

Из существующего на сегодняшний день большого числа (более 300!) теорий старения, основными и неопровергнутыми считаются лишь две, тесно связанные друг с другом (свободнорадикальная и митохондриальная). Обе опираются на представление о том, что в течение существования биосистемы в ней нарушаются процессы транспорта электронов и протонов и образования энергии. Внимание исследователей сосредоточилось на выяснении характера организации и способа управления сети окислительно-восстановительных реакций. Оказалось, что они сходятся в некоем узле, в котором задействованы простые молекулы – оксид азота, перекись углерода, формальдегид, а регулируют функционирование этого узла серосодержащие соединения и железо-серные кластеры (группы наиболее тесно соединённых атомов или молекул). Так возникло понимание важной роли серы в живой природе.

Окислительно-восстановительные свойства серы связывают живую природу с космой, обуславливая первую ступень формирования и эволюцию живых систем. Появляются доказательства биогенных залежей сульфидов и самородной серы, образовавшихся до появления океана. В статье геронтолога, доктора биологических наук Елены Владимировны ТЕРЁШИНОЙ *впервые рассматривается гипотеза о происхождении воды, заполнившей океан*. Её источником могло быть восстановление углекислого газа водородом, высвобождающимся из сероводорода. Он разлагается на водород и серу в результате фотоллиза (распада молекул под действием поглощённого света), механизм которого был разработан первыми живыми системами в условиях тьмы и тепла формирующейся планеты. Этот механизм впоследствии был востребован при фотосинтезе – фотоллизе воды на водород и кислород под воздействием видимого света.

## «Серый кардинал» живой природы

[Терёшина Е.В.](#), докт. биолог. наук, зав. лаб. в Центре герантологии

Содержание

[Что такое жизнь?](#)

[Из магмы и пепла](#)

[Вначале были тьма и тепло](#)

[Тройственный союз](#)

[Фундамент живого](#)

[О чём не ведала пифия](#)

### Что такое жизнь?

В древности невидимый мир считался погружённым в покой-сон, видимый же был полон движения-активности. Жизнь – это активное состояние, а движение – перемещение не только в пространстве, но и во времени, что есть рост и развитие, включая и эволюционное становление. В гимнах «Ригведы» раскрывается понимание древними этапов эволюции как последовательности форм «камень–растение–животное–человек». Камень (кристалл) растёт на суше (земле), растение вырастает из воды (попробуйте его не полить), животное активно двигается-перемещается благодаря дыханию-воздуху, человек же отличается наличием разума-эфира. Все эти четыре состояния – воплощения стихии огня, непрерывного движения. Именно так и происходит в природе. Планетарная эволюция проходит этапы формирования ядра и коры Земли, образования минералов и ландшафта, наконец, развития биосферы и ноосферы.

В.Н.Вернадский предполагал, что эволюция космой и живой природы идёт, подчиняясь одним и тем же закономерностям: «...Явления жизни и явления мёртвой природы, взятые с геологической, то есть планетной, точки зрения, являются проявлениями единого

процесса». Он сравнивал рост многоклеточного организма с ростом кристалла, который представляет собой соединение в единую форму однородных элементов – атомов, молекул, ионов. В свою очередь, однородными элементами многоклеточного организма являются клетки, которые собираются вместе, следуя, вероятно, тому же закону формообразования.

Для роста и развития нужна энергия. Базовый вид энергии, на котором возникает и эволюционирует живое, – электрохимический потенциал, то есть сила, приводящая в движение заряды. Электроны движутся от донора (восстановителя) к акцептору (окислителю). Следом за электронами идут протоны. Так создаются два направленных потока положительно и отрицательно заряженных элементарных частиц – электронов и протонов. Для всех биосистем, аэробных и анаэробных, гетеротрофных и аутоотрофных, существует единая схема сопряжения электрон-транспортных схем с движением протонов. Мембрана разделяет эти потоки, создавая разницу в знаке зарядов, располагающихся по обе её стороны. Протоны, движущиеся благодаря электрохимическому потенциалу в сторону электронов, передают энергию на синтез АТФ (аденозинтрифосфата) – соединения, играющего исключительно важную роль в обмене энергии и вещества в организме. В АТФ энергия запасается в виде фосфатных связей, удерживаемых ионом магния.

Абсолютным донором электронов и протонов служит атом водорода, который содержит один протон и один электрон: он как бы раздваивается на две противоположности, способные к взаимодействию. Природными источниками водородных электронов и протонов могут быть как его молекула, так и восстановленные соединения (содержащие водород). Абсолютному донору противостоит абсолютный акцептор – окислители, способные только принимать электроны, например, атомы кислорода, хлора, фтора.

