

флуоресценции с целью существенного повышения качества входных данных алгоритма восстановления параметров.

Одним из подходов может быть проведение измерений с помощью двух лазеров, длительность импульсов у которых существенно различается. Применение двух импульсов не ограничит общности метода, но дает необходимую дополнительную информацию для усовершенствования методики расчета спектроскопических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Джасим С. Я., Серов Н. Я., Фадеев В. В., Чекалюк А. М. // Квант. электроника. 1991. 18, № 4. С. 425. [2] Джасим С. Я. // Эффект насыщения флуоресценции при импульсном лазерном возбуждении и некоторые его аналитические приложения: Дис. ... канд. ф.-м. наук. М., 1991. [3] Клышко Д. Н., Фадеев В. В. // ДАН СССР. 1978. 238, № 2. С. 320. [4] Джасим С. Я., Серов Н. Я., Фадеев В. В., Чекалюк А. М. // Журн. прикл. спектр. 1992. 56, № 2. С. 252. [5] Коробов В. Е., Чибисов А. К. // Успехи химии. 1983. 52, № 1. С. 43.

Поступила в редакцию
31.01.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1992. Т. 33, № 5

АКУСТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

УДК 577.3

ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АСИММЕТРИИ В ПРЕДШЕСТВЕННИКАХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В. А. Твердислов, М. Р. Кузнецова, Л. В. Яковенко

*(кафедра биофизики;
кафедра физики атмосферы и математической геофизики)*

Обоснована гипотеза, согласно которой нарушение симметрии в природе произошло на этапе предбиологической эволюции на неравновесной границе раздела океан—атмосфера, а образование аэрозолей из поверхностной пленки океана с инвертированным составом создало предпосылки для последующей биологической эволюции.

Введение

В многочисленных экспериментах, проведенных в последние десятилетия, в общих чертах выяснен и смоделирован механизм образования и накопления различных органических соединений, в том числе важнейших компонентов биополимеров (аминокислот, сахаров, нуклеотидов и т. д.) на поверхности первобытной Земли [1]. Неясным остается вопрос, какие факторы предопределили возможность образования биологически целесообразных неравновесных структур, предшествующих клеткам.

Возникновение предбиологического состояния представляет собой процесс создания новой информации [2]. Некоторые аспекты общей проблемы создания первичной упорядоченности мы попытались рассмотреть в данной работе.

1. Характерным для наблюдаемого нами мира является нарушение в нем зеркальной симметрии — в противоположность неживой природе в биосфере используются только левые (*L*) молекулы аминокислот и только правые (*P*) молекулы сахаров, но не их зеркальные

изомеры. И эта асимметрия — одно из важнейших проявлений термодинамического неравновесия биосферы.

Для описания состояния вещества введена величина $\eta = ([L] - [D]) / ([L] + [D])$ — хиральная поляризация вещества, где $[L]$ и $[D]$ — концентрации соответствующих изомерных форм. Состояние, в котором хаотически перемешаны равные количества правых и левых молекул (рацемат), характеризуется значением $\eta = 0$. При содержании молекул одной из изомерных форм $\eta = \pm 1$ (хирально чистое состояние). Переход $\eta = 0 \rightarrow \eta = \pm 1$ представляет собой известный в статистической физике переход «беспорядок—порядок» с сильным нарушением хиральной симметрии [3].

На этапе химической эволюции абиогенным путем могли возникнуть, насколько сегодня известно, только рацемические смеси оптических изомеров [4]. Проанализировав результаты экспериментов по исследованию процессов образования и репликации биополимеров, Голландский и соавт. [5] предположили, что нарушение хиральной симметрии должно было произойти на этапе предбиологической эволюции как необходимое условие для последующей биологической эволюции, а саморепликация могла возникнуть и поддерживаться только в хирально чистой среде, так как полимеры из хирально чистых элементов обладают решающими преимуществами перед «хирально грязными»: полимеризуются быстрее, достигают значительных размеров и, что особенно важно, способны образовывать двумерно-упорядоченные спиральные структуры. Мы полагаем, что стереоспецифичность биосферы закрепилась в динамическом цикле пары «*L*-аминокислоты (ферменты) — *D*-сахара (нуклеиновые кислоты)» в системе биосинтеза.

