

## Альтернативная биохимия и распространенность жизни

А. Ф. Топунов, К. Б. Шумаев

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва, 119071, Ленинский проспект 33,  
E-mail: topunov@inbi.ras.ru

*В глубинах ночных океана,  
Куда не дотянемся мы,  
Из чёрного дна неустанно  
Крутые восходят дымы.  
Среди закипающей черни,  
Рождающей множество руд,  
Огромные плоские черви  
В горячих рассолах живут.  
Едят они серу на ужин,  
Вкушая от этих щедрот.  
Здоровью их даром не нужен  
Полезный для нас кислород.  
И в час, когда вспыхнет пожаром  
Земная недолгая плоть,  
И ядерным смертным ударом  
Людей покарает Господь,  
И солнце погаснет, и реки  
Покроются пепельным льдом,  
Они лишь освоят навеки  
В наследство доставшийся дом.  
И ступят на цепкую лапу,  
Что станет позднее ногой, –  
Начало другого этапа,  
И будущей жизни другой.  
А.М. Городницкий*

Проведен анализ возможности существования альтернативных форм жизни с биохимией, использующей в качестве акцепторов электронов не кислород, а другие эффективные окислители (нитрат, сульфат,  $\text{Fe}^{+3}$ ). Предложена модель замкнутого биохимического цикла в биосфере с нитратным дыханием. Сделан вывод о возможности более широкого распространения планет с условиями, пригодными для существования живых организмов.

**ALTERNATIVE BIOCHEMISTRY AND OCCURRENCE OF LIFE**, by **A.F.Topunov, K.B.Shumaev**. A possibility of existence of alternative forms of life with a biochemistry in which the function of electron acceptors is not fulfilled by oxygen, but by some other effective oxidants (nitrate, sulphate,  $\text{Fe}^{+3}$ ) is analyzed. A model of a closed biochemical cycle in the biosphere with nitrate breath was suggested. It was concluded that a wider occurrence of planets with conditions suitable for existence of living organisms is possible.

В последние годы как следствие гигантского технологического скачка в развитии наблюдательной астрономии проблема поиска внеземной жизни или, по крайней мере мест, где она может существовать, перестала быть чисто теоретической.

Обнаружение планетных систем у других звезд и открывшиеся возможности поиска “земноподобных” планет ввели в научный обиход вопросы, ранее считавшиеся прерогативой фантастической литературы. На каких планетах может существо-

вать жизнь? Какую химическую основу она может иметь? Какие биохимические процессы могут лежать в основе метаболизма живых организмов? Всегда ли они должны быть аналогичны земным? Эти вопросы в литературе обсуждаются достаточно активно, и мы не претендуем на абсолютную новизну предлагаемых нами идей. Тем не менее мы сочли возможным высказать некоторые соображения по этим проблемам, которые возникли у нас, как у практических биохимиков. Заметим также, что ссылки, приводимые нами в данной статье, отнюдь не охватывают все многообразие работ по этой проблеме. Мы просто упоминаем лишь некоторые интересные, на наш взгляд, публикации.

Здесь мы не рассматриваем модели жизни, основанные на существенно иной химической основе, хотя под "альтернативной" биохимией живых организмов многие понимают именно такую химию. Это и жизнь на основе неводных растворителей (аммиак), и жизнь, имеющая неуглеродную основу (например кремниевую). Одним из первых, кто попытался систематизировать такие "экзотические" системы, был знаменитый американский писатель-фантаст (биохимик по профессии) А. Азимов (1965). Возможность их существования не отрицается и в современных работах (Беннер и др., 2004). Однако в нашей статье мы ограничимся обсуждением некоторых вариантов метаболизма, использующего известные и среди земных организмов процессы, но в силу многих причин отброшенных на периферию земной биосферы. К счастью, при обсуждении таких вариантов мы можем ограничиться условиями, характерными для нашей планеты.