Дорога от донора к акцептору часто оказывается извилистой, разделённой на множество этапов. Движение по нисходящему электрохимическому потенциалу идёт словно по лестнице: каждая ступенька – порция энергии. Преодолеть её и достигнуть цели помогают переносчики. Они обладают свойствами «гермафродитов», так как могут одновременно и принимать, и отдавать переносимую субстанцию. Живой природой «задействованы» из косной материи такие «гермафродиты», как атомы углерода, азота и серы, а также некоторые переходные металлы. Азот и сера имеют переменную валентность и проявляют широкий диапазон степеней окисления. У азота они варьируют от -3 до +5, у серы от -2 до +6, что создаёт целый спектр соединений оксидов с абсолютным акцептором – кислородом. Углерод имеет лишь две устойчивые степени окисления: -4 и +4, однако он может соединяться с кислородом как двойной (углекислый газ  $\text{CO}_2$ ), так и тройной (угарный газ  $\text{CO}$ ) связями; с водородом он образует четыре связи (2-3-4). Соединения азота, серы и углерода с водородом имеют форму тетраэдров и выстраиваются в ряд:  $\text{OH}_2$  (вода) –  $\text{NH}_3$  (аммиак) –  $\text{CH}_4$  (метан) (2-3-4). Сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ) подобен воде ( $\text{H}_2\text{O}$ ), но длина связи с водородом у кислорода (0,096 нм) меньше, чем у серы (0,133 нм), аналогично – и угол между связями ( $91,1^\circ$  – вода,  $104^\circ$  – сероводород), а поэтому в тетраэдры пары его молекул (как это имеет место для воды) не соединяются. Водородными связями в «квазикристаллические» структуры могут объединиться лишь молекулы аммиака и воды, но не сероводорода и метана.

Свойства «гермафродитов» проявляют также переходные металлы, у которых заполняются d- и f-электронные орбитали. В Периодической таблице химических элементов Д.И. Менделеева они выстроены в четыре длинных горизонтальных ряда. Живой природой востребованы восемь элементов из декады первого ряда: ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, цинк и медь, а также два элемента 6-й группы: помимо

кобальта ещё молибден и вольфрам. Кстати, в этой же группе с переходными металлами соседствуют по вертикали кислород, сера и селен.

Все перечисленные металлы образуют соединения с серой – сульфиды, обладающие гексагональной структурой упаковок молекул в кристалле. Такая «упаковка» энергетически наиболее выгодна и с максимальной плотностью, практически без зазоров покрывает пространство. Кислород с металлами подобных «упаковок» не образует. Сера как бы производит отбор элементов для создания «фабрики», где будет строиться живое вещество. Все эти металлы, кроме железа, мало распространены в земной коре, и вероятность их собирания в одной биосистеме крайне незначительна. Тем не менее, самые первые и фундаментальные построения энергетической и синтетической структуры живого без них невозможны. Ими насыщено и наше тело. Как они попадают в клетки? Вероятно, благодаря собирающим их бактериям. Или, может быть, как-то ещё? Подозреваем, что без серы здесь не обошлось!

## Из магмы и пепла

Какой была Земля до зарождения жизни? К этому времени, насколько мы знаем, уже сформировались её ядро, мантия и кора. Вещество планеты неоднородно, оно разделяется на тяжёлые и лёгкие компоненты, газы и минералы, что заставляет его перемешиваться, отгоняя лёгкие соединения к периферии, а тяжёлые – собирая в центре, в ядре. Расположенная между ядром и корой мантия остаётся подвижной. Главными компонентами мантийных флюидов являются газы  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  и пары воды. Предполагают, что метан ( $CH_4$ ) вулканических испарений мог быть продуктом геохимического восстановления угарного газа  $CO$  водородом, в результате чего образуется также и вода. На так называемой границе Конрада, разделяющей гранитный (верхний) и базальтовый (нижний) слои земной коры, восходящие мантийные флюиды состоят в основном из паров воды и углекислого газа  $CO_2$ . На этом геохимическом этапе происходит накопление образующихся воды и метана в мантии. Но в их молекулах водород связывается, а движение протонов прекращается. Флюиды перемещаются в верхние горизонты мантии и помимо вещества несут также глубинное тепло. Именно оно порождает очаги магмообразования, а вещество вместе с магмой переходит в кору. Она получает от мантии девять основных элементов:  $O$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $H$ , причём на долю кислорода и кремния приходится около 75% её массы.

Сера не так широко распространена на поверхности Земли и в природе встречается в двух валентных состояниях – аниона  $S_2^-$  (степень окисления -2), образующего сульфиды, и катиона  $S_6^+$  (степень окисления +6), который входит в сульфатный радикал  $SO_4^{2-}$ . Сульфаты хорошо растворяются в воде, сульфиды не растворяются. Сульфиды металлов  $MeS$  отложились из горячих водных растворов, выделившихся из магмы. Вода испарялась, а сульфиды оставались. Сульфиды железа имеют две формы в зависимости от валентности металла: двухвалентную  $FeS$  (минерал пирротин) и трёхвалентную  $FeS_2$  (минералы марказит и пирит). Окисление пирротина до пирита горячими парами сероводорода – основной геохимический источник водорода на поверхности планеты. По мере охлаждения поверхности Земли этот источник постепенно иссякает, так как реакция больше не идёт. Между тем, потенциальными донорами протонов и электронов на охлаждённой планете остаются сероводород, аммиак, метан и вода.

Подобно тому, как атом водорода распадается на протон и электрон, атомы сероводорода, аммиака, метана и воды распадаются на протон (донор) и окислитель (акцептор), которые

продолжают взаимодействовать друг с другом. Распады и соединения противоположностей в донорно-акцепторных отношениях в данном случае представляют собой вращение окислительно-восстановительного (редокс) «колеса» (широко распространённый в современной биохимии термин *редокс* составлен из двух слов: *редукция* – восстановление и *оксидация* – окисление). Для каждого атома-окислителя «колесо» своё, но вместе они сорганизуются в сопряжённую систему. Создание такой системы и является основной целью биопроцессов.

