

**THE EVOLUTION
OF THE BIOENERGETIC PROCESSES**

by

E. Broda

Institute of Physical Chemistry,
University, Vienna

Pergamon Press
Oxford New York Toronto
Sydney Paris Braunschweig

Э. Брода

**ЭВОЛЮЦИЯ
БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

Перевод с английского

Ю. М. Фролова

Под редакцией

акад. А. И. Опарина

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

МОСКВА 1978

Книга посвящена одному из ключевых вопросов эволюционной биохимии — появлению и развитию биоэнергетических процессов. Приведены общие сведения об энергии в биосфере, развитии Земли, возникновении органических (в том числе богатых энергией) соединений, возникновении жизни. Далее последовательно и подробно рассмотрены брожение, фотосинтез и дыхание, строение биологических мембран и трансформация в них энергии, взаимоотношения биоэнергетических процессов у растений и животных. В заключительных главах обсуждены ранние этапы эволюции живых форм на основе данных палеонтологии и геологии.

Книга представляет интерес для биологов всех специальностей, особенно биохимиков, биофизиков, экологов, палеонтологов, а также для преподавателей и студентов биологических факультетов.

Редакция биологической литературы

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В настоящее время проблема возникновения жизни на Земле привлекает к себе внимание не только ученых различных специальностей, но и вообще всех людей мира. Выдвинутое еще в первой четверти нашего века представление о том, что жизнь на нашей планете возникла как закономерное явление в результате эволюционного развития углеродистых соединений, позволило подойти к решению указанной проблемы объективными научными методами.

Данные современной радиоастрономии показывают, что начальные стадии эволюции углеродистых соединений проходили еще задолго до возникновения нашей планеты и Земля получила их в наследство от космоса при самом своем формировании. Данные геологии и палеохимии докембрия в известной степени позволяют нам судить о дальнейших превращениях этих соединений как в недрах Земли, так и на ее поверхности. Эти данные подкрепляются многочисленными примерами модельного синтеза органических веществ, имитирующими в лабораторных опытах те условия, которые существовали когда-то на примитивной, еще безжизненной Земле. Они убедительно показывают, что на тех или иных участках земной поверхности, на так называемых «субвитальных территориях» могли абиотически возникать разнообразные, иной раз очень сложные органические соединения, впоследствии сыгравшие важную роль в организации живых существ и биологическом обмене; в числе таких соединений были аминокислоты, пуриновые и пиримидиновые основания, моноклеотиды и их полимеры.

При объединении молекул этих веществ в многомолекулярные образования возникали фазовообособленные открытые системы, способные поглощать определенные вещества и энергию из окружающей среды и на этой основе расти и затем делиться, множиться.

Уже в модельных опытах удалось показать, что такие системы в природных условиях могли подвергаться действию естественного отбора, в результате чего совершенствовались структура систем и обмен веществ в них.

Следовательно, подобного рода системы могли бы явиться предшественниками организмов — пробионтами или эобионтами. Исключительно важным является вопрос о том, как совершался последовательный ход усовершенствования обмена веществ и структуры при переходе от эобионтов к простейшим организмам и при последующем развитии этих организмов.

С первого взгляда эта задача представляется совершенно неразрешимой, так как все наиболее примитивные несовершенные формы организации живой материи давно уже уничтожены в процессе развития биосферы и не оставили после себя никаких следов. Но тем не менее такие следы реально сохранились в организации протоплазмы современных живых существ. «Среди всех природных систем, — пишут Э. Цукеркэндл и Л. Полинг, — только живая материя отличается тем, что, несмотря на претерпеваемые ею очень существенные превращения, она сохраняет путем записи в своей организации наибольшее количество информации, отражающей ее историю».

В особенности много в этом отношении дает сравнительное изучение обмена веществ. Как анатом, изучая и сравнивая строение органов отдельных животных, воспроизводит картину их эволюционного развития и позволяет нам заглянуть в их отдаленное прошлое, так и биохимик на основании

сравнительного изучения обмена веществ у различных организмов может приблизиться к самым истокам жизни, понять наиболее примитивные формы ее организации.

С этой точки зрения книгу Э. Броды «Эволюция биоэнергетических процессов», русский перевод которой мы предлагаем советскому читателю, следует считать незаурядным произведением в биологической литературе. Ее автор, профессор физической химии и радиохимии Университета в Вене является крупнейшим специалистом как в области энергетики и химии, так и в области биологии, в частности микробиологии. В своей книге он блестяще сочетал эти области знания. В начале изложения он дает краткое определение самих понятий «энергия» и «энтропия» применительно к той роли, которая им принадлежит в жизни биосферы. Затем автор переходит к вопросу об эволюции биоэнергетики и к проблеме возникновения жизни. Он отвергает еще и сейчас распространенное в научной литературе представление о роли вирусов как промежуточной ступени на пути к возникновению живых существ, считая, что предшественниками организмов были открытые фазовообособленные системы — зобионты, способные к ассимиляции органических веществ, росту и размножению. Поэтому наиболее примитивными живыми существами, по его мнению, являлись организмы, питающиеся органическими веществами, не способные к кислородному дыханию, а строящие свой энергетический обмен по типу брожения (гетеротрофы и анаэробы). Современным представителем такого рода организмов, возможно, является *Clostridium*, а также бактерии метанового брожения.

Далее Э. Брода излагает последующую эволюцию энергетического обмена — возникновение различных типов автотрофии, фотосинтеза и дыхания. Вместе с тем, так как эти процессы потребовали большой сложности пространственной организации, Брода освещает и вопрос о переходе от прокариотов к эукариотам.

Все гипотезы и предположения, приводимые автором, очень хорошо обоснованы громадным фактическим материалом: в книге приведено две с лишним тысячи литературных источников.

Можно быть уверенным, что монография Э. Броды в ее русском переводе вызовет большой интерес у советского читателя, который оценит ее по достоинству.

А. И. Опарин

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу этой книги положен обзор «Эволюция биоэнергетических процессов», опубликованный в 1970 г., и более ранние статьи и лекции. В книге обсуждение этой проблемы расширено и дополнено появившимися с тех пор новыми данными. Мне хочется еще раз поблагодарить коллег, которые обсуждали со мной предшествовавший этой книге обзор или его части. Особенной благодарности заслуживают К. Б. Ван-Ниль, основоположник изучения энергетики микроорганизмов, и Ф. Эгами, О. Гофман-Остенхоф и М. Д. Камен, просмотревшие всю рукопись моей предыдущей работы на эту тему. Части этой книги прочитали до сдачи в печать П. Брода, Г. Руис, П. Шустер, Р. Зингер и И. Цеман; Г. А. Пешек внимательно проработал всю рукопись. Всем им я приношу сердечную благодарность.

Основную часть этой книги, разумеется, составляет обсуждение эволюционного пути от брожения к фотосинтезу и дыханию и связей между биоэнергетическими процессами у прокариотов и эукариотов. Я предпочитал цитировать самые новые статьи и обращал особое внимание на хорошие литературные обзоры. Такой отбор источников будет наиболее полезен читателю, хотя некоторые работы в этой области не получили должного освещения; однако я полагаю, что мои коллеги простят мне подобный подход.

Главы 1—6, в которых дается краткий обзор условий и возможных путей биопоэза, следует считать вводными. Особенно кратко — лишь для освежения уже имеющихся у читателя знаний — изложены параграфы об энергии и энтропии. Конечно, здесь я не мог заниматься выводом законов термодинамики. Глава 22, в которой говорится о многоклеточных организмах, как и главы 23—25, где изложены в основном доказательства «по индукции», являются дополнительными. Во всех вспомогательных главах число ссылок на литературу сведено к минимуму и приведены лишь ссылки, необходимые для того, чтобы читатель мог найти подробные работы по этим темам.

Можно было бы украсить книгу прекрасными электронно-микроскопическими снимками бактериальных клеток, митохондрий, хлоропластов и т. д. Но я не поддался этому искушению — такие снимки ничего не добавили бы к тексту, и их немало в других статьях и книгах.

Ссылки в тексте на другие главы даны курсивом в скобках.

Мне бы хотелось выразить искреннюю благодарность следующим издательствам и редакциям журналов за разрешение воспользоваться рисунками: Georg Thieme Verlag (Штутгарт) — за рис. 7.1, 9.1, 11.1, 12.5; Elsevier Publishing Co. (Амстердам) — за рис. 8.1; John Wiley and Sons (Нью-Йорк) — за рис. 8.2, 12.3; American Journal of Botany (Норман, Оклахома) — за рис. 12.2; Zeitschrift für Naturforschung (Тюбинген) — за рис. 12.6; Cambridge University Press (Лондон) — за рис. 16.1; Gustav Fischer Verlag (Штутгарт) — за рис. 18.1; W. H. Freeman and Co. (Сан-Франциско) — за рис. 8.2; 18.4; Scientific American (Нью-Йорк) — за рис. 18.3, 23.1; Yale University Press (Лондон) — за рис. 19.1; Macmillan Publishing Co. (Нью-Йорк) — за рис. 20.1; Hutchinson Educational Ltd. (Лондон) — за рис. 20.2 и Wadsworth Publishing Co. (Белмонт, Калифорния) — за рис. 23.4.

Э. Брода

ЭНЕРГИЯ В БИОСФЕРЕ

А. ЖИЗНЬ И РАБОТА

Жизнь неразрывно связана с работой. Организмы и их части движутся, преодолевая сопротивление среды, и выполняют при этом механическую работу. Менее заметна, но еще более распространена среди организмов внутренняя работа. Для синтеза биоорганических молекул требуется химическая работа, для установления и поддержания разности концентраций — осмотическая работа, а для разности электрических потенциалов — электрическая работа. Иногда организмы испускают свет, для этого тоже требуется работа. Способность выполнять работу называется энергией.

В те времена, когда еще не было известно, что тепло — это форма энергии, и поэтому еще не был открыт первый закон термодинамики, изучение биоэнергетических процессов неизбежно развивалось медленно, неравномерно и противоречиво, хотя еще в XVIII в. Кроуфорд, Лавуазье и Лаплас ввели в биологию калориметрические методы [1246]. Только с открытием закона сохранения энергии (после 1840 г., причем основным экспериментальным объектом Р. Ю. Майера был при этом живой организм!) появилась возможность составлять точные энергетические балансы организмов.

Некоторые формы энергии в определенных условиях не могут быть использованы для работы. Согласно второму закону термодинамики, который, развивая учение гениального Сади Карно, сформулировали Уильям Томсон и Клаузиус, а позднее лорд Кельвин, невозможно такое устройство, которое в одном цикле своей работы только потребляло бы теплоту и выполняло эквивалентное количество работы. Другая хорошо известная формулировка второго закона термодинамики гласит, что в изолированной системе энтропия не может уменьшаться. Концепцию энтропии в термодинамике установил Клаузиус. Позже Больцман определил энтропию как меру беспорядка на молекулярном уровне. Хорошо известное уравнение Больцмана, высеченное на его надгроб-

ном камне в Вене, имеет следующий вид

$$S = k \log W, \quad (1.1)$$

где S — энтропия, W — вероятность состояния системы, k — постоянная Больцмана.

В 1852 г. Томпсон [1855] все еще полагал, что разумно будет ограничить сферу применимости второго закона в его формулировке «неодушевленными видами материи», хотя никогда не наблюдались случаи нарушения этого закона живыми объектами. Поэтому сейчас, уже чисто эмпирически, принято считать, что второй закон не менее, чем первый, справедлив как для неживой, так и для живой материи. В этом отношении природа определенно едина.

Но не все процессы, допускаемые вторым законом, могут на самом деле реализоваться в живых системах. Методы выполнения работы, которые очень обычны для современной промышленности, не используются живыми организмами; например, организмы не используют температурных различий независимо от того, чем обусловлены эти различия: сжиганием топлива или ядерной реакцией. Далее мы увидим, что источником всей работы, выполняемой организмами, является непосредственно химическая энергия. Организмы можно назвать «хемодинамическими» машинами (1,Д). Более того, лишь очень немногие типы химических реакций используются в биоэнергетике.

Б. ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ В БИОСФЕРЕ

Вся Земля и ее поверхностный слой, если брать их в целом, находятся сейчас в устойчивом состоянии. Часть поверхностного слоя, доступная организмам, называется биосферой. Этот термин был предложен в 1875 г. венским геологом Э. Зюссом, его широко использовал Вернадский [1923]. Биосфера тоже находится в устойчивом состоянии. Таким образом, интересующий нас здесь запас энергии в биосфере не претерпевает со временем значительных изменений. Приток энергии точно компенсирует ее потери.

При учете поступления энергии надо рассматривать только свет — в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Максимум энергии солнечного спектра приходится на видимую его область, а именно на зеленую вблизи 500 нм. Этот максимум соответствует 57 килокалориям на 1 моль световых квантов, т. е. на 1 эйнштейн. Общая энергия поступающего на Землю электромагнитного излучения очень коротких (гамма- и рентгеновских лучей) и очень длинных волн (радиоволн) так мала, что ею можно пренебречь. Энер-

гия частиц космических лучей также чрезвычайно мала. Тепловая продукция самой Земли (за счет идущих в ней радиоактивных процессов) должна быть равна чистому потоку энергии наружу через кору. Она составляет всего 0,02% того потока энергии, который поступает на Землю от Солнца и просто теряется в пространстве (см., например, [889]). Таким образом, в сравнении с тепловым потоком от Солнца теплопродукция самой Земли ничтожна.

И Земля, и биосфера теряют энергию исключительно посредством излучения. Излучение, испускаемое Землей, — это главным образом инфракрасные лучи с длинами волноколов 11 000 нм, или 2,2 ккал/эйнштейн. Разность между длинами волн поступающего и испускаемого излучения отражает разницу между температурами Земли и Солнца.

В стационарном состоянии энтропия Земли также должна быть постоянной. Понятие об энтропии излучения, связанной с его энергией, было введено Больцманом¹, позже его использовал Планк при выводе своего знаменитого закона излучения, лежащего в основе квантовой теории. Возрастание энтропии Земли происходит за счет солнечного излучения, а ее снижение — за счет электромагнитного излучения Земли. Но большое количество энтропии постоянно производится на Земле в результате протекания необратимых процессов. Скорость производства энтропии должна равняться скорости ее суммарной потери. Следовательно, в итоге Земля теряет энтропию, или, как выразился Шредингер [1666], поглощает «отрицательную энтропию» (негэнтропию, по Бриллюэну [274]). Производство энтропии должно уравниваться суммарной потерей энтропии и для отдельных частей Земли, если они находятся в стационарном состоянии. Таким образом, это верно и для ее поверхностного слоя, в частности для биосферы.

Шредингер применил свою концепцию негэнтропии и к самой живой материи. Организмы или комплексы организмов, находящиеся в стационарных состояниях, если можно так сказать, питаются негэнтропией. Они отдают столько же энергии, сколько получают, но энтропия, связанная с отданной энергией, должна превосходить энтропию, связанную с принятой энергией, так что организмы, чтобы жить, «втискиваются» в градиент энтропии между поступающей и уходящей энергией.

¹ Первая статья Больцмана об отношении теплового излучения ко второму закону появилась в «Wied. Ann.» 22, 31 (1884). Но в ней Больцман ссылается на более раннюю работу итальянца Бартоли (1876), с которой он только что познакомился. Однако на дальнейшее развитие науки повлияли именно идеи Больцмана, а не Бартоли.

Суть идеи Шредингера, видимо, можно уловить в замечательном высказывании Больцмана [239], которым Шредингер так восхищался, хотя не упоминал Больцмана в связи с этой идеей:

«Таким образом, всеобщая борьба за жизнь между живыми существами — это борьба не за строительный материал для тела и не за энергию, которая в форме тепла, к сожалению неиспользуемого, имеется в изобилии в любом предмете, а борьба за энтропию (точнее, за негэнтропию — Э. Б.), которая становится доступной при переходе энергии от горячего Солнца к холодной Земле. Чтобы по возможности полно использовать этот переход, растения распространяют огромную поверхность своих листьев и не изученным еще способом принуждают солнечную энергию, пока она не снизилась до температурного уровня поверхности Земли, выполнить химические синтезы, которые в наших лабораториях до сих пор совершенно невозможны».

Энтропия «поступает» в организм в виде «пищи» (химического субстрата биоэнергетических процессов) и в виде света. Содержание энтропии в компонентах пищи в принципе можно определить стандартными физико-химическими методами. Были сделаны также попытки количественным образом приложить концепцию энтропии излучения к взаимоотношениям организмов со светом, особенно к фотосинтезу [510—513, 1020, 1578, 1767]. Суть этих попыток в том, что эффективному световому излучению приписывается определенная температура, так что из основного уравнения для цикла Карно ($1, B$) можно рассчитать максимальную работу, которая может быть произведена данным количеством света. Эта максимальная работа ставит предел выходу фотосинтеза. Такие расчеты в некоторых случаях можно использовать, чтобы исключить предлагаемые гипотетические механизмы биоэнергетических процессов, которые нарушают второй закон.

(Конечно, нельзя забывать, что реальные процессы подчиняются не одной термодинамике. Энергия может использоваться только в ячейках, предписываемых соответствующими химическими уравнениями. Границы, которые, таким образом, предписывает стехиометрия, естественно, уже границ, поставленных термодинамикой.)

Но, придавая такое значение энтропии, можно упустить из виду, что на самом деле организмам требуется именно пригодная для использования энергия. Позже мы увидим, что функция свободной энергии G наилучшим образом подходит для целей биоэнергетики. Даже когда для оценки свободных энергий необходимо рассчитать энтропию, имеет смысл

в биоэнергетических рассуждениях применять непосредственно понятие свободной энергии.

Здесь можно провести грубую аналогию. Город, находящийся в стационарном состоянии, с более или менее постоянной скоростью превращает полезные материалы (не только пищу) в отбросы. При этом уменьшается средняя стоимость (ценность) единицы количества вещества точно так же, как уменьшается количество энергии при увеличении энтропии. Иными словами, в результате деятельности города уменьшается «негнеценность». Следовательно, с полным правом можно сказать, что город потребляет «негнеценности». Но не проще было бы сказать, что город потребляет ценности?

В. ТЕПЛОТА КАК ИСТОЧНИК РАБОТЫ

Организмы часто сравнивали с тепловыми машинами [828]. В самом деле, и в живых клетках, и в построенных человеком двигателях накопленная химическая энергия используется для того, чтобы производить движение в широком смысле слова. Еще одно, более конкретное и явное сходство в том, что и двигатели, и дышащие клетки превращают горючее (пищу) в CO_2 и воду.

Но в двигателях сначала сжигается горючее, и их работа производится только с использованием различий температуры между источником тепла и окружающей средой. Как показал Карно, максимальное количество работы A , которое можно получить при данном количестве теплоты Q , связано с разностью температур следующим уравнением:

$$A/Q = (T_1 - T_2)/T_1, \quad (1.2)$$

где T_1 — высшая температура рабочего тела, т. е. температура резервуара с запасом тепла, а T_2 — температура охлаждающей среды (холодильника). Следовательно, только часть энергии, полученной при сжигании топлива, можно перевести в механическую (полезную) энергию. Например, у двигателя, работающего в температурном интервале между 500°C (773 K) и 30°C (303 K), теоретический к. п. д. составляет примерно 60%, на практике он гораздо меньше.

Особенно отметим, что в изолированной системе — Двигатель Карно + Резервуар с запасом тепла + Холодильник — энтропия всей системы в идеальных условиях остается постоянной на каждом этапе. Распространено неправильное мнение, будто на некоторых этапах энтропия возрастает, а на последующих происходит соответствующее ее уменьшение. Но в таком случае эти «последующие этапы» противо-

речили бы второму закону. На самом деле тепло, а значит, и энтропия просто перемещаются между рабочим телом и резервуаром с запасом тепла или холодильником. Это утверждение, конечно, можно распространить и на химические процессы. В идеальных условиях сумма энтропий для реагирующей химической системы и окружающей среды остается постоянной на протяжении любого отрезка времени.

В идеальных условиях процесс идет «обратимо». Это означает, что условия лишь бесконечно мало отклоняются от равновесия. В любой данный момент движущая сила как раз достаточна, чтобы преодолеть сопротивление, и потому бесконечно малое изменение параметров могло бы обратить направление процесса. Таким изменяющимся параметром может быть разность температур в тепловом двигателе или разность концентраций в химической системе. В обратимых процессах потери равны нулю.

Уже вскоре возникли сомнения в том, что организмы являются всего лишь простыми тепловыми машинами. Например, основываясь на работах Карно и Джоуля, Томсон [1855] писал:

«...с большой долей уверенности можно сказать, что, когда животное производит работу, преодолевая какие-то силы сопротивления, не происходит превращения тепла во внешний механический эффект. Но никогда не производится полный тепловой эквивалент химической силы; другими словами, организм животного действует не как термодинамический двигатель, и очень вероятно, что химические силы производят внешние механические эффекты посредством электрических сил».

Любопытно, что далее он пишет:

«Какова бы ни была природа этих сил, разум учит каждого индивида, что эти силы в какой-то степени подвержены управлению его воли. Таким образом, одушевленные создания, видимо, могут непосредственно прилагать к неким частицам, движущимся внутри их тел, силу, направляющую движения этих частиц так, чтобы произвести желаемые механические эффекты».

Интересно, есть ли такая воля также у растений и бактерий?

Специалисты по физиологии питания уже в прошлом веке заместили, что из пищи можно получать удивительно высокий выход полезной энергии [998]. Такие опыты удобнее всего проводить на людях, пользуясь специальным устройством — эргометром, учитывая при этом только механическую энергию. С помощью уравнения Карно можно рассчитать разность температур, соответствующую полученному коэффици-

енту полезного действия, как это впервые сделал Фик [585]. При получаемом в опыте 25%-ном выходе механической энергии разница температур должна по расчету составлять 105. Итак, если бы организм был тепловой машиной, для его работы требовались бы температуры как минимум 310 К (температура тела) + 105 = 415 К (142°C). Но в организмах такие температуры никогда не достигаются.

Г. ОРГАНИЗМЫ КАК ХЕМОДИНАМИЧЕСКИЕ МАШИНЫ

Ясно, что энергия, образующаяся при «сгорании» пищи, переходит в работу, не превращаясь в тепло. Сейчас организмы скорее рассматривают как хемодинамические машины в более прямом смысле слова, т. е. машины, в которых химическая энергия непосредственно преобразуется в другие формы энергии. Небольшие градиенты температуры, существующие внутри организмов, никогда не используются для получения работы. На практике организмы работают в изотермических (и изобарических) условиях, что в высшей степени удобно для расчетов.

Уже говорилось, что в биоэнергетике концепция свободной энергии должна использоваться и используется со всей определенностью. В литературе существуют полезные руководства по применению концепции свободной энергии в биоэнергетике, написанные, например, Клотцем [1008, 1009], Ингремом и Парди [909] и Ленинджером [1117, 1118]. Молярная свободная энергия G определяется как

$$G = H - TS, \quad (1.3)$$

где H — молярное содержание энергии, T — температура и S — молярное содержание энтропии. Строго говоря, в изобарической системе H следовало бы называть энтальпией, а G — свободной энтальпией. Но в живых системах изменения объема, допустимые в изобарических условиях, невелики, так что разница между энтальпией и энергией исчезает.

(Кроме того, так как большая часть реакций происходит в растворах, перед названиями соответствующих величин следовало бы ставить слово «парциальная», но если считать это само собой разумеющимся, то можно опускать его.)

Таким образом, энергетика реакций описывается следующим уравнением, выражающим разность между энергией продуктов и энергией реагирующих веществ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.4)$$

Изменение свободной энергии ΔG имеет отрицательное значение, если мы пишем уравнение реакции в том направлении, в котором она идет спонтанно, т. е. как экзергоническая реакция. В противоположном направлении идет эндергоническая реакция. ΔG — это максимальная работа, которую можно получить посредством химической реакции. Она совершается, если реакция обратима (в идеальных условиях). Но если в реакции есть необратимый этап, часть энергии рассеивается в виде тепла и «генерируется» добавочная энтропия.

Как правило, ΔH измеряется калориметрическим методом; ΔG и, следовательно, $T\Delta S$ обычно рассчитывают по результатам измерения химического равновесия. ΔG связана с равновесными концентрациями продуктов ($c_{p1}, c_{p2} \dots$) и реагирующих веществ ($c_{r1}, c_{r2} \dots$) ... и их действительными концентрациями (мгновенными их значениями) следующим уравнением:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{c_{p1} c_{p2} \dots}{c_{r1} c_{r2} \dots} + RT \ln \frac{c_{p1}^* c_{p2}^* \dots}{c_{r1}^* c_{r2}^* \dots} \quad (1.5)$$

при условии, что термодинамические активности¹ можно заменить концентрациями. Для физико-химических стандартных условий (все c_p^* и c_r^* равняются 1, концентрация водородных ионов равна 1, т. е. $pH=0$) ΔG называется ΔG_0 . Для физиологических стандартных условий (все то же, но концентрация водородных ионов 10^{-7} , т. е. $pH=7$), ΔG является $\Delta G'_0$. Значения $\Delta G'_0$ в этой книге взяты, как правило, из работы [323], но для многих реакций более новые данные указаны в работе [171].

Константа равновесия K определяется как

$$K = \frac{c_{p1} c_{p2} \dots}{c_{r1} c_{r2} \dots} \quad (1.6)$$

Таким образом, для стандартных условий

$$\Delta G_0 \text{ (или } \Delta G'_0) = -RT \ln K. \quad (1.7)$$

Поскольку ΔG_0 (или $\Delta G'_0$) — мера тенденции к прохождению данной реакции, она известна также как сродство реакции. Сродство тем больше, чем больше отрицательная ΔG_0 ($\Delta G'_0$).

¹ Следует напомнить, что термодинамические активности — это, так сказать, идеализированные концентрации. В термодинамическом отношении (в отношении изменения свободной энергии в реакциях) система ведет себя так, словно концентрации имеют не те значения, которые дает прямой химический анализ, а значения, указываемые термодинамическими активностями.

т. е. чем более экзергонична реакция в стандартных условиях. Следует подчеркнуть, что на самом деле экзергоничность или эндергоничность реакции в данных условиях определяется не стандартными величинами (ΔG_0 или $\Delta G'_0$), а величинами ΔG или $\Delta G'$, т. е. работа, которую можно получить за счет реакции, зависит от действительных концентраций (точнее, активностей), реагирующих веществ и продуктов.

Другие реакции связаны с твердыми структурами внутри клеток, например с митохондриями. Их точное рассмотрение требует применения концепций многофазной термодинамики и, естественно, химии твердого тела. Но в этой книге мы воспользуемся приближенными подсчетами.

Д. ДИНАМИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ОРГАНИЗМОВ

В идеальном случае, когда реакции обратимы, энтропия не возникает. Энтропия просто порциями размером $T\Delta S$ (уравнение 1.4) переходит между работающей системой и внешней средой. Производство энтропии идет на необратимых этапах реальных процессов (1, Б).

Реакции не могут идти полностью обратимо, если их скорости конечны. А скорость в той или иной мере необходима организмам во всех их жизненных отправлениях. Обмен веществ не должен быть слишком медленным. Следовательно, полная обратимость не может быть достигнута, и неизбежно возникает энтропия. Из этого ясно, что энтропия производится всегда, если организм выполняет внешнюю работу.

Но почему даже покоящаяся клетка, которая, казалось бы, не выполняет никакой работы, все же производит энтропию? Почему для всех организмов характерен основной обмен (обмен в состоянии покоя)? У бактерий, о которых в дальнейшем здесь будет много сказано, энергия основного обмена называется «энергией поддержания» (см. [444, 610, 1442]).

Объясняется это «динамическим состоянием веществ, входящих в состав тканей тела», установленным Шенхаймером [836, 1646]. Исследования с помощью меченых атомов, поначалу с помощью дейтерия, показали, что концентрации большинства биомолекул даже в покоящихся организмах поддерживаются не статически, а динамически. Это означает, что обменные процессы продолжаются и в состоянии кажущегося покоя, причем разложение (катаболизм) и синтез (анаболизм) компенсируют друг друга. Для протекания этих процессов нужна энергия.

Однако не все биомолекулы находятся в динамическом состоянии. В качестве примера можно привести генетический

материал (ДНК), некоторые белки млекопитающих — гемоглобин или казеин [281—283]. По крайней мере некоторые из белков бактерий поддерживаются не динамическим образом ([866]; другие сведения, частично противоречивые, приводятся в работах [281, 282]).

Опыт показывает, что такие антагонистические процессы, как катаболизм и анаболизм, всегда идут разными путями. Это и понятно. Катаболические реакции, как правило, экзергоничны, так что соответствующие анаболические реакции не могут идти самопроизвольно, во всяком случае не в тех же условиях. Поэтому для анаболизма используются другие пути, позволяющие вложить дополнительную химическую энергию. Как правило, анаболические процессы требуют больше полезной энергии, чем получается при катаболизме. Часто в катаболических реакциях, поддерживающих динамические состояния, совсем не образуется полезной энергии, а энергия рассеивается в виде тепла.

Хорошим примером биомолекул, находящихся в динамическом состоянии, могут служить сывороточные белки позвоночных. Их концентрация в крови поддерживается на одном уровне в результате функционирования специфических циклов. Так, сывороточный альбумин образуется в рибосомах клеток печени из аминокислот в ходе хорошо известного процесса синтеза белков, протекающего под контролем ДНК, при участии мРНК и сопровождающегося затратой энергии (2, Б). Эта энергия высвобождается при гидролизе АТФ — универсального агента переноса энергии (6, А). В стационарном состоянии уровень циркулирующего сывороточного альбумина с той же скоростью падает в результате гидролиза протеиназами.

В организме существуют другие циклы реакций, поддерживающих энергетический метаболизм. Например, в цикле лимонной кислоты (цикл Кребса или цикл трикарбоновых кислот) (13, В) щавелевоуксусная кислота расщепляется и затем снова регенерирует, в то время как органический субстрат превращается в CO_2 и «метаболический водород» [Н]. Последний обычно окисляется атмосферным кислородом с помощью ферментов дыхательной цепи (13, Г).

Щавелевоуксусную кислоту иногда называют катализатором этой реакции. И в предыдущем примере сывороточному альбумину можно приписать роль катализатора в гидролизе АТФ. Важно отметить, что в противоположность обычным катализаторам эти биомолекулы при регенерации (или, точнее, при образовании заново равного количества того же вещества) проходят целые серии точно регулируемых химических превращений.

Циклические процессы, лежащие в основе динамического состояния, можно считать качественно новым, характерным для жизни явлением; возможно, это самая характерная черта жизни в той форме, в какой мы ее знаем. Конечно, для упорядоченной последовательности реакций требуется определенная стабильность реагирующих веществ и продуктов. Вот почему Шредингер [1665] назвал жизнь «квантовым феноменом вблизи абсолютного нуля».

Обычно критериями живого считают свойства, на которых основаны размножение и эволюция, особенно способность к репликации и мутации (см., например, [882]). Конечно, жизнь не могла бы сохраняться и распространяться без репликации, и не могла бы развиваться без мутирования. Но живая клетка в любом случае, даже если она не способна к размножению, резко отличается от кусочка неживой материи.

Е. АКТИВНЫЙ ТРАНСПОРТ

Другой тип динамического состояния наблюдается при так называемом активном транспорте [54, 332, 1647, 1648, 1790, 1896—1898], или транспорте растворенных веществ через мембраны в направлении, обратном «естественному», т. е. такому, в котором двигались бы (диффундировали) эти вещества, если бы не было специальных механизмов, способных обращать это движение и являющихся величайшим достижением жизни, и только жизни. В общем, если не учитывать тонких подробностей, естественное направление указывается изменением свободной энергии, которое должно быть отрицательным:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (1.8)$$

Здесь a — термодинамическая активность, которая опять-таки часто приближенно заменяет концентрацию (c). При диффузии ΔG отрицательна. При активном транспорте ΔG положительна, и за счет свободной энергии в системе должна выполняться «осмотическая» работа. Если между различными отсеками есть разность электрических потенциалов, то при расчете переноса ионов это надо учитывать.

Благодаря активному транспорту могут создаваться большие различия концентраций органических веществ и ионов между клетками и их окружающей средой или между разными отсеками клетки. Если различие достаточно велико, активный транспорт может компенсироваться самопроизвольным обратным потоком через мембрану — тогда наблюдается стационарное состояние. У высших организмов обна-

ружен также «трансклеточный» активный транспорт, идущий через слои клеток. В экспериментах Уссинга изолированная кожи лягушки стала наиболее изученным с точки зрения биоэнергетики объектом мембранологии [1849].

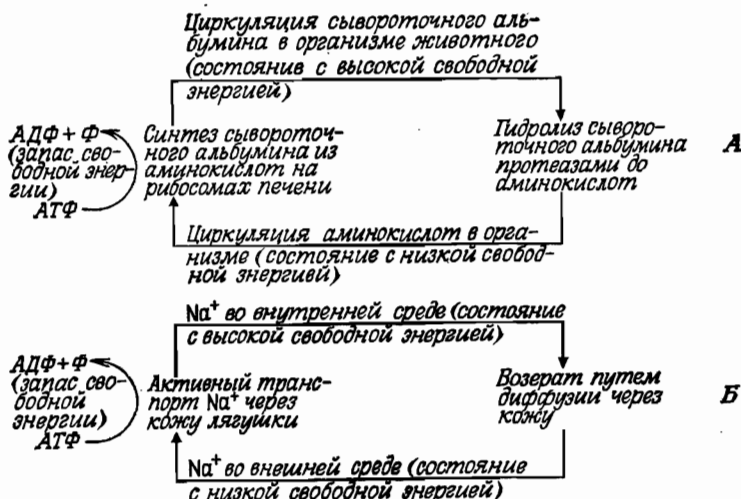


Рис. 1.1. Примеры динамического состояния веществ, входящих в состав тканей тела.

А. В организме позвоночного сывороточный альбумин распадается и синтезируется с равными и постоянными скоростями. Б. Транспорт иона натрия через кожу лягушки и его концентрация. Возникающий при этом градиент концентрации обуславливает диффузию иона натрия в обратном направлении. В стационарном состоянии скорости этих процессов равны.

По-видимому, растворенные вещества перекачиваются через мембрану специальными механизмами; в простых случаях они могут возвращаться посредством обычной диффузии через поры (работа насоса уравнивается утечкой). Как правило, насосы высоко специфичны (хотя не обязательно абсолютно специфичны) к определенным растворенным веществам (субстратам). Направление работы данного насоса определяется асимметричностью мембран.

При активном транспорте, например при динамическом поддержании химического неравновесия (случай сывороточного альбумина), все время должна производиться работа. Так, было показано, что в покое от 20 до 45% общих энергетических нужд нормальной ткани млекопитающего затрачивается на активный транспорт [1978].

В заключение еще раз отметим, что поддержание стационарных (динамических) состояний посредством метаболических реакций очень распространено (рис. 1.1). Преимущество динамического состояния над статическим заключается в

том, что динамическое состояние реагирует на внезапно возникающие потребности; это хорошо знает любой гангстер, который, грабя банк, оставляет работать мотор своего автомобиля.

