäuren, die molekularen Bausteine der PNS, wurden im künstlichen Kometen wie auch im Murchison Meteoriten durch chemische GC-MS Analytik nachgewiesen. Diese Resultate erlauben weitreichende neue Einblicke in die molekulare Evolution des genetischen Materials. Foto: [SH]² Bremen.

Das GC/MS Gerät der Rosetta-Mission wird nach der Landung im Jahre 2014 versuchen, Aminosäuren, Diaminosäuren und weitere organische Moleküle in dem Eis des Kometen 67P/ Tschurjumow-Gerasimenko nachzuweisen. Dabei werden chirale Analyten wie eben Aminosäuren und Diaminosäuren durch die Verwendung dreier enantioselektiver Kapillartrennsäulen in Enantiomere getrennt werden. Fast alle Familien chiraler Verbindungen lassen sich heute durch geeignete Kapillartrennsäulen in Enantiomere trennen und Informationen über die Chiralität etwaiger Aminosäuren scheinen uns wichtig für die Interpretation der Daten hinsichtlich deren Einflussnahme auf die Entstehung des Lebens auf der Erde. Das gekoppelte Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS) erlaubt hohe Akquisitionsraten von Massenspektren und dienen der zur Identifizierung erforderlichen Massenbestimmung.

Kurs Nachbarplanet Mars

Fragestellung, Planung und Bau des enantioselektiven Rosetta GC/MS Instrumentes erweckten das Interesse von Entscheidungsträgern für weitere Weltraummissionen. So beabsichtigen ESA und NASA mit der gemeinsamen Mission ExoMars im Jahre 2018 auf der Oberfläche des Mars zu landen und dort nach organischen Molekülen zu suchen, die auf ehemaliges oder gegenwärtiges Leben auf dem Mars hindeuten. Aminosäuren, Diaminosäuren wie auch andere chirale Verbindungen zählen dazu und so wird eine erweiterte Version des oben beschriebenen enantioselektiven Rosetta-Instruments derzeit für die Reise zum Mars vorbereitet. Hierbei werden insbesondere Probeneinlass- und Ionisationsmethoden überarbeitet, desweiteren ist eine Hochvakuumpumpe erforderlich.

Summary

Enantioselective gas chromatography and in time-of-flight mass spectroscopy will be applied in space: In 2014, the European Rosetta Mission will land an enantioselective GC/MS on the nucleus of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. The instrument was designed and developed at the Max Planck Institute for Solar System Research in Katlenburg-Lindau, Germany. Qualifying test experiments with some microgram of a simulated comet have shown that a variety of 16 different amino acids is present in interstellar ice analogues. These organic molecules are discussed to be of importance for triggering the origin of life on Earth. Based on the intriguing design of the Rosetta instrument, a similar enantioselective GC/MS will be included in the ExoMars mission that aims to land on Mars in 2018.

Der Autor verfasste 2008 das vom Springer-Verlag herausgegebene Buch „Amino Acids and the Asymmetry of Life“.