Поиск внеземной жизни наталкивается на ряд проблем, связанных с поисками планет, имеющих характеристики, аналогичные земным. Действительно, физико-химические параметры (температура, состав атмосферы и т. д.) делают нашу биосферу практически уникальной. Основным условием существования метаболизма земных организмов принято считать наличие воды, являющейся важнейшим биологическим растворителем и участником большинства биохимических реакций. В последнее время появились данные о возможном существовании жидкой воды в довольно экзотических условиях, например в виде подледных океанов у спутников планет гигантов. Наличие же жидкой воды в древней истории Марса, по-видимому, практически доказано.

Многие астробиологи считают одним из обязательных условий существования жизни наличие кислородной атмосферы. Тем не менее атмосфера нашей планеты в период зарождения жизни была, по-видимому, практически полностью лишена кислорода, его накопление связано с функционирова-

нием фотосинтетических организмов. Теория происхождения жизни на Земле А.И. Опарина (1924), как и большинство других ее аналогов, основана на представлениях о бескислородной атмосфере Земли в период возникновения жизни. Более того, существует обоснованное мнение, что в присутствии кислорода первые живые организмы просто не могли бы выжить.

Действительно, кислород является сильным окислителем, а продукты его неполного восстановления – так называемые активные формы кислорода – представляют собой наиболее токсичные соединения аэробного метаболизма (табл. 1). Для нейтрализации активных форм кислорода и вызываемого ими свободнорадикального окисления биомолекул практически у всех аэробных организмов существует мощная антиоксидантная система.

Таблица 1: Активные формы кислорода

Радикал супероксида	$O_2^{\cdot -}$
Пероксид водорода	$H_2O_2$
Гидроксильный радикал	$OH^{\cdot}$
Синглетный кислород	$O_2^*$

Тем не менее большинство современных земных организмов используют окисление органических веществ кислородом (аэробное дыхание) для синтеза макроэргических соединений (АТФ, полифосфаты и т. д.) (рис.1А). С другой стороны, у многих микроорганизмов для этой цели служит анаэробное дыхание.

Конечным акцептором электронов в дыхательной цепи этих жизненных форм является не кислород, а другие редокс-активные соединения, такие как нитрат, нитрит, сульфат и трехвалентное железо (рис.1б.). Обнаружено также карбонатное и фумаратное дыхание. Наиболее вероятно, что и дыхательная цепь аэробных организмов исходно возникла у бактерий, использовавших в качестве акцепторов электронов нитрат и нитрит. Интересно, что дыхательная цепь митохондрий высших многоклеточных организмов (являющихся потомками симбиотических прокариотов, ставших органеллами эукариотических клеток), сохранила способность использовать окислы азота в качестве субстратов. Основным интермедиатом этих реакций является монооксид азота (NO), играющий в то же время роль важнейшего регулятора различных биохимических и физиологических процессов у животных, растений и микроорганизмов. При взаимодействии NO с кислородом и его активными формами образуются активные формы азота, такие как пероксинитрит ( $ONOO^-$ ),  $NO_2$  и  $N_2O_3$ , нейтрализуемые далее антиоксидантами

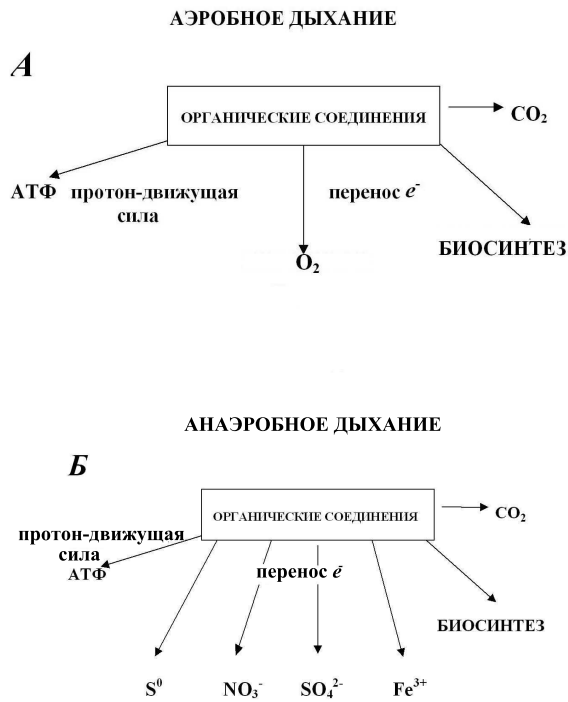


Рис. 1: Схема аэробного (А) и анаэробного метаболизма (Б).