В этом свете надо рассматривать и исключения. Понятно, что у таких примитивных организмов, как бактерии, динамические состояния, связанные с анаболизмом и катаболизмом, развиты довольно плохо, а активный транспорт хорошо выражен. Главное для бактерий — питание и размножение, а не выживание отдельной особи. Для млекопитающего было бы бессмысленным расточительством поддерживать гемоглобин или казеин (белки, расходуемые или выводимые из тела) в динамическом состоянии. В случае ДНК динамическое состояние было бы даже опасным: ведь задача ДНК как раз и состоит в том, чтобы оставаться в безопасности и неизменности, а не подвергаться риску. Но в целом динамические состояния оказались полезными. Мы не знаем организма, который бы обходился без них, и вместе с тем динамические состояния никогда не наблюдались нигде, кроме живой клетки. Сложные механизмы, необходимые для их поддержания и требующие тонкого контроля, могли развиваться в эволюции только постепенно, за долгое время, в результате проб и ошибок. Эволюция транспорта через мембраны рассматривается в работе Тостесона [1866].

С точки зрения термодинамики открытых систем неравновесные структуры в живых и других системах, находящихся в стационарном состоянии и поддерживающихся постоянной потерей свободной энергии (диссипацией энергии), называются «диссипативными структурами». Диссипация энергии, как мы видели, — основная черта систем, находящихся в динамическом состоянии. При этом неизбежно происходит увеличение энтропии. Диссипативные структуры особенно подробно рассмотрены Пригожином [1472—1474]. С помощью анализа можно выяснить общие свойства таких систем и, исходя из этих свойств, показать, что некоторые типы систем существовать не могут. И все же результаты анализа, как всегда бывает в термодинамике, явно допускают многие разные молекулярные или надмолекулярные механизмы и потому не могут ограничить или предсказать их.

Представление о неравновесности, поддерживаемой постоянным притоком свободной энергии, можно приложить не только к отдельным организмам и их частям, но и к комплексам организмов, даже к целым частям биосферы. В качестве примеров приведем неравновесность свободного азота (16, В) и свободного кислорода (25, В). В этом свете можно рассматривать всю шредингеровскую концепцию термодинамики жизни (1, В).

БИОЭНЕРГЕТИКА И ЭВОЛЮЦИЯ

А. КЛАССЫ БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Из метаболических процессов мы рассмотрим те, которые поставляют энергию в пригодной для использования форме, — биоэнергетические процессы. Их в общем можно разделить на три класса: брожение (7), фотосинтез (8) и дыхание (13). Граница между брожением и дыханием может показаться искусственной, но на самом деле такое деление вполне оправдано (7, А).

Мы рассмотрим взаимоотношения между этими процессами с эволюционной точки зрения и попытаемся найти возможные переходные случаи между классами. Такие переходы должны быть, если считать, что все живое имеет монофилетическое происхождение. Глубокое единство всего живого подчеркнул Ключевер [1011, 1014], основываясь на данных «сравнительной биохимии» [121, 451, 597, 601, 1016, 1914]. Изложение идей Ключевера можно найти у Ларивьера [1085], Ван-Ниля [1919], а также Бенемана и Валентайна [193].

Эволюция предполагает и адаптацию и усовершенствование биоэнергетических процессов. По сохранившимся понятиям организмам мы знаем, что на клеточном уровне эти процессы наиболее разнообразны у самых примитивных групп [471, 1016]. По-видимому, такое разнообразие восходит к тем ранним временам, когда Природа «экспериментировала» в этой области и еще «не решила» выбрать ту знакомую нам схему, которая основана главным образом на взаимно компенсирующихся антагонистических процессах фотосинтеза и дыхания. Следовательно, важнейшие изменения должны были происходить в далеком прошлом.

В противоположность этому при эволюции высших организмов, когда появились такие разные существа, как пчела, кит и рододендрон, биоэнергетические механизмы клеток изменились сравнительно мало. Морфология, анатомия и макрофизиология высших организмов значительно превосходят по своему разнообразию основную биохимию и микрофизиологию, включая биоэнергетику.

Мы примем здесь, что свойства биосферы менялись в значительной степени только в результате активности распространяющейся и развивающейся жизни, например что именно живые организмы обусловили появление кислорода атмосферы [1768]. Следовательно, все довольно модные идеи о большом влиянии на эволюцию случайных катастрофических увеличений интенсивности космических или других лучей, падающих на Землю [1577, 1581], или процессов в земной коре [786] мы оставим в стороне. Убедительные аргументы против таких гипотез выдвинул Симпсон ([1709], см. также [1228]).

Итак, нам надо будет реконструировать пути эволюции биоэнергетических процессов по тем процессам, которые существуют у живущих ныне организмов. Оргель сравнивает задачу такой реконструкции (правда, не по отношению к биоэнергетике) с задачей, заключающейся в том, чтобы проследить развитие техники с самого начала, когда человечество изобрело колесо и рычаг, исходя при этом лишь из знаний о современных машинах [1366].

В эволюции вряд ли происходили крупные скачки между промежуточными типами. В подобных случаях говорят о «принципе неразрывности» [1365]. Кроме того, надо помнить, что способность к совершению того или иного процесса может появиться только при определенных внешних физико-химических условиях, необходимых для его течения. Например, дыхание в обычном смысле этого слова (кислородное дыхание) было невозможно в атмосфере, лишенной свободного кислорода, — в бескислородной атмосфере, как назвал ее Руттен [1584]. Следовательно, в дальнейшем мы будем руководствоваться тем, что каждый шаг в физиологической эволюции должен быть 1) биологически полезным, 2) термодинамически возможным и 3) механически вероятным.

Б. ГЕНОТИП И ФЕНОТИП

В конечном счете в основе всех проявлений жизни лежат метаболические реакции. Эти реакции катализируются и направляются ферментами. Все ферменты представляют собой белки, хотя не все белки — ферменты. Белки строятся в клетках путем «трансляции», согласно инструкциям, заложенным в информационной РНК, а эти инструкции в свою очередь скопированы при «транскрипции» с инструкций, закодированных в ДНК, и эквивалентны им. Это уточненная современная форма знаменитой гипотезы «один ген — один фермент» Бидла и Татума [177].

Таким образом, поток информации идет от нуклеиновой кислоты — «матрицы» — к белку. Это так называемая центральная догма молекулярной биологии [424]. Белки и нуклеиновые кислоты известны как «информационные макромолекулы». Напомним, что не вся РНК представляет собой информационную, или матричную, РНК — мРНК. Существуют также транспортная РНК и рибосомная РНК; они выполняют другие функции в процессе синтеза белков.

Различия между двумя видами информационных макромолекул следует объяснить их характерными химическими свойствами ([1270, 1670]). С одной стороны, нуклеиновые кислоты способны к точной репликации путем спаривания оснований, наиболее известного для двойной спирали ДНК. С другой стороны, они не могут действовать как катализаторы. Это, видимо, объясняется жесткостью цепей нуклеиновых кислот, которая не позволяет им приспосабливать свою пространственную конфигурацию к разнообразным требованиям, предъявляемым к специфическим катализаторам.

Белковые молекулы, напротив, могут принимать бесчисленное множество разных форм и очень тонко приспосабливать их к специфическим нуждам. Скелет белковой молекулы более гибок, и, кроме того, к ней могут быть присоединены боковые группы разных видов; число этих видов в современных белках может достигать 20. Отсюда исключительное разнообразие каталитических функций, которые способны выполнять белки. Вместе с тем, как известно, не существует общего прямого механизма для репликации белков посредством копирования. Причина заключается в том, что аминокислоты не реагируют друг с другом специфически, т. е. одна аминокислота не обязательно всегда реагирует с определенной другой аминокислотой, как это делают нуклеотиды (основания). Взаимодействия между белковыми цепями идут скорее на уровне третичной структуры и по своей природе отличаются от взаимодействия между нуклеотидами.

В зависимости от состава ДНК — «генотипа» — каждый тип клеток обладает определенными метаболическими способностями, или метаболическим потенциалом. Генотип клетки, как правило, остается неизменным. Изменяется он, видимо, только при мутациях и при горизонтальном переносе генов (2, В). При делении гены передаются дочерним клеткам, а на определенных уровнях сложности наблюдаются парасексуальные и сексуальные (половые) процессы для перестановки (перемешивания) генов.

В конкретных условиях и в жизненном цикле конкретной клетки ее метаболические способности могут проявиться или не проявиться. Таким образом, реакции, которые в действи-

тельности происходят в клетке во время ее жизни, определяют ее «фенотип». Фенотип клетки довольно легко может изменяться со временем. Поразительный пример этого — превращение гусеницы в бабочку. В многоклеточных организмах распределение труда между клетками сильно влияет на то, в какой степени развиваются и используются биохимические, и в том числе биоэнергетические, способности или же они пропадают впустую и теряются. Конечно, процессы, протекающие в дифференцированных клетках разных типов, скажем в клетках дерева или взрослого человека, совершенно различны.

Высшие организмы содержат в своих клетках значительно больше ДНК, чем требуется непосредственно для производства белка. Полагают, что большая часть ДНК каким-то образом занята регуляцией, объем которой возрастает с возрастанием сложности организма (см., например, [276, 440, 1024], а также Science, т. 182, № 1009, 1973).

Говоря о механизмах эволюции, мы не будем строго придерживаться терминологии. Порой будут использоваться и более простые, а иногда и более образные выражения. Например, отбросив педантизм, можно сказать, что организмы развиваются в ответ на меняющиеся условия. Меня не пугает телеологический привкус этой фразы. (Да простит меня читатель!) Те, кому не нравится термин телеология, может заменить его на «телеономию» [1443]. Само собой разумеется, мы будем принимать, что эволюция, как обычно полагают, происходит в результате мутаций, рекомбинации и отбора. Современные взгляды на роль мутации в эволюции микроорганизмов можно найти у Дрейка [501], а на роль отбора — у Кубичека [1056].

В. ПЕРЕНОС ГЕНОВ И ЭВОЛЮЦИЯ

Гены передаются от одного поколения к следующему, т. е. «вертикально». У высших организмов, обладают ли они половым процессом или нет, это практически единственная возможность переноса генов. Поэтому для них концепции происхождения и филогенетического древа недвусмысленны.

Но у примитивных организмов, особенно бактерий, наблюдается также «горизонтальный» перенос генов между клетками. Такой перенос может иметь существенное влияние на филогению и таксономию [60, 1539, 1756]. Он делает шаткой концепцию вида у бактерий. Бактериальные клетки иногда рассматривают как сложные мозаики [1449]. Один автор [823] считает даже, что «возможно, лучше было бы представлять себе бактерий как единый «генный фонд», из

которого любой «вид» может брать гены, требующиеся ему в данное время... Таксономия (бактерий), описывающая четко определенные виды или группы родственных видов, в основе своей неестественна. Реальной ситуации более соответствовала бы картина единого «генового фонда», в котором «виды» представляют собой наборы генетической информации, оказавшиеся адаптивными».

Известно по крайней мере четыре механизма горизонтального переноса генов [935]: 1) перенос в виде растворимых молекул ДНК (трансформация), 2) перенос на клеточных частицах (плазмидах), 3) перенос целых участков бактериальной хромосомы (конъюгация) и, наконец, 4) передача ДНК хозяина клетке-акцептору с ДНК бактериофага или без нее. Возможен не только внутривидовой, но и межвидовой и даже межродовой перенос генов. «Нельзя совершенно исключить и ту возможность, что гены могут переноситься через таксономический спектр бактерий, хотя, конечно, при этом перенос должен идти ступеньками, от одного рода к другому близкому роду и так далее, как бы по цепочке».

Но в настоящее время мы можем только сказать, что межвидовой перенос идет тем труднее и встречается тем реже, чем более удалены виды друг от друга, например пока не обнаружен перенос между группами грамположительных и грамотрицательных (17, А, Б) бактерий [935]. ДНК из сильно различающихся организмов не найдет подходящей среды, в которой ее продукты могли бы действовать как ферменты. Если же она каким-то образом все-таки преодолевает «барьер» против вторжения нуклеиновой кислоты, то может совершенно нарушить метаболизм клетки хозяина [1449]. И в природе, и в лаборатории перенос до некоторой степени является вопросом подходящей техники. В конце концов вирусам ведь удается преодолеть все барьеры и ввести свою ДНК.

Если верны самые радикальные взгляды, то попытки построить филогенетическое древо на основании информации о биологических процессах, например биоэнергетических процессах, бесполезны. Во всяком случае, такое древо не будет похоже на настоящее дерево, его ветви будут причудливым образом срастаться друг с другом. Если группы генов передаются от одной группы бактерий к другой, то следует ожидать, что с бактериями происходят совершенно беспорядочные изменения. В этом случае пришлось бы примириться с довольно странными концепциями, например что группа примитивных, строго анаэробных клостридиев внезапно превратилась в аэробные дышащие микроорганизмы!

Но ни экспериментальные, ни другие наблюдения пока не заставляют нас делать такие решительные выводы. Эволюция путем «аккреции», видимо, редка [1203, 1449]. Перенос генов между различными бактериями, несомненно, важное явление, но по-видимому, самые фундаментальные свойства клетки при этом не затрагиваются. Следует отметить, что биоэнергетические процессы (брожение, фотосинтез, дыхание) требуют особенно больших количеств хорошо интегрированных генов. Вся организация клетки должна быть приспособлена к процессам, посредством которых она получает полезную энергию и выполняет работу. Поэтому в настоящее время разумно будет принять, что в результате межвидовых и межродовых переносов генов изменяются лишь детали биоэнергетических процессов, но основные направления эволюции все же определяются обычной, вертикальной наследственностью.

Г. ПРОЦЕССЫ И ВЕЩЕСТВА

Как говорил Гоулэнд Хопкинс, жизнь — это такая штука, которая происходит. Существенная черта жизни — это ее химические процессы в их интегрированной целостности. Они описываются «динамической биохимией». Биомолекулы (нуклеотиды, белки, углеводы, липиды, светочувствительные вещества, минеральные вещества и т. д.) можно рассматривать как опоры, на которых держится сложное переплетение процессов, и это сложное переплетение связывает опоры и поддерживает их. Характер процессов зависит от участвующих в них веществ, а образующиеся продукты в свою очередь зависят от характера процессов.

Из этого следует, что биоэнергетическую эволюцию можно описывать, говоря не о процессах, а о веществах. При достаточно глубоком знании оба описания должны быть эквивалентны. Но если деятельность определенной клетки (конкретнее говоря, биоэнергетические процессы) часто может быть хорошо описана в рамках динамической биохимии, то достаточно подробное описание на языке биомолекул и их пространственного расположения еще долгое время будет для нас практически невозможным.

И все же эволюционная динамическая биохимия нуждается в сотрудничестве с «хемотаксономией» [39, 40, 825, 1563, 1826—1831], т. е. со сравнительным изучением химического состава тканей и органов у разных видов. Хемотаксономия еще до возникновения молекулярной биологии привела к тому, что позже называли «молекулярным подходом к филогении» [596, 597, 600]. В тех случаях, когда имеется информа-

ция о тонкой структуре биомолекул и о их надмолекулярных агрегатах, возможность вклада в эволюционную теорию огромна. Среди специфических продуктов клеток, т. е. биохимических маркеров [1], можно упомянуть пигменты (каротиноиды [725, 1831]) и компоненты клеточной оболочки [1831]; последние обуславливают также реакцию по Граму (17, А, Б).

Основная схема синтеза биомолекул заложена в конечном счете в ДНК (2, Б). Следовательно, данные об эволюционном родстве можно, по-видимому, искать, сравнивая «содержание ГЦ».

Чаргафф [369] заметил, что молярное содержание гуанина и цитозина, с одной стороны, и аденина и тимина — с другой в любом данном препарате природной ДНК одинаковы. Это и понятно, и даже необходимо, в свете предложенной позже, в 1953 г., двойной спирали Крика и Уотсона. Аденин спаривается с тиминном, а гуанин — с цитозином. Поэтому нуклеотидный состав ДНК любого вида можно выразить одним показателем. Этот показатель был определен для многих групп организмов; у бактерий он варьирует между 23 и 74% ГЦ (см., например, [469, 470]). Разумеется, что в таком случае показатель для АТ-пар будет составлять 77—26%. Предполагается, что количества ГЦ у родственных групп сравнительно близки.

(Однако следует быть осторожным с такими выводами [1710]. Оказалось, что содержание ГЦ-пар положительно коррелирует со степенью облучения экосистемы, в которой в норме живут определенные виды бактерий, ультрафиолетовыми лучами. Возможно, это связано с хорошо известной большей чувствительностью тимина к фотохимической димеризации. Поэтому не исключено, что по содержанию ГЦ не всегда с достаточным основанием можно говорить о степени родства.)

Более точную информацию о сходствах и различиях между молекулами ДНК разных видов («гомологичности ДНК») дают эксперименты по гибридизации (спариванию оснований) ДНК. В многочисленных работах описано много различных методик для определения гомологии и приведено много результатов [493, 470, 887, 1203, 1215, 1521, 1628, 1755, 1831].

Максимум информации можно было бы получить, установив полностью последовательность оснований в ДНК. К сожалению, из-за методических трудностей [1204, 1602] полная последовательность оснований молекулы ДНК пока не определена. Но участки таких молекул транслируются с помощью мРНК на язык белков, определяя таким образом по-

следовательность аминокислот в молекуле белка. Белок содержит меньше информации, чем соответствующая часть молекулы ДНК, поскольку одна и та же аминокислота может кодироваться несколькими разными триплетами нуклеотидов (5, В). И все же для выяснения филогенетических взаимоотношений изучение последовательности с помощью белков имеет чрезвычайное значение [69, 422, 452, 2032, 2061—2063]. Определение полных аминокислотных последовательностей технически возможно уже много лет [448, 589, 933, 1208].

До сих пор еще не пришли к единому мнению по вопросу о том, были ли медленные эволюционные изменения состава белка в результате отбора биологически полезными, как считают обычно, или нейтральными [589, 987—990, 1203, 1207, 1540, 2060]. Обсуждение этого важного вопроса с точки зрения скорее организменной, чем молекулярной биологии можно найти в работах Симпсона [1708] и Айалы [107].

Для выяснения последовательности аминокислот чаще всего используют цитохром *c* [477, 478, 588, 589, 1205—1207, 1334]. Кроме того, для подобных целей использовали и другие белки, в том числе фибринопептид, гистон IV и гемоглобин [447, 477]. Прочитана также последовательность аминокислот и в некоторых белках из высших растений [254—258, 1956].

К сожалению, большинство работ по цитохрому *c* проведено на высших организмах. Бактериями, особенно интересными с точки зрения биоэнергетики, в основном пренебрегают. По-видимому, частично это происходит потому, что не всегда ясно, какой цитохром определенной бактерии соответствует цитохрому *c* высших организмов. Другие упомянутые выше белки даже не встречаются у бактерий. Только недавно метод выяснения последовательности аминокислот в цитохроме *c* был применен к фотосинтезирующей бактерии *Rhodospirillum rubrum*, а выяснение последовательности нуклеотидов тРНК было проведено на других бактериях [1237]. Возможно, самым важным объектом анализа последовательности для филогении окажется древний белок ферредоксин (7, Г), который, видимо, есть у всех организмов [341, 449, 450, 527, 773—777, 1158, 1988].

(Кстати, Яманака [2036, 2037] попытался использовать избирательное сродство цитохрома *c* к цитохромоксидазе и нитритредуктазе от разных организмов для построения филогенетического древа; результаты оказались чрезвычайно интересными!)

Результаты расшифровки последовательностей используются с помощью сложных математических методов [446, 447]

для построения отдельных частей филогенетических деревьев. Более того, если использовать палеонтологические данные о времени, прошедшем с момента определенных ответвлений для калибровки, то можно рассчитать средние скорости эволюционных изменений; они различны для разных информационных макромолекул. На основании знания этих скоростей определили, что позвоночные отделились от беспозвоночных примерно 0,6 гигаlet (Гл)¹ назад. Высшие организмы (эукариоты (18), т. е. растения, кроме сине-зеленых водорослей, животные и грибы) отделились от бактерий (прокариотов, 18) в 2,7 раза раньше, чем произошло разделение эукариотов на разные группы [1237]. Ниже будут приведены данные об эволюции биологического превращения энергии, полученные исходя из структуры белка (8, Ж).

В литературе имеются указания, что в случае бактерий горизонтальный перенос генов может быть источником ошибок в филогенетических выводах, сделанных на основании анализа последовательностей аминокислот [823].

Д. БИОЭНЕРГЕТИКА И КЛАССИФИКАЦИЯ

В классификации живых объектов биологи традиционно основывались главным образом на макростроении организмов и их наружных органов (морфологии) и на макрофизиологических процессах, в основном размножении и передвижении. Этот подход весьма плодотворно используется для классификации высших растений, грибов и животных, но для классификации примитивных организмов требуются дополнительные критерии, основанные на микрофизиологических и биохимических данных. Клод Бернар, А. Дорн, П. Уинстон, Г. Молиш и Гоулэнд Хопкинс были среди первых, кто подчеркнул важность этих критериев [601, 1185, 1285]. Среди активных сторонников физиологического подхода был также Львов [1185]: «Шизомикеты (бактерии, Э.Б.) ввиду разнообразия их метаболизма... должны представлять собой замечательный материал для изучения физиологической эволюции. Сравнение биохимических процессов в связи с их эволюцией должно дать результаты первостепенной важности...

Морфологические признаки бактерий не позволяют удовлетворительно разделить их на отряды и семейства. Единственные критерии, которыми располагает морфолог, это форма бактериальной клетки, наличие жгутиков и особенности их

¹ 1 Гл = 10⁹ лет. Эту величину называют также эон. Как поклонник Больцмана, я не могу приписать зону определенную величину [200].

прикрепления, присутствие или отсутствие спор. Ни один из этих признаков не обладает достаточной стабильностью».

Сравнительные достоинства «морфологии» и «физиологии» для классификации вкратце обсуждались много раз [1203, 1305, 1754]. В общем и целом, как показал Львов, физиологические данные тем полезнее, чем примитивнее организмы. Однако проводить классификацию высших организмов на основе их физиологических особенностей явно трудно или даже практически невозможно, поскольку здесь известно огромное число морфологически различающихся видов. Пригодные для классификации метаболические различия невелики и, как правило, неизвестны. Но не следует забывать, что в конечном счете морфология, в том числе микроморфология и физиология, взаимозависимы.

Много лет назад Ключвер и Ван-Ниль [1015] сделали вывод, что для классификации бактерий «морфология остается первым и самым надежным признаком». Этот вывод позже повторили в своих работах Стэниер и Ван-Ниль [1785], а также Ван-Ниль [1912, 1916]. Впрочем, уже в то время эти авторы подчеркивали важность для классификации физиологических, конкретнее, катаболических процессов. Эти процессы в большинстве своем обеспечивают клетки энергией. Значительно позднее Стэниер пришел к выводу, что из функциональных признаков для таксономических целей наиболее удобно использовать метаболические процессы.

В недавней работе Стэниер и др. [1782] еще более подчеркнули значение физиологического подхода к эубактериям (истинным бактериям):

«Их разнообразие лишь в небольшой степени выражается в различии клеточных структур, так как структурная простота этих организмов значительно ограничивает число различных категорий, которые можно установить, пользуясь только структурными признаками. Разнообразие эубактерий отражено главным образом в невиданном у других организмов диапазоне специализированных физиологических и биохимических типов, существующих среди них... Большинство бактерий можно правильно описать, лишь указывая, что они делают, а не просто как они выглядят...» В качестве иллюстрации существующих трудностей авторы отмечают специфический случай фотосинтезирующих пурпурных бактерий (9, 11). Их объединяет особый метаболизм, служащий для получения энергии, и в связи с этим наличие у них специфической группы пигментов. Но среди этих бактерий существуют три разных структурных типа: палочки и спирали, размножающиеся простым делением, и один овальный организм, размножающийся почкованием. Для каждого из этих трех

типов известны морфологические аналоги среди нефотосинтезирующих эубактерий. Вероятно, в этом случае может помочь гипотеза конверсии (14, E). В общем можно сказать, что любое кажущееся противоречие между результатами морфологического и физиолого-биохимического исследований, включая биоэнергетику, следует рассматривать как вызов, как приглашение к более углубленному анализу.

В конечном итоге должны доминировать те критерии, которые позволяют ближе всего подойти к естественной (филогенетической, т. е. эволюционной) классификации организмов, в противоположность фенетической классификации, основанной только на признаках существующих ныне организмов. Цель построения полностью филогенетической классификации, конечно, так далека, что до сих пор нет единого мнения, стоит ли вообще к ней стремиться. Различные взгляды на этот вопрос можно найти в сравнительно недавних работах [216, 330, 467, 835, 837, 1754].

Современная форма фенетической классификации — «нумерическая таксономия» [1756, 1757], в которой подсчитываются признаки и затем подсчетами определяется степень родства организмов. Взвешивания признаков не производится, хотя никто не оспаривает огромного внутреннего интереса филогенетических взаимоотношений, а для их определения, видимо, требуется взвешивание. Таким образом, задача этого подхода состоит в том, чтобы классифицировать по критериям, которые считаются объективными; полагают, что любой хорошо информированный наблюдатель в конце концов придет к тем же выводам. Однако, как отмечают некоторые исследователи, уже в выборе признаков, которые будут использоваться, неизбежно проявляется субъективность суждения (см., например, [732]).

При выяснении филогенетических связей может ввести в заблуждение морфологическая, физиологическая или биохимическая конвергенция. Замечательный пример конвергентной эволюции, насколько нам известно, — это путь разложения и использования бензоата и родственных соединений [344]. И у *Acinetobacter*, и у псевдомонад — групп, как полагают, очень удаленных друг от друга, — наблюдаются одни и те же промежуточные продукты (около дюжины), но разные механизмы регуляции. По-видимому, в данном случае химические свойства субстрата заставили организмы выработать одинаковый путь разложения; очевидно, никакой другой путь химически невозможен. Но не исключено, что здесь имел место горизонтальный перенос целого комплекса генов (2, B), а механизмы регуляции изменились позже.

Оргель сравнил родство с плагиатом [1366]. Ситуация, когда два изобретателя подают заявки на одно и то же изобретение, причем тексты этих заявок тоже в основном идентичны, т. е. когда по крайней мере один из заявителей скопировал идею другого, соответствует ситуации, в которой не только продукты метаболизма, но и ведущие к ним пути идентичны. В этом случае вероятно родство. Напротив, фундаментальное различие путей указывает на конвергенцию. Но, как показывает пример с бензоатом, этот критерий не всегда справедлив.

Общеизвестна, например, конвергенция в случае плавников (рыбы, дельфины, пингвины) или крыльев (птицы, рукокрылые, вымершие рептилии). Возможно, конвергенция в поведении оценена меньше. Например, кто вспоминает, что лисы и гуси, которые известны как образцовые семьянины и заботливые родители, филогенетически связаны только через явно менее добродетельных рептилий?

РАННИЕ УСЛОВИЯ НА ЗЕМЛЕ

А. ОБРАЗОВАНИЕ ПЛАНЕТ

Сейчас считается общепринятым, что планеты образовались вместе с Солнцем путем аккреции компонентов «солнечной туманности» — газа, пыли и метеоритов [212, 1061, 1062, 1083, 1084, 1888, 1893]. По предположению некоторых авторов [50, 58, 91, 340, 1387, 1546—1548], аккреция была столь быстрой, что Земля разогрелась при этом до высокой температуры за счет освободившейся гравитационной энергии. В расплавленной Земле тяжелые компоненты (железо) быстро двигались к центру. При этом «падении» выделялось дополнительное количество гравитационной энергии в форме тепла.

По мнению других авторов [1888, 1890, 1892—1894, 1930, 1061, 1062], Земля вначале была сравнительно холодной, только позже ее недра постепенно разогрелись и расплавились за счет радиоактивных процессов. Эти процессы, как известно, поддерживают сейчас высокую температуру в недрах Земли, а после аккреции в Земле было гораздо больше радиоактивных элементов, чем осталось сейчас. Этими двумя гипотезами не исчерпывается представление об образовании планет солнечной системы; существуют и другие, комбинированные, гипотезы.

Протопланетное облако состояло главным образом из водорода. И сейчас в солнечной системе, если брать ее в целом, водород, хотя он уже давно расходуется Солнцем как горючее, гораздо более обилен, чем все другие элементы, вместе взятые. По-видимому, вторым по обилию элементом протопланетного облака был гелий. Интерпретация различий между планетами — задача «сравнительной планетологии» [2049].

Далекие и холодные планеты-гиганты, особенно Юпитер и Сатурн, возможно, и до сих пор имеют первичные атмосферы, богатые водородом (см., например, [894, 1142, 1323, 1375, 1515, 1516, 1893]). Но в процессе аккреции меньших и более теплых планет (планет земной группы) водород, гелий и другие первичные газы улетучились в космическое пространство. Об этом свидетельствует незначительное содержа-

ние в современной земной атмосфере инертных газов — неона, криптона и ксенона [95, 293, 294, 1583, 1820, 1821]. Исходные (космические) обилия этих инертных газов нормальны. Они примерно так же распространены в космосе, как другие их соседи по таблице Менделеева. Но, не будучи химически связанными в твердых веществах, а оставаясь в первичной атмосфере, они были утрачены при аккреции.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА

Физики и геологи раньше спорили о том, какой возраст следует приписать Земле. Так, в 1799 г. лорд Кельвин отмечал, что для процессов, которые, по мнению геологов, должны были пройти на Земле с момента ее образования, требуется практически неограниченное время. Но как физик он полагал, что со времени отверждения поверхности Земли прошло не более чем 20 млн. лет (см. [115, 300]).

Только после того, как было обнаружено, что долговременным источником тепла могут служить процессы радиоактивного распада, и после того, как Резерфорд в 1904—1905 гг. ввел надежные методы определения возраста, основанные на ядерных превращениях [787, 2046], стала общепринятой шкала геологического времени. Древнейшие из известных сейчас пород найдены в Южной Африке (3,5 млрд. лет; [839]), Гренландии (3,7 млрд. лет; [1287]) и Миннесоте (3,8 млрд. лет; [716]).

Первым полезным радиометрическим методом был хорошо известный «общий» уран-свинцовый метод. В его основе лежит сравнение количества свинца, накопившегося в породе, с количеством урана, из которого получился этот свинец в той же породе, причем предполагается, что все время с момента своего возникновения порода оставалась нетронутой. Этот грубый метод можно применять к породам, начальное («первичное») содержание свинца в которых было сравнительно небольшим, особенно это верно для урановых руд. Позже метод значительно усовершенствовали, измеряя с помощью масс-спектрометра раздельно разные изотопы U и Pb. Очень важно, что изотоп свинца ^{204}Pb не является радиоактивным, поэтому по его количеству можно судить об исходном содержании свинца в минерале.

Другие важные методы, основанные на явлении радиоактивного распада, — это калий-аргоновый и рубидий-стронциевый. При датировании трековым методом [593, 594] сопоставляют число треков в соответствующем минерале, сосчитанное под микроскопом после травления, с содержанием

урана в минерале. В земных минералах треки возникают при спонтанном распаде ^{238}U ; фрагменты распада несут при этом гораздо больше энергии, чем α -частицы от урана, так что при правильно выбранной методике выявляются только эти фрагменты.

Методы для определения возраста Земли основаны на содержании радиогенного свинца в целом («породном») свинце [678, 873, 885, 886, 1409, 2046]. Рассуждения в их самой современной форме идут при этом примерно так. Вначале земной Pb имел такой же изотопный состав, как и Pb, обнаруживаемый сейчас в тех метеоритных минералах, которые практически лишены U и Th. (Для простоты мы не будем принимать Th во внимание). При некоторых условиях доля радиогенного Pb в любой пробе породного Pb (из не содержащих урана минералов) зависит: 1) от промежутка времени, прошедшего между образованием Земли и образованием данной породы, и 2) от содержания U в той части Земли, где добыт радиогенный Pb до того, как образовался этот минерал. В принципе мы имеем два уравнения с двумя неизвестными. Во-первых, мы можем измерить стандартными радиометрическими методами возраст породы (от настоящего времени!). Во-вторых, соотношение количеств радиогенного ^{206}Pb (образовавшегося из ^{238}U) и радиогенного ^{207}Pb (образовавшегося из ^{235}U) в породе определяется только интервалом времени, прошедшего между образованием Земли и данной породы, поскольку оба изотопа возникли из одного запаса U. Из серий таких анализов разных пород рассчитан возраст Земли, составляющий примерно 4,6—4,7 млрд. лет. Сейчас принята величина 4,66 млрд. лет [1716]. Даже если считать, что Земля вначале была холодной, твердая кора не может быть значительно моложе, так как охлаждение сначала должно было идти довольно быстро.

Самый большой возраст метеоритов близок к возрасту Земли [45—47, 679, 995, 1716, 1892, 1937, 2026]. Возраст древнейших лунных пород [57, 1845] имеет тот же порядок. Учитывая такую согласованность всех данных, можно принять, что таков возраст нашей планетной (солнечной) системы, какой мы ее сейчас знаем.

Любопытно, что древнейшие породы, найденные на Земле, значительно моложе древнейших метеоритных и лунных пород. Возможно, в ранней истории Земли происходили какие-то катастрофические события, сопровождавшиеся захватом Луны Землей; затем последовало интенсивное разогревание и связанные с этим интенсивные вулканические процессы [34, 386, 388, 1713, 1881]. Это событие могло значительно

ускорить разделение Земли на ядро и кору. Оно могло также уничтожить всякие свидетельства о ранней коре, гидросфере и атмосфере. Не ясно, почему в этом случае не были уничтожены древние части лунной коры. При этом нелегко было бы выжить и земным организмам.

В. ВТОРИЧНАЯ АТМОСФЕРА ЗЕМЛИ

После того как Земля достигла более или менее современных размеров и структуры, а большая часть первичной атмосферы была утрачена, в результате дегазации (вулканизм, гидротермальные и родственные им процессы) образовалась новая, вторичная атмосфера [357, 358, 867, 1061, 1062, 1573, 1574, 1888, 1889, 1893]. Обычно полагают, что процесс дегазации был постепенным, но, по теории Зингера (З, Б), резкое нагревание привело к быстрому высвобождению газа. Сила гравитации была уже значительной, и Земля смогла в основном удержать вторичную атмосферу.

О значении дегазации можно судить с помощью полуколичественного метода по присутствию ^{40}Ar . Это один из продуктов распада естественного радиоактивного изотопа ^{40}K [1962]. Судя по количеству этого изотопа, он, видимо, образуется сначала в мантии, а не в коре Земли [432, 1677]. Но вторичная атмосфера возникла не только в результате дегазации, а также в результате улетучивания с Земли легких газов, а позднее в результате активности живых организмов.