Однако водород обычно прочно связан в своих соединениях. Чтобы его извлечь из сероводорода, аммиака, метана и воды, понадобилась энергия электромагнитного излучения в диапазоне от ультрафиолетовых до инфракрасных волн. Фотоны электромагнитного излучения улавливаются светочувствительными пигментами, которые синтезировались абиогенно (геохимически). Их молекулы имеют сопряжённые двойные связи, что делает электроны в них более подвижными. Двойные связи в молекулах пигментов располагаются линейно или свёрнуты в кольцо. Кольца также соединяются в линейные или замкнутые структуры. Линейную форму с 11 сопряжёнными связями имеет молекула каротина, придающего моркови её оранжевый цвет (от неё он получил своё название: *франц.* *carrot* – морковь). Из восьми пиррольных колец собран «цветок» порфирина. Он может улавливать фотоны самостоятельно или включив в свою структуру атомы железа (гем, в том числе гем гемоглобина) или магния (хлорофилл) (рис. 1). Улавливая энергию фотонов, пигменты способствуют извлечению водорода из сероводорода и воды, но не из метана и аммиака.

Чтобы система передачи протонов и электронов заработала и окислительно-восстановительное «колесо» начало вращение, необходимы акцепторы. На первых этапах в отсутствие кислорода в формирующихся биосистемах их роль играли сульфиды переходных металлов, прежде всего железа. Появляются и органические переносчики-гермафродиты – абиогенно синтезированные нуклеотиды, такие как гуанин и аденин. Гуанин и аденин – пигменты пурины, сильно поглощающие в ультрафиолетовой области. Впоследствии они становятся не только компонентами ДНК, но и винтиками механизма, приводящего в движение маховик, раскручивающий редокс-колесо: аденин переносит от донора к акцептору электроны и протоны, фосфатные и метильные группы, гуанин – фосфатные группы. Движение редокс-колеса, подпитываемое фотонами, вырабатывает энергию, аккумулируемую в виде фосфатных связей. Обогащённые энергией (макроэргические) связи возникают между пуринами и фосфатами. Пурины связывают фосфаты при помощи магния в такие молекулы, как аденозинтрифосфат (АТФ) и гуанозинтрифосфат (ГТФ) – универсальные переносчики дискретных порций энергии. АТФ «специализируется» на биосинтетических процессах, тогда как ГТФ предпочитает обеспечивать энергией передачу сигналов.

Сера способна образовать макроэргические связи самостоятельно. Пигменты, фосфор и сера – основные участники построения сети направленной транспортировки энергии от донора к акцептору, при которой происходит порционная отдача энергии. В этом смысле биосинтез можно рассматривать как способ запасаения энергии (собирает) в восстановленных соединениях, обратный электрохимическому потенциалу (отдаёт). Под действием электромагнитных волн порфирины приобретают потенциал, достаточный для «выбивания» протонов из молекул сероводорода и воды. Фотолиз сероводорода и воды основан на одних и тех же принципах, но необходимы разные количества энергии, а значит, разные условия. Под действием фотонов сероводород распадается на серу и водород, вода – на кислород и водород. Метан и аммиак таким образом не распадаются.

Кислород и сера – соседи по 6-й группе Периодической таблицы химических элементов. Однако их свойства различаются: кислород проявляет только две степени окисления – -2 и -1, тогда как сера благодаря появлению d-подуровня в своей атомной оболочке – окисляется от -2 до +6. Сероводород – газ. Он затвердевает при температуре  $-146,95^{\circ}\text{C}$ , но может переходить в жидкую фазу при низких температурах и высоком давлении. Напротив, вода – жидкость, испаряющаяся при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ . Молекулы воды удерживаются вместе благодаря водородным связям, которые сероводород не образует. С водой он не взаимодействует и в ней не растворяется. Выделяющийся при фотолизе водород используется как донор протонов и электронов (водород – донор протонов, и электронов!), а высвобождающиеся сера и кислород – как их акцепторы. *Вот эта фотохимическая реакция, порождающая одновременно донора и акцептора протонов и электронов, легла в основу организации их потоков в живом веществе. Один порождает двух – донора и акцептора, мужское и женское начала.*

Вся самородная сера на планете (сероводород отдал водород), как и кислород (вода отдала водород), произведена живыми организмами: сначала редокс-колесо «крутила» сера, потом она передала эстафету кислороду. Тот факт, что сера и кислород присутствуют на планете в «чистом» виде, – свидетельство того, что водород используется не только для их восстановления, то есть не только крутится в редокс-колёсах, но и расходуется на другие цели. Одна из них – наращивание массы восстановленного вещества, произведённого биосистемами. Только сера работала «на жизнь» в более жёстких, первоначальных геохимических условиях, так же как сейчас на неё работает кислород.

## **Вначале были тьма и тепло**

Частоты электромагнитных волн, которые заставляют сероводород и воду отдать протоны, различаются. Для фотолиза воды требуются частоты видимого света в диапазоне от 380–400 нм (коротковолновая граница) до 760–780 нм (длинноволновая). Для фотолиза сероводорода природа использует ультрафиолетовое и инфракрасное излучения, которые лежат за пределами видимого света, то есть – во тьме. Поэтому «машинерия» фотолиза первично была разработана для сероводорода. Она так и сохранилась на уровне прокариот – эволюционно первых представителей одноклеточной жизни.