2. Другим важнейшим принципом нарушения симметрии в природе является неравновесное и асимметричное распределение катионов между клетками и средой.

Несимметричное распределение ионов как информация, исходно заложенная в доклеточные структуры, было принципиально важным для последующей биологической эволюции. Неравновесное распределение ионов способствовало запуску и согласованию важнейших метаболических и транспортных процессов, а также процессов биосинтеза. Неорганические ионы использовались в системе поддержания целостности и обособленности первичных клеток. Разрыв клеточной оболочки или изменение условий приводили к их перераспределению [6].

Мы полагаем, что определяющую роль в возникновении первичной упорядоченности могла играть неравновесная граница раздела океан—атмосфера.

Известно, что открытая нелинейная термодинамическая система может образовывать диссипативные упорядоченные структуры, если внешние условия удерживают ее в состоянии, существенно удаленном от равновесного. Океан и атмосфера — единая термодинамическая система, причем из-за высокой прозрачности атмосферы и незначительного альбедо океана температура океана в среднем на 0,1—0,4 °C выше температуры атмосферы. Это приводит к спонтанному теплообмену, состоящему в испарении, эффективном ИК-излучении поверхности океана и контактном теплообмене. Указанные процессы имеют место практически на самой поверхности океана, в слое толщиной 10—20 мкм, так называемом радиационном слое. Потери тепла радиационного слоя велики и не могут быть скомпенсированы теплом, поступающим в него за счет поглощения солнечной радиации. Выхлаживание радиационного слоя вызывает компенсационный поток из нижележащих слоев воды, что проявляется в образовании значительных

градиентов температуры в поверхностном слое океана. Неравновесное состояние системы океан—атмосфера приводит к возникновению холодной пленки — универсального явления на поверхности мирового океана [7].

Ныне хорошо известен факт перераспределения ионов в тонком поверхностном слое океана. Поверхностная пленка обогащена ионами K^+ и Ca^{2+} более, чем ионами Na^+ и Mg^{2+} по сравнению с подповерхностной морской водой. Содержание некоторых микроразнообразных элементов в пленке в сотни раз больше, чем в морской воде. Результаты многолетних натуральных исследований ионного состава поверхностной пленки океана позволили нам установить, что перераспределение ионов в поверхностном слое моря определяется неравновесными процессами на границе раздела океан—атмосфера [8].

Таким образом, поток лучистой энергии, поступающей от Солнца на поверхность океана, приводит к образованию диссипативной структуры с неравновесным распределением по глубине температуры и асимметричным распределением веществ в холодной пленке.

Анализ распределения ионов в приповерхностном слое моря позволил нам обосновать гипотезу о том, что солевой состав морской воды и ее поверхностной пленки предопределил характер наблюдающейся в биологических системах ионной асимметрии [6].

Это обстоятельство побудило нас исследовать возможность стереоселекции элементов на границе раздела фаз вода—воздух и возможности формирования протобионтов из поверхностного микрослоя океана.

Результаты экспериментов и обсуждение

Мы поставили перед собой задачу выяснить, возможно ли в поверхностном слое перераспределение L - и D -изомеров аминокислот. В экспериментах мы использовали рацемические растворы аминокислот. При этом о неравномерном обогащении поверхностного слоя различными изомерами можно было судить по оптическому вращению пробы поверхностного слоя (угол вращения плоскости поляризации света в пробе пропорционален разности концентраций $[L]$ — $[D]$: $\alpha = [\alpha]_x^t ([L] - [D])$, где $[\alpha]_x^t$ — удельное вращение L -аминокислоты при температуре t и длине волны λ , l — длина кюветы. Удельное вращение исходного раствора не превышало $0,02^\circ$).