Некоторые считают, что вначале вторичная атмосфера помимо паров воды содержала частично и другие летучие гидриды (метан, аммиак) и сам водород [1273, 1888, 1889, 1892, 1893]. Эта атмосфера была восстановительной. Возможно, в ней были также двуокись углерода и азот.

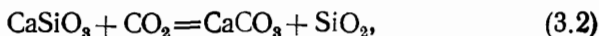
По мнению некоторых других авторов [4, 386, 387, 1574, 1575], вторичная атмосфера с самого начала была почти лишена CH_4 и NH_3 . Эти авторы считают, что атмосфера помимо H_2 и H_2O в основном состояла из CO_2 , CO и N_2 . Экзергоническая реакция



и другие подобные реакции не могли идти быстро. Конечно, даже атмосфера с преобладанием CO_2 была восстановительной, пока в ней присутствовали CO и H_2 . Атмосферу, которая состояла только из CO_2 , H_2O , N_2 , но не содержала O_2 и которая появилась, вероятно, только позже, можно назвать нейтральной.

Компромиссное решение, во многом поддерживаемое количественными данными, предложил Холленд¹ [867, 868, 982]. Он считает, что, пока в верхней части мантии, близко к коре, присутствовало элементарное железо, в атмосфере преобладали метан, H_2 и в меньшей степени H_2O , H_2S и NH_3 . Запасы металлического Fe все время восстанавливали газы, вырывающиеся на поверхность. Только после того, как завершилось образование железного ядра, возможно через 0,5 млрд. лет после образования Земли, место CH_4 , H_2 и NH_3 постепенно заняли CO_2 , H_2O и N_2 . Вполне вероятно, что вулканы еще долгое время продолжали выделять восстанавливающие газы, поэтому в атмосфере содержалось небольшое, но постоянное количество гидридов.

Давление CO_2 , по-видимому, никогда не было особенно большим, иначе кислые моря гораздо сильнее корродировали бы горные породы, чем это произошло на самом деле. Юри [1888, 1889] предположил, что реакция CO_2 с силикатами в присутствии воды, в общем виде выражающаяся как



предотвращала накопление CO_2 («равновесие Юри») [869, 1574]. Здесь под $CaSiO_3$ надо понимать разнообразные силикаты. Равновесия всегда были сильно сдвинуты вправо. В океанах, которые в то время, вероятно, содержали довольно много кремния, постепенно мог выпадать осадок $CaCO_3$ [869].

Из верхних слоев атмосферы, горячей экзосферы, был утрачен свободный водород [1270, 1893]. К сожалению, скорость его утечки не известна даже приблизительно. Предполагают, что из-за высокой теплопроводности и высокой излучающей способности в инфракрасных лучах гравитационная потеря водорода из ранней метаново-водородной атмосферы шла гораздо медленнее, чем из современной атмосферы, в которой преобладают N_2 и O_2 [1517]. Но независимо от скорости утечки водорода наверняка вместе с первичным водородом терялся и тот, который возникал заново при разложении гидридов (включая CH_4 , NH_3 и H_2O) ультрафиолетовым светом [485, 582, 804, 1062, 1888, 1889, 1995].

Какова бы ни была история атмосферы в очень ранние времена, отношение кислород:водород в атмосфере постепенно повышалось. Все же атмосфера еще долгое время оставалась восстановительной. Этот факт имел решающее значение для химической эволюции (4, Б) и определил путь

¹ Я благодарен Г. Холленду за информацию, которую он передал мне в устной и письменной форме.

ранней биологической эволюции. После возникновения жизни содержание H_2 должно было увеличиваться благодаря брожению [2042]. Такое увеличение наблюдается и сейчас в ограниченных частях биосферы. Весь кислород, освобождавшийся под действием света, тут же соединялся с восстановленными компонентами коры, включая гидриды, сульфиды и двухвалентное железо (25, А). Атмосфера оставалась бескислородной.

(Живые организмы оказали решающее влияние на состав земной атмосферы в отношении кислорода (25, А), азота (16, В) и двуокиси углерода (25, В). Жизнь оказалась мощным фактором, поддерживающим гомеостаз [1175].)

В небольшом количестве во вторичной атмосфере все время содержался гелий-4, постоянно образующийся при α -распаде [1022]. Но большая часть этого радиогенного гелия, как и свободный водород, была утрачена [718, 1954]. Об ^{40}Ag , который сохранился в атмосфере, мы уже говорили.

Возможно, здесь пора извиниться перед читателем за то, что в этой книге не обсуждаются изотопные эффекты. Благодаря им палеобиология получила важные и нередко странные результаты, но автору кажется, что время для включения этих данных в книгу такого рода еще не пришло. Ab initio значение этих данных и источники ошибок должен был бы обсудить кто-нибудь из ведущих экспериментаторов в этой области. Напомним, что измеряемые изотопные эффекты определяются не только природой соответствующей химической реакции и температурой, но и тем, в какой степени эта реакция в данных условиях могла завершиться. Кроме того, есть трудно оценимые тривиальные источники ошибок. И все же мы с сожалением оставляем этот важный источник информации за рамками книги.

Г. УСЛОВИЯ НА ПЛАНЕТАХ ЗЕМНОЙ ГРУППЫ

Почему атмосферы планет земной группы — Венеры и Марса — так сильно отличаются от земной и почему климатические условия на них столь негостеприимны? Полагают, что на Венере [907, 1141, 1518, 1893] вследствие ее близости к Солнцу и поэтому более высокой начальной температуры поверхности вода, вышедшая в результате дегазации, не смогла сконденсироваться, как это произошло на Земле. В результате этого между изобилующей в атмосфере двуокисью углерода (сейчас ее давление составляет около 75 атмосфер) и силикатами не смогло установиться равновесие Юри; оставаясь в атмосфере и эффективно удерживая тепло, двуокись

углерода превратила планету в «самопроизвольную оранже-рею».

Отсутствие водяных паров, за исключением малых их количеств, объясняют фотохимическим разложением под действием солнечного ультрафиолета. Водород, освобождающийся при этой реакции, улетучился, а кислород поглощался горными породами. И все же возможно, что облака, находящиеся высоко над поверхностью Венеры, хотя бы частично состоят из льда ([895]; возражения см. [923, 1141]).

На Марсе общее положение иное [203, 708, 788, 907, 2049]. Атмосфера этой планеты, по-видимому, содержит некоторое количество воды, но в ней определенно гораздо меньше CO_2 , чем в атмосфере Венеры. На Марсе обнаружены следовые количества молекулярного кислорода, который, вероятно, является продуктом фотохимических реакций и находится в стационарном состоянии [347, 1229]. Присутствие атмосферы определенной плотности доказывается также наблюдаемыми сильными пыльными бурями.

Марс сравнительно далек от Солнца, его атмосфера не дает парникового эффекта, поэтому там холодно. Как полагают некоторые авторы, планета могла иметь в прошлом мощную вторичную атмосферу, образовавшуюся в результате дегазации, однако из-за малой массы планеты эта атмосфера впоследствии, по-видимому, утратилась [1888, 1893]. Некоторые наиболее заметные особенности поверхности, как полагают, созданы водной эрозией, хотя, по современным данным, на Марсе воды мало. Возможно также, что красноватая окраска поверхностных пород объясняется присутствием железа, окисленного кислородом, остававшимся после фотолиза воды и улетучивания водорода. Если Марс действительно знал раньше лучшие времена, то жизнь, возможно, могла постепенно адаптироваться к современным суровым условиям [1455].

По мнению других авторов, в истории Марса не было периодов с условиями, подобными земным [1304]. Быть может, из-за незначительности массы планеты ее внутренняя активность не могла до сих пор образовать заметную атмосферу и время для эволюции жизни на Марсе еще не пришло [1518]. Недавно на Марсе были открыты области мощного вулканизма и тектонической активности; возможно, это предсказывает бурное будущее планеты [1304].

Многие другие солнечные системы во Вселенной могут иметь планеты, условия на которых являются, были или будут подходящими для развития жизни [294, 295, 1455, 1597, 1598, 1690, 1693]. Эту мысль первым высказал мученик науки Джордано Бруно [299, 1259, 1766].

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ

А. КОНЦЕПЦИИ ОПАРИНА И ХОЛДЕЙНА

Интерес к вопросу о том, как в далеком прошлом возникла жизнь, появился в основном после того, как в 1862 г. были опубликованы результаты знаменитых экспериментов Пастера [1404], разрушивших всякую веру в возможность спонтанного зарождения жизни в наше время. Наряду с другими эта проблема «биопозза» [1440] обсуждалась физиком-экспериментатором Тиндалем в 1874 г. [1884]. Сейчас мало знают об идеях Больцмана, который был не только физиком-теоретиком, но и горячим сторонником Дарвина относительно ранней истории живой материи. В 1886 г. он писал [280]:

«Мы предполагаем, что развились комплексы атомов, которые были способны размножаться, образуя вокруг себя такие же комплексы. Из возникавших таким образом более крупных масс более жизнеспособными были те, которые смогли размножаться делением, затем те, которые обладали тенденцией двигаться в сторону более благоприятных жизненных условий. Этой тенденции сильно способствовала чувствительность к внешним воздействиям — химическому составу и движению окружающей среды, к свету и теплу и т. д.».

В 1904 г. в споре с Оствальдом по поводу счастливой случайности (!) он писал: «Для нас в данном случае безразлично, где миллионы лет тому назад возникла первая протоплазма: зародилась ли она на Земле «случайно», в толще воды или в илистом дне первобытного океана, или же яйцеклетки, споры или другие подобные зародыши попали когда-то на Землю из космического пространства в виде пыли или внутри метеоритов. Более высокоразвитые особи вряд ли могли упасть с неба. Итак, сначала имелись только совсем простые организмы, простые клетки или комочки протоплазмы. Как известно, всем мелким тельцам свойственно постоянное, так называемое броуновское движение; вполне также можно себе представить их чисто механический рост и размножение посредством всасывания соответствующих составных частей из среды и последующего деления. Столь же легко понять, что внешняя среда влияла на их быстрые движения, изме-

няя его. Те комочки, у которых это изменение приводило к тому, что они в среднем (преимущественно) двигались туда, где были более подходящие для всасывания вещества (лучшее питание), лучше росли, чаще делились и вскоре вытеснили всех остальных».

Но тогда было слишком мало физиологических и биохимических данных для успешной работы в этом направлении, и интерес к проблеме пропал. Обсуждение возобновилось только после публикации первых основополагающих работ Опарина [1356] и Холдейна [771]. Оно расширилось после появления классического труда Опарина «Происхождение жизни» сначала на русском [1356], а затем на английском языках [1357].

В основе идей Опарина и Холдейна лежит дарвиновский подход к событиям на недавно возникшей Земле. Мы не можем здесь обсудить подробнее эти новые идеи, сейчас ставшие общепринятыми, и отсылаем читателя к соответствующим монографиям [205, 982, 1270, 1357, 1359, 1360, 1366, 1587] и статьям [792, 1123, 1408, 1362, 1593, 1940]. Можно рекомендовать также популярную книгу Поннамперумы с прекрасными иллюстрациями [1453].

Б. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В КОСМОСЕ И В МЕТЕОРИТАХ

Само существование жизни можно считать доказательством того, что во вторичной атмосфере и в имевшейся тогда гидросфере содержались органические вещества. Из этих двух сфер в дальнейшем образовалась биосфера. Процесс образования биомолекул в том случае, когда он происходит без участия организмов (абиотически), мы будем называть абиогенезом. Медленные изменения состава органической материи в абиотической гидросфере, идущие в результате случайностей и отбора, называются химической эволюцией.

С помощью радиоастрономических методов в космическом пространстве обнаружены различные типы небольших молекул и радикалов, часто органических [273, 316, 317, 622, 1375, 1595]. В качестве типичных примеров упомянем OH , CO , HCN , HCHO и даже $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CN}$, цианацетилен. В одном из классов метеоритов, в углистых хондритах, нашли более крупные органические молекулы [52, 118, 506, 507, 538, 820, 1098, 1297, 1452, 1816]. К наиболее известным метеоритам этого типа относятся метеориты Orgueil, Murchison и Murchison, упавшие соответственно в 1863, 1950 и 1969 гг. История развития научных взглядов на углистые хондриты изложена у Брукса и Шоу [291]. Метеориты этого класса, особен-

но так называемые углистые хондриты типа I, можно близко уподобить первичной материи солнечной системы, если не принимать во внимание уже потерянные ими летучие вещества [50, 52, 758, 1083, 1545, 1548, 2026]. Видимо, этот класс метеоритов нередок в сравнении с другими, но, проходя через атмосферу и падая на Землю, они легко разрушаются.

Современные методы анализа, особенно газовая хроматография, позволили выявить в углистых хондритах большое число органических соединений. Среди них — многие биомолекулы, особенно аминокислоты и основания, включая аденин и гуанин [52, 1067, 1069, 1070, 1097, 1099, 1098, 1100, 1101, 1377], а также порфирины [857]. Некоторые из этих веществ присутствуют лишь в очень малых количествах.

Если метеориты упали давно, как, например, метеорит Orgueil [51], то естественно, что они загрязнены земными веществами; однако с некоторыми из метеоритов, упавших недавно, с самого начала обращались осторожно, предохраняя от загрязнения. Лучшим образцом незагрязненного углистого хондрита, пожалуй, следует считать метеорит Murchison. Загрязнения, попавшие в метеориты, были тщательно изучены, а поискам признаков жизни в углистых хондритах посвящены обстоятельные исследования [379, 380]. Вескими доказательствами отсутствия загрязнения следует считать оптическую неактивность, например, аминокислот и присутствие сходных с «биологическими» видов молекул, которые не встречаются или редко встречаются в живой материи на Земле. Среди аминокислот это, в частности, изомеры аминокислотной кислоты [1069, 1377, 1380]. Похожие на клетки структуры, найденные в хондритах, как теперь полагают, абиогенного происхождения [1570].

Но как же возникли разнообразные и довольно сложные органические молекулы, обнаруженные в метеоритах? Согласно представлениям одной школы [48, 50, 52, 53, 819, 1133, 1816—1818], горячие компоненты солнечной туманности, особенно CO, H_2 и NH_3 , могли вступать в модифицированную реакцию Фишера—Тропша, причем катализатором служила пыль. При охлаждении продукты этих реакций частично захватывались в космосе твердыми веществами. Для того чтобы показать сходство получающихся при таких реакциях продуктов со смесью веществ, найденной в метеоритах, были проведены модельные эксперименты [1817]. При этом учитывали, что на поверхности твердых частиц могли протекать фотохимические реакции [273].

В реакциях, относящихся к типу реакций Фишера—Тропша, почти достигается химическое равновесие (см. [452,

527])). Если судить по составу углистых хондритов, то температура образования веществ, или скорее температура, при которой вещества в почти равновесном состоянии замерзли при охлаждении, была около 360 К [52]. Однако полного равновесия не достигалось, так как при полном равновесии образовалось бы много метана, который улетучивался бы в пространство [48]; много образовывалось бы и графита [1895]. Кроме того, полагают, что конечная смесь обогащалась циклическими соединениями при дальнейшей потере летучих веществ на одной из последующих стадий. Вероятно, сложные органические молекулы, обнаруживаемые сейчас в космосе, не что иное, как эти потерянные летучие вещества. Их непосредственное образование в высоком вакууме вряд ли возможно.

Молекулы из космоса и из метеоритов могли послужить исходным материалом для биосинтеза на Земле [205, 616, 1106]. Ведь если бы они были захвачены Землей при аккреции, то должны были оказаться главным образом в недрах твердой Земли. Здесь они подверглись бы сильному нагреванию в результате радиоактивных процессов. Таким образом, еще до того, как эти вещества хотя бы частично попали на поверхность в результате дегазации, они в основном распались бы на более мелкие молекулы. Термического разложения могла избежать только органическая материя, попавшая на уже сформировавшуюся Землю из углистых хондритов [49, 50] или из комет [1372, 1373, 1375]. О составе комет см. работы [472, 1510, 1973].

В. АБИОСИНТЕЗ НА РАННЕЙ ЗЕМЛЕ

Некоторое количество органического вещества могло образовываться на ранней Земле при взаимодействии карбидов и нитридов металлов с водой [1356, 1360, 1362] и сохраняться в более холодных частях. Действительно, в очень древних породах и сейчас содержатся углеводороды, карбиды и элементарный углерод. Исходя из этого, видные ученые вслед за Менделеевым в разное время высказывали предположения, что часть нефти имеет абиотическое происхождение ([1460, 1558, 1559]; возражения см. [543]).

Как бы там ни было, сейчас многие полагают, что более крупные и сложные органические молекулы возникали в земной гидросфере и атмосфере при затрате энергии. Первым эту идею рассмотрел Холдейн [771], и он же первым в определенной форме выдвинул предположение, что жизнь возникла в отсутствие свободного кислорода. В экспериментах, моделирующих условия на ранней Земле в соответствии

с представлениями Юри, сначала использовались смеси гидридов (CH_4 , H_2O , NH_3 , H_2S). Свободный кислород при этом исключали, поскольку в окисляющей атмосфере органические соединения не образуются.

Реакции гидридов в большинстве случаев эндергоничны и при низких температурах всегда идут медленно. Следовательно, для их протекания необходим дополнительный источник энергии. В первых экспериментах по соображениям удобства энергию вводили в виде электрических разрядов [1264]. Среди продуктов («микромолекул»), образующихся при реакции смешанных восстановленных газов, обнаружены многие аминокислоты [637, 882, 1122, 1124, 1264—1269, 1273]. Весьма примечательно, что особенно много образуется таких аминокислот, которые сейчас встречаются в природных белках, например глицин, аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты. В общем следует сказать, что наиболее обещающими представляются абиосинтетические методы, дающие целые семейства биомолекул.

Как мы уже указывали (3, В), в первичной атмосфере не обязательно должны были преобладать гидриды. Сторонники гипотезы более нейтральной ранней атмосферы, содержащей, кроме H_2 , в основном CO_2 , CO и N_2 , получали с помощью электрических разрядов HCN в смеси CO , N_2 и H_2 [4]. Ниже будет показано, что HCN , в высшей степени реакционноспособное вещество, является подходящим исходным материалом для последующих реакций. Смесь $\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2$, разумеется, по словам Холленда, совершенно невероятна с термодинамической точки зрения. Между прочим, еще в 1913 г. Лёб показал, что если производить электрические разряды в смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$, то образуется глицин.

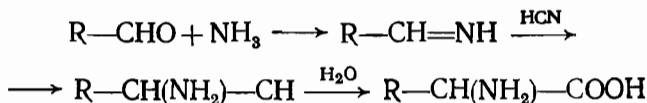
Энергия электрических разрядов (молнии и т. д.) легкодоступна, и, по-видимому, именно эта энергия послужила мощным энергетическим источником, необходимым для абиосинтеза в природе [1366]. Но, возможно, самую важную роль сыграло солнечное ультрафиолетовое излучение [771, 1122, 1273, 1889], которое в большом количестве достигало поверхности Земли [1594]. Пока в атмосфере не было или практически не было свободного кислорода, ультрафиолет не задерживался озоном и его действию ничто не мешало, как в наши дни. В лаборатории изучение абиосинтеза с помощью ультрафиолетового излучения началось довольно давно. Грот и Зюсс [759] из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ получили «углеродные соединения, возможно послужившие исходным материалом для эволюции органической жизни». Позже эксперименты в этом направлении проводили Теренин [1850]¹, Грот и фон Вейссенгоф [760] и Поннамперума [1451].

В солнечном излучении гораздо больше длинноволнового ультрафиолета (>200 нм), чем коротковолнового (<200 нм). Но наиболее вероятные компоненты ранней атмосферы (H_2 , H_2O , CH_4 , NH_3 , CO , CO_2 , N_2) очень слабо поглощают длинноволновые ультрафиолетовые лучи. Как же тогда могли идти эти реакции? Возможно, в результате начального действия коротковолнового ультрафиолета образовывались более сложные органические соединения с полосой поглощения при более длинных волнах. Длинные волны могли также действовать опосредованно, поглощаясь сначала H_2S , который, вероятно, в большом количестве содержался в ранней восстановительной атмосфере. И в самом деле, при облучении соответствующих исходных смесей, содержащих H_2S , длинноволновым ультрафиолетом образуются аминокислоты [1599].

Некоторые авторы рассматривали в качестве возможных источников энергии для абисинтеза ядерный распад [491, 626], ударные волны [152—155, 855, 856] или магматическое тепло [626, 794].

Механизмы реакций, идущих при абисинтезе, можно изучать с помощью масс-спектрометра, разделяя исходные вещества и определяя продукты [1122]. Среди образующихся продуктов особенно важную роль играют радикалы из-за их высокой реакционной способности. Получаются ли при использовании разных источников энергии одни и те же конечные продукты, зависит от того, в какой степени достигается равновесие первичных продуктов.

Из устойчивых промежуточных соединений для образования аминокислот большое значение имеют альдегиды и нитрилы, в том числе HCN [4, 584, 982, 1122, 1266, 1267, 1270, 1373, 1378]. Один из путей образования аминокислот — хорошо известная реакция Штрекера



Среди промежуточных веществ, кроме упомянутых, обнаружены цианамид и его димер [336, 1630, 1794, 1795], а также цианацетилен [1606].

Основания, входящие в состав нуклеиновых кислот, — пурины и пиримидины — видимо, возникали при химических реакциях, идущих в сравнительно мягких условиях с участием цианидов [583, 1122, 1124, 1270, 1373, 1376, 1379, 1607]. Основания нуклеиновых кислот могли также возникать в реакциях типа Фишера—Тропша [2040]. Сахара получены Гей-

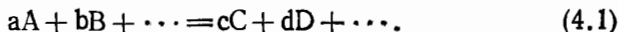
белом и Поннамперумой [648] в системах, содержащих формальдегид после того, как в эти системы введена дополнительная энергия. Бутлеров [324] и многие другие [626, 1124, 1373] наблюдали спонтанное образование сахара из CH_2O . Абиотический синтез пуринов протекает с трудом; более подробно об этом см. в работах [626, 858, 1122, 1124].

Обширную библиографию по химической эволюции можно найти в работах [622, 626, 982, 1122, 1966—1970]; там же приведены списки аминокислот, оснований нуклеиновых кислот и других биомолекул, полученных путем абиосинтеза.

Г. ПЕРВИЧНЫЙ БУЛЬОН

Постоянное поступление извне энергии излучения и других ее видов привело к накоплению на ранней Земле веществ с высоким содержанием свободной энергии. Эти продукты должны были оставаться растворенными или взвешенными в воде; в воду же попадали продукты, образующиеся в атмосфере. Кроме того, могли возникать асфальтоподобные и смолистые вещества [757, 1089]. Наряду с процессами синтеза протекали и процессы распада, так что состояние было близко к стационарному.

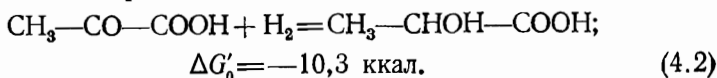
Водный раствор и суспензия, по мнению Опарина и Холдейна, послужили той средой, в которой развилась жизнь — это так называемый «разбавленный бульон» Холдейна. Но вполне вероятно, что многие компоненты адсорбировались погруженными в воду породами и впоследствии здесь вступали в различные реакции (4, Д). Под водой вещества были защищены от разрушения постоянно льющимся ультрафиолетовым светом или электрическими разрядами. Сначала, разумеется, не было ферментов, способных катализировать реакции, и все же некоторые типы реакций могли идти довольно быстро и без ферментов [328]. Общее уравнение разных химических реакций можно выразить как



Каждому типу реакции между растворенными веществами можно приписать изменение свободной энергии ΔG . Самыми важными были окислительно-восстановительные реакции. Позднее они стали всеобщим химическим источником энергии для всего живого [943]. В основе окислительно-восстановительных реакций лежит перенос электрона от восстановителя к окислителю. Если вместе с электроном переносится протон, например передается атом водорода, то такая реакция называется реакцией трансгидрогенирования (гидрогенирование/дегидрогенирование). Решающую роль трансгидрогенирования в метаболизме уже давно подчеркивал Виланд

[1989], а роль этой реакции в метаболизме бактерий — Ключвер [1012, 1016].

Примером такой реакции может служить реакция между пируватом и водородом, дающая лактат:



Записывая это уравнение, мы для простоты не учли электролитическую диссоциацию. Так же мы будем поступать и в дальнейшем в тех случаях, когда не освобождаются и не используются ионы водорода.

Когда окислительно-восстановительный потенциал E можно измерить в гальванических элементах, то он связан с изменением свободной энергии уравнением

$$\Delta G = -nFE \quad (4.3)$$

в случае, если H_2 стоит в левой части химического уравнения, как в нашем примере. F — фарадей, n — количество электрохимических эквивалентов. В физико-химических стандартных условиях (298 К, в другой половине элемента нормальный водородный электрод, $P_{\text{H}} = 1$ атм, $\text{pH} = 0$) мы имеем уравнение

$$\Delta G_0 = nFE_0. \quad (4.4)$$

Если реакция протекает в физиологических стандартных условиях ($\text{pH} = 7$), разница потенциалов по отношению к нормальному водородному электроду (E) дается уравнением

$$E'_0 = -(0,0434 \Delta G_0 / n) - 0,414 \quad (4.5)$$

(величина G выражена в килокалориях, E — в вольтах; [323, 487]). В нашем примере при $n = 2$

$$E'_0 = -0,19 \text{ В.} \quad (4.6)$$

Д. ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ

Следует отметить еще один важный класс реакций — это реакции полимеризации, особенно полимеризации сахаров, аминокислот и нуклеотидов с образованием полимерных углеводов, белков и нуклеиновых кислот (последние две группы являются информационными макромолекулами). Непосредственная конденсация в разбавленном водном растворе при обычной температуре идет с затратой энергии. В качестве типичного примера реакции конденсации приведем конденсацию аминокислот с образованием пептидов (более простые гомологи белков); при этом образуется вода. Как правило, в стандартных условиях для этой реакции требуется

свободная энергия, равная 1,5—4 ккал/моль. Таким образом, конденсация свободных аминокислот в воде при обычных условиях идет в небольшой степени (несколько процентов).

Тем не менее были высказаны гипотезы, в которых предлагались различные специальные механизмы синтеза белка [626, 982, 1124]. Возможно, полимеры, содержащие предшественники аминокислот, образовывались в одноступенчатом процессе при нагревании смеси $\text{HCN} + \text{NH}_3$ или при воздействии электрических разрядов на смесь $\text{CH}_4 + \text{NH}_3$ [1222—1225, 1452]. При этом не предполагалось, что в качестве промежуточных соединений в заметных количествах образовывались мономеры, но при гидролизе возникающих полимеров были получены многие аминокислоты.

Другая возможность состоит в том, что вещества со сродством к воде отнимали молекулы воды от мономеров путем специфических взаимодействий даже в водной среде. Конденсирующими агентами для синтеза пептидов могли быть цианат, цианамид и родственные соединения [181, 336, 338, 581, 903, 982, 1270, 1271, 1457, 1792—1795]. Интересно, что конденсация, а также синтез мономеров могут вызываться ультрафиолетовым светом [1239, 1452, 1457, 1458, 1528, 1794]. Пирофосфат (или, в более общей форме, полифосфат) тоже мог служить конденсирующим агентом [1270, 1500, 1501]. Это соединение было получено в различных довольно вероятных абиотических реакциях [581, 1167, 1272, 1348]. В этой связи возникает проблема, каким образом фосфор, содержащийся в нерастворимых фосфатах (а большая часть этого элемента и должна была содержаться именно в них) мог вовлекаться в реакции [1671, 1672, 1675].

Повышенные концентрации, как правило, способствуют протеканию реакций конденсации [1270]. В частности, полагают, что эти реакции протекали после адсорбции конденсирующихся веществ горными породами. Адсорбентами, а также катализаторами полимеризации могли служить и глины [18, 204, 205, 465, 982]. Наиболее подробные исследования по этим вопросам были проведены Качальским и его сотрудниками [959, 1392, 1389, 1390, 1391, 1393]. В присутствии глинистого минерала монтмориллонита из водных растворов смешанных ангидридов аминокислот и адениловой кислоты (АМФ, см. 6, А) получены довольно длинные полипептидные молекулы. Если при этом присутствовал еще и цеолит, синтез мог начинаться со свободной аминокислоты и АТФ (6, А). Следует, однако, отметить одно затруднение, связанное с процессами, протекающими при участии нуклеотидов, а именно что эти соединения могли отсутствовать в первичном бульоне. Подобные абиосинтезы аденилата или других нук-

леозидмонофосфатов [180, 368, 1167, 1270, 1456, 1500, 1673, 1674, 1794] в целом дали лишь очень скромные результаты [1124]. Не удивительно, что это в равной мере справедливо и по отношению к абисинтезу нуклеозидполифосфатов, например АТФ [1458, 1594, 1936].

Вряд ли неудачи в подобных экспериментах объясняются методическими погрешностями. В организмах все информационные макромолекулы создаются с помощью ферментов при участии нуклеотидтрифосфатов. Но все эти процессы так тонко подогнаны друг к другу, что для абиотического синтеза макромолекул в разумных количествах требуется действие специфических катализаторов. Естественно, что теперь они всегда синтезируются только ферментативным путем. Таким образом, нуклеотиды не могли образоваться при слепом воздействии энергии на первичный бульон. Вряд ли они явились продуктами химической (абиотической) эволюции. Скорее нуклеотиды были «скоинструированы» на более поздних стадиях, в эволюции живой материи. Существование в первичном бульоне соединений, относящихся к классу их предшественников — полифосфатов, включая пирофосфат, можно считать вполне вероятным [1122]. О полифосфатах как конденсирующих агентах мы уже говорили. О пирофосфате будет сказано подробнее в последующих главах (6, В; 8, 3).

При условии что испарение растворов шло до полного высушивания, конденсация могла протекать и без участия каких-либо конденсирующих агентов. Синтез пептидов из смеси аминокислот, содержащих также и ненейтральные компоненты (глутаминовую или аспарагиновую кислоту, лизин), можно вызвать, подвергая эту смесь воздействию тепла ([618, 620—623, 626, 627]; возражения см. [1273]). Как правило, для этого требуется температура порядка 170°, а в присутствии пирофосфата достаточно 50—60°, т. е. конденсация может идти в растворе. Предполагают, что тепло могло поступать из горячих источников и вулканической магмы. Необходимая температура гораздо ниже, чем требуемая для термического (магматического) синтеза аминокислот (4, В).

«Протеиноиды» или «протопротеины», полученные Фоксом, имеют молекулярные веса порядка тысяч. Они содержат все аминокислоты, имевшиеся в исходной смеси, но, как правило, эти соотношения иные, чем в смеси, или беспорядочные. При синтезе протеиноидов наблюдается некоторая избирательность, но также и предпочтительное возникновение определенных последовательностей; в связи с этим такие молекулы рассматриваются как предшественники информационных макромолекул. Протеиноиды имеют каталитические, например эстеразные, свойства [489, 492, 622, 626, 1566].

ЭОБИОНТЫ И ОРГАНИЗМЫ

А. ОТ ЭОБИОНТОВ К КЛЕТКАМ

«Образования» (этот термин нас ни к чему не будет обязывать), возникшие в первичном бульоне, каким-то образом должны были начать вести обмен веществ, расти и ассимилировать растворенные вещества. Но продолжать свое существование и распространяться они могли, лишь «научившись» делиться, как только их размер превзойдет определенные границы. Такие процессы были предшественниками возникших позже механизмов клеточного деления. По-видимому, протекание этих процессов упорядоченным путем давало какое-то преимущество, и постепенно распространились те образования, которые обладали необходимыми для этого механизмами. Такой тип отбора можно рассматривать как примитивный ранний вариант дарвиновской «борьбы за существование».

Образования, проходившие долгий и наверняка тернистый путь от неживой к живой материи, получили название «эобионты» [1440]. Термины «организм» или «живой организм» лучше оставить для образований, имеющих отлаженные механизмы метаболизма и размножения; в них существенную роль играют ферменты. По предположению Аллена [35] и Хэнсона [792], на какой-то ранней стадии появились «каталитические системы с обратной связью», в которых конечный продукт ряда реакций служил катализатором для начальной реакции этого ряда. Такой процесс называют автокаталитическим или процессом с положительной обратной связью. Этот процесс мог положить начало циклам каталитических реакций, столь распространенным сейчас в живых организмах (1, Д).

Все современные организмы состоят из клеток, и все клетки происходят от клеток. «*Omnis cellula e cellula*» (Вирхов). (Историю развития этой концепции можно найти в работе Флоркина и Мэсона [601]). Протоплазма (также используемый нами как ни к чему не обязывающий термин) клеток окружена мембраной. Она служит не только для того, чтобы

удерживать протоплазму в компактном состоянии и отделять ее от среды, но и сама является очень важной органеллой, способной ко многим специфическим функциям. К числу функций клеточной мембраны относится транспорт растворенных веществ в клетку и из нее; такой транспорт может быть «активным» (1, E).

Конечно, подобное описание живого организма не учитывает вирусов. Вирусы не образуют клеток и этим отличаются даже от самых примитивных организмов, например от бактерий [1189, 1190]. В отсутствие живого хозяина типичный вирус не способен к метаболизму и размножению; кроме того, вирус не имеет мембраны. Если в нем и функционируют ферменты, то их функции очень специализированы. Например, у некоторых вирусов ферменты лишь способствуют проникновению в клетку хозяина. Но среди вирусов есть формы, в различных отношениях представляющие собой переход к бактериям (точнее сказать, от бактерий), например инфекционный агент пситтакоза [1117].

Сейчас считают, что вирусы произошли каким-то образом от живых организмов или от их органелл. Но вирусы, во всяком случае их самые крайние формы, лучше не считать живыми организмами, хотя с точки зрения прикладной биологии или медицины это может быть неверно [67, 1996]. Происхождение вирусов обсуждалось в работе Лурии и Дарнелла [1184], а их эволюция — в работе Джоклика [930]. Во всяком случае, вирусы не имеют отношения к проблеме происхождения жизни или к эволюции биоэнергетических процессов в клетках.

Органические компоненты первичного бульона и зобионты давно исчезли. Если бы они не исчезли каким-либо иным образом, их использовали бы в пищу живые организмы. Об этом писал в своем знаменитом письме сам Дарвин [438]:

«Часто утверждают, что в настоящее время имеются все условия для возникновения примитивных живых существ, которые имелись когда-то. Но если бы сейчас (и ах, какое это большое если!) в каком-либо теплом маленьком водоеме, содержащем все необходимые соли аммония и фосфора и доступном воздействию света, тепла, электричества и т. п., химически образовался белок, способный к дальнейшим более сложным превращениям, то это вещество немедленно было бы разрушено или поглощено, что было невозможно в период до возникновения живых существ».

Теперь перейдем к краткому рассмотрению современных представлений о пути возникновения жизни от пребиотического бульона к зобионтам и организмам.