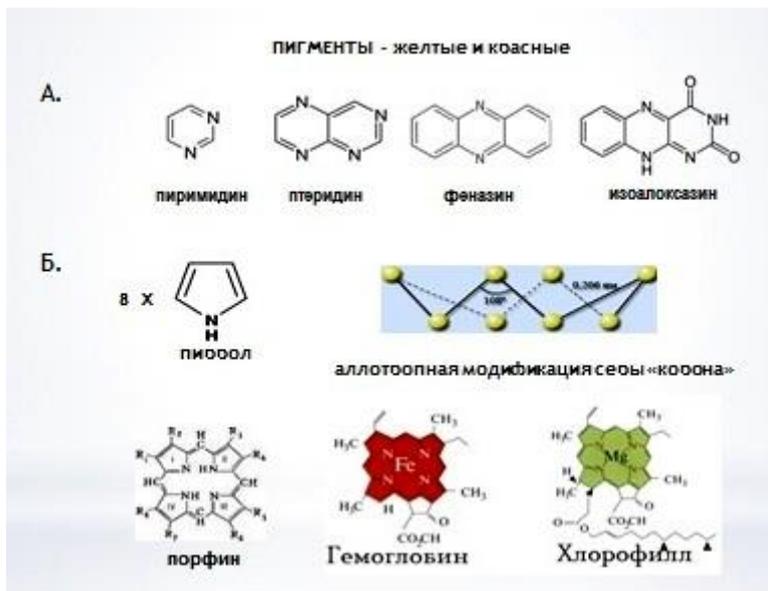


Рис. 1. А – примеры пигментов, используемых живой природой (ряд 1-2-3); Б – аллотропная модификация серы  $S_8$  «корона» и пигменты на основе порфирина

Зелёные и пурпурные серные бактерии для улавливания энергии электромагнитных волн разработали комбинацию из каротина и хлорофиллов. Каротин улавливает ближние ультрафиолетовые волны, бактериохлорофиллы все вместе – ближний диапазон инфракрасного излучения, или тепло: 750 нм, 792 нм, 810 нм и 840 нм, и даже 1000 нм. Если вместо магния в центр порфирина поместить два протона, область поглощения смещается в ещё более дальнюю инфракрасную область (рис. 2). Белковые молекулы бактериохлорофиллов объединены в активный центр. Три белка соединены симметрично ( $C_3$ -симметрия), каждый содержит по семь молекул бактериохлорофилла. Всего 21 молекула.

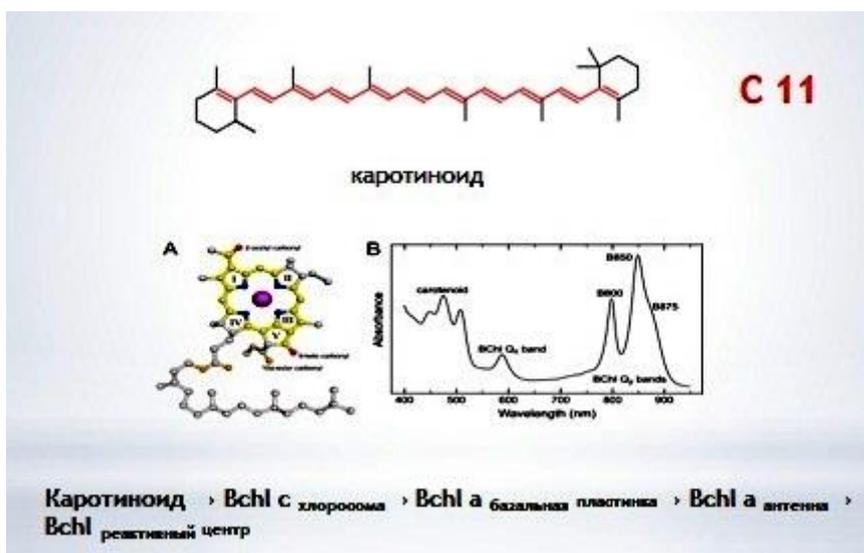


Рис. 2. Бактериальный фотосинтез: А – бактериохрофилл; Б – пики поглощения хлорозома, комплекса базальной пластинки, белка Fenna-Matthews-Olson и реактивного центра – 750 нм, 792 нм, 810 нм и 840 нм соответственно

Выбитые фотонами электроны переходят в электрон-транспортную цепь. Там их подхватывают железо-серные кластеры, встроенные в белковую молекулу. Возможно, эволюционно первыми были ферредоксины, маленькие белки, содержащие 2Fe-2S кластеры. В кластерах железо изменяет степень окисления между +2 и +3, получая и передавая электроны (рис. 3).

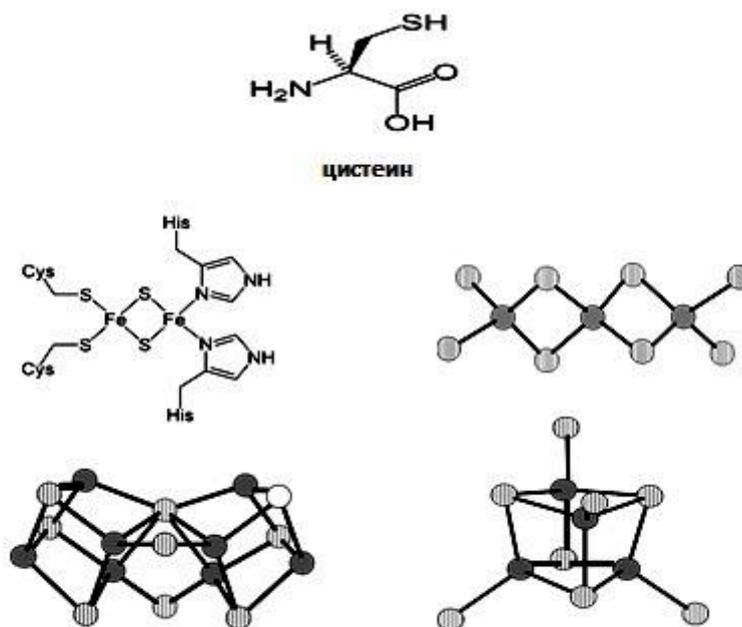


Рис. 3. Аминокислота цистеин с одной сульфгидрильной группой и разнообразие форм железо-серных кластеров