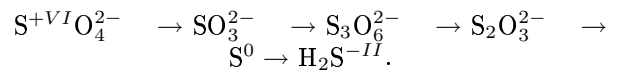
(табл. 2). Предполагают, что дыхательная цепь, осуществляющая четырехэлектронное восстановление кислорода до воды, исходно также выполняла антиоксидантную функцию, т.е. функцию нейтрализации кислорода, накапливавшегося в среде вследствие жизнедеятельности фотосинтезирующих организмов. Можно представить существование и более сложных организмов, в метаболизме которых роль кислорода могут выполнять окислы азота и другие соединения, являющиеся сильными окислителями.

Таблица 2: Активные формы азота

Моноксид азота	$NO^*$
Пероксинитрит	$ONOO^-$
Нитроксильный анион	$NO^-$
Диоксид азота	$NO_2$
Ион нитрозония	$NO^+$

Важным достоинством кислорода для обмена живых организмов является существование замкнутого биохимического цикла, в котором этот элемент высвобождается при окислении молекулы воды ( $H_2O$ ) в ходе фотосинтеза и в то же время

восстанавливается до  $H_2O$  при аэробном дыхании. В свою очередь в реакциях биологического окисления органических соединений образуется  $CO_2$ , вновь превращающийся в сложные органические молекулы при фотосинтезе. Однако наряду с фотосинтезом существует и другой биосинтетический процесс – хемосинтез, в ходе которого для ассимиляции  $CO_2$  и образования биологических молекул используется энергия, возникающая при окислении различных восстановленных соединений кислородом или нитратом (рис.2). Подобный метаболизм характерен для хемолитоавтотрофных микроорганизмов (табл 3). Наконец первичный фотосинтез, по-видимому, был основан на окислении сероводорода ( $SH_2$ ). Такой тип фотосинтеза до настоящего времени сохранился у пурпурных и зеленых серобактерий. Следует отметить, что сероводородный вариант фотосинтеза по некоторым параметрам является более выгодным по сравнению с чрезвычайно сложным и энергозатратным окислением молекулы воды. Исходя из этого, представляется вполне вероятным биохимический цикл, в основе которого лежит сера. Сульфатредуцирующие организмы используют в качестве конечного акцептора электронов предельно окисленную шестивалентную серу ( $S^{+VI}$ ), которая восстанавливается до отрицательной двухвалентной ( $S^{-II}$ ):



Образующийся в результате этих реакций сероводород далее окисляется в ходе хемосинтеза и/или фотосинтеза до сульфата или свободной серы ( $S^0$ ). В качестве недостатков подобного метаболизма можно указать многоступенчатость процесса восстановления сульфата и возможность образования свободной серы в ходе зависимого от сероводорода фотосинтеза. Однако даже у некоторых земных микроорганизмов свободная (кристаллическая) сера может вовлекаться в метаболизм с помощью сложных мембранных ферментативных комплексов, выполняющих функцию цитохромов дыхательной цепи. В других физико-химических условиях эта проблема может быть менее существенной.

Следует отметить, что, несмотря на гипотетичность сероводородно-сульфатной биосферы, на Земле существуют достаточно сложные биоценозы, функционирующие благодаря окислению сероводорода и тиосульфата. Это биоценозы так называемых “черных курильщиков”, представляющих собой глубоководные термальные источники, выбрасывающие в океан большие количества восстановленных соединений серы. Хемолитоавтотрофные бактерии в этих глубоководных, лишенных света, оазисах лежат в основе пищевой цепи, а так-