Б. КОАЦЕРВАТЫ И МИКРОСФЕРЫ

Много лет назад А. И. Опарин [1357, 1359—1364] высказал предположение, что в первичном океане образовались капли, содержавшие макромолекулы; эти капли были названы им коацерватами. Такие микроскопические капли описал Бунгенберг де Йонг [246]. Обычно они возникают при смешивании растворенных веществ, несущих разные электрические заряды. Сохранялись только те капли, которые были приспособлены к существовавшим тогда условиям. Возможно, они погружались на дно, и это защищало их от губительного действия ультрафиолетового излучения.

Коацерваты Бунгенберга представляют собой статические системы, но в первичном бульоне постепенно смогли развиться «динамические» капли, стабильность которых увеличилась за счет сбалансированного поступления и выделения компонентов. Внутри капель концентрации растворенных веществ, например аминокислот, могли быть гораздо выше, чем в окружающей их водной среде, поэтому реакции протекали в них довольно быстро. Эти реакции, возможно, были более специфичными, чем в разбавленных растворах; в некоторых каплях, по-видимому, имелись катализаторы, предшественники ферментов. Позднее некоторые капли приобрели способность реагировать на изменения, происходящие во внешней среде, соответствующими компенсаторными изменениями. Для поддержания динамического состояния и для регуляции требовался источник свободной энергии.

Многочисленные работы, в которых исследовалось поведение искусственных коацерватов в различных условиях, были выполнены А. И. Опариним и его сотрудниками. Поразительные данные были получены в одном из экспериментов [1364]: капли, содержавшие фосфорилазу, синтезировали крахмал из имевшегося в среде глюкозо-1-фосфата по мере его диффузии из среды внутрь капель. Если в состав капель вводили, кроме того, амилазу, то крахмал гидролизовался до мальтозы, которая путем диффузии выделялась наружу.

Коацерваты, изучавшиеся Опариним, образованы биогенными макромолекулами. Вот почему Бернал [205] предположил, что коацерваты могли возникнуть только на более позднем этапе эволюции. Однако Эррера [834] смог получить микроскопические капельки из небиогенных макромолекул, инкубируя растворы тиоцианата аммония и формальдегида; по мнению Эрреры, подобные капельки могли существовать в первичном океане [982].

Фокс получил из своих искусственных протеиноидов «микросферы», обрабатывая их водой или растворами соли. Пра-

вильно приготовленные микросферы устойчивы, однообразны и обладают определенной ультраструктурой. В некоторых случаях они имеют двуслойную оболочку и избирательно поглощают растворенные вещества путем диффузии. В гипер- или гипотонических растворах они соответственно сморщиваются или набухают. Микросферы могут расти путем аккреции и размножаться посредством почкования или сходных процессов, несколько напоминая этим микроорганизмы. На какой-то стадии их можно рассматривать как «протоклетки» [622—624, 626, 627].

В исходных представлениях о коацерватах и микросферах не упоминалось о нуклеиновых кислотах. Авторы предполагали, что на этой ступени эволюции единственными информационными макромолекулами были белки. В таком случае позже белки утратили эту исключительную функцию. Но, конечно, можно предположить, что нуклеиновые кислоты содержались в коацерватах и микросферах, особенно в микросферах, состоящих из основных протеиноидов. Согласно представлениям Фокса [624], механизмы с участием нуклеиновых кислот возникли как «эволюционное усовершенствование» и теперь на какой-то стадии мог начаться поток информации в обоих направлениях между двумя типами макромолекул. В литературе изложены некоторые результаты по синтезу олигонуклеотидов протеиноидными микросферами с участием АТФ [625, 628, 940].

Липман [1159] отметил, что с эволюционной точки зрения чрезвычайно интересны современные ферментные системы, синтезирующие полипептиды из богатых энергией производных аминокислот без прямого участия нуклеиновых кислот. Такие системы существуют, например, для биосинтеза бактериальных антибиотиков грамицидина S и тироцидина. Оба соединения можно рассматривать как простые информационные макромолекулы, состоящие из 10 аминокислотных остатков. Но все же в этой системе в качестве катализаторов участвуют ферменты, а по крайней мере в современном мире все ферменты синтезируются на основе информации, содержащейся в нуклеиновых кислотах. Об этих специфических свойствах белков и нуклеиновых кислот мы уже упоминали (2, Б).

В. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА

В противоположность Фоксу Оргель [1270, 1366] считает, что белки никогда не могли воспроизводить себя, а этим свойством обладали только нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды). Образование полинуклеотидов неферментативным

путем, т. е. без участия белков, показано в опытах; например, полинуклеотиды могут синтезироваться путем конденсации подходящих производных оснований на матрице, образованной искусственным полинуклеотидом [1367, 1822]. Процессы такого типа, по-видимому, существовали уже на самых ранних этапах эволюции, и позднее протеканию этих процессов могло способствовать взаимодействие с не несущими информацию полипептидами или белками. Катализаторами, возможно, служили различные поверхности. Полупроницаемые мембраны вокруг первичных образований могли возникнуть только после того, как начался биосинтез, катализируемый ферментами, и когда потребовалось удерживать и защищать продукты этого биосинтеза.

О современном синтезе белков, управляемом нуклеиновыми кислотами, мы уже вкратце говорили (2, Б). Сейчас хорошо известно, что отдельные аминокислоты «кодируются» триплетами нуклеотидов. Например, триплет УЦГ (урацил-цитозин-гуанин) в мРНК обеспечивает включение в белковую цепь молекулы серина. В последние годы генетический код был полностью расшифрован, т. е. было определено, включение какой аминокислоты кодирует каждый из 64 возможных триплетов [351, 1270, 2041]. Насколько известно, этот код универсален для всех организмов.

Возникает вопрос, на чем основано соответствие между каждым триплетом и его аминокислотой, в каждом случае воплощающееся через довольно сложную систему, включающую ферменты и транспортную РНК. Основано ли оно на специфическом предпочтении, сродстве или облегчении реакций (т. е. детерминировано химически) или это случайное соответствие (закрепившаяся навсегда случайность)? В последнем случае определенная генетическая система, связывающая определенный триплет оснований с определенной аминокислотой, выжила потому, что оказалась эффективной в каких-то других отношениях. Этот вопрос до сих пор не решен. Идеи о происхождении генетического кода развивали Рич [1536], Везе [2016, 2018, 2019], Крик [423], Оргель [1365, 1366], Фокс [625], Джукс [939], Миллер и Оргель [1270], а также Диллон [481]. По мнению Оргеля, код всегда должен был быть триплетным; переход от другого типа кода к триплетному потребовал бы невозможной полной перестройки (Рич возражает против этого вывода; [1536]).

Для того чтобы успешно функционировать, синтезированные информационные макромолекулы должны принимать правильную пространственную конфигурацию. Например, молекулы ферментов действуют как катализаторы только в том случае, если они имеют необходимую «третичную» струк-

туру. Более того, должны комбинироваться в пространстве разные типы молекул, образуя «четвертичные» структуры (многие ферменты) или надмолекулярные образования, например мембраны или рибосомы. Как известно, некоторые ферменты и органеллы (рибосомы) в соответствующих условиях собираются спонтанно. В таком случае нет необходимости, чтобы в геноме содержалась дополнительная информация для этого процесса («самосборка»). Но, исходя из общих соображений, считают, что такое положение могло существовать не всегда [600, 1066].

Г. НЕКОТОРЫЕ СООБРАЖЕНИЯ ПО ПОВОДУ САМООРГАНИЗАЦИИ

Совершенно другой подход к проблемам возникновения зобионтов использовал Эйген [541, 542, 1670]. Его цель — создание физико-химической теории отбора в популяции макромолекул и выяснение кинетических принципов самоорганизации. Соображения Эйгена можно изложить в такой форме, что они будут соответствовать принципам необратимой термодинамики, разработанным Пригожином и Глансдорфом [1472].

Сначала рассматривается в высшей степени упрощенная и чисто гипотетическая система, в которой полимеры могут расти путем репликации, потребляя мономеры. Предполагается, что среда может поддерживать рост, в частности обеспечен запас энергии. Но вместе с тем возникающие молекулы опять деполимеризуются с определенной вероятностью на единицу времени.

Если в системе содержится несколько типов мономеров, например несколько нуклеотидов, то в составе индивидуальной цепи может быть закодирована определенная информация («информационный полимер»). Состав задается последовательностью мономеров. Примем теперь, что цепи с разным составом образуются и распадаются с различными скоростями. Поэтому если между цепями происходит конкуренция за мономеры, то наиболее приспособленный тип цепей имеет больше шансов сохраниться. Но самые приспособленные из существующих цепей могут быть побеждены еще более приспособленными, возникающими в результате случайных мутаций, т. е. при неправильной репликации. В конце концов информация создается в результате «самоорганизации». В обычной теории информации информация только передается и ее количество в лучшем случае не уменьшается.

При этом цепям с разным составом можно приписать разные цены. Концепция цены — характерная черта этих сооб-

ражений. Цена представляет собой разность между скоростью образования, умноженной на степень правильности, и скоростью разрушения.

Достоинства комбинированной системы, содержащей и нуклеиновые кислоты и белки, совершенно ясны, по крайней мере теперь, когда она уже существует. Расчеты типа расчета Эйгена можно расширить, включив случай двустороннего увеличения приспособленности в системах, содержащих оба типа известных информационных макромолекул. Конечно, наличие и РНК и ДНК в нашем реальном мире — это еще одно осложнение. По-видимому, никто не пытался рассчитать или испытать другие возможные информационные системы, которые состояли бы из макромолекул совершенно иного строения.

Если коацерваты и микросферы были исследованы всесторонне, причем эти исследования основывались главным образом на эмпирическом подходе, то эйгеновский подход до сих пор остался в основном теоретическим. Но к нему имеют отношение независимо проведенные эксперименты Спигелмана [1274, 1769]. В них изучалось размножение РНК вирусного происхождения, для которой не требуется ДНК, в растворенной системе, содержащей нуклеотиды в качестве строительных блоков, фермента репликазы, которая кодируется этой РНК у *E. coli*, и некоторые другие компоненты. Показано, что при этом происходит отбор сильно измененных молекул РНК, по-видимому особенно приспособленных для данной среды.

А. И. Опарин [1362] считает, что эволюционную концепцию нельзя применять к отдельным молекулам, даже если эти молекулы — гены, что делал в крайней форме Мёллер [1302, 1303, 1594]. С эволюционных позиций скорее следует рассматривать систему в целом, а именно информационные макромолекулы и среду, непосредственно взаимодействующую с ними. Значение репликации по сравнению с метаболизмом не следует переоценивать, как сделал Мёллер. Липман [1158] и Хэнсон [792] также предупреждали против односторонней концентрации внимания только на развитии систем переноса генетической информации. Здесь можно также упомянуть интересные, хотя и спорные взгляды Хиншелвуда [454, 848], который возражал против того, чтобы уделять исключительное внимание свойствам отдельных молекул (в бактериальных системах) и защищал интерпретацию путем своеобразного системного анализа на основе традиционной химической физики.

Вполне вероятно, что на какой-то стадии идеи Опарина и Фокса, с одной стороны, и Эйгена и Спигелмана — с дру-

гой окажутся совместимыми. Как говорит Оргель [1366], коацерваты и органические катализаторы, включая и не информационные полипептиды (см. также [2019]), могли облегчить образование или репликацию самых примитивных нуклеиновых кислот. Дальнейшие соображения относительно самоорганизации молекулярных систем и эволюции генетических механизмов, изложенные вполне конкретно, со ссылками на механизмы, существующие в природе сейчас, были высказаны Куном [1060].

Д. ПРИОБРЕТЕНИЕ ФЕРМЕНТОВ

Приобретение новых ферментов бактериями наблюдалось часто. Поучительный недавний пример «эволюции в действии» дает Бец и др. [208]; эти авторы вводили в среду с *Pseudomonas aeruginosa* новые субстраты (различные замещенные алифатические амиды) и отобрали штаммы, в которых произошли мутации, позволяющие бактериям использовать эти субстраты (см. также [378, 805, 1544]). Примерно таким же образом древние организмы, по-видимому, должны были постепенно увеличивать свой арсенал ферментов, по мере того как запасы органических субстратов в первичном бульоне приближались к концу. Горовиц [880, 881] выдвинул концепцию «ретроградной эволюции», в особенности применимую к биосинтетическим (анаболическим) ферментам. Полагают, что исходно организмы имели прямо в растворе все необходимые им строительные блоки. Но после того, как один из существенно важных субстратов (А) был исчерпан, смогли выжить только те организмы, которые приобрели фермент для превращения предшественника (В) в отсутствующее теперь вещество А. Этот процесс повторился, когда был исчерпан и сам предшественник В, и т. д. К большому достоинству этой концепции следует отнести предположение о том, что за один раз приходилось приобретать способность производить только одно какое-то вещество, иными словами, что ферменты для всего биосинтеза могли быть приобретены поэтапно. Процесс этот происходил независимо на всех синтетических путях, используемых данным организмом. Таким образом, организм мог «сверху донизу» изготовить для себя целые ряды последовательно функционирующих ферментов.

Льюис [1138], Горовиц [881], Уоттс и Уоттс [1957]¹, Оно [1353] и Кох [1021] более подробно проанализировали новообразование биосинтетических ферментов (см. также [451]). Суть их концепции в том, что ген вследствие мутации удваивается и тогда может произвести две молекулы фермен-

та вместо одной. Одна из этих полусистем подвергается постепенной модификации, и в конце концов возникает новый вид фермента. Некоторые экспериментальные данные подтверждают эту гипотезу [805, 1544], но этот механизм «тандемной дупликации генов» также подвергается критике [2033], а многие его детали еще спорны [378, 805, 824, 1236].

Метаболические пути, удлиняющиеся путем ретроградной эволюции, по мере необходимости вполне могли приобретать ферменты, модифицируя («отбирая») существующие уже ферменты других путей, при этом, очевидно, исходные функции приобретенных ферментов утрачивались. Предполагалось, что в природе происходило слияние генов [244, 352, 918, 1929], его удалось вызвать искусственно [1025, 1524, 2050].

(Можно, хотя в этом есть свои трудности, представить себе подобную цепь событий, как сделал Горовиц, и для катаболических путей, связанных с энергетическим метаболизмом [824, 924]. Здесь разрывы в цепи ферментов заполняются «снизу вверх» [1371].)

Постепенно организмы совершенствовали свои наборы ферментов и приспосабливались ко все более и более бедным средам. Используя в качестве источника углерода лишь CO_2 , автотрофы (11, 12, 15) выделились среди других организмов своей большой способностью к синтезу. Таким образом, в противоположность распространенным раньше взглядам автотрофы должны были появиться сравнительно поздно [1016, 1762]. Разумеется, такое предположение заложено и в гипотезах Опарина и Холдейна. Как говорил Ван-Ниль: «Таким образом, физиологическую эволюцию, если говорить только о прогрессивном развитии, а не об утрате функций, можно представить себе как поэтапное приобретение полной независимости от внешних восстановительных веществ».

Автотрофы имеют тенденцию превращаться обратно в гетеротрофы, если дать им подходящие питательные вещества. И вообще, готовность к утратам — это свойство клеток, которое было хорошо изучено на простых системах.

Е. УТРАТА ФУНКЦИЙ

Плодотворная гипотеза Горовица исходит из того очевидного факта, что в обедненной среде прототрофный штамм (способный сам производить для себя необходимый метаболит) имеет преимущества над ауксотрофным (зависящим от наличия готового метаболита). Как было показано, в полных средах ауксотрофы, напротив, растут лучше [2052]. По-видимому, преимущество их состоит в том, что им не прихо-

дится синтезировать так много метаболитов и они могут посвятить себя достижению более важных целей.

(На более поздних стадиях ненужные функции могут обратимо подавляться регулирующими механизмами. Среди современных механизмов регуляции на молекулярном уровне лучше всего изучены ингибирование конечными продуктами или другими веществами (аллостерия) и подавление синтеза фермента. Актуальной задачей становится поиск механизма эволюции контроля и регуляции [443]. Стэниер и др. [1780] предполагают, что способность управлять катаболическими путями была приобретена в эволюции поздно.)

Таким образом, организмы имеют тенденцию утрачивать ненужные гены и ферменты. Это явление играет огромную роль в эволюции, и особенно в эволюции микробов. На утрату функций обратил большое внимание Львов в своей чрезвычайно важной и удивительно односторонней книге, опубликованной в 1944 году в затемненном Париже [1185]. В этой книге он очень пренебрежительно относится к прогрессу.

«Читатель, возможно, подумает, что мы нарочно выделяем патологический аспект физиологической эволюции, его регрессивную сторону. Это происходит не потому, что мы не искали документов или биохимических и физиологических фактов, которые позволили бы утверждать или хотя бы заподозрить существование прогрессивной физиологической эволюции. Мы просто не нашли таких документов...

Для исследователей, относящихся к категории убежденных оптимистов, живые существа находятся на пути постоянного усовершенствования и движутся благодаря существующему направлению благоприятствующего им принципа к идеальному и совершенному состоянию... Но мало кто из биологов с легким сердцем примет идею, что сама физико-химическая структура организмов может быть причиной эволюции, ведущей виды к вымиранию, прелюдией к которому является физиологическая деградация... На многочисленных видах мы видим неоспоримые признаки эволюционной физиологической деградации. Целые группы направляются к исчезновению в силу мощного и неумолимого детерминизма. Деградация и смерть кажутся наиболее вероятными состояниями и существующих видов, и индивидуумов».

Ж. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Чрезвычайно интересна проблема происхождения оптической активности. Известно, что молекулы с «асимметричным» атомом углерода существуют в двух формах, причем одна

является зеркальным отражением другой. Каждая такая форма обладает противоположной оптической активностью. Пастер показал, что те биогенные молекулы, которые, судя по их структуре, способны к оптической активности, обычно и проявляют ее на самом деле. Например, все аминокислоты в белках (за исключением глицина, у которого нет асимметричного атома) принадлежат, по терминологии Э. Фишера, к L-ряду. Теперь шансы для образования оптических изомеров (L- и D-соединений) из полностью симметричных реагентов в полностью симметричной среде совершенно одинаковы. Это относится и к первому исходному абиосинтезу. Так как же вообще в природе могла возникнуть оптическая активность?

Асимметричное действие приписывалось различным физическим факторам (ссылки на литературу см. в работах [9, 545, 1854]). Если асимметрию обуславливает один из этих «слепых» процессов, то оптическая активность — это случайный факт, не имеющий более глубокого значения. Высказывались предположения, что в возникновении оптической активности важную роль сыграли избирательная адсорбция на оптически активном кварце или избирательные фотохимические процессы, протекающие под действием поляризованного света; дневной свет очень слабо поляризован по кругу. После того как было опровергнуто представление о зеркальной симметрии радиоактивного бета-распада, возникли предположения о том, что на абиосинтез повлиял этот процесс. Но, по-видимому, все эти факторы, если они и повлияли как-то на возникновение оптической активности, не могут объяснить такое поистине грандиозное явление, как природная оптическая активность.

Любопытно, что достаточно полное объяснение оптической активности биомолекул сравнительно давно дал Уолд [1939]. Происхождение оптической активности он приписал самой развивающейся жизни:

«Только тот факт, что мы учим химию, глядя на плоские поверхности бумаги и классной доски, делает такую избирательность в наших глазах странной. Мы обычно представляем себе оптические изомеры как очень похожие друг на друга молекулы, но на самом деле они обладают глубокими различиями в форме, а в том типе реакций, от которых зависит жизнь, включающем беспрестанное тонкое прилаживание молекулярных поверхностей, форма играет главенствующую роль. Организмы сделали выбор между оптическими изомерами давно. Пытаться изменить теперь этот выбор — все равно что пробовать надеть левую перчатку на правую руку... Оптическая активность появилась вследствие тонких

структурных потребностей ключевых молекул, из которых постепенно сложились организмы, при отборе оптических изомеров из рацемических смесей».

Считается, что оптические изомеры в принципе идентичны. Но хорошо известно, что эта идентичность исчезает, когда две такие асимметричные молекулы соединяются. Например, если L-соединение реагирует с идентичным ему по всем другим признакам партнером L- или D-конфигурации, то образующиеся в каждом случае продукты (диастереомеры) будут химически различаться. Например, два оптических изомера глицеральдегида (асимметричный атом С отмечен звездочкой)



химически идентичны. Но четыре возможных эфира (у концевых OH-групп) с двумя оптическими изомерами молочной кислоты $\text{CH}_3\text{—H—}^*\text{COH—COOH}$ и $\text{CH}_3\text{—HO—}^*\text{CH—COOH}$ идентичны только попарно, т. е. мы имеем две пары соединений, различающиеся как реальный объект и его отражение. L-глицеральдегидный эфир D-молочной кислоты идентичен по своим химическим и физическим свойствам D-глицеральдегидному эфиру L-молочной кислоты, но не L-глицеральдегидному эфиру L-молочной кислоты.

Следовательно, организмы, в которых все оптически активные молекулы без исключения были бы заменены их оптическими антиподами, были бы идентичны существующим по всем химическим и, таким образом, биологическим свойствам. Однако частичное замещение привело бы к иным результатам. Следовательно, конкуренция и отбор должны благоприятствовать тем организмам, которые содержат оптимальную смесь биомолекул в отношении их оптической активности.

Уолд сообщил, что в состав информационных макромолекул, которые хотя бы частично спиральны (белки и нуклеиновые кислоты), могут без осложнений включаться строительные блоки только одного ряда (D или L). В противном случае молекулы будут чрезвычайно неустойчивы. Синтез таких макромолекул можно сравнить со строительством винтовой лестницы. А *right* правозакрученная лестница ничем не хуже левозакрученной. Но вообразите себе лестницу, витки которой идут поочередно то вправо, то влево! Это вовсе не означает, что в целом организме не могут сосуществовать

оптические антиподы. Довольно часто в составе пептидов, например, встречаются D-аминокислоты.

Чем же руководствовалась природа при выборе L-аминокислот для строительства белков и других соединений, если мир антиподов был бы ничем не хуже существующего? Вполне вероятно, что исходно оптическая активность не была строго определенной и что существовали эобионты с частично или полностью противоположными симметриями их спиральных молекул. Но в конце концов в каждой группе эобионтов, генетически связанных между собой, стали преобладать организмы, молекулы которых характеризовались одной оптической активностью. Из двух групп, образовавшихся таким образом, выжила одна, имеющая лучшую приспособленность по каким-то другим признакам. Итак, последний выбор был обязан случаю, но он должен был произойти. На планетах других солнечных систем примерно в половине случаев выбор должен был оказаться противоположным.

ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

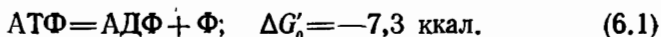
А. СИСТЕМА АДЕНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В дальнейшем мы увидим, что простейшие процессы энергетического метаболизма — это процессы брожения. Каждый из них состоит из ряда экзергонических, анаэробных и нефотосинтетических реакций. На плодотворность термодинамического подхода при рассмотрении этих процессов указывалось еще в 30-х годах. В частности, великолепные книги Мейергофа [1257] и Штерна [1797], написанные до того, как была понята роль так называемых высокоэнергетических соединений, уводили читателя далеко вперед, насколько это было возможно в то время.

Однако опыт показал, что энергия, высвобождающаяся при брожении и в других процессах энергетического метаболизма, становится доступной клеткам в основном после того, как она использована для построения высокоэнергетических соединений. Эту концепцию, центральную для биоэнергетики [98, 891, 945, 946, 1117, 1118, 1858] сформулировал Липман [1155] в своей работе, продолжающей традиции Мейергофа и явившейся эпохальным событием в исследовании биоэнергетических процессов. Липман сам рассказал ее историю [1159]. Время от времени концепция высокоэнергетических соединений подвергалась критике, но даже самые недавние атаки [137, 138] были отбиты, на мой взгляд, вполне успешно [901, 1412, 1998].

Высокоэнергетические соединения характеризуются тем, что в процессе их превращений хотя бы одна из ферментативных реакций переноса группы является высокоэкзергонической. Выражаясь словами Липмана, соответствующий «потенциал группы» высок, а при переносе он падает. В стандартных условиях изменение свободной энергии представляет собой $\Delta G'_0$. При переносе связь, которая раньше соединяла группу с остальной молекулой, разрывается. Это так называемая высокоэнергетическая связь. Конечно, термин не следует понимать буквально. Здесь подразумевается просто высокий потенциал группы. Особенно необходимо помнить, что G всегда выражает свободную энергию (точнее, свободную энтальпию), а не энергию (точнее, энтальпию).

Примерами высокоэнергетических соединений могут служить адениловые нуклеотиды (фиг. 6.1). Они играют роль переносчиков фосфорильных групп. Высокоэнергетический характер этих соединений отчетливо проявляется при гидролизе, когда фосфорильная группа переносится к акцептору — воде. Например, для АТФ



(Чтобы организмы могли использовать эту реакцию, в биоэнергетических процессах она сопряжена с соответствующими эндоэргоническими реакциями; см. 6, Б). Внутри клетки,

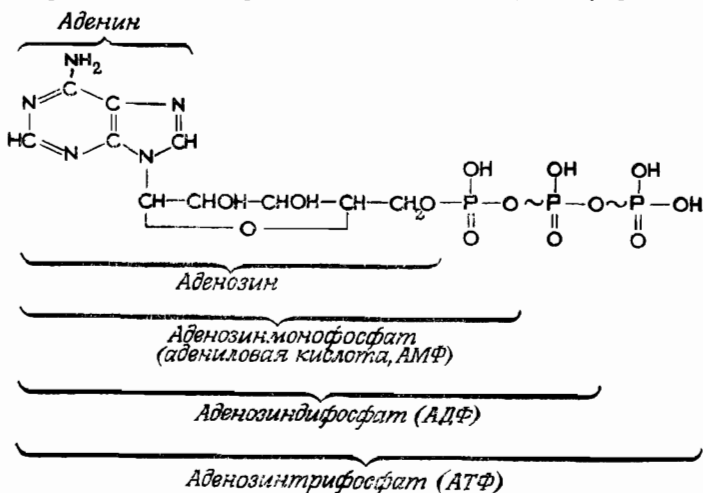


Рис. 6.1. Химические формулы адениннуклеотидов. Их электролитическая диссоциация не показана.

где концентрация фосфата низка, ΔG значительно превосходит $\Delta G'$ по абсолютной величине (см. 1, Г) и может достигать до -12 ккал/моль. Новые данные термодинамики превращений АТФ рассматривает Альберти [21], и там же обсуждается влияние рН и концентрации Mg.

АТФ можно еще изобразить как $\text{АРФ} \sim \text{Ф} \sim \text{Ф}$, где А обозначает аденин, АР — аденозин, Р — рибозу, а волнистая черточка — высокоэнергетическую связь; эта черточка — еще одно нововведение Липмана [944]. Связь между Р и Ф не является высокоэнергетической, поскольку адениловая кислота — соединение, не обладающее высокой энергией. В табл. 6.1 указаны потенциалы фосфорильной группы у некоторых важных промежуточных соединений энергетического метаболизма. Соединения, у которых потенциал выше,

чем у АТФ, отдают фосфорильные группы АТФ, а соединения, у которых он ниже — принимают их в стандартных условиях.

Таблица 6.1

Потенциалы фосфорильной группы у некоторых важных промежуточных соединений

Соединение	Потенциал, ккал/моль	Соединение	Потенциал, ккал/моль
Фосфоенолпируват	—14,8	Глюкозо-1-фосфат	—5,0
1,3-дифосфоглицерат	—11,8	Фруктозо-6-фосфат	—3,8
Фосфокреатин	—10,3	Глюкозо-6-фосфат	—3,3
Ацетилфосфат	—10,1	3-фосфоглицерат	—2,4
АТФ	—7,3	Глицерол-3-фосфат	—2,2

Причины высокого или низкого потенциала группы у различных соединений обсуждались неоднократно [42, 262, 420, 580, 587, 673, 676, 736, 846, 1347, 1435, 1484—1487]. Для разных классов соединений эти причины различны. Прежде всего, согласно уравнению 1.3

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.3=6.2)$$

высокая отрицательная величина ΔG может объясняться либо высокой отрицательной величиной ΔH , либо высокой положительной величиной $T\Delta S$. Первую можно приписать улучшению резонансной стабилизации или улучшению распределения электрического заряда при переходе от реагирующих веществ к продуктам. Например, большая отрицательная величина ΔH объясняет высокоэнергетическую природу входящего в состав мышц креатинфосфата: продукты его гидролиза резонансно стабилизированы лучше, чем исходное вещество.

Вместе с тем высокая положительная величина $T\Delta S$ может быть обусловлена усиленной электролитической диссоциацией продуктов. Так как концентрация ионов водорода в нейтральном растворе должна поддерживаться равной 10^{-7} , энтропия разведения становится значительной. Степень внутреннего вращения в продуктах может быть выше, чем в исходных веществах. Например, внутреннее вращение происходит легче в пируватной, чем в енолпируватной, части молекулы фосфоенолпирувата (ФЕП) — ключевого соединения в гликолизе.

Как подчеркивали Кребс и Корнберг [1047], среди высокоэнергетических соединений некоторые, включая высоко-

энергетические нуклеотиды независимы от окислительно-восстановительного состояния системы. Таким образом, нуклеотиды могут передавать энергию между соединениями, находящимися в различных окислительно-восстановительных состояниях, например между компонентами дыхательной цепи (13, Г). Еще одно преимущество высокоэнергетических нуклеотидов (по сравнению, например, с ацетилфосфатом — см. ниже) — это их сравнительная устойчивость к неферментативному гидролизу [1157].

Среди высокоэнергетических соединений современного мира преобладают высокоэнергетические нуклеотиды, а среди них на первом месте стоит АТФ. Именно АТФ в основном представляет собой главное высокоэнергетическое соединение, образующееся при энергетическом метаболизме. АТФ необходим для самых важных биосинтетических реакций, в том числе для синтеза белков и нуклеиновых кислот. Он служит также единственным источником энергии при сокращении волокон, например мышечных, и по крайней мере в некоторых случаях показано, что он поставляет энергию для выполнения осмотической работы (активного переноса).

Любопытно рассчитать количество АТФ, которое генерируется в день на единицу массы живой материи. Респирометрия методом Варбурга показывает, что среди сбраживающих бактерий $Q_{CO_2}^{N_2}$ нередко имеет величину 300 (300 мл CO_2 высвобождается на 1 г сухой массы в 1 ч в атмосфере азота). Эта цифра получена для молочнокислых бактерий [690, 1796]. Одна молекула кислоты высвобождает из бикарбоната 1 молекулу CO_2 ; такое количество CO_2 соответствует $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль молочной кислоты. (У дрожжей $Q_{CO_2}^{N_2}$ равно 250, а у зеленой водоросли *Chlorella* — лишь около 1.) Примем (7, В), что у бактерий 1 моль молочной кислоты соответствует 1 моль АТФ; тогда можно рассчитать, что 1 г сухой бактериальной массы производит и снова разлагает в день 0,31 моль или 180 г АТФ (молекулярный вес 507). При обычном содержании 2 мкмоль АТФ на 1 г бактериальной массы рассчитано, что число оборотов АТФ у бактерий составляет 300 000 раз в день, а средняя продолжительность жизни молекулы АТФ составляет всего $\frac{1}{3}$ с.

У дышащих бактерий количество образующегося АТФ гораздо выше. Q_{O_2} может достигать величины порядка 2000, иными словами, на 1 г сухой массы образуется 2000 мл CO_2 в 1 ч (*Azotobacter*; [1633]). (У дрожжей Q_{O_2} равно лишь примерно 100, в почке и печени млекопитающих — 10—20, а в органах высших растений — 0,5—4.) Напомним, что при дыхании 1 моль выделенного CO_2 или 1 моль потребленного

O_2 соответствует $1/6$ моль стандартного питательного вещества (гексозы); тогда можно рассчитать, что 1 г бактерий производит 7000 г АТФ в день. Человек массы 70 кг производит из углеводов калорийностью 3000 ккал (700 г — вполне нормальное потребление углеводов в день при кратковременном эксперименте на чисто углеводной диете) 75 кг (!) АТФ за день. Это соответствует, однако, всего лишь примерно 3 г АТФ на 1 г сухой массы ткани человека, а ежедневное число оборотов АТФ составляет всего лишь около 1000. Между прочим, стоимость 75 кг АТФ технической чистоты, выпускаемого промышленностью, равна примерно 150 000 долларов.

Многие читатели удивятся, узнав что живые организмы производят на единицу массы значительно больше энергии, чем Солнце (2 эрг/г·с). Так, человек весом 70 кг, потребляющий 3000 ккал в день, производит $2 \cdot 10^4$ эрг/г·с, а только что упомянутый дышащий *Azotobacter* — 10^8 эрг/г·с.

Неоднократно было показано, что высокоэнергетические и, напротив, небогатые энергией аденозинфосфаты влияют антагонистически на каталитическое действие (!) катаболических и анаболических ферментных систем. В основе этого действия лежат не термодинамические, а кинетические эффекты: активность ферментов при взаимодействии с «модуляторами» или «эффе́кторами» (в данном случае АТФ, АДФ, АМФ) может усиливаться или подавляться. Примером такого влияния служит широко распространённое явление аллостерии (5, E). Потенциальная польза такого регулирования метаболизма очевидна. На практике оказалось удобным [96, 97] выражать влияние аденозинфосфатов их «энергетическим зарядом», рассчитываемым как

$$\frac{[ATP] + 1/2[ADP]}{[ATP] + [ADP] + [AMP]}.$$

Прямые скобки указывают на то, что в формуле использованы концентрации этих соединений. Энергетический заряд обозначает степень, в которой общий запас аденозинфосфатов «наполнен» свободной энергией, т. е. он отражает энергетический статус клетки.

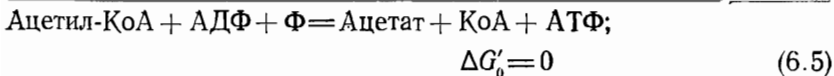
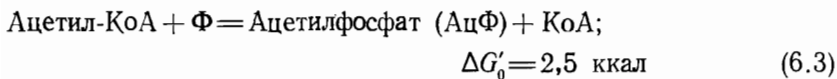
Б. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ

Вернемся к рассмотрению термодинамических данных. Фосфорильные группы некоторых соединений имеют даже более высокие потенциалы, чем фосфорильные группы АТФ, поэтому их фосфорильная группа может быть перенесена на АДФ. К числу таких соединений относится фосфоенолпируват (ФЕП). Фосфорильный же потенциал глюкозо-6-фос-

фата гораздо ниже, в связи с чем АТФ легко фосфорилирует глюкозу в «гексокиназной» реакции. Разумеется, такие трансфосфорилирования экзергоничны.

Уже давно Ключвер под влиянием идеи Рубнера пришел к выводу, что в биосистемах эндергонические реакции могут протекать только в том случае, если они надлежащим образом сопряжены с экзергоническими, и высказал некоторые соображения по поводу возможного механизма такого сопряжения. Позднее Липман показал, что в сопряжении участвует высокоэнергетическое соединение в качестве общего промежуточного продукта двух реакций [1118]. Таким образом, перенос метаболической энергии основан на переносе группы.