Продукт фотолитического разложения сероводорода – самородная сера. Она может откладываться как внутри, так и вне бактерий. В кристаллах серы её атомы соединены в цепочки -S-S-. В одной молекуле восемь атомов сложены в замкнутые зигзагообразные цепочки («корону») с углами в  $108^\circ$ . Не могла ли сера задавать восьмичленную циклическую форму порфиринам, участвующим в фотолитическом разложении? Или обе эти молекулы, подчиняясь общему закону формообразования, совместились в пространстве для выполнения одной функции – вовлечения потока энергии электромагнитных волн в процесс эволюции живой материи? Ответа мы не знаем, но одинаковая форма этих соединений наводит на следующие размышления. *Электромагнитные волны запускают окислительно-восстановительный цикл серы. Он мог сформироваться в газообразной среде, насыщенной сероводородом и парами воды, на поверхности минералов, содержащих железо и магний, в условиях высоких температур и отсутствия видимого света.*

Редокс-цикл серы двоичен. Первый подцикл – это «сероводород–сера–сероводород», в котором валентность серы колеблется от -2 до нуля и обратно. Водород выходит из этого цикла – и вновь входит в него. Во втором подцикле сера окисляется дальше, до сульфатов, отдавая ещё 6 электронов. В бескислородной среде серу до сульфатов окисляет вода. Так

завершается первый полуоборот второго подцикла. Во втором полуобороте сульфат восстанавливается до серы электронами железа, а сера затем водородом – до сероводорода. Сульфаты могут восстанавливаться непосредственно водородом до сероводорода, выделяя воду. Так замыкается полный редокс-цикл серы «сероводород ( $S_2^-$ )–элементарная сера ( $S_0$ )–сульфаты ( $S_6^+$ )–сероводород», в котором сера изменяет степень окисления в последовательности  $-2 - 0 - +6$ , а потом в обратную сторону. Водород выходит из цикла и входит в него, вода же входит и выходит (рис. 4). В результате нет ничего лишнего – ни водорода, ни воды: продукт реутилизируется.

С началом оксигенации планеты (заполнения атмосферы кислородом) цикл серы стал «вращаться» быстрее, так как она теперь окислялась не только водой, но и кислородом. С появлением свободного кислорода происходит сопряжение двух редокс-циклов – серы и кислорода. Кислород образовался при фотолизе воды, но прежде должна была обновиться «машинерия» самого фотолиза фотонами видимого света. *Так тьма, в которой царствовала сера, породила царство света и кислорода.*

Конкурентом серы до появления кислорода был углекислый газ, выделяющийся из вулканических извержений. Восстановление самородной серы водородом до сероводорода сопрягалось с производством воды при восстановлении углекислого газа – водород переходил от серы к углероду. Невостребованная сера аккумулировалась в отложениях. Такой переход стал возможен с появлением пигментов птерицинов, аденина и гуанина. Птерицины – производные птерина, который впервые был выделен из крыльев бабочек. Отсюда эти соединения и получили своё название: *pteron* (греч.) — крыло. Птерицины содержат пиримидин гуанин. Ещё один важнейший участник биопроцессов аденин – пурин. Пурины и пиримидины – компоненты нуклеиновых кислот. Птерицины создают как бы «каркас» редокс-цикла углерода, без них не работает и производство воды, и цепочка последовательного восстановления углекислого газа: углекислый газ–метан. На них держится также синтез нуклеотидов, из которых собираются нуклеиновые кислоты, информационное обеспечение жизни.

Производство воды и метана из углекислого газа водородом, полученным при фотолизе сероводорода на поверхности планеты (а не на границе Конрада), потребовало сопряжения редокс-циклов серы и углерода. Сопряжённый редокс-процесс приводит к образованию биогенных сульфидов: сероводород–элементарная сера–сульфиды. Сам по себе биогенный редокс-цикл серы не отчуждает воду во внешнюю среду, *но через сопряжение с редокс-циклом углерода сера оказалась причастна к появлению океана*, так как воду отчуждает редокс-цикл углерода. Весь современный редокс-цикл серы вращается в среде прокариот, из них сульфатредуцирующие бактерии признаны древнейшими. Сульфаты можно было уже восстанавливать в воде, где они хорошо растворяются.



Рис. 4. Сопряжение циклов серы и углерода. Водород, получаемый при фотолизе сероводорода, используется для восстановления углекислого газа с получением метана

Сульфиды переходных металлов окисляются в сульфаты при высоких температурах в окисгенированной атмосфере. Однако такая реакция могла появиться лишь после окисдации поверхности планеты и атмосферы. Окисдация планеты проходила в два этапа: первый этап – 2,4–2,2, второй – 0,8–0,5 млрд лет назад. Предполагают, что во втором периоде происходила преимущественно окисдация биосферы. Иными словами, в эту эпоху интенсивно эволюционировали аэробные организмы. Между тем в баритах (тяжёлый шпат – минерал сульфата бария) Северного полюса и Австралии обнаружены несомненно биогенные микроскопические сульфиды возрастом 3,47 млрд лет. Это означает, что редокс-цикл серы сульфиды–сульфаты–сульфиды (аналог цикла – сероводород–сульфаты–сероводород) возник на горячей поверхности минералов до появления биомембран, так как мембраны могли организоваться и функционировать только в водной среде. Редокс-цикл серы, «закрученный» фотонами с помощью пигментов, позволил восстанавливать углекислый газ в условиях охлаждающейся поверхности планеты. Геохимическое восстановление углекислого газа в таких условиях невозможно.