Методика отбора проб тонкого (2—5 мкм) поверхностного слоя раствора основана на сборе мелких пленочных капель, полученных при искусственном барбатирувании поверхности раствора крупными пузырями воздуха (диаметр не менее 8 мм) [8]. Схема установки представлена на рис. 1. Водный раствор аминокислоты был налит в стеклянный стакан 5. Поверхность раствора барбатировали пузырями предварительно увлажненного в сосуде 2 воздуха при помощи перистальтического насоса 1 с частотой 2—4 с⁻¹. Аэрозоль собирался на ядерный лавсановый фильтр 4 (диаметр отверстий 0,1 мкм) насосом 3. Скорость отбора вещества поверхностного слоя $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ мл/ч. Установка позволяла регулировать поток испарения с поверхности раствора путем изменения температуры раствора при помощи термостата 6 и обдува поверхности насосом 7. Для обдува поверхности и барбатажа воздух предварительно очищали фильтрами Петрянова (ФПП) 8. Для исследования поверхности в равновесных условиях (поток тепла на испарение равен нулю) стакан с раствором, барбатор и засасывающую воронку помещали в герметично закрывающуюся камеру туманов 9, на дно которой была налита вода. Благодаря этому пло-

щадь поверхности жидкости сильно увеличивалась и достигнутое равновесие между жидкостью и паром оказывалось устойчивым по отношению к манипуляциям в камере.

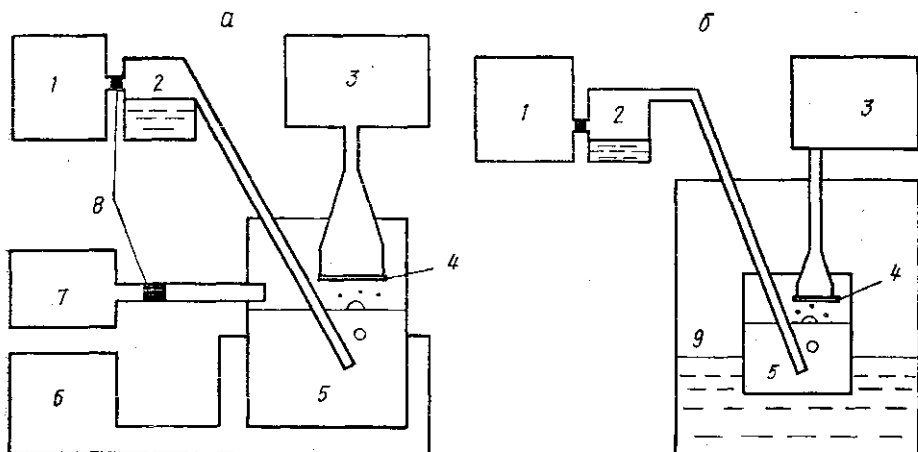


Рис. 1. Схема установки для отбора проб поверхностного слоя (2 мкм) в условиях испарения с поверхности (а) и в условиях термодинамического равновесия (б)

Пробу с фильтра смывали дистиллированной водой (8 мл). Угол вращения плоскости поляризации полученного раствора измеряли на поляриметре RERKIN—ELMER 241MC ($\lambda=360, 407, 436$ и 579 мкм).

Методика отбора пробы не вносит (в пределах ошибки измерения угла вращения) погрешности в результаты измерения: 1) смыв с неиспользованного фильтра не имеет оптической активности; 2) избирательной по *L*- и *D*-формам адсорбцией фильтр не обладает: рацемат (валин, 10^{-2} , 10^{-6} г/мл) после того, как в нем в течение суток находился фильтр, вращения не приобрел; капли рацемата, нанесенные на фильтр пипеткой, смытые после высыхания, вращения не приобрели; 3) пробы, отобранные в системе без барбатажа, не вращают плоскость поляризации.