Конечный продукт может быть высокоэнергетическим. В качестве примера приведу образование АТФ за счет ацетилкофермента А (ацетил-КоА, тоже открытого Липманом). Тиоэфиры КоА, включая ацетил-КоА, — высокоэнергетические соединения, $\Delta G'_0$ при их гидролизе составляет около —8 ккал/моль. Например, у *Clostridium kluyveri* сопряжены следующие две реакции:



В этом случае общим промежуточным продуктом является высокоэнергетический ацетилфосфат. Иногда ацетилфосфат может служить не только как фосфорилирующий, но и как ацетилирующий агент [1772].

В. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В пересчете на массу окислительно-восстановительные системы содержат больше энергии, чем высокоэнергетические соединения. Так, например, общее изменение свободной энергии при молочнокислом сбраживании глюкозы (7, В) составляет —47 ккал/моль или —260 ккал/кг. Соответствующие значения для использования глюкозы при дыхании (13, А) составляют —686 и —3840 ккал/моль. АТФ же (ΔG в клетке равна —12 ккал/моль) содержит только —24 ккал/кг. Вследствие этого основные запасы энергии во

всех клетках хранятся в форме субстратов, пригодных для сбраживания (или у высших форм — для дыхания). Вместе с тем высокоэнергетические соединения, временно образующиеся при использовании субстратов для сбраживания или дыхания, эффективны благодаря большому числу оборотов. Они более пригодны для быстрой мобилизации энергии для специфических нужд. Их можно рассматривать как агенты переноса энергии («энергетическая валюта»).

В метаболических процессах зобионтов, возможно, уже участвовали высокоэнергетические соединения. Липман [1158] заметил, что приложение энергии окислительно-восстановительных реакций для увеличения потенциала группы было «первым событием на пути к жизни». Образование структурных элементов в сопротивляющихся разрушительному действию внешней среды коацерватных каплях, равно как и образование ранних нуклеиновых кислот, а также механизмов размножения, по-видимому, требовало высокоэнергетических соединений. Но мы ничего об этом не знаем.

Нуклеотиды вряд ли были первыми высокоэнергетическими соединениями в первичном бульоне, так как это довольно сложные соединения, синтезирующиеся с трудом (4, Д). Кроме того, не ясно, был ли АТФ первым среди появившихся высокоэнергетических нуклеотидов, хотя аденин благодаря сильному резонансу более стабилен, чем другие основания, используемые в современных нуклеотидах [1486]. Многие аналоги АТФ являются высокоэнергетическими в такой же степени. Некоторые из них, где аденин заменен другим основанием, например гуанином, сейчас участвуют в определенных реакциях. Достойны внимания также соединения, содержащие другой сахар вместо рибозы.

Миллер и Паррис [1271], а также Липман [1158] рассмотрели возможность того, что неорганический пирофосфат (ФФ) был предшественником АТФ в эволюции. Впервые о ФФ в этом смысле заговорили Кальвин [333, 335], Джонс и Липман [937]. О ФФ как вероятном первичном конденсирующем агенте мы уже упоминали (4, Д). Неорганический пирофосфат встречается у многих современных бактерий [445, 799]. Предположение о ФФ как о предшественнике АТФ решительно поддержал Г. Балчевский [123, 125, 129], основываясь на данных, полученных им для фотосинтезирующих бактерий (8, З), у которых ФФ может до некоторой степени заменять АТФ; было подчеркнуто, что у этих бактерий реакции ФФ идут без участия АТФ, т. е. ФФ образуется не из АТФ. Высшие полифосфаты тоже, по-видимому, играли роль в энергетическом метаболизме [409, 864, 1064, 1065].

Какова бы ни была в настоящее время роль ФФ, система АТФ стала универсальной. Рост биомассы бактерий или грибов обычно коррелирует с количеством продуцируемого АТФ [173, 458, 609, 610, 764, 814, 1286, 1415, 1569, 1682, 1809, 1810, 1919]. В эволюции микроорганизмов развились новые способы образования АТФ, а при переходе к высшим организмам с возникновением разделения труда между клетками — новые методы его использования.

БРОЖЕНИЕ

А. ПРОСТЕЙШИЕ ИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ

Как мы видели, все организмы современного мира, будь то самые древние или самые молодые, стремятся к одной общей биоэнергетической цели — синтезировать достаточное количество АТФ. Но какие из самых древних организмов сохранились до наших дней? Понятно, что ни один из существующих сейчас организмов не является неизменным потомком исходных существ, возникших из эобионтов. Поэтому, чтобы найти такие организмы, которых мы могли бы считать самыми древними, надо искать их среди организмов, наиболее сходных в отношении биоэнергетики с самыми отдаленными предками всего живого.

Без сомнения, в современном мире самые примитивные самостоятельно существующие организмы — это бактерии. Говоря словами Палада [1395], бактериальная клетка, по видимому, представляет собой минимальный, но достаточный пример клеточного уровня в иерархии уровней живой материи. Ее появление ознаменовало собой эпоху в истории жизни. На рис. 7.1 схематически изображено строение бактериальной клетки.

Каждая бактериальная (да и другая) клетка окружена клеточной мембраной, содержащей белки и липиды. Мембрана функционирует как барьер, но в ней также размещены механизмы, осуществляющие транспорт веществ в клетку и из клетки, в том числе насосы, необходимые для активного переноса. Кроме того, вдоль мембран или их внутриклеточных выростов идут процессы бактериального фотосинтеза и дыхания. Вирусы не имеют мембран. О структуре и функции клеточных мембран существует много гипотез (см., например, [1034, 1557, 1565, 1603, 1605, 1790]. В состав «футляра», одевающего клетки, может, помимо клеточной мембраны входить наружная клеточная стенка [1565, 1604, 1605]. Основная функция клеточной стенки — защита бактерий от механических повреждений и осмотического стресса.

Бактерии являют нам огромное разнообразие биоэнергетических и других процессов. Генотипическое и, следовательно, фенотипическое разнообразие между семействами бакте-

рий может быть выше, чем между классами позвоночных [467, 471, 2001], как будто Природа в начале эволюции бурно экспериментировала даже с самыми фундаментальными чертами живого, чтобы выбрать лучшие из них.

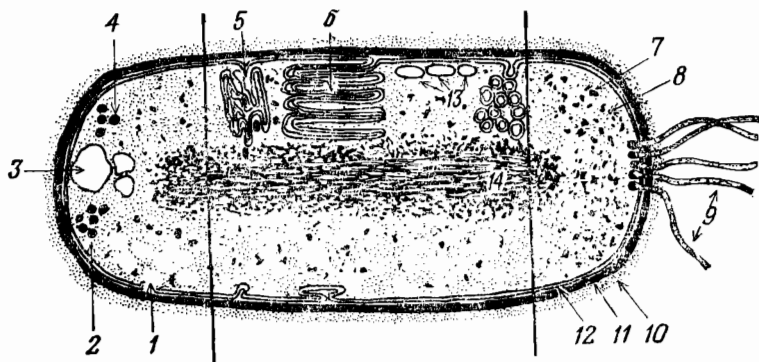


Рис. 7.1. Обобщенная схема бактериальной (прокариотической) клетки (с упрощениями [1633]).

Справа показаны основные органеллы, слева — запасные вещества, в середине — структуры, служащие для фотосинтеза. 1 — полисахарид; 2 — полифосфат; 3 — полиоксibuтират; 4 — липиды; 5 — трубчатые тилаконды; 6 — ламеллярные тилаконды; 7 — рибосомы; 8 — цитоплазма; 9 — жгутики; 10 — капсула; 11 — клеточная стенка; 12 — клеточная мембрана; 13 — везикулярные фотосинтезирующие структуры; 14 — ядро.

Помимо фенотипического разнообразия, бактерии также довольно разнообразны в отношении скоростей их жизненных процессов, в том числе и биоэнергетических. Этот аспект важен и интересен, но все же, рассматривая бактериальный (и другой) энергетический метаболизм, мы оставим его в стороне.

Итак, самыми древними должны быть те бактерии, которые в растворе органических соединений без доступа кислорода могут синтезировать АТФ без прямого участия света. Таков был, по-видимому, образ жизни ранних организмов. К счастью (хотя человек, далекий от биохимии, или врач не всегда сочтут это за счастье), такие организмы существуют и теперь.

Следовательно, мы не будем рассматривать организмы, обладающие дополнительными биоэнергетическими механизмами, а именно механизмами для использования света, для защиты от свободного кислорода или для дыхания. Древнейшие организмы должны были производить АТФ путем брожения. У нас нет достаточных оснований считать, что первичные нефотосинтезирующие анаэробные гетеротрофы (сбраживающие организмы) вымерли как таковые и что все

существующие сбраживающие бактерии — претерпевшие деградацию потомки фотосинтезирующих или дышащих организмов. Однако эта идея не кажется привлекательной.

Пастер рассматривал брожение как «жизнь без воздуха» [1156]. Он писал [1405]: «Брожение — это следствие жизни без свободного газообразного кислорода...» С более современной точки зрения брожение можно широко определить как последовательность анаэробных реакций, приводящих к синтезу АТФ. Участие O_2 в производстве энергии при этом исключено; цепь реакций для производства энергии с использованием O_2 по определению представляет собой дыхание.

(Позже мы увидим, что широкое определение брожения недостаточно. С одной стороны, O_2 может удалять продукты брожения и этим способствовать протеканию реакций, в которых образуется АТФ, не принимая, однако, прямого участия в его производстве (14, В). С другой стороны, в процессах дыхания O_2 может заменяться некоторыми другими неорганическими акцепторами электронов, особенно нитратом, и тогда дыхание идет анаэробно (16). По последним данным, наилучшим критерием брожения следует считать тот факт, что брожение происходит в растворе, а дыхание — в отсеках, ограниченных мембранами (13, Б); кроме того, при дыхании наблюдается поток электронов (13, Г). Как показывает опыт, это справедливо для всех процессов производства АТФ, протекающих с участием кислорода и родственных процессам, идущим с заменителями кислорода (сульфатом, нитратом). Применяя это определение, мы видим, что интуитивное различие между брожением и дыханием оказывается менее спорным, чем можно было думать.)

Итак, лучше всего начать с рассмотрения современных нефотосинтезирующих анаэробных сбраживающих бактерий. Так полагали и многие авторы в своих работах [90, 458, 1047, 1357, 1363]. Конечно, современные представители этой группы должны отличаться по своему метаболизму от ранних организмов уже хотя бы потому, что они используют сейчас продукты жизнедеятельности высших организмов, а не компоненты пребиотического бульона.

Способ, которым образуется АТФ при брожении, назван «фосфорилированием на уровне субстрата» [1502]. Это название указывает, что некоторые из промежуточных продуктов, образующихся при разложении субстрата брожения, сами фосфорилируются. Фосфорилирование на уровне субстрата, по-видимому, древний процесс, так как он протекает прямо в растворе и для него не требуются ни свет, ни свободный кислород. Энергия в конечном счете берется из окислительно-восстановительных реакций. Фосфорилирование на

уровне субстрата отличается от фотосинтетического фосфорилирования (8, Д) и от окислительного фосфорилирования (13, Б), для которых необходимо разделение на отсеки и которые соответственно характерны для фотосинтеза и дыхания.

Уже здесь мы можем пользоваться терминами «прокариоты» и «эукариоты», их не следует пугаться. Однако более подробно мы рассмотрим эти концепции позже (18). К прокариотам относятся самые примитивные организмы, а именно не только сбраживающие, но и многие другие бактерии, а также сине-зеленые водоросли. Все другие, более развитые организмы являются эукариотами: это растения, за исключением сине-зеленых водорослей, все животные и все грибы. В отличие от прокариотов эукариоты имеют хорошо выраженные ядра, почти всегда имеют митохондрии и часто — хлоропласты. У эукариотов эти органеллы гораздо сложнее, чем у прокариотов. Тем не менее фотосинтез и дыхание наблюдаются не только среди эукариотов, но и среди прокариотов.

Б. КЛОСТРИДИИ

Современные сбраживающие бактерии используют для производства энергии множество разнообразных многостадийных процессов. Чтобы выяснить механизм сбраживания или какого-либо другого процесса, как правило, необходимо а) идентифицировать образующиеся продукты, б) выявить необходимые ферменты и в) с помощью изотопов проследить кинетику процесса. К сожалению, классификация многих путей брожения все еще в основном эмпирична и служит главным образом целям практической таксономии. Положены только начала естественной их классификации и оценке роли для сохранения каждого пути в той или иной среде. Можно рекомендовать ряд критических обзоров по этому вопросу [458, 467, 1568, 1633, 1756, 1780, 2027].

Среди многих групп нефотосинтезирующих бактерий встречаются строго анаэробные виды (облигатные сбраживающие бактерии). Мы находим их, например, среди спирохет [343], среди малоизученных граммотрицательных организмов, обитающих в пищеварительном тракте некоторых животных, — в рубце, в слюне и т. д. [1780]. До сих пор неясно, следует ли их рассматривать как паразитов или как симбионтов. Возможно, они не были исходно примитивными, а явились продуктом деградации.

Строго анаэробный образ жизни постоянно свойствен двум другим нефотосинтезирующим группам, явно примитив-

ным, а именно клостридиям и метанобразующим бактериям. Обе эти группы грамположительны. Мы примем, что все предки современных клостридиев и метанобразующих бактерий были нефотосинтезирующими анаэробами. Метанобразующие бактерии, хотя они имеют большое значение и хорошо изучены, все еще ставят перед нами большие теоретические задачи. Неясна и их связь с клостридиями. Поэтому мы скажем о метанобразующих бактериях лишь несколько слов (7, Д), а основное внимание уделим клостридиям.

В. ГЛИКОЛИЗ

Среди процессов, в которых генерируется энергия, в качестве иллюстрации может быть выбран гликолиз (иногда называемый путем ЭМП, по фамилиям Эмбдена, Мейергофа и Парнаса). Липман [1156] назвал его простейшим видом брожения. Несомненно, это и наиболее изученный вид брожения, поскольку он имеет большое хозяйственное значение.

В процессе гликолиза из углеводов образуется пировиноградная кислота. Углеводы могут вступать на этот путь после фосфорилирования. Полимерные углеводы — весьма распространенные запасные материалы, например у современных клостридиев. Для простоты за исходное вещество мы возьмем глюкозу. На пути до пировиноградной кислоты она проходит девять этапов, причем каждый катализируется специфическим растворимым ферментом. Пировиноградная кислота — менее восстановленное соединение, чем глюкоза, а утраченный («активный») водород, обозначенный в уравнении (7.1) как $[H]$, снова появляется в виде НАД·Н¹. Общее уравнение (см. рис. 7.2) записывается как



При этом в реакции $2АДФ + 2Ф$ образуются 2 молекулы АТФ.

При гликолизе в числе фосфорилированных промежуточных соединений образуются дифосфоглицерат и фосфоенол-

¹ Расшифровка сокращенных названий пиридиннуклеотидов: НАД⁺ — никотинамидадениндинуклеотид (раньше назывался ДПН⁺). НАДФ⁺ — никотинамидадениндинуклеотидфосфат (бывший ТПН⁺). НАД·Н и НАДФ·Н — восстановленные их формы; при восстановлении в каждом случае возникает также 1 ион Н⁺. Для простоты набора знак «+» мы в дальнейшем, как правило, будем опускать. В тех случаях, когда точный и НАД(Ф)·Н — окислительно-восстановительный потенциал НАД и НАДФ при этом почти одинаков.

состав соединения не играет большой роли, мы будем писать НАД(Ф)

пируват. Оба эти соединения переносят фосфорильные группы на АДФ (механизмы этого процесса описаны в работах Рэкера [1502] и Ленинджера [1118]) в результате чего получается АТФ.

Термин «гликолиз» обычно используется не совсем точно. Мы будем применять его только к реакциям, с помощью которых из углерода образуется пировиноградная кислота, и не

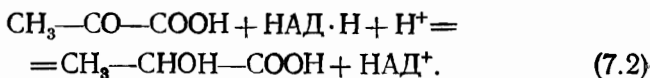


Рис. 7.2. Упрощенная схема гликолиза с выделением аспектов, важных для биоэнергетики.

Здесь и в дальнейшем для простоты не указаны АДФ и Ф, присутствующие в качестве реагирующих веществ или продуктов реакции. [Н] всегда означает НАД(Ф)Н, если нет других указаний.

будем использовать как синоним молочнокислого или спиртового брожения. Эти последние процессы включают не только гликолиз, но и два распространенных варианта устранения активного водорода [Н], который, как видно из уравнения (7.1), образуется наряду с пировиноградной кислотой.

При молочнокислом брожении [Н] переносится на пировиноградную кислоту. Поэтому завершающим шагом этого вида брожения служит реакция

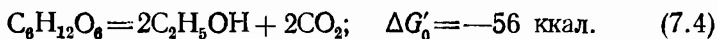


Можно считать, что в этом «гомолактическом» процессе, при котором молочная кислота является единственным образующимся продуктом, происходит «расщепление» глюкозы:



И восстановление пировиноградной кислоты, и молочнокислое брожение в целом можно рассматривать как реакцию трансгидрогенирования, так как при расщеплении глюкозы два водородных атома переносятся из положений 3 и 4 в положения 1 и 6 глюкозы. То, что этот перенос действительно происходит, подтверждено с помощью меченых атомов.

Внутримолекулярное трансгидрогенирование отчетливее выступает в общем уравнении спиртового брожения. Здесь пировиноградная кислота перед восстановлением сначала декарбоксилируется. Конечный результат, если опять опустить синтез АТФ, таков:



Величина $\Delta G'_0$ для синтеза 1 молекулы АТФ, как полагал Бертон, составляет приблизительно -9 , а теперь считают, что его величина $-7,3$ ккал (6, А); отсюда общая величина для молочнокислого брожения, сопряженного с синтезом АТФ в стандартных условиях (для единообразия возьмем величину Бертон), равна -29 ккал. Для спиртового брожения эта величина составляет -38 ккал.

Ферменты гликолиза обнаружены практически у всех исследованных бактерий [2027], хотя гликолиз, видимо, мог приобрести свое теперешнее большое значение только после того, как растения начали в большом количестве синтезировать углеводы [660]; пребиотический бульон не мог быть особенно богат углеводами. С этой точки зрения интересно, что другие классы органических соединений, особенно спирты, карбоновые кислоты и аминокислоты тоже используются клостридиями как субстраты для брожения. Большое число субстратов, которые могут сбраживать клостридии, — вот еще один аргумент в пользу древности этих организмов [458].

Некоторые авторы [463], исходя из любопытного сходства путей реакций в случае щелочного неферментативного разложения углеводов и в случае гликолиза, указывают на возможность эволюции гликолиза из неферментативного разложения в первичных, более щелочных, чем сейчас, водоемах [4, 870].

Гликолиз, возникший уже у самых примитивных бактерий, не исчез при дальнейшей эволюции. По-видимому, все животные и растения способны осуществлять этот процесс. Пировиноградная кислота стала исходным пунктом цикла лимонной кислоты и, таким образом, той формы дыхания, которая присуща большинству организмов.

Молочнокислое брожение на базе гликолиза наблюдается у многих бактерий. Гомолактический процесс, вероятно, появился довольно поздно. Его лучше всего изучать на настоящих молочнокислых бактериях [467], о которых мы еще будем говорить (14, Е). Позже будет также сказано несколько слов о важной роли молочнокислого брожения у позвоночных (22, Е).

Г. ВОДОРОДНЫЕ БРОЖЕНИЯ

В путях брожения, используемых клостридиями, пируват может использоваться не только для образования молочной кислоты или этанола. Поскольку активный водород необходимо удалять из НАД·Н, образованного при гликолитическом производстве пировиноградной кислоты, возникают и другие продукты [610, 686, 1633, 1780]. Кроме того, НАД·Н появляется при синтезе многих строительных блоков клетки, например аминокислот, из субстратов, окисленных до того же уровня, что и углеводы [1044].

Среди продуктов брожения можно упомянуть высшие спирты (бутандиол) и кетоны (ацетон). Относительная или полная нейтральность продуктов может представлять для бактерий преимущество. Однако образуются и различные кислоты, в том числе масляная и янтарная. Образование сукцината происходит при помощи ферментов, совершенно отличных от сукцинатдегидрогеназ, участвующих в реакциях дыхательных цепей ([1715]; 13, В).

Ферредоксины (2, Г) являются важными агентами переноса электронов при разных видах брожения. Эти белки характеризуются сильно отрицательными стандартными потенциалами, близкими к потенциалу водорода [82, 194, 304, 306, 774—778, 1176, 1200, 1293, 1294]. В ферредоксинах (ФД) железо, которое принимает или отдает электроны, в отличие от цитохромов (2, Г, 8, В) содержится не в форме гема. В состав ферредоксинов входит также неорганическая сера. Ферредоксины, выделенные из разных организмов, различаются по составу, но часто взаимозаменяемы. Ферредоксин участвует в высвобождении свободного водорода (и CO_2) клостридиями. Существует также много других, содержащих железо и серу белков с более высокими стандартными потенциалами.

(В анаэробных условиях более высокоразвитые факультативные аэробы, включая *Escherichia coli*, также образуют среди других продуктов $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ методом брожения, но пути образования этих продуктов у факультативных анаэробов отличаются от путей, существующих у строгих анаэробов [743].)

Восстановленный ферредоксин может быть использован для восстановления атмосферного азота [1468, 2011, 2043]. Эволюцию фиксации азота мы не будем обсуждать здесь [194, 321, 322, 906, 1465, 1469, 1470, 1705, 1811, 1837]. Укажем только, что необходимость в этом процессе наверняка возникла уже в ранний период и в самом деле строго анаэробные клостридии уже фиксируют азот. Это делают также

и появившиеся позже фотосинтезирующие бактерии, сине-зеленые водоросли, а также некоторые аэробные бактерии. Эукариоты не способны фиксировать азот [1262].

Д. МЕТАНОБРАЗУЮЩИЕ БАКТЕРИИ

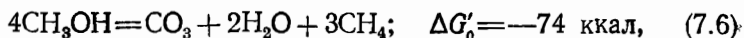
Еще одна строго анаэробная группа — это метанобразующие бактерии, о которых мы уже кратко упоминали [149, 150, 1016, 1758, 1764, 1773, 2020, 2027].

Как правило, метанобразующие бактерии получают энергию путем восстановления CO_2 до CH_4 , используя при этом H_2 :

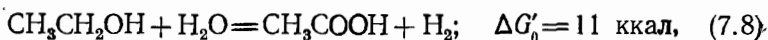


Показано с помощью изотопов, что у исследованных видов весь углерод метана происходит из CO_2 [1774, 1773]. Но в норме эти виды, возможно, не являются автотрофами.

Уже давно наблюдалась также переработка простых органических соединений (спиртов, карбоновых кислот) метанобразующими бактериями. Например [1493]:



Интересен недавно обнаруженный факт [302, 1525, 2020], что *Methanobacterium omelianskii* на самом деле представляет собой ассоциацию (возможно, симбиотическую) двух разных бактерий, одна из которых осуществляет реакцию



а другая —



Итак, только второй из этих видов следует отнести к метанобактериям. Возможно, сходные результаты будут получены и на других «видах», и, быть может, настоящие метанобактерии всегда используют H_2 как восстановитель для CO_2 . Не исключено, что такой межвидовой перенос водорода встречается и в других случаях [1420].

Восстановление CO_2 метанобразующими бактериями происходит в несколько этапов, и в качестве промежуточных продуктов обнаружены другие C_1 -соединения (в связанной форме). Последний этап — получение CH_4 из метилкобаламина, соединения с системой корриноидного кольца и родственного витамину B_{12} , также содержащему кобальт. По крайней мере так обстоит дело в лабораторных условиях.

Но в целом, несмотря на большое число интересных работ, имеющих важное значение, пока мало что известно о механизмах образования АТФ у метанобразующих бактерий [149, 609, 1162, 1493, 1773, 2020].

Кстати, некоторые клостридии могут восстанавливать CO_2 до ацетата с помощью органических соединений или H_2 в экзергонических реакциях [1016, 1162, 1493, 2023], например *C. kluyveri* (10, Б), *C. aceticum* [64, 65, 544, 1153, 1990], *C. thermoaceticum* [66] и *C. formicoaceticum* [65, 63]. Механизмы этих реакций отчасти сходны с механизмами реакций, идущих у метанобразующих бактерий, что указывает на филогенетическое родство, но эти организмы и их родственные связи нуждаются в дальнейшем изучении [64, 1668, 1669].

По мнению Шлегеля [1633], метанобразующие бактерии находятся в экологической зависимости от других обрабатывающих бактерий в том смысле, что они используют конечные продукты их энергетического метаболизма. Это относится, например, к метанобразующим бактериям, живущим в рубце жвачных или в бескислородных водоемах (болотах). Указанную концепцию поддерживает открытие истинной природы «*M. omelianskii*», о котором мы только что говорили. Поскольку метанобразующие бактерии покрывают все свои энергетические нужды, используя в качестве донора электронов H_2 , их можно назвать анаэробными хемолитотрофами (10, В).

Е. ПЕНТОЗОФОСФАТНЫЙ ПУТЬ

Филогенетическая роль так называемого пентозофосфатного пути или гексозомонофосфатного шунта [105, 467, 803, 876, 1047, 1117, 1450, 2027] обсуждается в работах Хорекера [875, 877]. Хорекер рассмотрел также эволюционное значение других путей использования углеводов, например пути Энтнера—Дудорова (ЭД), встречающегося у многих микроорганизмов, включая клостридии [64, 105, 467, 469, 1633, 1777].

Одна из функций пентозофосфатного пути состоит в том, чтобы получать пентозы, входящие в состав нуклеотидов, из гексоз. Пентозы не образуются в процессе гликолиза, и естественно поэтому, что существует отдельный путь для разложения гексоз до пентоз. Другая функция пентозофосфатного пути—это производство метаболического (активного) водорода $[\text{H}]$ в форме НАДФ·Н, как показано на рис. 7.3.

Метаболический водород необходим для многих восстановительных синтезов, которые перечисляются в работе Хо-

рекера [877]. Это — синтез глутамата и, следовательно, других аминокислот из кетоглутарата, синтез высших жирных кислот из уксусной кислоты и синтез дезоксирибонуклеотидов из рибонуклеотидов. Говоря словами Хорекера, «каждый из двух основных путей углеводного метаболизма играет

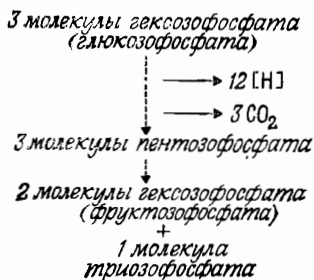


Рис. 7.3. Упрощенная схема пентозофосфатного пути с выделением аспектов, важных для биоэнергетики.

Чтобы произошла суммарная реакция, показанная здесь, требуются три цикла (три оборота колеса).

свою роль в производстве специфических строительных блоков для синтезов, протекающих в клетке... Путь Эмбдена—Мейергофа и цикл лимонной кислоты поставляют не только энергию в виде АТФ и восстановленного дифосфопиридиннуклеотида (НАД·Н), но также предшественников аланина, глутаминовой кислоты и образующихся из нее аминокислот, а также аспарагиновую кислоту и различные продукты ее метаболизма, включая пурины и пиримидины. Пентозофосфатный путь снабжает энергией в виде восстановленного трифосфопиридиннуклеотида (НАДФ·Н) и предшественников для ряда аминокислот, таких, как гистидин и ароматические аминокислоты. Он обеспечивает также образование рибозы и дезоксирибозы».

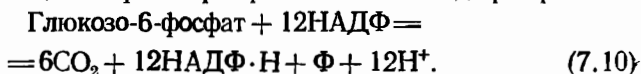
Многие ферменты пентозофосфатного пути растворимы. Так как они имеются у анаэробов, например у клостридиев, реакции этого пути можно считать очень древними. Хорекер считает [875], что это особенно относится к реакциям, в которых из гексоз без дегидрогенирования образуются пентозы и которые идут с участием транскетолазы и трансальдолазы. Эти ферменты, по-видимому, встречаются во всех живых организмах. Еще один аргумент в пользу древности этого пути — то, что некоторые из его реакций, если их обратить, представляют собой часть цикла Кальвина для ассимиляции CO₂ фотосинтезирующими клетками. Хотя этот цикл не обнаружен у сбраживающих бактерий, он распространен среди фотосинтезирующих бактерий (10, Д).

В анаэробных условиях донором водорода служит обычно НАД·Н, а не НАДФ·Н. По мнению Хорекера [877], это, по-видимому, реликт ранних жизненных условий в восста-

новительной атмосфере. Потеря восстановителя, такого, как НАД·Н в дыхательной цепи (13, Г), естественно, не может происходить у сбраживающих бактерий. Аналогично этому у фотосинтезирующих бактерий (анаэробных) основная стадия восстановления — превращение фосfogлицерата в глицеральдегидфосфат — все еще выполняется, как правило, при участии НАД·Н. Но в кислородных условиях, когда электроны от НАД·Н перетекают в дыхательную цепь и в конце концов к свободному кислороду, НАД·Н в общем не может действовать как восстановительный агент для синтеза. Поэтому перед аэробными организмами встает проблема, как все же получить необходимую восстановительную силу. Вследствие этого появляется тенденция связывать реакции пентозофосфатного пути с НАДФ. Таким же образом фосfogлицерат восстанавливается НАДФ·Н у аэробных растений. НАДФ·Н в основном нечувствителен к ферментам дыхательной цепи и поэтому не расходуется (об исключениях будет сказано ниже).

При брожении глицеральдегидфосфата, продукта пентозофосфатного пути, может накапливаться АТФ. Глицеральдегид служит источником для получения лактата или этанола, как в пути ЭМП.

Итак, может ли пентозофосфатный цикл в появившихся позже кислородных условиях играть биоэнергетическую роль как цикл, интегрированный с другими реакциями? Как показано на только что данной схеме, одна молекула гексозы может быть целиком превращена в CO_2 , если бы не было утечки пентозы и цикл повторился бы шесть раз с промежуточной конденсацией триозофосфата в пентозодифосфат:



Некоторые авторы сомневаются в существовании интегрированного пентозофосфатного цикла [877, 1047]. Как довод, говорящий против концепции цикла, выдвигали замену НАД на НАДФ в процессе эволюции. По крайней мере в митохондриях, т. е. у эукариотов, НАДФ·Н как таковой не может входить в дыхательную цепь и использоваться для синтеза АТФ. Интересно, что (в печени крысы) один из пиридиннуклеотидов (НАД) содержится главным образом в окисленной форме, а другой (НАД·Н) — в восстановленной [709, 917, 1049]. Согласно Ленинджеру [1117], пентозофосфатный путь следует рассматривать как ответвление с диффузными концами, способное к большой метаболической гибкости и поэтому не являющееся важным источником АТФ. Регуляцию этого пути изучали Эглстон и Кребс [534].

Другие авторы представляют себе этот путь как интегрированный цикл, служащий для производства энергии [2022]. В частности, у сине-зеленых водорослей, которые, видимо, первые приспособились к дыханию, нет, по-видимому, полного цикла лимонной кислоты в качестве источника метаболического водорода (электронов) для дыхательной цепи; возможно, они утратили этот путь. Для дыхания они, вероятно, могут использовать НАДФ·Н, образующийся в реакциях пентозофосфатного пути [210, 1425].

Ж. ЗАПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Если в окружающей среде имеется достаточное количество питательных веществ, то бактерии превращают субстраты в запасные вещества, служащие хранилищем углерода и энергии. В качестве запасных веществ чаще всего откладываются полимерные углеводы, встречающиеся, например, у клостридиев, молочнокислых и фотосинтезирующих бактерий. Липиды, особенно полимерная оксимасляная кислота (ПОМ; [1125]) тоже имеет большое значение. Известны не содержащие ПОМ мутанты бактерий (*Hydrogenomonas*), которые в норме образуют ПОМ [1638]. Видимо, у мутантов отсутствуют необходимые для этого ферменты. ПОМ и полимерные углеводы находятся в клетках в твердой форме и, следовательно, осмотически неактивны. При необходимости они используются как субстраты для энергетического катаболизма. Некоторые бактерии могут одновременно запасать вещества нескольких разных типов.

Для биосинтеза ПОМ высокоэнергетический ацетилкофермент А конденсируется в ацетоацетилкофермент А, который восстанавливается с помощью НАД(Ф)·Н в оксibuтират и полимеризуется. Статьи и обзоры, касающиеся ПОМ, частично посвящены фотосинтезирующим бактериям, о которых мы будем говорить позже [253, 444, 445, 495, 496, 650, 651, 655, 685, 743, 1370, 1636, 1775, 1906].

Имеются сообщения о том, что некоторые бактерии не накапливают специфических запасных веществ. К таким бактериям относится, например, *Pseudomonas aeruginosa* [342]. Полагают, что такие организмы, нуждаясь в энергии, разлагают информационные макромолекулы. Некоторые авторы считают, что полифосфат (6, В) является запасным веществом, служащим источником энергии и фосфора (или только фосфора).

ОБЩИЕ АСПЕКТЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ФОТОСИНТЕЗА

А. КРИТИЧЕСКАЯ СТАДИЯ РАЗВИТИЯ ЖИЗНИ

Если наши представления верны, то единственным источником свободной энергии, которая была доступна эобионтам и ранним организмам (сбраживающим), была химическая энергия растворов. С увеличением биомассы клетки производили все более и более эффективные ферменты для использования компонентов среды, вследствие чего рано или поздно создались критические условия. Скорость образования соединений с высокой свободной энергией в результате воздействия физических агентов (излучений и т. д.) стала отставать от скорости их потребления для поддержания жизненных процессов. Скорость образования была более или менее постоянной, а потребности растущих популяций увеличивались экспоненциально; возникла ситуация хуже той, которой опасался Мальтус. Данные о скоростях роста современных микроорганизмов в природе приведены в работе Брока [278].

Дрожжи, растущие в бочонке с раствором сахара, могут служить современной моделью такого положения. При спиртовом брожении часть (разумно будет принять, что 35%) свободной энергии, возникающей в результате катаболизма глюкозы, затрачивается, как мы видели, на синтез АТФ. Остальная свободная энергия превращается в тепло. Свободная энергия, запасенная в виде АТФ, тем или иным способом используется для поддержания жизнедеятельности клеток, а часть ее временно накапливается в виде химической энергии биомолекул. Но и эта часть энергии в конце концов, когда клетки или их компоненты гибнут, превращается в тепло. Таким образом, живая материя, осуществляющая катализируемые ферментами реакции, представляет собой своего рода механизм, который потребляет свободную энергию, производит энтропию и истощает среду.