*Фотолиз сероводорода является отправной точкой зарождения жизни.* Именно для его организации потребовался синтез переносчиков электронов – аденина и гуанина. Производство аденина и птеринов в больших количествах и было основной целью биосинтеза на первых этапах. Необходимым условием для синтеза нуклеотидов, а также аминокислот является вовлечение в биопроцессы азота, который в гуанин и аденин (как и во многие пигменты), скорее всего, вошёл абиогенно. Так в итоге происходит сопряжение редокс-циклов серы, углерода и азота.

Геофизики признают, что океан зародился 3,8 млрд лет назад. Он содержал много угольной кислоты (растворённый в воде углекислый газ) и соляной, а также сероводород. Океан мог существовать при температуре ниже 100° С, то есть когда поверхность Земли уже значительно охладилась. Трудно представить, что только те водяные пары, которые образовались из испарений магматических вод, охладившись, смогли покрыть всю планету мощным слоем. Вода образуется при восстановлении сульфатов водородом, однако эта же вода поглощается при окислении серы до сульфата. Напомним, что баланс воды и водорода в редокс-цикле серы строго соблюдается: сколько входит, столько и выходит. «Вращение» же этого редокс-цикла возможно только при привлечении энергии

из внешнего источника. Таким источником в условиях первичной атмосферы могли быть тепло из земных недр и ультрафиолет, проникающий из космоса сквозь толщу тьмы, покрывающей поверхность планеты, а также железо. (Согласно современным представлениям, особое обилие именно железа на Земле способствовало появлению и развитию антропоморфной жизни в экозоне, то есть при наличии жидкой воды, вокруг Солнца. – *Ред.*).

Современные бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, например, окисляют сульфиды железа, а в отсутствие кислорода конечным акцептором электронов у них является сера, которая окисляется железом до сульфита и восстанавливается до сероводорода с привлечением водорода извне. Эти бактерии получают энергию от электронов железа. Для синтеза органики им нужен углекислый газ, который восстанавливается также «внешним» водородом с выделением воды. Водород для снабжения таких бактерий производится в том числе и в результате фотолиза сероводорода фотосинтезирующими серными бактериями. Восстановление углекислого газа – первый этап в синтезе органических соединений, освоенный живой природой. Для его осуществления водород необходим. В биосинтезе участвуют три соединения из пяти последовательных этапов редокс-цикла углерода: углекислый газ, формальдегид и муравьиная кислота. Не участвуют метанол и метан.

## Тройственный союз

Геохимическое производство водорода путём соединения сероводорода с пирротином – случайное событие и временный процесс в естественной истории Земли, протекающий при высоких температурах. Но именно фотолиз сероводорода позволяет сделать производство водорода детерминированным и постоянным на охлаждающейся планете. Водород восстанавливает оксиды серы, углерода, азота, наконец, сам кислород – до воды. Углерод имеет собственный редокс-цикл: углекислый газ–метан–углекислый газ. Это «колесо» не может «вращаться» ни самостоятельно, ни под действием фотонов, так как электромагнитные волны не способны расщепить связь между углеродом и водородом в молекуле метана. Пигмент птеридин помогает поэтапному окислению метана, но уже без привлечения системы фотолиза. Используется только трансмембранный электрохимический потенциал, обязанный фотолизу своим появлением и существованием.

Симбиоз серы и углерода сложился как сопряжение двух редокс-циклов: при фотолизе сероводорода выделяется водород, который восстанавливает углекислый газ до метана, а он окисляется с выделением водорода, который восстанавливает сульфаты до сероводорода. Редокс-цикл углерода проходит через пять последовательных стадий метан–метанол–формальдегид–муравьиная кислота–углекислый газ и обратно. На каждой стадии появляется новая молекула одноуглеродного соединения:  $\text{CH}_3$  (метильная группа),  $\text{CH}_2\text{O}$  (метанол и формальдегид),  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (муравьиная кислота),  $\text{CO}_2$  (углекислый газ). Цикл вращается благодаря молекуле формальдегида, стоящей в центре, который с равной вероятностью становится либо метанолом, либо муравьиной кислотой. Одноуглеродные молекулы прикрепляются к пигменту птеридину. Благодаря такой связи происходит синтез пуринов. В бескислородной среде редокс-цикл углерода вращали метаногенные и метанотрофные *археи* – первые живые существа. Согласно классификации одноклеточных организмов эволюция выстраивается по цепи: археи–протобактерии–эубактерии. Слово *метанотрофные* в названии археев означает, что в качестве исходного субстрата они усваивают метан.

У анаэробных архей метан окисляется не с помощью кислорода, а посредством взаимодействия с молекулами воды. С появлением кислорода в атмосфере метанотрофные археи эволюционировали в аэробные бактерии. Восстановление же углекислого газа и производство метана до сих пор остаются прерогативой метаногенных архей. Окисление серы водой до сульфата и метана до углекислого газа – медленный процесс, требующий определённых условий. Гораздо быстрее и эффективнее с этим справляется кислород. Можно предположить, что в отсутствие кислорода преимущество получал сопряжённый процесс: сероводород под действием электромагнитного излучения в темноте разъединялся на водород и серу, а водород восстанавливал углекислый газ, если не до метана, то до формальдегида. Этого было достаточно, чтобы начался синтез органических соединений и биосинтез.