Эксперименты проводились с рацемическими растворами аланина (10^{-2} г/мл), аспарагиновой кислоты ($0,5 \cdot 10^{-2}$ г/мл), валина (10^{-2} г/мл), глутамина (10^{-2} г/мл), лейцина ($0,99 \cdot 10^{-2}$ г/мл). Отбор проб производили при различных режимах испарения с поверхности, соответствующих наблюдаемым в природе (потоки тепла $0-1$ кВт/м²).

Значения η проб поверхностного слоя рацемических растворов валина, глутамина и лейцина приведены на рис. 2. Ошибка определения η , включающая ошибку измерения угла вращения плоскости поляризации и среднеквадратичную ошибку определения (*L*+*D*) в пробе, не превышает 0,02. Следует отметить, что наибольшие значения η наблюдаются в условиях интенсивного испарения с поверхности, а η в поверхностном слое при равновесии лежит в пределах ошибки.

Для интерпретации полученного результата важно было выяснить, связано ли вращение плоскополяризованного света в пробе с перераспределением изомеров или с посторонним хиральным агентом в рацемате аминокислоты, который мог концентрироваться на поверхности раствора. Проведенные исследования аминокислот методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр VXR-300 «Varian», 300 МГц для ядер ¹H) по-

казал, что использованные рацематы действительно загрязнены (до 5% примесей), при этом идентифицируется загрязняющий элемент только для валина — нехиральная молекула ацетата натрия. Поэтому только для валина можно обоснованно утверждать, что поверхностный слой раствора рацемата обогатен молекулами *L*-изомера. Сделать аналогичные утверждения для других аминокислот можно, только воспользовавшись результатами следующих косвенных доказательств. Удельное вращение растворов аминокислот в H_2O и в HCl различно, причем для лейцина $[\alpha]_{H_2O}$ отличается от $[\alpha]_{HCl}$ не только по модулю, но и по знаку. Промерив пробы, смытые с фильтра дистиллированной водой, их подкислили до состояния 1— $n.HCl$ и измерили вновь. Угол вращения при этом изменился пропорционально величине $[\alpha]_{H_2O}/[\alpha]_{HCl}$.

Наблюдаемым значениям η соответствует уменьшение энтропии участка поверхностного слоя площадью 1 м^2 на величину порядка 10^{-5} Дж/К. Такое упорядочение требует подачи в систему энергии не более 10^{-2} Вт/м², поскольку характерные времена микроконвективных движений в поверхностном слое воды, которые могут разрушать образовавшуюся структуру, не меньше 1 с [9]. Отметим, что масштаб энергетических потоков в системе океан — атмосфера существенно превышает эту величину (средний суммарный поток тепла из океана в атмосферу 220 Вт/м^2).

В самом общем случае можно предположить, что в ситуации, когда имеется магнитное поле, постоянное электрическое поле у границы раздела фаз (или переменное при образовании брызг), а также локальное вращение среды (микроконвекция в поверхностном слое, в том числе при образовании брызг), возможно фракционирование амфифильных диамаг-

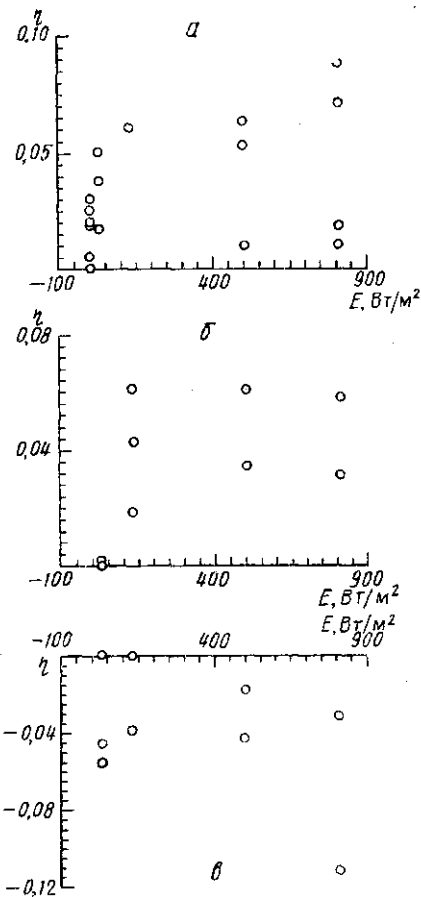


Рис. 2. Значения η в пробах поверхностного слоя рацемического раствора валина (а), глутамина (б) и лейцина (в) при различных значениях потока тепла на испарение с поверхности раствора

нитных хиральных молекул в поверхностном слое раствора, незначительное, но локально систематическое.