Следовательно, положение живых существ постепенно становилось угрожающим. Нехватка свободной энергии должна была увеличить давление отбора на существующие бактерии (в то время — все еще анаэробные, не фотосинтезирующие). Быть может, жизнь была тогда на грани исчез-

новения ввиду недостатка свободной энергии. Нашим предкам угрожало нечто вроде «тепловой смерти» («Wärmemethode» Рудольфа Клаузиуса); свободная энергия растворенных в среде веществ приближалась к минимуму, а их энтропия — к максимуму.

На этой критической стадии организмы должны были попытаться использовать дополнительные источники свободной энергии. Сейчас, оглядываясь назад, кажется, что единственным разумным дополнительным источником был свет; вряд ли можно ожидать, чтобы бактерии стали использовать ядерную энергию! Ю. Р. Майер, открывший первый закон термодинамики, писал в 1845 г. [1227]: «Растения вбирают в себя силу — свет — и производят другую силу: химическое различие» (в то время термин «сила» использовался вместо термина «энергия»). Новый источник энергии оказался неисощимым. Его хватило для поддержания не только самих фотосинтезирующих анаэробов, но и сосуществующих с ними нефотосинтезирующих анаэробов, а позже — аэробов, короче говоря, всех живых существ.

Для накопления в первичном бульоне органических веществ в основном требовался ультрафиолет. На рассматриваемой нами стадии ультрафиолетовый свет все еще достигал поверхности Земли. Однако все известные фотосинтезирующие организмы используют только видимый и инфракрасный свет. Лишь отдельные исследователи высказывали предположение (Опарин, цит. по [1413]), что ранние фотосинтезирующие бактерии могли использовать ультрафиолетовый свет.

Губительное действие коротковолнового ультрафиолета обусловлено именно его высокой фотохимической активностью (см. [702] и др.). Напротив, видимый и инфракрасный свет, поглощаемый соответствующим образом сконструированной системой, в высшей степени пригоден для осуществления упорядоченных реакций, необходимых для поддержания жизненных процессов. Органические молекулы возбуждаются при воздействии видимого или инфракрасного света, но, как правило, не до такой степени, чтобы быстро и беспорядочно разложиться. Скорее они перестраиваются специфическим образом или реагируют с окружающими их «холодными» (не возбужденными светом) другими молекулами [660]. Таким образом, квантовый выход полезных реакций может быть высоким, а побочные реакции — редкими. Использование этих диапазонов выгодно и в отношении общего потока энергии. В видимом и инфракрасном свете, вместе взятых, гораздо больше энергии, чем в ультрафиолетовой области солнечного спектра [667, 1273] (рис. 8.1).

Теперь необходимо ввести еще некоторые термины, относящиеся к энергетическому метаболизму (Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol., 11, 302, 1946). Зависимость сбраживающих бактерий в отношении восстанавливающих агентов (доноров электронов) от органических веществ среды выража-

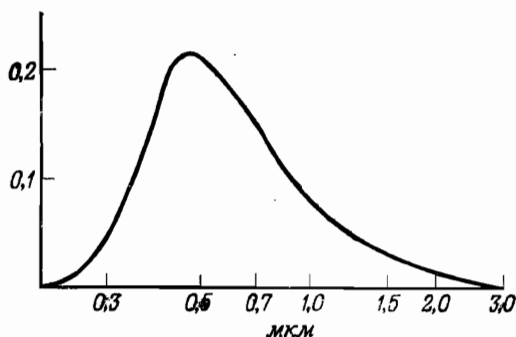


Рис. 8.1. Спектральный состав солнечного света за пределами атмосферы [1559].

Энергия выражена в $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$. Граница между ультрафиолетовым и видимым светом лежит в области длин волн примерно $0,38 \text{ мкм} = 380 \text{ нм}$, между видимым и инфракрасным — в области $0,74 \text{ мкм}$.

ется термином «органотрофия». Организмы, использующие неорганические восстановители, о которых мы будем говорить позже, называются литотрофами. Для биоэнергетики эта классификация удобнее, чем деление на «гетеротрофов» и «автотрофов», при котором внимание фокусируется на синтетических способностях и которое связано со многими трудностями [326, 979, 1114, 1552, 1887, 2030]. Таким образом, облигатный автотроф должен быть литотрофом, но обратное утверждение неверно; например, литотроф может нуждаться в поступлении из среды некоего органического фактора роста. Далее, по мере необходимости мы будем пользоваться префиксом «фото» для обозначения фотосинтетических организмов и префиксом «хемо» — для обозначения организмов, использующих только «темновые» реакции. Фотолитотрофия, наблюдающаяся у растений, будет называться новым термином — фитотрофия (12).

Б. ОБЩАЯ РОЛЬ ФОТОТРОФИИ

Простейшие из существующих фототрофов, фотосинтезирующие бактерии, были открыты Энгельманном в 1883 г. [562]. Практическое значение этих бактерий в современной биосфере невелико [1781], но они представляют собой важ-

ное свидетельство о ходе эволюции, и нам повезло, что выжило хотя бы несколько их видов (конечно, они с тех пор изменились).

В какой-то степени фотосинтезирующие бактерии могут получать энергию путем различных брожений, особенно в отсутствие света [196, 628, 686, 688, 743, 832, 1023, 1310, 1645]. Например, фотосинтезирующие бактерии, как и клостридии, могут превращать экзогенный пируват в H_2 , CO_2 и жирные кислоты. Эндогенное брожение, конечно, необходимо фотосинтезирующим анаэробным бактериям, чтобы переживать темное время суток.

Недостаточность экзогенного брожения для роста фотосинтезирующих бактерий [682, 1775, 1759] может объясняться утратой необходимых ферментов или транспортных механизмов в клеточных мембранах. О значении этой утраты свидетельствует тот факт, что некоторые фотолитотрофы (и хемолитотрофы; [15, A]) являются также облигатными автотрофами [977, 979, 1419, 1552, 1734, 1739, 1887], хотя их предками определенно были гетеротрофы. В связи со сказанным открытие того, что *Rhodospirillum rubrum* и другие несерные пурпурные бактерии способны долгое время расти, используя брожение [1885, 1886], представляется весьма важным.

Несмотря на наличие гликолитических ферментов, фотосинтезирующие бактерии не могут использовать углеводы [659, 682, 2027]. Как уже говорилось, на самых ранних этапах развития жизни углеводов было очень мало (7, B). Возможно, углеводов было мало и в то время, когда в процессе эволюции из сбраживающих организмов произошли фотосинтезирующие бактерии. Однако клостридии имеют ферменты для гликолиза (7, B).

При фотосинтезе по крайней мере часть энергии всегда запасается в форме АТФ. И в самом деле, недавние исследования привели к двум важным выводам: 1) во всех фотосинтетических процессах получается АТФ и 2) НАД(Ф)·Н тоже может быть продуктом реакций; по крайней мере в большинстве случаев он необходим для ассимиляции CO_2 .

В последующих разделах мы часто будем ссылаться на результаты, полученные на растениях; хотя фотосинтезирующие бактерии более древние и простые организмы, растения изучены лучше.

В. РОЛЬ ХЛОРОФИЛЛА

Хлорофиллы являются ключевыми соединениями фотосинтеза. Они представляют собой группу близкородственных производных порфиринов — соединений с четырьмя пирроль-

ными кольцами, и кроме того, они всегда содержат Mg. Большинство исследователей полагает, что фоточувствительные соединения древнейших организмов также содержали пиррольные кольца. Указывают на чрезвычайную стабильность этих веществ [658, 660], которую объясняют резонансом [1486, 1487]. Хлорофиллы всегда функционируют в соединении с белками.

Хлорофиллы называют фотокатализаторами. С формальной точки зрения это верно, так как в ходе фотореакции хлорофилл не превращается в другое соединение. Более вероятно, однако, что молекула претерпевает временное химическое изменение. По мнению Катца [961] и Левитта [1132], самая существенная черта фотореакции — это переход электрона от хлорофилла к акцептору. Говоря словами Льюиса и Липкина [1139], акцептор претерпевает фотовосстановление, а хлорофилл — фотоокисление. Суть этой идеи получила всеобщее одобрение [74, 383, 384, 949, 962, 1401].

Возбужденный хлорофилл действует как сильный восстановитель, поэтому он может заставить даже очень слабый окислитель принять электрон. Таким образом, этот акцептор становится сильным восстановителем. «Дырка» в хлорофилле затем заполняется электроном от другого донора при темновой реакции. Об этих реакциях хлорофилловых растворов мы упомянем ниже (8,3).

У растений фотовосстановителем всегда является хлорофилл *a*, у фотосинтезирующих бактерий — бактериохлорофилл *a*. Существуют формы этого последнего, этерифицированные различными спиртами [279, 710, 1057]. Формула хлорофилла приведена на рис. 8.2. Максимум поглощения бактериохлорофилла *a* лежит между 800 и 900 нм, а хлорофилла *a* — между 600 и 700 нм. Эти данные дают нам представление о поглощении в клетке, а не в растворе.

Хлоробииум-хлорофилл у зеленых фотосинтезирующих бактерий и хлорофилл *b* у большинства эукариотических растений, включая все высшие растения, характеризуются фотосенсибилизирующей активностью. Они переносят поглощенную световую энергию всех частей спектра, на которых бактериохлорофилл *a* и хлорофилл *a* поглощают плохо, к этим соединениям. Подобную же роль у прокариотических растений (сине-зеленых водорослей) и некоторых из эукариотических водорослей (красных водорослей) играют фикобилины — тетрапиррольные соединения с открытыми концами.

С хлорофиллом ассоциированы также каротиноиды. Им приписывают двоякую функцию: они выполняют роль дополнительных фотосенсибилизирующих соединений, а также

(совместно с другими соединениями) антиокислителей [172, 226, 227, 405, 510, 514, 563, 564, 712, 713, 756, 1051, 1052, 1143, 1495, 1720, 1781].

У всех фотосинтезирующих организмов к числу окислительно-восстановительных соединений относятся также цитохромы, служащие донорами (не обязательно прямыми) элект-

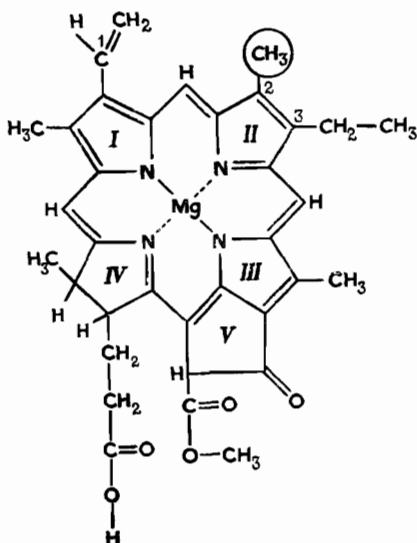


Рис. 8.2. Химическая формула хлорофилла *a* (частично по [1498]).

В кольцах во всех положениях, кроме положений, занятых азотом, стоят атомы углерода. Карбоксильная группа этерифицирована фитолом $C_{20}H_{39}OH$. В молекуле хлорофилла *b* обведенная кружком метильная группа замещена альдегидной, CHO . В бактериохлорофилле *a* винильная группа I замещена ацетильной и между положениями 2 и 3 нет двойной связи, т. е. кольцо II восстановлено.

тронов для хлорофилла. Цитохромы («цит»), уже упоминавшиеся по другому поводу (2, Г), представляют собой гемопротеиды, у которых железо (как и в белках, не содержащих гемогруппы, — ферредоксинах) может быть двух- или трехвалентным; различные цитохромы сильно различаются по окислительно-восстановительным потенциалам [161, 191, 844, 879, 951, 970, 1121, 1608]. Передав (по-видимому, через посредника) электрон хлорофиллу, цитохром, теперь окисленный, получает электрон от следующего окислительно-восстановительного соединения и т. д. У фотосинтезирующих бактерий цитохромы впервые обнаружены Элсденом и др. [549]. При освещении фотосинтезирующих бактерий наблюдалось изменение спектра поглощения цитохрома [511].

На различных стадиях эволюции у организмов появились и другие фотохимические системы, кроме хлорофилльной ([702] и др.), в частности системы, регулирующие фототаксис, тропизм и дифференцировку (система фитохрома). Светочувствительные соединения, входящие в эти системы, в некоторых случаях родственны хлорофиллу, например фико-

билины с незамкнутой цепью в фитохроме. Во многих других случаях светочувствительные вещества еще не идентифицированы. Во всех этих системах в противоположность системе хлорофилла свет служит просто сигналом, а не основным источником энергии.

Однако следует остановиться на одном поразительном исключении. У *Halobacterium halobium* [225, 437, 964, 1349, 1350, 1505] хромопротеид, содержащий каротиноид ретиналь и названный бактериородопсином, поглощает световую энергию, чтобы синтезировать АТФ. Этот организм является облигатным аэробом, и в темноте он образует АТФ главным образом в процессе дыхания. Так как для производства ретиналя нужен кислород, эта бактерия в ее современном виде могла возникнуть только после появления кислорода в атмосфере, но нельзя исключить, что раньше существовал анаэробный путь биосинтеза ретиналя. Удивительная простота системы *Halobacterium* предоставляет исследователям широчайшие возможности для фундаментального исследования процессов фотосинтеза и вообще биоэнергетики. Эта система особенно пригодна для проверки химио-осмотической гипотезы Митчелла о механизме сохранения энергии посредством мембран. Позже мы поговорим об этой гипотезе (8, 3).

Зрительные системы различных типов многоклеточных животных тоже, насколько известно, «работают на родопсинах», т. е. хромопротеидах, содержащих ретиналь. Заметим, что термин «родопсин» предложил Уолд для обозначения светочувствительного вещества, содержащегося в палочках сетчатки млекопитающих. Если эти системы когда-то и синтезировали АТФ, то теперь они в целом утратили эту функцию, полностью переключившись на функцию восприятия. Возникает вопрос, могли ли различные родопсины (различающиеся, естественно, своими белковыми компонентами — опсинами) произойти полифилетически, т. е. путем конвергенции. С тех пор как был открыт бактериородопсин, этот вопрос стал даже еще острее.

Г. ФОТОСИНТЕТИЧЕСКАЯ ЕДИНИЦА

Исследования, начатые Эмерсоном и Арнольдом [550] и интерпретированные Гаффроном и Волеом [662], позволили выяснить, что и у фотосинтезирующих бактерий, и у растений молекулы хлорофилла для работы всегда объединяются в так называемую «фотосинтетическую единицу», состоящую у растений, как правило, из нескольких сотен, а у пурпурных бактерий, видимо, из 40 молекул [515, 1026]. По крайней мере у высших растений размер фотосинтетической

единицы не одинаков у одного и того же растения. Ее размер различается также у разных видов, на него влияют и условия внешней среды [1639, 1640, 1641].

Все молекулы хлорофилла способны к поглощению света, и, следовательно, к возбуждению, но затем энергия кванта мигрирует к определенному активному центру внутри фотосинтетической единицы. Этот центр сравнивают с антенной. Транспорт «собранной» энергии, по-видимому, происходит благодаря переносу возбуждения [249, 605, 851, 1560, 1681]. Только конечный акцептор энергии в активном центре способен передать электрон первичному окислителю [382—384, 949, 1401, 1946]. Таким образом, сложное и потому биологически дорогостоящее «оборудование» для фотосинтеза в активном центре используется наиболее полно.

Полагают, что активный центр образован хлорофиллом (хлорофилл *a* у растений, бактериохлорофилл *a* у бактерий), и рядом других соединений, в том числе окислительно-восстановительных. Хлорофилл центра, вероятно, вследствие того что он связан с белком, находится в модифицированной форме. Он изменяет свой спектр поглощения, будучи окисленным посредством света или (в нефизиологических условиях) воздействием на него химических веществ. Активный центр обозначают приблизительной длиной волны в спектре действия. Например, у фотоорганоотрофа *Rhodopseudomonas spheroides* центр обозначается P_{870} (P — пигмент, 870 — длина волны в нанометрах), но выбор длины волны во всех случаях несколько произволен. У других организмов спектр действия может быть иным. Активные центры удалось частично разделить и проанализировать [382—384, 608].

Д. ЦИКЛИЧЕСКОЕ ФОТОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ. ПОТОК ЭЛЕКТРОНОВ

Долгое время полагали, что фотосинтезирующие организмы должны покрывать свои энергетические нужды, используя продукты фотосинтеза в дыхании или брожении, причем непосредственная задача фотосинтеза — обеспечивать восстановительную силу. Липман [1155] первым выдвинул предположение о непосредственной роли АТФ в фотосинтезе. Эмерсон и др. [555] также рассматривали образование высокоэнергетических промежуточных продуктов как основной этап фотосинтеза. Рубен [1572] установил, что для превращения первичного продукта ассимиляции CO_2 в конечные продукты требуется АТФ и восстановленный пиридиннуклеотид (по современной терминологии — НАД(Ф)·Н). Арнон и др. [84] обнаружили прямой синтез АТФ с использованием

энергии света в хлоропластах, т. е. у растений, а Френкель [631] — в системах из фотосинтезирующих бактерий. Этот процесс назван фотосинтетическим фосфорилированием или фотофосфорилированием.

В случае, самом простом с формальной точки зрения и описанном здесь очень кратко, электрон, отданный хлорофиллом в активном центре, возвращается к нему через ряд промежуточных окислительных соединений. Все эти «темновые» этапы экзергоничны, причем с кольцевым движением электрона сопряжен синтез АТФ. Таким образом, ни с одним из звеньев окислительно-восстановительной цепи не происходит необратимого химического изменения. Посторонний донор электрона не требуется. Это самый простой и, возможно, самый оригинальный пример «потока электронов» [74]. Синтез АТФ посредством кольцевого потока электронов называется циклическим фотофосфорилированием.

Некоторые авторы считают, что ферредоксины, упомянутые ранее как агенты переноса электрона у сбраживающих организмов (7, Г), служат первичными акцепторами электрона при циклическом фотофосфорилировании у бактерий [82, 306, 309, 311, 575, 1686], а другие приписывают эту роль коферменту Q (убихинону) или какому-то комплексу этих двух соединений [384, 608, 632, 686, 1400, 1926]. Известно, что ферредоксин участвует в циклическом фотофосфорилировании у растений (12, Г).

Важно, чтобы по крайней мере первый акцептор и последний донор электрона были пространственно разобщены, иначе утраченный электрон сможет легко вернуться к хлорофиллу, не послужив для фотофосфорилирования. Такое разобщение достигается за счет твердых мембран, в которые погружены фотосинтетические единицы. Поток электронов никогда не удавалось обнаружить в растворе (8, Г).

По-видимому, за каждое прохождение по кольцу двух электронов образуется 1 молекула АТФ, но возможно, что не 1, а 2. Место (или места) образования АТФ, т. е. окислительно-восстановительный процесс (или процессы), служащий для производства свободной энергии, пока нельзя назвать с определенностью [78, 79, 102, 104, 124, 128, 129, 133, 191, 231, 1924, 1926]. Но здесь, как и в других случаях сохраняющего энергию фотофосфорилирования, о которых мы будем говорить позже, поиск определенных мест и суммарных величин образования АТФ на 2 электрона теряет смысл, если принять химио-осмотическую гипотезу Митчелла о потоке энергии (8, З, 13, Б). В этом случае по обе стороны мембраны сначала устанавливается «протондвижущая сила» с осмотической и электрической составляющими, а высоко-

энергетическая связь (6, А) возникает только потом. Стехиометрическое соотношение между потоком электронов и продукцией АТФ определить не так легко (для хлоропластов см. [1871]).

Е. НЕЦИКЛИЧЕСКОЕ ФОТОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

Для фотосинтетической ассимиляции CO_2 необходим НАДФ·Н. (Об исключительных случаях, когда ферредоксин является непосредственным восстановителем, см. гл. 10, разд. Г). Окислительно-восстановительные потенциалы органических и почти всех неорганических соединений, используемых фотосинтезирующими бактериями как источники электронов, недостаточно низки для «темнового» восстановления НАД и еще менее пригодны для темнового восстановления ферредоксина. Соответствующие величины $\Delta G'_0$ можно найти в табл. 11.1. Для получения НАДФ·Н электроны должны перемещаться фотохимическим путем.

Кроме циклического фотофосфорилирования у растений с достоверностью обнаружено также и нециклическое [74, 78, 79, 1338, 1924]. В этом процессе и восстановитель и АТФ образуются при участии световой энергии. Восстановленный ферредоксин [1835] переносит свои электроны — с ионами водорода, в виде атомов водорода, — через флавопротеид [1692] к пиридиннуклеотиду (НАДФ), и образуется НАДФ·Н. Поскольку электрон при этом утрачивается, уходя по цепи реакций, из экзогенного источника должны поступать новые электроны; у растений в естественных условиях таким источником служит вода. Следовательно, в ходе нециклического фосфорилирования постоянно происходят восстановление и окисление, т. е. процесс не замкнут. С физиологической точки зрения НАДФ·Н восстанавливает углеродные соединения, возникшие из CO_2 , т. е. «восстановительная сила» служит ассимиляции. В отсутствие CO_2 электроны могут поглощаться искусственными окислителями, например феррицианидом или хиноном [841, 842]. Выход в этой так называемой реакции Хилла может увеличиться, если в системе имеются АДФ и Ф для производства АТФ [90, 103, 1964]; следовательно, в физиологических условиях поток электронов и фосфорилирование сопряжены. Это явление носит название «фотосинтетический контроль» по аналогии с таким же явлением при окислительном фосфорилировании, называемым дыхательным контролем (13, А). Оба явления вместе можно назвать контролем транспорта электронов.

Фотосинтезирующие бактерии тоже могут производить восстановительную силу фотохимически, используя электро-

ны из экзогенного источника. Другого пути для фотоассимилирования организмами CO_2 нет. В принципе экзогенный восстановитель может быть органическим или неорганическим. Так, например, источником электронов может быть изопропанол, окисляющийся при этом до ацетона [612], или янтарная кислота, окисляющаяся до фумаровой [686]. Обычный пример неорганических доноров электронов — сульфиды, в том числе тиосульфат (11, Б). По-видимому, все эти восстановители прежде всего в темновой реакции отдают электроны бактериальному цитохрому. Бактерии никогда не используют воду как первичный источник электронов, и это их крайне важная особенность (12, А).

Некоторые авторы, например Арнон [75], Нозаки и др. [1337, 1338], Ван-Ниль [1917] и Амес [43], предполагают, что бактерии, подобно растениям, могут производить восстановительную силу, используя нециклический поток электронов. В этом случае электроны от донора, способного непосредственно использовать энергию света, переносятся на акцептор; конечным этапом является образование биомассы. Не ясно, какие соединения служат при этом акцептором: ферредоксин и убихинон или только убихинон (8, Д). Не ясно также, сопряжен ли движимый светом нециклический поток электронов у бактерий, если он вообще существует, с образованием АТФ.

По другому предположению, образование восстановительной силы у фотосинтезирующих бактерий можно приписать хорошо известному сейчас явлению «обращенного потока электронов». (Терминологию можно найти у Чейнса и др. [365].) При изучении аэробного дыхания (13, Б) в митохондриях, т. е. у высших организмов, было сделано важное открытие, предвиденное Дэвисом и Кребсом [441], а также Кребсом и Корнбергом [1047]. Обнаружено, что высокоэнергетическое соединение, как правило АТФ, может вызвать эндергонический поток электронов (поток в направлении, противоположном направлению спонтанного потока) [359, 360, 363, 364, 571, 1005, 1006, 1902]. Обращенный поток электронов наблюдается также у дышащих бактерий [1832].

Если в процессе дыхания экзергонический поток электронов физиологически связан с синтезом АТФ (окислительное фосфорилирование), то при эндергоническом потоке, напротив, расходуется АТФ (восстановительное дефосфорилирование), а производится восстановительная сила. Таким образом, электроны от эндогенного источника перекачиваются на уровень НАД·Н.

Обращенный поток электронов должен сделать ненужным движимый светом нециклический поток электронов. Часть

АТФ, образовавшегося при циклическом фосфорилировании, может перекачивать электроны к НАД, а образовавшийся НАД·Н может быть использован для ассимилирования CO_2 . После того как Чейнс и Олсон [366] предположили, что у бактерий имеется обращенный поток электронов, используе-

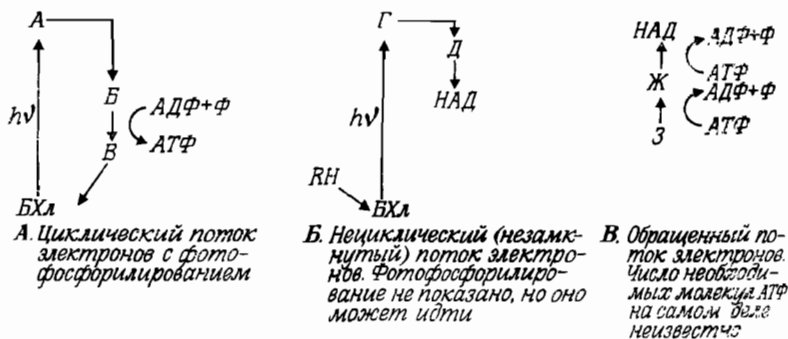


Рис. 8.3. Общие схемы бактериального фотосинтеза.

БХл — бактериохлорофилл а; А, Б и т. д. — окислительно-восстановительные соединения; RH — восстановитель. Стрелки, идущие вверх, всегда означают повышение отрицательного стандартного потенциала.

мый для производства восстановительной силы (НАД·Н), его и в самом деле обнаружили у фотосинтезирующих бактерий и в системах, выделенных из них [129, 132, 134, 252, 685, 686, 915, 934, 974, 1019, 1926]. О многом говорит тот факт, что при добавлении АТФ к бесклеточным системам, полученным из фотосинтезирующих бактерий, в темноте идет реакция: Янтарная кислота + НАД → Фумаровая кислота + НАД·Н [934, 974, 1166]. Далее концепция обращенного потока электронов будет применена и к фотолитотрофным (нефотосинтезирующим) бактериям [15].

Таким образом, проблема состоит в том, существует ли у бактерий при фотосинтезе только циклический поток электронов. Вполне возможно, что и обращенный поток электронов и незамкнутый нециклический процесс могут производить восстановительную силу, а их относительное значение при этом изменяется в зависимости от условий [735, 1002, 1003]. И для фотосинтезирующих и для сбраживающих бактерий, быть может, характерно множество путей реакций [632]. Такое разнообразие, вероятно, имеет адаптивную ценность для жизни в различных условиях [431].

Различные теоретически возможные пути потока электронов при бактериальном фотосинтезе показаны на рис. 8.3.

Одна и та же фотосистема может служить как для циклического, так и для нециклического процесса [431], но не-

которые авторы ([615, 847, 1290, 1354, 1498, 1833]; возражения см. [607, 608]) предполагали, что у бактерий существуют две отдельные фотосистемы для этих двух процессов. Если это действительно так, то их спектры действия должны быть практически идентичными, так как у бактерий не найдено эффекта усиления (12, Б). Такая двойственность могла бы быть предвестником хорошо установленного факта существования двух фотосистем у растений. Но никто не высказывал предположения о том, что у бактерий имеются две последовательные фотореакции [632], которые явно необходимы растениям для выделения кислорода (12, Б).

Восстановительная сила (с АТФ) главным образом используется для продукции биомассы путем восстановительной ассимиляции CO_2 . Механизмы этой ассимиляции будут обсуждаться ниже (10). Кроме того, восстановительная сила (тоже с АТФ) может использоваться, как у многих сбраживающих бактерий (7), для ассимиляции азота. Многие фотосинтезирующие бактерии ассимилируют азот [950, 1800]. Наконец, если восстановительная сила генерируется с избытком, то может происходить фотовыделение водорода. Последняя реакция катализируется гидрогеназой и подвержена регулированию [86, 683, 686, 687]. Например,



По мнению Геста, энергия мобилизуется через обращенный поток электронов.

Итак, подведем итог наших рассуждений: если продвижение электрона идет за счет нециклического фотофосфорилирования, то используется непосредственно энергия света, поглощенного хлорофиллом. Если электрон движется в обращенном электронном потоке, то участие света не столь прямое и выражается в образовании АТФ в качестве промежуточного продукта.

Ж. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ФОТОСИНТЕЗА

Согласно принятой в этой книге концепции, эобионты и ранние организмы не могли непосредственно использовать свет и фотосинтез возник позже. Промежуток времени между тем периодом, когда под действием коротковолнового излучения еще до появления организмов образовывалось множество растворенных в воде органических соединений, и тем периодом, когда появились организмы, способные использовать длинноволновое излучение, можно назвать «темным веком» — но не в том смысле, в каком предложил это название Гаффрион [660], имевший в виду наше незнание

этого периода. При анализе мы должны будем учитывать то осложняющее обстоятельство, что механизмы фотосинтеза возникали уже у существовавших организмов, никак не использовавших свет.

Эта сложность несколько уменьшится, если мы примем, что свет все же играл некоторую, более скромную роль уже для зобионтов и ранних организмов. Так, Граник [737, 738, 740] предполагает, что энергия света, уловленная неорганическими фоточувствительными соединениями, в восстановительных условиях производила протоплазму, скапливающуюся вокруг активных центров. Протоплазма, по мнению Граника, организовалась в «перерабатывающую энергию единицу, которая могла осуществлять примитивный фотосинтез и дыхание». Предполагается, что дальнейшая эволюция состояла в улучшении и совершенствовании этой структуры. Гаффрон [657, 658, 660] предположил, что еще до возникновения самой первой живой клетки фотохимическим путем образовался порфирин и что позднее вокруг комплекса пигментов могли сгруппироваться различные биохимические системы, каждая из которых служила определенной потребности организма. По мнению Гаффрона, эволюция этих систем завершилась еще до появления первой живой клетки. Кальвин [334] также считает, что фотосинтез хлорофиллового типа начался еще в доклеточных образованиях.

Но гипотезу о том, что механизмы для постоянного превращения энергии света в химическую энергию существовали уже у примитивных зобионтов, принять нелегко; необходимые для этого структуры, очень сложные, насколько мы их знаем, определенно могли появиться и сохраниться только на основе ранее существовавшего налаженного и эффективного метаболизма. Третья теоретическая возможность, а именно что фотосинтезирующие и сбраживающие организмы возникли независимо друг от друга и развивались бок о бок, должна быть отброшена, так как она подразумевает полифилетическое происхождение жизни, а это мало вероятно.

Формальная простота и несомненно большое значение для организмов циклического потока электронов, связанного с фотофосфорилированием, приводит некоторых к предположению, что этот циклический поток электронов более фундаментален и более древен, чем нециклический [74, 75, 86, 90, 514, 1173, 1354]. При фотосинтезе, как еще в 1935 г. подчеркнул Гаффрон [651], восстановительная сила не всегда важна (9, Б). Вместе с тем АТФ необходим всегда. Исходя из этого, можно предположить, что способность производить восстановительную силу появилась позже, чем способность производить АТФ. Пока атмосфера была восстановительной,

потребность в восстановительной силе могла удовлетворяться за счет H_2 [75, 1173]. Кроме того, как сказано выше, восстановительную силу может дать обращенный поток электронов.

Роль нециклического фотофосфорилирования у бактерий, если оно вообще у них существует, до сих пор является предметом споров (8, E). Более того, оно не обязательно должно было возникнуть одновременно с нециклическим потоком электронов, который сначала служил для восстановления. Фосфорилирование могло вступить в сопряжение с нециклическим потоком электронов только после того, как последний появился. Конечно, синтез АТФ в качестве побочного продукта при производстве восстановительной силы весьма экономичен. Но тем не менее, учитывая первичность фотофосфорилирования, можно предположить, что нециклический процесс вел к фосфорилированию с самого начала.

Балчевский [126, 127] выдвинул гипотезу происхождения и эволюции цепей переноса электронов, в которой основное внимание обращается на белковую часть переносчиков электронов, а не на коферменты или простетические группы. «Эволюция началась с молекул, подобных ферредоксинам... и продолжалась..., приведя к тесному эволюционному родству между различными соседними звеньями в образовавшихся при этом цепях.... Я склонен думать, что постепенно можно выявить общее происхождение всех полипептидных структур, участвующих в биологическом переносе электрона». При этом предполагается, что эволюция шла ступеньками по шкале электрического потенциала. Эта гипотеза основывается главным образом на информации о взаимосвязи первичной и третичной структур белков.

3. РАННИЕ МЕХАНИЗМЫ

Фотосинтез потребовался бактериям, когда были израсходованы имевшиеся сначала запасы окислительно-восстановительных соединений, нужных для энергетического метаболизма (8, A). Нарастала необходимость в пополнении запасов полезных восстановителей и окислителей фотохимическим путем либо из бесполезных веществ, имевшихся в среде с самого начала, либо из отходов, оставшихся после экзергонических окислительно-восстановительных реакций. Тогда фотопродукты могли бы снова реагировать и давать при этом высокоэнергетические соединения типа АТФ. Это происходило, видимо, в процессах, включающих фосфорилирование на уровне субстрата; на этой стадии не было других способов синтеза АТФ.

Необходимый для этого хлорофилл или родственные ему фотокатализаторы производили сами клетки. Отсутствие порфиринов у клостридий достаточно убедительно свидетельствует о том, что в первичном бульоне не имелось заметных количеств экзогенного порфирина. Следует напомнить, что очень мало порфирина обнаружено в углистых хондритах (4, Б), а в экспериментах по пребиотическому синтезу получены лишь очень незначительные выходы порфиринов (4, В). По-видимому, «сбраживающие» организмы не используют ни хлорофилл, ни гем, которые обладают общей порфириновой частью молекулы, хотя корриноиды (соединения, родственные витамину В₁₂), тоже содержащие четыре пиррольных кольца, хорошо представлены у клостридий и метанобразующих бактерий [1162, 1773]. Возможно, что первыми организмами, начавшими использовать порфириновую структуру, были фотосинтезирующие бактерии [1092, 1093].

Обратные реакции фотопродуктов сначала происходили в растворе, так что они не были пространственно разделены. По-видимому, в эволюции сохранились только те процессы, в которых бесполезные обратные реакции, т. е. взаимное уничтожение без сохранения энергии в высокоэнергетических соединениях, в значительной степени предупреждались кинетическими препятствиями [660].

Многие авторы исследовали фотохимические реакции, приводящие до некоторой степени к одновременному накоплению окислителя и восстановителя в одном растворе [436, 949, 1041, 1042, 1495—1497, 1499]. В качестве примера такой реакции приведем идущее на свету под действием НАД и хлорофилла как катализатора окисление аскорбиновой кислоты до пиридина [1043]. Результаты этого эксперимента показали, что в данном случае в темноте реакция не идет сразу же в обратном направлении.

Пространственное разделение продуктов — более эффективное препятствие против бесполезных обратных реакций. Чтобы достичь такого разделения, можно поместить катализатор в мембрану таким образом, чтобы образующийся восстановитель обязательно появлялся по одну сторону мембраны, а окислитель — по другую. Мембрана тогда служит барьером, предотвращающим взаимное уничтожение, неизбежное при встрече этих веществ. Поэтому легче представить себе, что электроны текли от одной стороны барьера к другой лишь по определенным путям и что этот поток электронов сделался затем зависимым от фосфорилирования, т. е. между ними произошло сопряжение. Такое гипотетическое устройство можно рассматривать как модель примитивной формы цепи потока электронов. Ее основное устройство посте-

ленно усовершенствовались: усовершенствовались по своей химической структуре уже имевшиеся звенья цепи и, кроме того, появились новые звенья. Части клеточной мембраны или ее выросты, видимо, могли стать ранними фотосинтезирующими мембранами. Сбраживающие организмы, разумеется, уже имели клеточную мембрану.