Таблица 3: Варианты обмена хемосинтезирующих организмов

Типы бактерий	Соединения, участвующие в хемосинтезе		
	Донор электронов	Акцептор электронов	Продукты окисления
Тионовые бактерии	$H_2S, S^0, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$ и др.	$O_2$ $NO_3^-$	$SO_4^{2-}$ $SO_4^{2-}, NO_2^-, N_2$
Ацидофильные железобактерии	$Fe^{2+}$	$O_2$	$Fe^{3+}$
Нитрифицирующие бактерии	$NH_4^+$ $NO_2^-$	$O_2$	$NO_2^-$ $NO_3^-$
Водородные бактерии	$H_2$	$O_2$ $NO_3^-, NO_2^-$	$H_2O$ $H_2O, NO_2^-, N_2$
Карбоксидобактерии	$CO$	$O_2$	$CO_2$
Сульфатвосстанавливающие бактерии	$H_2$	$SO_4^{2-}$	$H_2S$

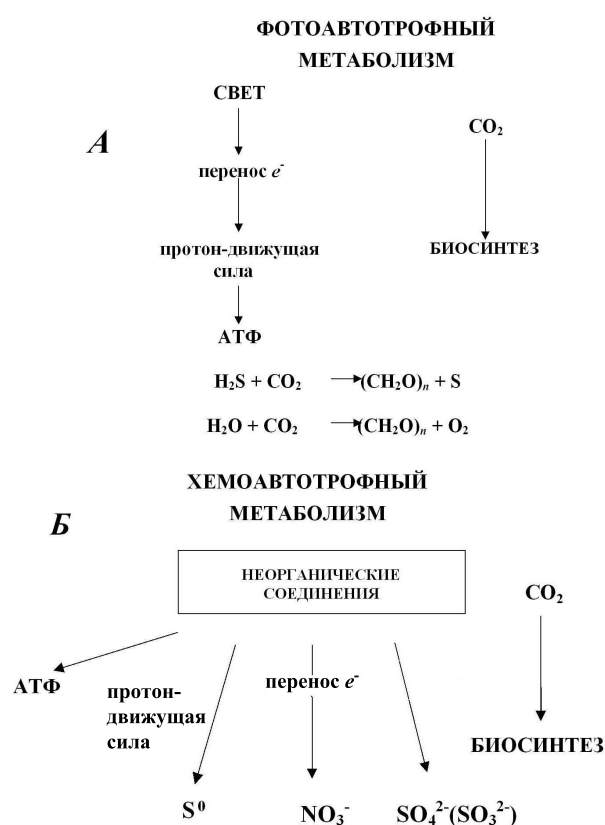
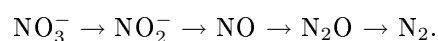


Рис. 2: Схема фотоавтотрофного (А) и хемоавтотрофного (Б) метаболизма.

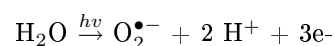
же являются симбионтами высокоразвитых многоклеточных животных, в том числе моллюсков и гигантских червеобразных организмов — вестиментифер (Малахов, 1998). Последние лишены пищеварительной системы, так как благодаря хемосинтезу полностью обеспечивают себя органическими веществами. Симбиотические бактерии у

этих организмов локализируются в клетках особого органа — трофосомы, где они окисляют  $H_2S$ , а высвобождающаяся энергия используется далее для фиксации  $CO_2$ . Существенно, что в условиях недостатка кислорода хемосинтезирующие симбионты, по-видимому, могут использовать для окисления  $H_2S$  нитрат ( $NO_3^-$ ) (тионовые бактерии, табл. 3). Таким образом, даже в ходе эволюции земной жизни возникли “версии” биосферы, способные существовать без солнечной энергии и при низких концентрациях кислорода.