Образование обособленных структур, изначально обладающих инвертированным по отношению к окружающей среде составом, могло стать одним из возможных путей образования живых систем на начальных этапах предбиологической эволюции. Подобный процесс мог протекать следующим образом.

Поверхность воды древнего океана могла быть покрыта разреженным монослоем абиогенно возникших липидов, обладающих поверхностно-активными свойствами [10—12]. В процессе образования аэрозолей

из поверхности вырываются частицы воды, состав которых соответствует составу поверхностного слоя [13]. Микрокапли по мере испарения в воздухе могли уменьшаться в размерах и постепенно покрываться моно- и мультислоем липидов. При попадании в морскую воду эти микрокапли-везикулы уже могли быть покрыты липидным бислоем, составляющим структурную основу всех мембран, и иметь отличный от окружающей среды состав (рис. 3). По-видимому, эти везикулы могли существовать в морской воде длительное время, так как известно, что липосомы способны удерживать неравновесные концентрации веществ по крайней мере в течение ряда часов и сохраняться в течение суток или даже недель [14]. Такого времени могло хватить для запуска некоторых простейших жизненных процессов.

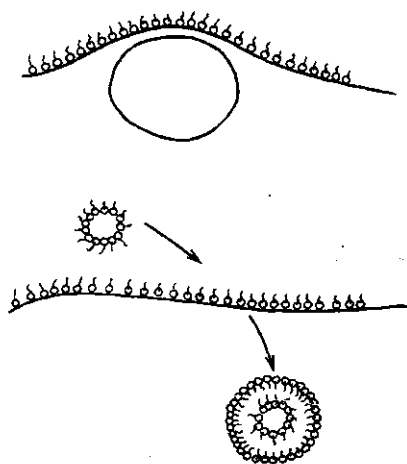


Рис. 3. Образование везикул из мономолекулярного слоя полярных молекул липидов в процессе образования аэрозолей

В лабораторных условиях мы промоделировали процесс образования подобных везикул. Разреженный монослой липидов (лецитин-стандарт) был нанесен на поверхность водного раствора NaCl (33‰). На рис. 4 представлены изображения везикул, обнаруженных в объеме раствора после длительного барбатирования пузырями воздуха его поверхности, полученные с помощью электронного микроскопа JEM-MX с 80000-кратным увеличением методом негативного контрастирования 2%-м раствором уранилацетата.

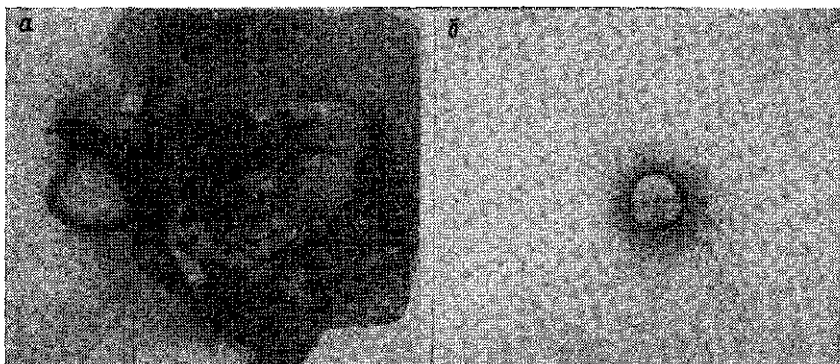


Рис. 4. Везикула. Увеличение $\times 80\,000$

Подобные структуры, напоминающие клетки, образуются и в других экспериментах, широко представленных в литературе [15]. Предложенный нами процесс образования протоклеток в поверхностном слое океана в условиях тепломассообмена в системе океан—атмосфера позволяет совершить переход от их морфологического сходства с клетками к функциональному.