Одно время предполагали, что у сбраживающих бактерий, вероятно, имеются примитивные процессы потока электронов [149, 764, 1772]. Так, считали, что рост *Clostridium kluyveri* не может долго идти исключительно за счет АТФ, образующегося в процессе фосфорилирования на уровне субстрата, и что в таких случаях реакции переноса электрона от пиридиннуклеотида к флавопротеиду, по-видимому в растворенной системе, могут быть сопряжены с дополнительным фосфорилированием. Привлекательность этой идеи в том, что она освободила бы бактериальный метаболизм от «рабской зависимости от специальных субстратов, пригодных для фосфорилирования» [780]. Фосфорилирование таким путем можно было бы рассматривать как первый шаг к фотофосфорилированию, еще не предусматривавший наличие мембраны. Однако позже подверглись сомнению экспериментальные основы этой гипотезы в отношении *C. kluyveri* [62, 1644, 1852].

Оценивая роль мембран в биоэнергетических процессах, следует принять во внимание интересную химио-осмотическую гипотезу Митчелла (8, Д). Митчелл [1280, 1282] предположил, что «окислительно-восстановительная система переноса протона и обратимо переносящая протон АТФаза могли возникнуть независимо друг от друга как разные способы выработки градиента рН и мембранного потенциала, необходимого для приема питательных веществ и ионной регуляции... у примитивных прокариотических клеток, и что случайная встреча обеих систем в одной клетке могла дать средство для появления свободной энергии окисления—восстановления в АТФ, синтезированном при обращении АТФазы, или в каком-то другом ангидриде, например пиррофосфате..., вырабатывавшемся при помощи сходного механизма». Но сейчас, видимо, еще рано обсуждать эти гипотетические события более подробно.

Не обязательно считать, что с самого начала одновременно наличествовали и фотокатализатор, и цитохром. Кажется соблазнительным предположение, что гем цитохрома мог развиваться из хлорофилла путем удвоения гена (5, Д).

Неорганический пиррофосфат (ФФ) в некоторых отношениях может заменять АТФ у фотосинтезирующих бактерий. В определенных условиях ФФ образуется наряду с АТФ при

фотофосфорилировании; ФФ, так же как АТФ, может быть использован для приведения в действие обращенного потока электронов или для поставки энергии для фиксации CO_2 [129, 132, 134, 135, 761, 1433]. По-видимому, АТФ и ФФ в какой-то степени работают синэргично [129]. Кроме того, у бактерий наряду с прямым синтезом АТФ обнаружен синтез АТФ, приводимый в действие ФФ [975]. Между прочим, ФФ действует также в хлоропластах [926, 1935] и в дрожжах [131].

Ранее мы отмечали (6, В), что ФФ мог быть предшественником высокоэнергетических нуклеотидов, но АТФ уже наверняка существовал у первичных сбраживающих организмов еще до «изобретения» фотосинтеза. Иначе современные сбраживающие бактерии вряд ли обладали бы АТФ. Таким образом, участие ФФ в энергетическом метаболизме современных организмов, появившихся гораздо позже сбраживающих организмов, позволяет предположить, что АТФ очень нескоро заменил ФФ в эволюции.

Подчеркнем, что все фотосинтезирующие организмы должны использовать довольно много квантов для производства каждой единицы стабильного восстановленного продукта (CH_2O), т. е. квантовая потребность всегда $\gg 1$ (12, Д). Сложная по необходимости цепь реакций не могла существовать на заре возникновения фотосинтеза. Выжившие фотосинтезирующие бактерии приобрели способность упорядоченным образом скапливать энергию нескольких световых квантов. Но в этом отношении их позже превзошли растения (12, А).

В экосистеме, в которой исходно доминировали сбраживающие организмы, общая роль света состояла в уравнивании катаболизма. При брожении расходовался субстрат, дающий энергию, и накапливались бесполезные конечные продукты. На свету процессы шли в обратном направлении и из отходов регенерировались полезные соединения углерода. Отходов не возникало. На основе антагонистических темновых и световых реакций жизнь могла продолжаться бесконечно.

ФОТООРГАНОТРОФИЯ

А. НЕСЕРНЫЕ ПУРПУРНЫЕ БАКТЕРИИ

Фотоорганотрофы представлены в природе несерными пурпурными бактериями *Athiorhodaceae* [640, 1426, 1775, 1918, 1924, 1926]. Эту группу первым выделил Молиш в 1907 г. [1285], после того как в 1883 г. Энгельман открыл бактериальный фотосинтез [563]. В анаэробных условиях и

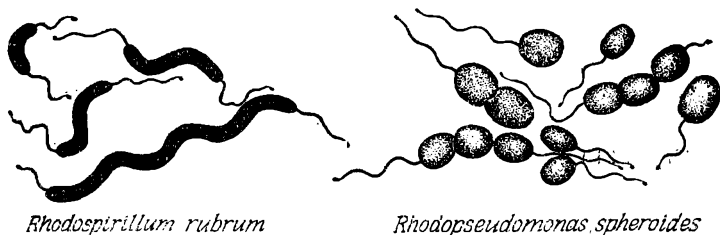


Рис. 9.1. Виды пурпурных несерных бактерий — *Rhodospirillum* (слева) и *Rhodopseudomonas* (справа). На самом деле эти бактерии гораздо меньше пурпурных серных (11, А).

на свету несерные пурпурные бактерии используют в качестве доноров электронов (водорода) самые разнообразные органические субстраты. Сбраживающие бактерии, например клостридии, используют те же самые доноры электронов в темноте.

Несерные пурпурные бактерии (рис. 9.1), следовательно, близкородственны самым древним бактериям из еще существующих, да, видимо, и они сами очень древние. Но в некоторых отношениях они должны были значительно измениться в ходе эволюции. Большинство из них сейчас — факультативные аэробы (факультативно дышащие организмы). Понятно, что механизмы, необходимые для дыхания, могли быть приобретены ими лишь в сравнительно недавно возникшей кислородной атмосфере. О бактериальном дыхании в целом и об аэробном производстве АТФ несерными фотосинтезирующими бактериями в частности более подробно будет сказано ниже (14).

У некоторых из несерных пурпурных бактерий, несмотря на их название, донорами электрона наряду с органическими соединениями в ограниченной степени могут служить восстановленные соединения серы [790]. Но более высокие концентрации таких соединений серы действуют на них губительно. Интересное исключение представляет собой *Rhodopseudomonas sulfidophila*, которая хорошо растет на свету, используя сульфид как донор электронов [791]. Можно сделать вывод, что обычная для несерных пурпурных бактерий низкая толерантность к сульфидам не является фактом фундаментального или большого эволюционного значения. Сообщалось также [849], что *Rhodopseudomonas sp.* на свету растет в анаэробных условиях, используя как восстановитель СО (неорганическое соединение).

Было проведено много исследований, направленных на выяснение структурной основы фотосинтеза и его распределения внутри клетки у несерных и у родственных им серных пурпурных бактерий [271, 404, 525, 635, 689, 1077, 1094, 1924—1926]. В мембранной системе хлорофилл и его партнеры по реакциям содержатся в так называемых тилакоидах (уплощенных пузырьках с двойной мембраной) [1248, 1249]. Фрагментированные тилакоиды известны как хроматофоры [1617].

Б. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СИЛА И АТФ

Если пурпурные бактерии на свету всегда используют АТФ, произведенный фотосинтетическим способом, то восстановительная сила, произведенная фотосинтетически, им нужна не обязательно (8,3). У них происходит фотоассимилирование субстрата, находящегося точно на том же уровне окисления, что и запасное вещество — полиоксибутират (7,Ж), а именно оксибутират, причем реакция с окислителем (CO_2) или восстановителем, например H_2 , не протекает [1775]. Это интересное открытие показывает, что фотосинтез у органотрофов в значительной степени независим от генерирования восстановительной силы и, следовательно, также от метаболизма CO_2 . Для получения АТФ достаточно циклического фотофосфорилирования и нециклические процессы не требуются.

Ситуация усложняется, если доступный субстрат или более восстановлен, или более окислен, чем соединения, из которых состоит организм. В первом случае (например, если субстратом служат спирты или жирные кислоты) конечным результатом фотосинтеза у анаэробных бактерий будет окисление субстрата при участии CO_2 ; только в этом случае бу-

дуг образовываться продукты необходимого элементарного состава. Другая возможность — удаление лишних электронов посредством ферредоксина. В присутствии гидрогеназы электроны соединяются с ионами водорода и образуется свободный водород (7, Г; 8, Б, Е).

Если же единственный имеющийся субстрат — ацетат — более окисленный, чем полиоксибутират [1783], то электроны для восстановления части этого субстрата могут быть получены превращением другой части ацетата в CO_2 и активный (метаболический) водород $[\text{H}]$. В таких случаях у фотоорганотрофов электроны для восстановительной ассимиляции окисленных субстратов приходят не от возбужденного хлорофилла, а от восстановителей, образованных в темновых реакциях. Другими словами, в процессе не используется нециклический поток электронов, приводимый в движение светом. Но он и не должен использоваться во всех случаях.

Мы только что подчеркнули, что при фотоорганотрофии использование CO_2 является лишь случайным. Но мы привыкли мысленно ассоциировать крупномасштабное восстановление CO_2 с фотосинтезом, и это правильно. Использование CO_2 для производства биомассы в конце концов стало важным эволюционным достижением фототрофов. Больших достижений достигли в этом смысле появившиеся позже фототрофы, а именно окрашенные серные бактерии (11) и растения (12). Пришло время обсудить механизмы восстановительной ассимиляции CO_2 , т. е. процессов, приводящих к суммарному накоплению углерода и увеличению биомассы.

АССИМИЛЯЦИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

А. ДОСТУПНОСТЬ CO_2

В биосфере очень долгое время имелись огромные количества полностью окисленного углерода (3, В, 25, Г). По мнению одних исследователей, CO_2 доминировала среди летучих соединений углерода почти с самого начала возникновения атмосферы; по мнению других — CO_2 постепенно заменила углеводороды, когда атмосфера превратилась из восстановительной в нейтральную. Давление свободной CO_2 и связанная с ним концентрация бикарбонатного иона в водах поддерживались на довольно низком уровне в результате реакции Юри с силикатами земной коры (3, В). Но карбонат горных пород тоже оставался доступным для организмов, при условии что они имели достаточно АТФ и восстановительной силы, чтобы усваивать этот карбонат. По мере увеличения биомассы и истощения в водоемах запасов восстановленных углеродных соединений, пригодных для биосинтеза, перед организмами встал вопрос об использовании CO_2 как дополнительного источника органического углерода.

Б. ПОГЛОЩЕНИЕ CO_2 СБРАЖИВАЮЩИМИ ОРГАНИЗМАМИ

В какой мере ранние гетеротрофные сбраживающие организмы могли использовать огромный запас углерода в виде CO_2 ? Весьма вероятно, что ранние сбраживающие организмы поглощали CO_2 так же, как это делают современные сбраживающие бактерии. В современном мире поглощение CO_2 — общее свойство живой материи. Интересно, что еще в 1908 г. Лебедев [1103, 1104] предположил, что использование CO_2 может быть общим свойством всех организмов. Он начал с того соображения, что не только некоторые из фотосинтезирующих организмов, но и нефотосинтезирующие строгие, т. е. облигатные, хемоавтотрофы (15) получают весь свой углерод из CO_2 , и обобщил это наблюдение.

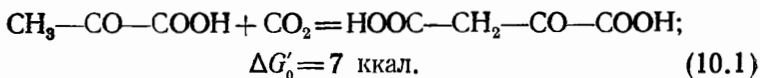
Однако не всякое поглощение CO_2 означает использование углерода, ведущее к постоянному приросту биомассы.

Такой прирост возможен только тогда, когда идет также поглощение электронов от какого-то внешнего источника и углерод, содержащийся в CO_2 , восстанавливается до физиологического уровня. У бактерий, накапливающих полиоксибутират (7, Ж, 9, Б), этот уровень лежит даже ниже уровня углевода [1909].

В тех случаях, когда нет необходимости уточнять, что в каком-то процессе постоянно накапливается углерод за счет CO_2 , мы будем пользоваться нейтральным термином «поглощение». В тех же случаях, когда органический углерод действительно образуется из CO_2 , т. е. когда CO_2 не только принимается, но и восстанавливается, мы будем говорить о «фиксации» или «ассимиляции». Мы не будем проводить различия между формами CO_2 , HCO_3^- и HCO_3^{2-} [416]; во всех этих формах углерод полностью окислен.

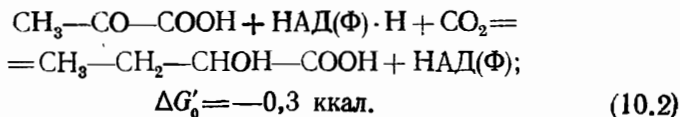
Поглощение CO_2 органотрофами (и, значит, гетеротрофами) у нефотосинтезирующих пропионовокислых бактерий впервые наблюдали Вуд и Веркман в 30-х годах [2025]. Впоследствии было показано, что такое поглощение CO_2 с помощью различных механизмов — распространенное свойство гетеротрофов [1162, 1492, 1899, 2023, 2024, 2030]. Например, *Clostridium kluyveri* (7, Д) может получать одну четвертую необходимого ему углерода из CO_2 [1865].

Примером реакции поглощения может служить карбоксилирование пировиноградной кислоты, превращающее ее в щавелевоуксусную [2025]:



Эта эндергоническая реакция получает энергию от сопряженного с ней отщепления ортофосфата от одной молекулы АТФ. Но эта реакция не сопровождается восстановлением углерода, и рано или поздно равное количество CO_2 выделяется снова в реакции декарбоксилирования. Именно поэтому в организме не накапливается углерод.

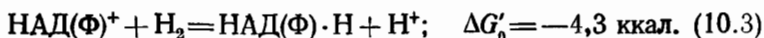
Другие «темновые» реакции поглощения включают временное восстановление CO_2 , но все же при этом не происходит настоящей ассимиляции углерода. Так, малатдегидрогеназа (декарбоксилирующая), которая вполне могла иметься уже на ранних этапах эволюции, катализирует образование малата из пирувата и CO_2 :



Эта реакция все же не приводит к суммарному увеличению количества органической материи в биосфере в целом, так как для производства НАД(Ф)·Н нужны электроны от органических соединений. Только если в систему вводятся дополнительные электроны, может происходить суммарное накопление органической материи.

В. АНАЭРОБНАЯ АССИМИЛЯЦИЯ CO₂ В ТЕМНОТЕ

В биосфере существует один экзогенный восстановитель с потенциалом, достаточно низким для темнового восстановления НАД(Ф) — это свободный водород:



Более того, в темновой реакции H₂ с CO₂ может образовываться АТФ, как у метанобразующих бактерий (7, Д). Таким образом, в темноте можно получить и восстановительную силу и АТФ для фиксации CO₂. Но, несмотря на термодинамическую возможность этого, до сих пор не обнаружено роста фотосинтезирующих бактерий на водороде в темноте [685, 1370, 1564].

Могут ли сбраживающие бактерии автотрофно расти на H₂? С наибольшей надеждой на успех такие организмы можно искать среди метанобразующих бактерий (7, Д). В частности, был открыт термофил *Methanobacterium thermoautotrophicum*, который довольно быстро растет, используя в качестве единственного источника углерода CO₂, а в качестве единственного донора электронов — H₂ [2054]. На первый взгляд этот интересный организм, казалось бы, просто обращает водородное брожение. Но это не совсем так. Другая замечательная особенность этого организма состоит в том, что он содержит в себе сеть внутренних мембран [2053]. Такие мембранные системы вообще-то свойственны только фотосинтезирующим и дышащим организмам. *M. thermoautotrophicum* — не только (анаэробный) хемолитотроф, но также и автотроф.

В эволюции анаэробные хемолитотрофы могли играть важную роль только в том случае, если в атмосфере имелись достаточные количества H₂, которые они могли бы использовать. По-видимому, в геологических масштабах ранняя атмосфера недолго содержала большие количества H₂ (3, В). Кроме того, растворимость H₂ в воде низка, и поэтому мало H₂ попадало в воду и становилось доступным организмам [469, 470]. Вместе с тем наряду с CO₂ H₂ все время высвобождался в водоемах в результате водородного брожения

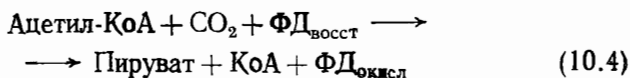
(7, Г), как это происходит и сейчас в анаэробных условиях. Такие биотопы были тогда и остаются доступными сейчас для анаэробных хемолитотрофов.

Г. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ЦИКЛ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Большие количества CO_2 фиксируются в циклических процессах, развившихся специально для этой цели. На основе данных, полученных при изучении современных организмов, можно предположить, что фотоорганотрофы были первыми бактериями, у которых возникли такие процессы (возможно за исключением только что упоминавшихся метанобразующих бактерий). Фотоорганотрофы используют органические соединения или водород как источник электронов и свет как источник энергии для ассимиляции (9, А).

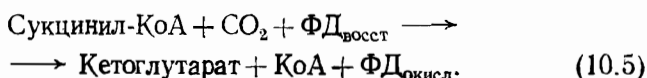
В циклических процессах (1, Д) в конце ряда реакций происходит регенерация акцептора CO_2 . Как правило, через некоторое время в накапливающихся продуктах все атомы углерода оказываются происходящими из CO_2 . Циклические процессы эффективны. При ассимиляции в циклических процессах фиксация углерода происходит как бы при помощи конвейера. Все это относится к «линейным» процессам, например к карбоксилированию пировиноградной кислоты (10, Б). В этих процессах образующаяся щавелевоуксусная кислота «снимается» с конвейера в виде чистого продукта, поэтому новая пировиноградная кислота должна получать углерод не из CO_2 , а из другого источника. По-видимому, циклические процессы возникли в эволюции из линейных, известных у ображивающих организмов.

Ван-Ниль [1914] предвидел возможность существования довольно простых циклических процессов для восстановительного ассимилирования CO_2 , а именно своего рода обращенного цикла лимонной кислоты. Схема цикла лимонной кислоты будет дана позже (13, В), так как он полностью развился и занял центральное положение только в аэробных условиях. Общим результатом обращенного полного цикла лимонной кислоты является поглощение 2 молекул CO_2 , 8 атомов [H] и образование 1 молекулы ацетата в виде ацетил-КоА + $2\text{H}_2\text{O}$. Ацетат (+ CO_2) в дальнейшем должен восстанавливаться до пирувата, который в свою очередь будет исходным материалом для обращенного гликолиза. В самом деле, у кластридиев и фотосинтезирующих бактерий обнаружена «пируватсинтетаза», катализирующая восстановление ацетата + CO_2 ферредоксином



[68, 114, 729]. Такое «восстановительное карбоксилирование» ацетата по сути дела представляет собой обращение окислительного декарбоксилирования пировиноградной кислоты, которое поставляет материал для цикла лимонной кислоты.

Кроме того, исключительную важность для обращенного цикла лимонной кислоты должен иметь фермент для восстановительного карбоксилирования сукцинилкофермента А:



Действительно, кетоглутаратсинтетаза была обнаружена у некоторых фотосинтезирующих бактерий, а именно у *Rhodospirillum rubrum* и *Chlorobium thiosulfatophilum*. На этой

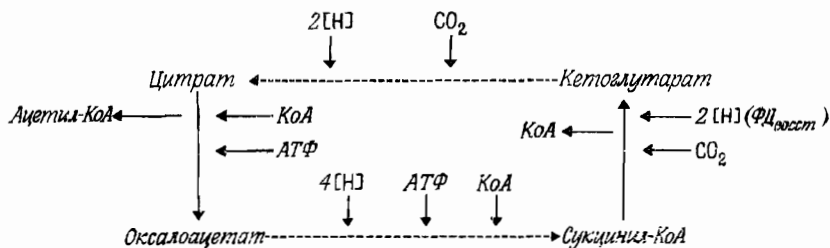


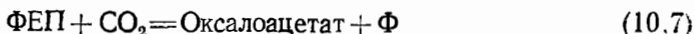
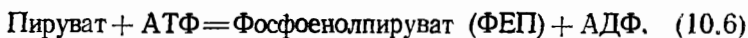
Рис. 10.1. Предполагаемая схема цикла карбоновой кислоты (короткий вариант).

основе было сделано предположение о существовании «восстановительного цикла карбоновых кислот» [82, 114, 305, 306, 310, 576]. Этот цикл должен также включать стадию, на которой происходит обращение конденсации щавелевоуксусной кислоты с ацетил-КоА, которое обычно представляет собой начало цикла лимонной кислоты.

В данном случае колесо цикла лимонной кислоты действительно поворачивается в обратную сторону (рис. 10.1). Конечно, роль этого ряда реакций не может больше ограничиваться поставкой метаболического водорода и энергии; он становится анаболическим и эндергоническим. Метаболический водород должен поступать в цикл в виде восстановленного ферредоксина, а энергия — в виде АТФ. В результате образуется ацетил-КоА, т. е. исходный материал для построения веществ, входящих в состав тканей животного организма, а именно углеводов и жиров; кроме того, образуются аминокислоты. Этот цикл отличается тем, что в нем в качестве восстановителя используется ферредоксин, а не

НАД·Н. Ферредоксин — более прямой продукт фотосинтеза, и его использование должно быть более экономичным.

Кроме этого («короткого») варианта цикла, можно назвать еще один, «длинный» вариант [82]. После синтеза пирувата (уравнение 10.4) может идти реакция с АТФ и затем карбоксилирование:



(ФЕП упоминался в разделе Б гл. 6 и еще будет упоминаться в разделе Г гл. 22). В принципе уравнения 10.6 и 10.7 можно включить в цепь реакций. В длинном варианте из 4 молекул CO_2 и 10 атомов [Н] образуется 1 молекула щавелевоуксусной кислоты, и ацетил-КоА не накапливается. Процессы, которые следует добавить для того, чтобы превратить короткий вариант в длинный, показаны на рис. 10.2.

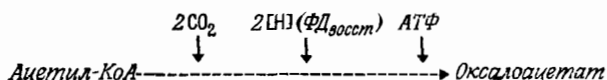


Рис. 10.2. Дополнение к рис. 10.1.

Суть дела в том, что здесь за счет продукта цикла, ацетил-КоА, образуется щавелевоуксусная кислота.

У некоторых видов зеленых бактерий (11,Б) этот цикл может быть единственным путем фиксации CO_2 и производства биомассы [312, 576, 1717, 1718, 1719]. Однако не все исследователи считают, что замкнутый цикл, содержащий пируват- и кетоглутаратсинтетазу, может играть в природе значительную роль [643, 644, 1236, 1493]. Высказывались также предположения, что восстановительный синтез кетокислот обеспечивает лишь образование соответствующих аминокислот путем переаминирования, например глутаминовой кислоты из кетоглутаровой [209].

Д. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПЕНТОЗОФОСФАТНЫЙ ЦИКЛ

Задолго до того, как был предложен восстановительный цикл карбоновых кислот, у растений обнаружили так называемый восстановительный пентозофосфатный цикл [163, 165—168, 1236]. Здесь непосредственным восстановителем является НАД·Н, а не ферредоксин. Пиридиннуклеотид получает электроны для восстановления от ферредоксина посредством фермента, содержащего флавин (8,Е). На рис. 10.3 в сокращенном виде приведена схема этого цикла. Величи-

ны изменения свободной энергии в реакциях цикла можно найти у Басшема [162], а также Басшема и Краузе [171].

Восстановительный цикл Кальвина использует обращенные реакции окислительного пентозофосфатного пути (7, E), который существовал уже у сбраживающих организмов. Следовательно, можно предположить, что он развился в эво-

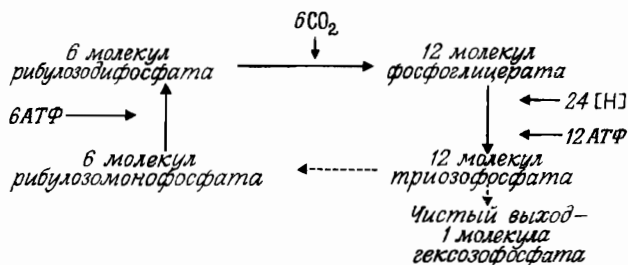


Рис. 10.3. Восстановительный пентозофосфатный цикл (цикл Кальвина) с точки зрения биоэнергетики.

люции из реакций этого пути, к которому присоединились два новых важных фермента — фосфорибулокиназа (правильнее, рибулозо-5-фосфаткиназа) и рибулозодифосфат — карбоксилаза (карбоксидисмутаза; правильное, рибулозо-1,5-дифосфаткарбоксилаза). Этот последний фермент составляет большую часть белка, содержащегося в хлоропластах. Свойства рибулозодифосфат — карбоксилазы и регулирование ассимиляции обсуждались в работе Макфедьена [1236]. Основной продукт описываемого цикла реакций — углевод.

Среди бактерий цикл Кальвина широко используют фотоорганотрофы [547, 643, 644, 711, 1369, 1804], и фотолитотрофы, и хемолитотрофы [99, 548, 643, 644, 647, 1000, 1236, 1735, 1873, 1877, 1933]. Функционирование этого цикла у хемолитотрофов сразу показывает, что в нем протекают только темновые реакции. В качестве восстановителя бактерии используют НАД·Н. У сбраживающих бактерий восстановительный пентозофосфатный цикл не обнаружен.

Полезность восстановительного пентозофосфатного цикла для фотолитотрофов и хемолитотрофов очевидна. У них есть восстановительная сила, но, строго говоря, они не имеют другого источника углерода, кроме CO_2 . Но в чем польза этого цикла для фотоорганотрофов, несерных пурпурных бактерий? Как органотрофы они могут восстанавливать CO_2 только за счет восстановленного органического вещества, так что суммарного увеличения количества углерода как будто не должно происходить. В этом отношении ситуация напомина-

ет таковую, существующую у сбраживающих бактерий, поглощающих CO_2 (10, Б).

Для фотоорганотрофов цикл Кальвина полезен в тех случаях, когда они применяют в качестве восстановителя H_2 , т. е. когда они живут как литотрофы, а не как органотрофы. Характерно, что в присутствии другого (органического) источника электронов у несерных пурпурных бактерий цикл частично подавляется, и особенно если бактерии живут аэробно, дыша в темноте [61, 643, 644, 979, 1090, 1729].

Если верно, что циклическое фотофосфорилирование без получения восстановителя из внешней среды появилось первым (8, 3) и что восстановление CO_2 в восстановительном пентозофосфатном цикле с участием H_2 в качестве внешнего восстановителя появилось лишь позже, то восстановительный пентозофосфатный цикл должен был появиться у бактерий гораздо позже, чем способность к фотосинтезу. Приобретение этого цикла произошло с изменением существовавшего до того катаболического пентозофосфатного пути. Затем настоящие фотолитотрофы и растения унаследовали этот цикл.

Фотоорганотрофы, факультативно способные к дыханию, последовали в эволюции за анаэробными фотоорганотрофами, сохранив у себя восстановительный пентозофосфатный цикл для жизни в качестве фотолитотрофов. Более того, как мы сказали, этот цикл обнаружен у хемолитотрофов, которые часто не могут расти на другом источнике углерода, кроме CO_2 . Но мы не находим этого цикла у аэробов, ни в каком случае не способных к фотосинтезу, например среди бактерий — у *Escherichia coli*, факультативно дышащего организма или у *Azotobacter vinelandii*, облигатно дышащего организма. Таким организмам при любых обстоятельствах требуются органические соединения, и у них нет внешнего источника электронов для суммарного восстановления CO_2 . Органические субстраты требуются также десульфатирующим бактериям (16, А), хотя они в качестве восстановителя могут использовать и водород; цикла Кальвина у них нет. Таким образом, аэробные и анаэробные нефотосинтезирующие дышащие организмы утратили этот цикл.

ФОТОЛИТОТРОФИЯ

А. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СИЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Как мы видели, для дальнейшего распространения жизни, кроме АТФ, потребовался экзогенный источник электронов для ассимилирования CO_2 . Но пока единственным источником электронов был свободный водород, их поступление было недостаточным. Поэтому организмам потребовалось искать дополнительные внешние неорганические восстановители для CO_2 . И действительно, фотолитотрофы приспособились использовать путем фотохимического переноса другие неорганические восстановители, отличные от водорода. Об этих восстановителях можно прочесть во многих работах [502, 548, 640, 1031, 1370, 1417, 1426, 1918]. Между прочим, неизвестны такие фотосинтезирующие бактерии, которые использовали бы в качестве восстановителя только H_2 .

В противоположность фотоорганотрофам фотолитотрофы на две ступени выше облигатных сбраживающих бактерий, например клостридий, во-первых, потому, что они используют свет, и, во-вторых, потому, что они используют неорганический восстановитель. Логично, следовательно, предположить, что они возникли позже фотоорганотрофов. Сначала бактерии приспособились ассимилировать субстрат — CO_2 — фотохимическим способом, а затем они приобрели способность использовать неорганические восстановители. Итак, эволюция, видимо, шла следующим путем: I (сбраживатели) $\rightarrow$ II (фотоорганотрофы) $\rightarrow$ III (фотолитотрофы).

Если переход I $\rightarrow$ II должен был быть довольно резким, настолько резким, что ему трудно найти объяснение, то переход II $\rightarrow$ III, вероятно, был почти незаметным. Граница между современными фотоорганотрофами и фотолитотрофами неабсолютна. Одни фотоорганотрофы до некоторой степени могут использовать неорганические восстановители (иные, чем H_2), другие — органические восстановители [61, 1001, 1370, 1853, 1911, 1918], что создает проблемы для систематиков [790, 979, 1907]. Открытие *Rhodopseudomonas sulfidophila* (9, A) усилило впечатление о том, что переход между несерными и серными пурпурными бактериями был постепенным.

Факультативная фотоорганотрофия распределена среди фотолитотрофов довольно беспорядочно. По-видимому, неспособность использовать органические соединения в энергетическом метаболизме объясняется утратой механизмов для их поглощения и (или) использования. Но, как и в других случаях (8, Б, 15, А), сохранение этих механизмов или их утрата могут не иметь большого эволюционного значения. Не ясно, какое преимущество дает бактериям такая утрата, разве что они при этом просто избавляются от излишних механизмов.

Таблица 11.1

Изменение свободной энергии при восстановлении CO_2

Реакция	$\Delta G_0''$, ккал
$2\text{НАД(Ф)} \cdot \text{H} + 2\text{H}^+ + \text{CO}_2 = (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{НАД(Ф)}$	7,7 (11,1)
$2\text{НАД(Ф)} \cdot \text{H} + 2\text{H}^+ = 2\text{НАД(Ф)} + 2\text{H}_2$	8,6 (11,2)
$2\text{H}_2 + \text{CO}_2 = (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$	—1 (11,3)
$2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$	12 (11,4)
$0,5\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}^+ + 0,5\text{SO}_4^{2-}$	28 (11,5)
$2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-} + \text{CO}_2 = (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$	40 (11,6)

В табл. 11.1 приведены величины стандартных изменений свободной энергии в некоторых реакциях, имеющих фундаментальное значение в биоэнергетических процессах, которые протекают у фотосинтезирующих бактерий, особенно у литотрофов. (CH_2O) означает здесь клеточные компоненты с содержанием свободной энергии, равным одной шестой этой величины у глюкозы. Уравнение (11.1) показывает «термодинамическое расстояние» между прямым восстановителем НАД(Ф) · Н и клеточным компонентом. В качестве напоминания в таблицу включено умноженное на 2 уравнение (10.3) в обращенном виде (11.2). Уравнения (11.3)—(11.5) показывают изменения свободной энергии с наиболее обычными неорганическими источниками электронов. Уравнение (11.6)—восстановление CO_2 органическим донором электронов сукцинатом с окислением последнего до фумарата — дано как пример того, что происходит у фотоорганотрофов. Надо помнить, что в табл. 11.1 приведены стандартные величины при давлении газов, равным 1 атм, и $\text{pH}=7$.

При ассимиляции CO_2 с участием водорода изменение свободной энергии [уравнение (11.3)] благоприятствует протеканию реакции, а при высоких концентрациях реагирую-

щих веществ и низких концентрациях продуктов ΔG принимает отрицательные значения. Здесь уже упоминалось (10, В) об основном на этой реакции росте ображивающих бактерий (но не фотосинтезирующих организмов!) в темноте в присутствии H_2 и CO_2 в качестве единственного источника углерода.

ΔG_0 при окислении сульфида настолько больше нуля, что практически при любых концентрациях восстановление НАД или CO_2 в темноте совершенно не происходит. Поток электронов в форме трансгидрогенирования должен вызываться энергией света. Подчеркнем, что в уравнении (11.5) разлагается вода, хотя при этом не высвобождается кислород. Высвобождение кислорода свойственно только растениям.

Б. ПУРПУРНЫЕ И ЗЕЛЕНЕ СЕРНЫЕ БАКТЕРИИ

Современные фотолитотрофы включают две четко отграниченные группы (рис. 11.1) пурпурных серных бактерий (Thiorhodaceae) и зеленых серных бактерий (Chlorobacteriaceae). Разные виды используют в качестве восстановителей различные формы восстановленной серы, в том числе сульфид, тиосульфат, сульфит и тетратионат. Окисление приводит, как правило, либо к образованию элементарной серы, либо, далее, к сульфату. *Chlorobium limicola* фотохимически превращает элементарную серу в сульфид и сульфат, и первый служит восстановителем для CO_2 на свету [1403]. Мы уже говорили о механизмах, используемых для ассимиляции CO_2 (10, Г, Д).

Весьма возможно, что пурпурные серные бактерии (рис. 11.1) произошли от пурпурных несерных бактерий. Как уже подчеркивалось (11, А), таксономическое различие между пурпурными серными и пурпурными несерными бактериями, основанное на сравнительной легкости использования органических и неорганических восстановителей, нечетко. С практической точки зрения важно, что серные бактерии, как правило, анаэробы, а многие из несерных бактерий являются факультативными аэробами. Но, насколько мы знаем, нет причин, по которым среди пурпурных серных бактерий не должно быть факультативно аэробных видов. И действительно, у некоторых видов обнаружено микроаэрофильное поведение (15, Е).