В результате такого сопряжения во внешнюю среду выделялась невостребованная вода и откладывалась сера. Сера постепенно вовлекалась в завершение своего редокс-цикла. Первые полуобороты двух «колёс» – фотолиз серы и восстановление углекислого газа – совершались быстрее, чем вторые: восстановление сульфатов и окисление метана, так как окисление серы до сульфата и метана до углекислого газа протекает быстрее и эффективнее с участием кислорода. В результате, до оксигенации атмосферы снова, как и на границе Конрада, накапливались метан и вода. Эта вода объединялась с магматическими парами, заполняя океан.

Тьма рассеивалась, а фотоны видимого света с помощью уже созданного биосистемами аппарата фотолиза начинали разлагать воду с высвобождением кислорода, используя готовые подходящие пигменты. *Редокс-цикл кислорода постепенно становился доминирующим, продолжив эволюцию живой природы. Сера сделала своё дело и отступила в глубины энергетических процессов, без которых существование и движение жизни невозможно.*

Кислород комплементарен углероду. Углерод присоединяет и отдаёт четыре протона и четыре электрона. Этого количества достаточно, чтобы образовались две молекулы воды. Кислород нужен для сжигания метана до углекислого газа, водород – для его восстановления. Скорости первого и второго полуоборотов выравниваются с эволюцией жизни, поэтому для равномерного «вращения колеса» углерода фотолиз воды просто необходим. Водород воды вытеснил водород серы. При использовании кислорода продолжилась эволюция живой природы со всё нарастающей скоростью. Однако биомасса, даже прирастая, использует всего лишь небольшую часть ресурсов. Тем не менее, только благодаря деятельности биосистем осуществляется планетарный круговорот серы, углерода и кислорода, а также азота, о котором – особый разговор.

Редокс-цикл серы создаёт необходимые условия для осуществления циклов углерода и кислорода, вовлекая туда и формирующийся в процессе эволюции жизни цикл азота, который первоначально входил в пигменты. Тем не менее, цикл азота, по-видимому, эволюционно сложился последним. Сопряжённая редокс-система из четырёх циклов (серы, углерода, азота и кислорода) «вращает свои колёса» как на глобальном биосферном уровне, так и в отдельной клетке, организуя потоки протонов и электронов (рис. 5). Однако только этим роль серы в функционировании биосистемы не ограничивается.

## **Фундамент живого**

Органические соединения – это линейные и замкнутые цепочки из атомов углерода, которые могут содержать атомы кислорода и азота. Биосистемы синтезируют их из углекислого газа, добавляя водород, или из метана, окисляя его. Биосинтетические пути состоят из последовательных реакций присоединения. Эволюционно первые из них прокладывались согласно простому принципу: каждый раз к строящейся цепи присоединялось по одной одноуглеродной молекуле (1+1, 2+1, 3+1 и т.д.). Сера входит в состав очень небольшого числа соединений, синтезируемых биосистемами. Наверное, основное из них – аминокислота цистеин, содержащая сульфгидрильную группу (-SH), оставшуюся после того, как сероводород потерял один протон. Интересно, что даже связанная с цистеином сера способна окисляться и восстанавливаться, вращая свой локальный редокс-цикл. Клетки используют его для регуляции своей жизнедеятельности. Без цистеина с его серными связями белки не переходят в рабочее состояние. Белок представляет собой цепочки из аминокислот. Чтобы он стал работать, цепочки надо свернуть особым образом. Первая фигура свёртывания – петли. Нить «защипывается» двумя цистеинами. При окислении сульфгидрильной группы свёртывание нарушается, а белок «выключается». Окисляя и восстанавливая –SH группу, можно управлять работой как отдельных белков, так и их ансамблей. Один из таких регуляторов – белок тиоредоксин, восстанавливающий окисленные сульфгидрильные группы. Он содержит особую структуру, составленную из двух цистеинов. Ни одна биосистема не обходится без него.

Место водорода в –SH группе цистеина может занять метильная группа. И тогда получается другая аминокислота – метионин. На заре эволюции такая связка серы с метильной группой образовалась у метаногенных архей. Достаточно присоединить к метильной группе один атом водорода и получится метан. Природа использует одноуглеродные соединения, саму метильную группу и продукты её окисления для синтеза пуринов. Один из них, аденин, участвует не только в переносе электронов и макроэргических фосфатных групп (АТФ), в построении цепей ДНК и РНК, но и в системе переноса всё той же метильной группы (S-аденозилметионин – SAM). АТФ – хранитель и переносчик энергии протонов, движущихся сквозь мембрану митохондрий под действием электрохимического потенциала, обеспечивая энергетику жизни. Метильная группа участвует в управлении генетической информацией. На цепи ДНК есть особые точки – сайты из двух нуклеотидов CpG (цитозин-фосфат-гуанин), связанных фосфатной группой. С цитозином этого сайта связывается метильная группа, которую переносит SAM. Она переходит от аденина SAM на цитозин ДНК либо спонтанно, либо переносится специальными ферментами ДНК-метилазами. При этом прекращается считывание информации с гена-мишени: метилирование выключает гены. Метилированный цитозин может превратиться в другой нуклеотид – тимин. Так возникает точечная мутация, закрепляемая при размножении биосистемы. Возможно, таким способом эволюция направляется по некоему избранному пути (рис.5).