Следует отметить, что асимметрия исходного распределения вещества между протоклеткой и средой могла значительно возрасть под действием следующих факторов. Возникновению диссипативных структур в поверхностной холодной пленке может способствовать наличие слоя ПАВ (молекулярной толщины) на поверхности океана. Для монослоев фосфолипидов в узкой области температур в интервале 15—25 °С наблюдается переход из одного агрегатного состояния в другое типа фазового перехода. При изменении фазового состояния монослоя изменяются и условия теплообмена, что приводит к переходу в обратную сторону. Подробно сходные системы рассмотрены в работах Буравцева и Заикина [16, 17]. Дополнительные обратные связи в системе могут возникать в результате изменений сорбционной способности монослоя по отношению к неорганическим ионам при фазовом переходе.

Граница раздела океан—атмосфера позволяет протекать реакции в условиях, когда реагирующие вещества пространственно разделены. В первичной атмосфере была довольно высокая концентрация H_2S . В условиях поверхностной сорбции двухвалентных катионов (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и т. п.) на монослоях ПАВ эти катионы могли вступать в реакцию с H_2S с образованием нерастворимых сульфидов. Распределение сульфидов по поверхности могло быть очень неравномерным как из-за образования диссипативных структур, так и из-за различной сорбции на участках монослоя с различным фазовым состоянием. Включение таких полупроводниковых микрочастиц в мембраны первичных клеток могло бы приводить к возникновению фотоиндуцированной разности потенциалов на мембране и быть первым шагом в эволюции фотосинтетических систем и систем с переносом электрона.

Таким образом, мы считаем, что нарушение симметрии в природе произошло на этапе предбиологической эволюции за счет исходной асимметрии процессов на границе раздела океан—атмосфера, а образование аэрозолей из поверхностной пленки океана с инвертированным составом создало предпосылки для последующей биологической эволюции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Опарин А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. М., 1960. [2] Волькенштейн М. В. Энтропия и информация. М., 1986. [3] Морозов Л. Л., Гольданский В. И. // Вестн. АН СССР. 1984. № 6. С. 54. [4] Поннамлерума С. Происхождение жизни. М., 1977. [5] Гольданский В. И. // Коммунист. 1986. № 31. С. 86. [6] Твердислов В. А., Хунджуа Г. Г., Караваева Е. В. // Биофизика, 1989. 34, № 4. С. 701. [7] Хунджуа Г. Г., Андреев Е. Г. // ДАН СССР. 1973. 208, № 4. С. 841. [8] Караваева Е. В., Исламова М. Р., Твердислов В. А., Хунджуа Г. Г. // Океанология. 1990. 30, № 2. С. 228. [9] Гинзбург А. И., Дикарев С. И., Зацепин С. Г., Федоров И. И. // Изв. АН СССР, ФАО. 1981. № 4. С. 400. [10] Kenyon D. H., Steinman G. Biochemical Predistination. New-York; London, 1969. [11] Goldacre R. I. Surface Phenomena in Chemistry and Biology. New-York, 1958. [12] Haggis G. H. Molecular Biology. New-York, 1964. [13] Macintyre F. // J. Geophys. Res. 1972. 77, N 27. P. 5211. [14] Ivkova M. H. et al. // Gen. Physiol. and Biophys. 1987. 6. P. 45. [15] Фолсом К. Происхождение жизни. М., 1982. [16] Буравцев В. И. // Журн. физ. химии. 1983. 57, № 7. С. 1822. [17] Заикин А. Н. // Журн. физ. химии. 1989. 63, № 2. С. 483.

Поступила в редакцию
16.01.92