Классическая нитратредукция (нитратное дыхание) предполагает восстановление нитрата до азота ( $N_2$ ):



В принципе, можно представить и фотосинтез, основанный на аммиаке. Однако в отличие от кислородно-водного биосферного цикла, аммиак не образуется в результате нитратного дыхания, следовательно, для существования биосферного цикла азота требуется дополнительная стадия азотофиксации. Так как энергетически достаточно эффективным является восстановление нитрата или других высших окислов азота до монооксида азота ( $NO$ ), можно предложить модель альтернативного фотосинтеза, в ходе которого окисление  $H_2O$  происходит с участием  $NO$ :



При этом молекула воды окисляется не до кислорода, а до радикала супероксида ( $O_2^{\bullet-}$ ), при взаимодействии которого с оксидом азота образуется пероксинитрит, далее изомеризующийся в нитрат. Этот вариант фотосинтеза представляется весьма интересным, так как трехэлектронное окисление

$H_2O$  до супероксидного радикала требует меньших затрат энергии, чем четырехэлектронное окисление воды до кислорода. В то же время эта гипотеза позволяет замкнуть биохимический цикл в биосфере, основанной на окислах азота, и при этом весьма близкий к земному типу метаболизма.

Отметим еще один любопытный факт, который лишний раз доказывает, что и у известных земных организмов можно обнаружить “рудименты” исчезнувших вариантов метаболизма или даже возможность при определенных условиях перехода на альтернативные пути обмена и в настоящее время. Так, в течение длительного времени главной, а порой и единственной, функцией такого известного белка, как гемоглобин, считалось связывание и транспорт кислорода. Более того, появление этого белка у живых организмов полагали обусловленным появлением в атмосфере кислорода или хотя бы кислородных оазисов (Эшплби, 1990). Однако в последнее время появляются данные, что более распространенной (и, может быть, первичной) функцией гемоглобина был перенос не кислорода, а уже упоминавшегося выше  $NO$ . Во всяком случае, это – главная функция многих бактериальных гемоглобинов. Интересно также, что гемоглобин вестиментифер способен переносить и сероводород, то есть в этих организмах он участвует в метаболизме, в основе которого лежит обмен серы.

Более подробное изучение вопроса об альтернативных вариантах метаболизма, к сожалению, ограничивается практически полным отсутствием сколь-нибудь развитой теоретической (а тем более экспериментальной) биохимии организмов, их использующих. Попытки описать “альтернативный” метаболизм у существующих на Земле организмов были. Примером является классическая статья Г.А. Заварзина (1972), где подробно обсуждается обмен сероводород-окисляющих бактерий. Однако необходима серьезная работа многих исследователей по систематизации имеющихся знаний, чтобы выяснить, до какого уровня сложности могут

дойти организмы, использующие альтернативные типы метаболизма, какими должны быть условия на планетах, чтобы они стали господствующими, и как могут измениться условия на планете с развитием таких биосфер.

Как было отмечено выше, мы не рассматривали жизнь, существующую на иной химической основе. Варианты метаболизма, связанные с карбонатным или фумаратным дыханием или окислением метана и молекулярного водорода, также остались вне нашего внимания, хотя обсуждается возможность существования таких форм жизни в атмосферах планет-гигантов. Предложенные нами модели достаточно близки к метаболизму ряда земных организмов, однако в то же время они могут лежать в основе различных типов анаэробных бескислородных биосфер. Благодаря этому может быть значительно расширен диапазон физико-химических условий, при которых возможно существование жизни. Соответственно увеличивается и число планет, представляющих интерес для поиска живых организмов или следов их жизнедеятельности.

## Список литературы

- Азимов А., 1965, Жизнь в той форме, которая нам неизвестна. В кн. Вид с высоты. М.: Мир (пер. с англ.), с. 52-66
- Беннер и др. (Benner S.A., Ricardo A., Carrigan M.A.), 2004, Is there a common chemical model for life in the universe? *Current Opinion in Chemical Biology*, v.8, p.672-689.
- Заварзин Г.А., 1972, Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 323 с.
- Малахов В.В., Галкин С.В., 1998, Вестиментиферы – бескислечные беспозвоночные морских глубин. М.: КМК Scientific Press, 206 с.
- Опарин А.И., 1924, Происхождение жизни. М.: Московский рабочий, 71 с.
- Эшплби и др. (Appleby C.A., Dennis E.S., Peacock W.J.), 1990, A primeval origin for plant and animal haemoglobins? *Aust. Syst. Bot.*, v.3, p. 81-89