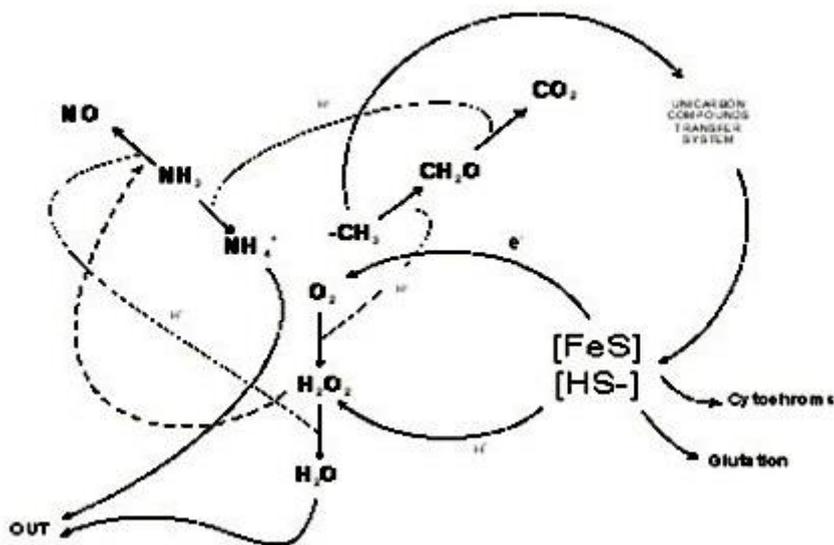


Рис. 5. Четырёхкомпонентная сопряжённая редокс-система аэробных организмов. Метильная группа поступает в систему переноса одноуглеродных соединений

Как правило, метилирование определяет индивидуальную жизнь биосистемы. У позвоночных животных ещё на стадии эмбриона метилируется группа генов, контролирующая «домашнее хозяйство»: функции, обеспечивающие само существование организма. Заложенный в эмбриогенезе паттерн метилирования затем поддерживается, но (увы) не в течение всей жизни. Старение деметилюет геном, и начинают работать доселе молчавшие гены. Индивидуальный паттерн метилирования не передаётся по наследству. Каждый зарождающийся организм начинает всё заново. На первом этапе своего формирования зародыш «стирает» родительскую программу, а затем на его генах записывается новая. У растений всё происходит иначе.

## О чём не ведала пифия

В Греции, в горе Парнас, сквозь расщелину выходили газы, изменявшие сознание вдыхавшей их пифии. Этим явлением воспользовались жрецы, освятив Дельфийский оракул именем бога света Аполлона. Состав газа определить не удаётся, так как оракул угас, но нельзя исключить его сходство с вулканическими испарениями. Пещеры в Мексике знамениты выбросами сероводорода, вдыхая который спелеологи теряют сознание.

В XI–XVIII веках в Европе с равной периодичностью возникали вспышки массовых психозов: пляска св. Витта, кликушество, конвульсии, саможжения и суицид. Как оказалось, они были вызваны выбросами вулканического газа, содержавшего сероводород и оксиды сер. В своих воспоминаниях Е.Водовозова, ученица и сподвижница отечественного основателя научной педагогики К.Д.Ушинского (1824–1871), писала об эпидемии холеры 1865 года, которая за неделю унесла жизни семи членов её семьи. Заболевшие дети безуспешно дышали парами горячей серы. Сера, сгорая, выделяет дезинфицирующий сернистый газ, одновременно ядовитый и для микробов, и для

человека. В те годы предполагали, что именно нездоровый воздух содержит холерный яд. До открытия Кохом холерных вибрионов оставалось ещё 18 лет (1883 г.).

Цистеин могут продуцировать внутри клетки как оксиды серы, так и сероводород. Сероводород – ещё одна (после оксида азота и перекиси водорода) сигнальная молекула, регулирующая базовые функции клетки и многоклеточного организма. Оксид азота, работая совместно с перекисью водорода, инициирует рост кровеносных сосудов. Помогает им в этом окись серы. Сероводороду же предназначена совсем иная роль: он управляет функцией нейронов головного мозга. В том числе регулирует снабжение их основным питательным веществом – глюкозой, так как влияет на секрецию инсулина поджелудочной железой. У некоторых животных образование сероводорода в нейронах подчиняется сезонным ритмам. Зимой они впадают в длительную спячку, и сероводород действует на рецепторы, ответственные за замедление жизненных функций.

Дело в том, что борьба между кислородом и серой за главенство над биосистемой, начатая после рассеивания тьмы, не стихает. Сера правила во тьме и при жарё, что весьма напоминает описание пекельного царства «князя тьмы». Кислород занял трон в сиянии дневного света, когда жар сменился холодом. Этот трон стоит на источнике – энергии света, а его постамент выложен железо-серными кластерами. Они чутко реагируют на присутствие кислорода, который блокирует передачу электронов железом. Кластеры – сенсоры редокс-состояния клетки. Другие сенсоры – сульфгидрильные группы цистеинов. Они сигнализируют о функциональном состоянии клетки. Редокс-цикл серы по-прежнему остаётся главным регулятором жизнедеятельности биосистемы. Когда в клетку поступает много кислорода, он вызывает накопление оксида серы, что стимулирует выработку сероводорода, который блокирует действие кислорода. Всё под контролем. Реальная власть на физическом плане по-прежнему остаётся в руках «серого кардинала».