Наблюдения показывают, что зеленые серные бактерии (рис. 11.1) — более строгие анаэробы и, кроме того, более строгие автотрофы, чем пурпурные серные бактерии, однако, они, насколько нам известно, характеризуются сходным энер-

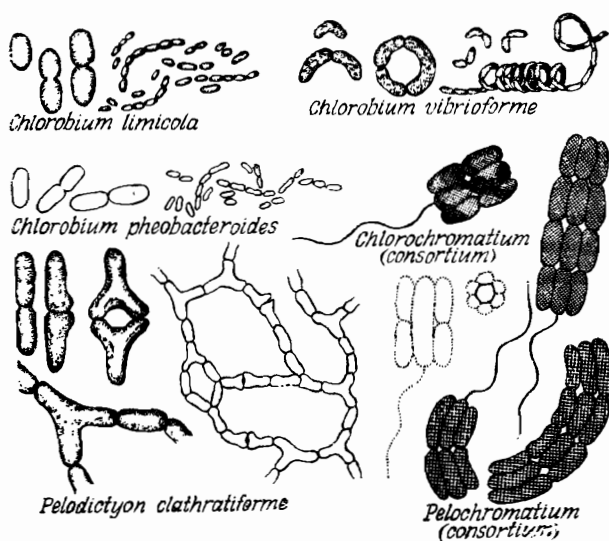
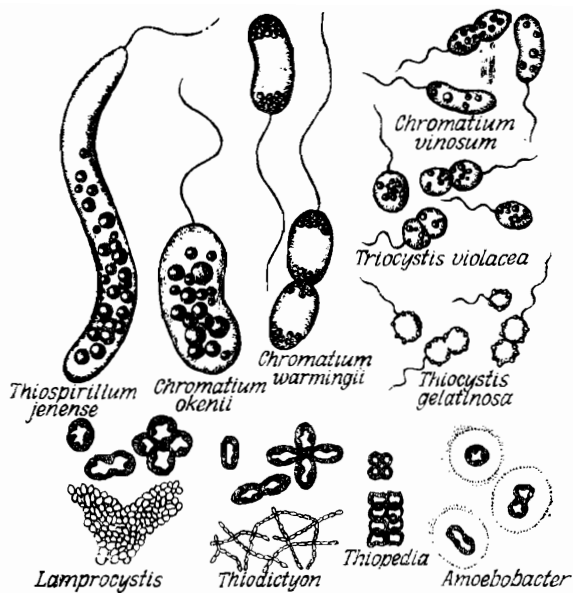


Рис. 11.1. Некоторые пурпурные (вверху) и зеленые (внизу) серные бактерии [1633].

Чтобы представить себе абсолютные размеры, надо учесть, что размеры *T. jenense* равны $50 \times 3,5$ мкм.

гетическим метаболизмом, но значительными морфологическими различиями [403, 428, 429, 1777, 1918]. Фотосинтезирующие механизмы пурпурных бактерий связаны с клеточной мембраной (9, А), а у зеленых серобактерий они находятся в отдельных пузырьках, не связанных с клеточной мембраной [525]. Пузырьки окружены однослойными мембранами, а не двойными, как тилакоиды.

Положение зеленых бактерий на эволюционном древе пока остается неясным. Согласно Крудену и др. [428], они, «по-видимому, являются изолированной и высокоспециализированной группой фотосинтезирующих организмов, удаленной от основного ствола клеточной эволюции прокариотов, приведшего к появлению организмов, способных использовать воду как донор электронов при фотосинтезе, примером которых могут служить современные сине-зеленые водоросли»; по мнению Стэниера [1777], «эти организмы..., вероятно, находятся на конце терминальной ветви клеточной эволюции прокариотов». Важные данные об эволюционном положении можно получить, основываясь на хемотаксономии. Мы уже говорили [428, 1777] о распределении хлорофиллов. На основании состава ферредоксинов Бьюкенен и др. [311] и Холл и др. [775] предложили в отличие от Стэниера следующий эволюционный ряд: сбраживающие организмы → зеленые бактерии → пурпурные бактерии. Здесь, однако, мы сталкиваемся с осложнением — дело в том, что среди пурпурных (но не среди зеленых) бактерий найдены фото-органотрофы. Не ясно, почему способность к органотрофии утратили только первые, но не последние. Полезные данные могло бы дать сравнение ферредоксинов серных и несерных пурпурных бактерий.

Как заметил Молиш [1285] и как показал в одной своей краткой работе Ван-Ниль [1785, 1910], фотосинтезирующие бактерии никогда не производят свободный кислород или, что одно и то же, они никогда не отбирают электроны у воды — по крайней мере как конечный результат. Следовательно, после появления фотолитотрофных бактерий биосфера все еще оставалась бескислородной. И все же уже тогда произошла важная перемена: впервые стал обильным мягкий окислитель — сульфат.

ФОТОСИНТЕЗ У РАСТЕНИЙ

А. ВОДА КАК ИСТОЧНИК ЭЛЕКТРОНОВ

Запасы полезных неорганических внешних источников электронов для восстановления CO_2 , в том числе сульфидов, в доступных частях биосферы были небезграничны. Световой поток мог бы поддерживать гораздо больше живых организмов, чем позволяли эти ресурсы. Это явствует из последующей успешной эволюции фотосинтеза у растений, для которого требовались значительно большие количества энергии. В растениях вода подвергается фотолизу, и высвобождается кислород.

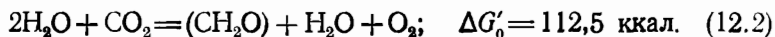
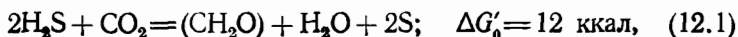
Мутации, позволившие клеткам использовать на свету восстановитель, который присутствует практически везде,— воду, сыграли огромную роль в выживании организмов. В дальнейшем мы будем называть растениями все организмы, которые используют воду в качестве восстановителя, а также родственные им бесцветные нефотосинтезирующие организмы, которые, как можно предполагать, произошли от них. Таким образом, утверждение, что только растения (точнее, зеленые растения) способны разлагать воду при помощи фотолиза,— не что иное, как определение растения. Как мы увидим ниже, в соответствии с этим определением существуют прокариотические и эукариотические растения.

Не нуждаясь ни в чем, кроме воды, CO_2 , минеральных веществ и света, растения достигли высшей степени биоэнергетической независимости. Образ жизни растений, пожалуй, достаточно отличается от обычной фотолитотрофии, чтобы заслуживать отдельного названия — фотофитотрофии или, короче, фитотрофии.

В противоположность ранним представлениям [1785] сейчас нашло общее признание положение о том, что в эволюции фотосинтеза была только одна главная линия [1913, 1914]. Эта линия ведет от нефотосинтезирующих бактерий к фотосинтезирующим и наконец к растениям. Конечно, эта концепция не исключает того, что существующие сейчас виды фотосинтезирующих бактерий, особенно зеленые серные бактерии (11, Б), расположены на концах боковых ветвей.

эволюционного древа. В самом деле, лишь немногие, а быть может и никакие, существующие виды могут рассматриваться как прямые предки растений.

Несмотря на формальное сходство, использовать H_2O как восстановитель термодинамически гораздо труднее, чем H_2S :



Многие авторы предпринимали исследования кинетики и механики процесса высвобождения кислорода у растений [179, 374, 614, 931, 932, 1027, 2012], но и сейчас это одна из наименее разработанных областей учения о фотосинтезе. Путь кислорода от воды до O_2 рассмотрен с более общей точки зрения, не ограниченной биосистемами, Хейдтом [826].

Из рис. 8.3 видно, что хлорофилл *a* в противоположность бактериохлорофиллу не поглощает инфракрасный свет. Сенсибилизации хлорофилла *a* дополнительными пигментами к длинноволновому солнечному излучению также не происходит. И действительно, зеленые растения, по-видимому, не используют инфракрасные лучи для фотосинтеза. Таким образом, примерно половина потока солнечной энергии, доходящей до поверхности Земли, растениями не используется. Не известно, на какой стадии при переходе от бактериального к растительному фотосинтезу произошла такая утрата, и не известно, почему длинноволновой свет (несущий меньше квантов) оказался недостаточно пригодным для фототрофии.

Б. Z-СХЕМА

Для переноса электронов от воды к НАД растения развили механизм, использующий последовательно два кванта для нециклического потока электронов. Два независимых фотохимических акта происходят один за другим, и для каждого из них в определенном участке клетки существует специальный фотосинтетический аппарат. Разумеется, эти два участка должны быть соответствующим образом связаны.

Графики этого двойного процесса в его возможных вариантах называются Z-схемами. Полагают, что сначала происходит вызываемый энергией света «подъем» электрона в фотосистему II, где он принимается специфическим акцептором. Затем электрон претерпевает ряд спонтанных (темновых) реакций. При этом он последовательно передается по длинной цепи окислительно-восстановительных соединений со все уменьшающимися отрицательными потенциалами, т. е.

ко все более слабым восстановителям. В конце концов электрон заполняет дырку в фотосистеме I; эта дырка возникла раньше при удалении одного электрона из системы I. Только после этого к электрону прилагается второй квант световой энергии, теперь уже в системе I, и электрон принимается акцептором, который при этом становится гораздо более сильным восстановителем, чем акцептор системы II. (Менее упрощая и более приближаясь к реальности, можно сказать,

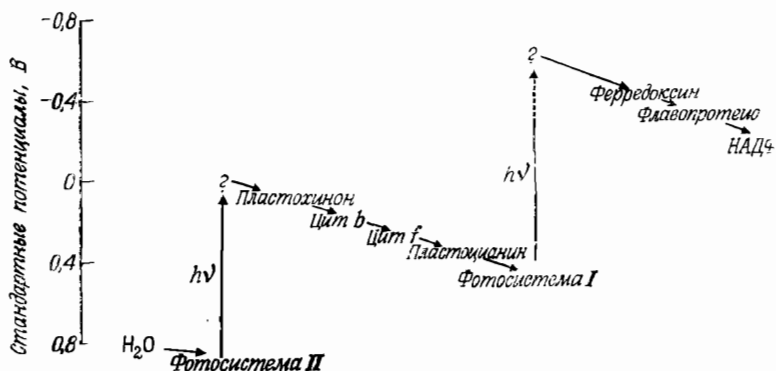


Рис. 12.1. Упрощенная Z-схема для нециклического потока электронов. На оси ординат указаны стандартные потенциалы окислительно-восстановительных соединений. Их численные значения даны приблизительно.

что в любой данный момент в каждой из двух фотосистем существует определенное количество дырок, распределенных случайным образом.) В результате возникает конечный продукт — восстановленный ферредоксин [82, 577, 1835, 1972], который посредством фермента, содержащего флавин, передает электроны к НАДФ (8, E).

Первую Z-схему предложили Хилл и Бендолл [845]. Другие авторы тоже высказывали или принимали идею о том, что в основе фотосинтеза лежит двухступенчатый процесс; для детальной разработки схемы были приложены огромные усилия многочисленных исследователей [101, 191, 231, 232, 514, 516—518, 847, 1026, 1028, 1608, 1744, 1927, 2014, 2015]. Затем надо было идентифицировать члены электронтранспортной цепи и расставить их в соответствующем порядке. Среди наиболее эффективных методов можно упомянуть исследование спектров действия [608], кинетики реакции методом импульсной спектрометрии [2012, 2013] и изучение дефектных мутаций [1130, 1131]. На рис. 12.1 показана упрощенная новая форма Z-схемы (с изменениями по [232]). Насколько известно, Z-схема приложима ко всем растениям

[577], хотя различные группы растений сильно различаются по вспомогательным фоточувствительным соединениям [691]. Одну из проблем представляет собой порядок расположения соединений: цитохром→пластоцианин→фотосистема I; показанный здесь порядок опирается на результаты Кнаффа и Арнона [1017], а также Зидова и др. [1696].

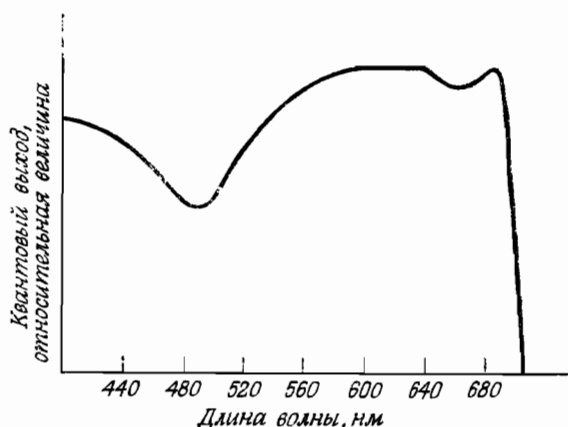


Рис. 12.2. Спектр действия хлореллы для спектрально чистого света [554]. По оси ординат отложено количество кислорода, высвобождаемого на один квант.

Исходной точкой, послужившей созданию гипотезы двух квантов, было наблюдение, которое заключалось в том, что у растений в тех случаях, когда на них вместе действовали подходящие световые кванты разной длины волны [551, 552], наблюдалось увеличение выхода фотосинтеза. Спектр действия для монохроматического света показан на фиг. 12.2, но в диапазоне длинных волн два разных кванта, действующие синергично, дают больший выход, чем рассчитанная сумма двух отдельных выходов (рис. 12.3). Например, со смесью «красного» и «дальнего красного» квантов было найдено усиление фотосинтеза на 30%. Усиление обусловлено различиями между спектрами действия двух систем. Как пишет Майерс [1306]: «Наилучшее представление об эффекте усиления дает следующий мысленный эксперимент: при облучении растения светом с длиной волны λ_a и другим светом с правильно подобранной длиной волны λ_b интенсивность фотосинтеза выше, чем сумма интенсивностей, получаемых при раздельном облучении. Еще понятнее можно описать усиление как повышение квантового выхода, измеряемого при длине волн λ_a , когда добавляется второй (неизмеряемый) луч с правильно подобранной длиной волны λ_b ».

У растений в фотосистеме I светочувствительным веществом активного центра (8, A) является P_{700} [852]. В фотосистеме II активный центр поглощает при более короткой волне — около 685 нм. По-видимому, оба активных центра состоят из модифицированных хлорофиллов. Дюйсенс назвал

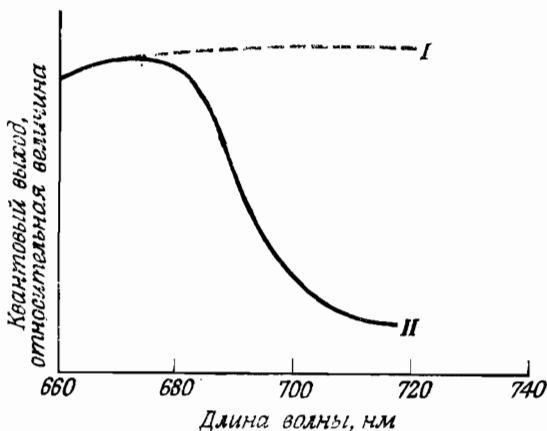


Рис. 12.3. Эффект усиления у хлореллы [1498].

Действие дальнего красного света определенной длины волны дополняется (ближним) коротковолновым красным светом. I — с дополнительным светом; II — без дополнительного света.

свет, активно действующий в фотосистеме I, «светом I», а в фотосистеме II — «светом II». Фотосистемы I и II можно частично разделить препаративными методами [232, 234, 1399]. При этом применяются либо механические силы, либо детергенты.

У фотосинтезирующих бактерий эффект усиления не обнаружен [228, 517].

В. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ДВОЙНОГО ПРОЦЕССА

Гаффрион [660] выразил мнение, что двухквантовый механизм, позволяющий бактериям использовать воду, возник у них очень давно. Только последний этап, приводящий к высвобождению кислорода, появился у растений. Пока не образовался «фермент» для этой реакции, окислитель, синтезируемый в первичной реакции, должен был удаляться путем реакции с другим внешним восстановителем (не с водой). Ван-Ниль в своем основополагающем труде о первичном процессе фотосинтеза [1914] рассматривал возможность временного фотолиза воды бактериями с немедленным удалением продуктов в химических реакциях.

Олсон [1354] высказал некоторые соображения относительно эволюционного пути от фотолитотрофии к фотофитотрофии. В основе этих соображений лежит чрезвычайно важное представление о том, что «эффективное использование двух последовательных фотохимических реакций для производства сильного восстановителя (например, ферредоксина) из доноров электронов со сравнительно высоким потенциалом было достигнуто... предшественниками водорослей (растений — Э. Б.) задолго до того, как они смогли извлекать электроны из воды». По мнению Олсона, наиболее удобными для использования донорами электронов вместо воды для первичных растений могли бы быть гидразин, гидроксилламин и нитрит. Однако трудно себе представить, что в биосфере когда-либо могли присутствовать первые два соединения или что в анаэробных условиях мог образовываться нитрит, а образовавшись, избегать распада.

Возможно, две фотосистемы растений произошли от разных бактериальных систем для нециклического и циклического потока электронов, которые, однако, никогда не функционируют в паре (8, E).

Г. НЕЦИКЛИЧЕСКОЕ И ЦИКЛИЧЕСКОЕ ФОТОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ

По фотофосфорилированию у растений выполнено огромное число научных работ [1707, 1870]. Сравнительная роль нециклического и циклического фотофосфорилирования была установлена исследователями школы Арнона [1338]. Было показано, что в противоположность бактериям, у которых преобладает циклический процесс, «у растений в фотосинтезе доминирующим фотохимическим процессом, по-видимому, является нециклическое фотофосфорилирование, поскольку, кроме того что оно поставляет АТФ, оно также представляет собой единственный механизм, выполняющий перенос водорода (через ТПН) от воды к CO_2 . Таким образом, циклическое фотофосфорилирование у растений, вероятно, удовлетворяет потребность в АТФ для ассимилирования углерода, которая не удовлетворяется полностью нециклическим фотофосфорилированием». Гест [685, 686], не соглашающийся с мнением о роли циклических процессов у бактерий, считает нециклический поток электронов и фотофосфорилирование высокоусовершенствованным и уникальным процессом — фотофитотрофией. Первый сравнительно устойчивый акцептор электронов в нециклическом потоке у растений — ферредоксин [76—78, 81, 82, 88], но поиск первичного акцептора элек-

тронов, имеющего даже более низкий отрицательный потенциал [221, 1030], все еще продолжается [179, 966].

При нециклическом потоке электронов синтез АТФ, сопряженный с темновыми реакциями, происходит при переносе электрона между фотосистемами I и II, но, возможно, также и в системе II. Сейчас широко распространено мнение, что в этом участвуют несколько точек фосфорилирования [235, 779, 730, 731, 883, 914, 1527, 1965]. На каждую пару электронов, перенесенных к ферредоксину и, следовательно, к НАДФ, может синтезироваться 1—2 молекулы АТФ [815, 1871]. В рамках химио-осмотической гипотезы (8, Д, 14, Б), которая предусматривает нестехиометрическое сопряжение, возможны нецелые значения продукции АТФ на пару перенесенных электронов.

Как растениям, так и бактериям только для ассимиляции углерода в цикле Кальвина требуется больше АТФ, чем НАД(Ф)·Н, а именно 3 молекулы АТФ и 2 молекулы НАД(Ф)·Н на 1 молекулу CO_2 . Если на 1 молекулу НАДФ·Н (на пару электронов) производится только 1 молекула АТФ, то недостающее количество АТФ должно восполняться каким-то другим образом, по-видимому в основном за счет циклического фотофосфорилирования. Акцептором электрона в циклическом потоке электронов у растений может опять-таки быть ферредоксин [76, 82, 430, 1836]. В циклическом процессе электроны могут течь от ферредоксина к одному из членов «мостика» между фотосистемой I и фотосистемой II. Однако, каков вклад каждого из этих процессов (нециклического и циклического) в поставку АТФ для ассимилирования углерода, еще не ясно [1007, 1519, 1842, 1871].

О большой роли циклического процесса свидетельствует значительное подавление выхода фотосинтетической ассимиляции CO_2 после избирательного ингибирования циклического процесса в хлоропластах антимицином А и значительное изменение состава получающихся продуктов [1667]. Циклическое фотофосфорилирование важно также и для других функций, кроме ассимиляции [1707]. После ингибирования нециклического процесса ДХММ (дихлорфенилдиметилмочевина) циклический процесс продолжает поддерживать многочисленные разнообразные функции клетки, для которых требуется АТФ, но не требуется восстановительной силы [1512, 1667], например синтез белка из аминокислот. Ассимиляция CO_2 при этом, разумеется, невозможна.

В «псевдоциклическом» потоке электронов, обнаруженном Арноном [82, 87] на основе наблюдений Мелера [1242], используются механизмы нециклического потока, но в конечном

счете синтезируется только АТФ. Суть этого процесса в том, что восстановитель, образованный фотохимическим способом, снова окисляется за счет свободного кислорода. В итоге перемещения электрона в этом процессе не происходит. Циклическое фосфорилирование можно отличить от нециклического

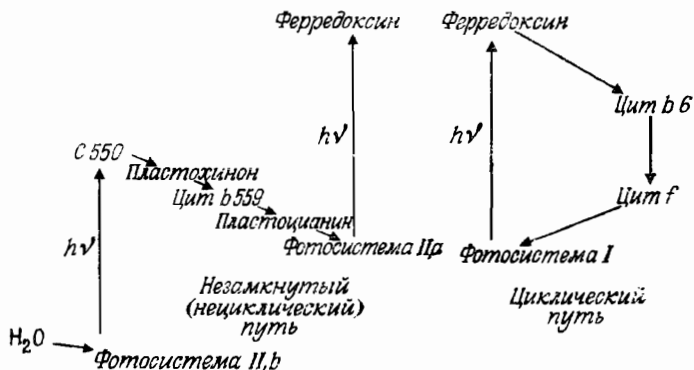


Рис. 12.4. Три световые реакции у растений (по Арнону).

Нециклический и циклический пути независимы. На рисунке не учитывается тот факт, что в световой реакции ферредоксину может предшествовать первичный акцептор электрона (см. рис. 12.1). Окислительно-восстановительные потенциалы приведены также на фиг. 12.1. Фосфорилирование не показано.

в эксперименте с применением специфических ингибиторов. Предполагают, что в присутствии воздуха не циклический, а псевдоциклический процесс дает в случае необходимости дополнительный АТФ [821].

В самой фотосистеме I обычно происходит только циклическое фосфорилирование. Однако возможно искусственным путем вводить в фотосистему I электроны извне от достаточно сильного восстановителя, так что эта система будет производить в конечном результате восстановительную силу. Подобный процесс у растений назван «нециклическим фотофосфорилированием бактериального типа» [89, 1174]. Для него пригодна, например, аскорбиновая кислота в присутствии катализатора (медиатора) дихлорфенолиндифенола (ДФИФ) (см., однако, [235]).

Большинство авторов полагает, что поток электронов через фотосистему I и в нециклическом, и в циклическом процессах идет, как показано на Z-схеме. Но Арнон считает, что фотосистема I служит только для циклического процесса [79, 80, 89, 1240]. Согласно Арнону, нециклический процесс происходит только в системе II. Таким образом, по его мнению, механизмы циклического и нециклического процессов

работают параллельно и не связаны между собой ни в одном из звеньев. Усиление интенсивности фотосинтеза в этом случае интерпретируется как синергизм нециклического и циклического потоков электронов (фотосистемы II и I), причем до разной степени используются свет II и свет I. Нециклический поток через систему I, по мнению Арнона, нефизиологичен.

Но в последних работах Арнона и др. [83, 85, 1017, 1196, 1199] сохраняется одна важная черта Z-схемы: два кванта световой энергии используются последовательно для нециклического процесса («фотосистемы IIb и IIa»). Таким образом, уже предполагается существование трех различных световых реакций (рис. 12.4).

Д. АБСОЛЮТНЫЕ КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ

Объяснение экспериментально найденным величинам квантового выхода (или обратной величины — квантового расхода) в фотосинтезе у растений дает концепция двух последовательных световых реакций в нециклическом потоке электронов. Сейчас общепризнано, что величина квантового расхода на 1 атом углерода составляет 8—10 [83, 554, 656, 734, 1498, 1560, 1955], хотя великий биохимик Отто Варбург до конца своей жизни настаивал на более низких цифрах, т. е. на более эффективном использовании света растениями.

В нециклическом потоке электронов, для того чтобы полностью продвинуть два электрона и произвести при этом 1 молекулу НАДФ·Н, требуется 4 кванта (два кванта последовательно на каждый электрон), а на усвоение 1 молекулы CO_2 — 2 НАДФ·Н. По мнению большинства, вместе с 2 НАДФ·Н в нециклическом процессе получается 2 АТФ. В восстановительном пентозофосфатном цикле на восстановительную ассимиляцию 1 молекулы CO_2 с образованием гексозы требуется 3 АТФ, а именно — 2 АТФ для восстановления 2 молекул фосfogлицериновой кислоты и 1 АТФ — для образования 1 молекулы рибулозодифосфата. Таким образом, кроме 8 квантов, использованных для нециклического процесса, нужны еще 1—2 кванта (в зависимости от выхода АТФ на электрон), для того чтобы произвести еще 1 молекулу АТФ в процессе циклического фосфорилирования. Подчеркивают обычно, что при определении величины квантового расхода у фотосинтезирующих бактерий независимо от окислительно-восстановительного потенциала восстановителя постоянно получают подобные же цифры — около 9 [1086—1088]. Это говорит о том, что общие «эффективности свободной энергии» ниже при более сильных восстановителях [113, 640]. Чем сильнее восстановитель, тем меньше энергии требуется, чтобы

передвинуть электрон на его место в НАД·Н, и тем хуже используется та же энергия света.

Если в качестве восстановителя использовать водород, то с точки зрения одной энергетики энергия света вообще должна быть ненужной (табл. 11.1; см. также 10, В). В этом случае эффективность свободной энергии, разумеется, минимальна.

На основе новейших знаний о механизме фотосинтеза можно задать вопрос: почему при бактериальном фотосинтезе требуется целых 9 квантов? Прежде всего примем, что у бактерий существует нециклический поток электронов (8, Е). Для продвижения 1 электрона требуется только 1 квант; это соответствует 4 квантам на 1 молекулу CO_2 . Если на каждые 2 передвинутых электрона производится 1 молекула АТФ, то при этом должны появиться 2 молекулы АТФ. Отсюда одна дополнительная молекула АТФ на молекулу CO_2 должна синтезироваться в циклическом процессе. Итак, требуется уже 5—6 квантов (точное количество опять-таки зависит от выхода АТФ на 1 электрон). Однако не ясно, сопряжен ли вообще у бактерий нециклический поток электронов с фосфорилированием (8, Е). Если нет, то можно ожидать, что квантовый расход составит 7—10 (4 кванта на НАД·Н и 3—6 квантов на АТФ).

Если же предположить, что восстановительная сила производится обращенным потоком электронов, ситуация становится даже менее ясной. В этом случае ожидаемый квантовый расход в значительной степени зависит от числа квантов, нужных в циклическом процессе на 1 молекулу АТФ. Кроме того, неизвестно число молекул АТФ, необходимых для образования 1 молекулы НАД·Н, так что сейчас еще рано, по-видимому, пытаться сделать количественные оценки. Но каков бы ни был бюджет АТФ, ясно, что энергетические потребности в рамках, поставленных термодинамикой, управляются стехиометрией.

Е. СИНЕ-ЗЕЛЕННЫЕ И ДРУГИЕ ВОДОРОСЛИ

Простейшие фотофитотрофы — это водоросли, а среди них самые примитивные — сине-зеленые водоросли [350, 606, 639, 672, 2021]. Это единственные прокариоты среди водорослей и вообще среди растений (рис. 12.5). Их хлорофилл распределен вдоль внутриклеточных мембран (рис. 12.6), происходящих от клеточной мембраны [198, 404, 520, 522, 525, 1330, 1079], так же как у пурпурных бактерий (9, А). Основной единицей, как и у бактерий, является тилакоид ([606, 1054, 1080], но см. также [1549]).

На самом деле сине-зеленые водоросли довольно разнообразны по окраске. Большая часть активного света улавливается фикобилипротеидами [1779]. Как и фотосинтезирующие бактерии, которые тоже имеют разную окраску, они могут использовать свет всех длин волн, что имеет большое

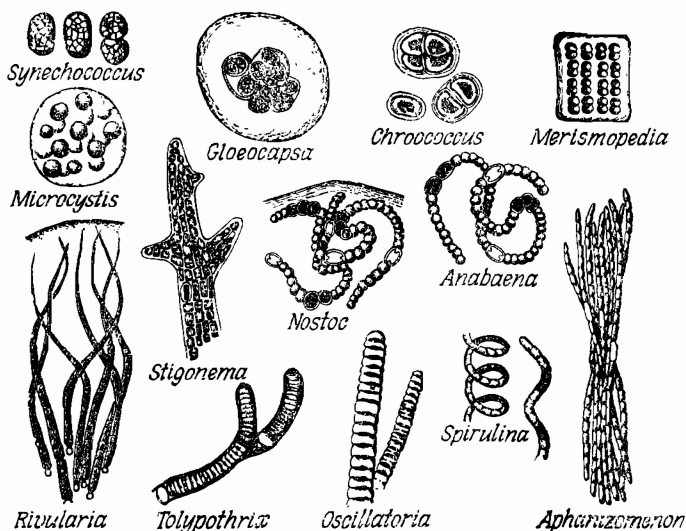


Рис. 12.5. Некоторые сине-зеленые водоросли [1633].

Считается, что виды, представленные одноклеточными организмами, более примитивны, чем виды, представленные многоклеточными формами. Масштабы рисунков различны.

экологическое значение [1781]. Неравномерное распределение света и воздуха — основной фактор, обуславливающий биологическую стратификацию водоемов. Любопытная черта сине-зеленых водорослей — это способ их передвижения: они скользят по субстрату, а не плавают в воде (24, Ж). Сине-зеленые водоросли совершенно не переносят даже слабо кислой среды [277, 278].

Сине-зеленые водоросли отличаются от фотосинтезирующих бактерий своей способностью использовать воду в качестве фотовосстановителя и, таким образом, высвобождать кислород. По этой причине мы включили их в царство растений (12, А). Но в других отношениях сине-зеленые водоросли по своей структуре так близки к бактериям [406, 407], что между ними трудно провести границу ([277, 521, 522, 526, 641, 1109, 1194, 1305, 1761, 1776, 1785, 1786, 1916; но см. также 1475, 1478, 1491]).

Различие между сине-зелеными водорослями и бактериями практически исчезает, когда водоросли теряют свою окрас-

ку и, следовательно, способность к фотофитотрофии. Возможно, от сине-зеленых водорослей произошла целая группа сходных с ними бактерий, также характеризующихся передвижением по типу скольжения (14, Ж). Стэннер и др. [1784] считают, что сине-зеленые водоросли (по-немецки *Blaualgen*,



Рис. 12.6. Часть нити сине-зеленой водоросли *Nostoc muscorum* [1247].

Диаметр водоросли 1–2 мкм.

т. е. «синие водоросли») вполне можно называть «синими бактериями». Но в противоположность этому мнению мы подчеркнем тот важный факт, что, несмотря на очень широкий разрыв в организации клетки, прокариотические сине-зеленые водоросли делят общий фитотрофный образ жизни с зелеными эукариотами. Объяснение такого положения предлагает симбиотическая гипотеза (19, В, Г).

Сине-зеленые водоросли достигли большого эволюционного успеха. Сейчас они очень широко распространены в природе [1688] и не претерпели крупных морфологических изменений за последние 3 млрд. лет (23, А).

Ж. ВОЗВРАТ К БОЛЕЕ ДРЕВНИМ ПРОЦЕССАМ

Подобно фотосинтезирующим бактериям, водоросли могут тем или иным образом возвращаться к более древним биоэнергетическим процессам. Это относится к сине-зеленым и другим водорослям, а во многих случаях кажущееся отсутствие того или иного процесса говорит скорее о недостаточной изученности данного организма.

Некоторые зеленые (эукариотические) водоросли сходны с фотоорганотрофными бактериями в том отношении, что эти водоросли в значительной степени зависят от фотоассимилирования уксусной кислоты [606, 1480, 1481, 1707, 1740, 1991—1993]. Помимо уксусной кислоты, могут использоваться также углеводы (библиографию можно найти в работах [606, 1354, 1707]). Тенденция возврата к образу жизни бактерий выражена также у мутантов зеленой водоросли *Scene-*

desmus, которые утратили способность отнимать электроны у воды [213].

Некоторые виды зеленых и других водорослей могут после соответствующего периода адаптации начать фотовосстановление CO_2 с помощью газообразного водорода как фотосинтезирующие бактерии, иными словами, у них появляется латентная в других условиях гидрогеназа [214, 633, 652, 654, 656, 983, 1707, 1771, 1813, 1814]. У таких растений протекают фотофосфорилирование и цикл Кальвина [705, 1582], но у них нет явления усиления интенсивности фотосинтеза [704]; по-видимому, водород непосредственно попадает в фотосистему I. В отсутствие CO_2 некоторые водоросли могут выделять H_2 на свету [76, 654, 661, 686]. Прокариотические и эукариотические растения могут до некоторой степени использовать на свету в качестве донора электронов H_2S , хотя фотосистема II им, по-видимому, все-таки нужна [1018, 1801]. Длительное освещение хлоропластов красным светом, вероятно, подавляет эффект усиления у растений, например у элодеи [1489, 1490].

Для поддержания жизни в отсутствие воздуха и света необходимо эндогенное брожение. Экзогенное брожение не так распространено среди водорослей, и у сине-зеленых водорослей оно мало изучено. Полное удовлетворение энергетических потребностей за счет брожения (рост) наблюдается редко [433, 690, 695, 1425].

Вместе с тем образ жизни фотосинтезирующих организмов совместим с полным отсутствием органических питательных веществ. Неспособность использовать органические соединения распространена среди водорослей без всякого видимого порядка, поэтому можно предположить, что водоросли неоднократно и независимо друг от друга утрачивали эту способность [433, 1477—1479, 1740, 1778, 1784]. Строго автотрофные сине-зеленые водоросли напоминают строгих автотрофов среди фотосинтезирующих бактерий (11, А), и в этом случае с эволюционной точки зрения облигатность также не имеет большого значения.

Ниже будет сказано несколько слов (15, Г) об использовании водорода путем окисления адаптированными к этому водорослями. Указанный процесс, явно не имеющий большого физиологического значения, возможен только в присутствии кислорода и не мог идти в бескислородной биосфере. Но, как и для фотовосстановления, упомянутого выше, для этого процесса требуется функционирование древнего фермента гидрогеназы, который в настоящее время у растений в норме находится в латентном состоянии, а быть может, его и вовсе нет.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ДЫХАНИИ

А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОРОДА

Механизмы вредного действия кислорода на современных анаэробов не слишком хорошо известны [36, 680, 813, 1342, 1593]. Они могут быть множественными. Но каковы бы ни были их детали, разумеется, решающим фактором следует считать высокий окислительно-восстановительный потенциал O_2 .

По-видимому, аэробные организмы постепенно приобрели толерантность к кислороду. Позднее у толерантных к кислороду организмов образовались ферменты (оксигеназы и гидроксилазы), с помощью которых кислород используется для биосинтеза [412; 816—818, 892, 1220]. При переходе от анаэробноз к аэробнозу во многих случаях и у самых разных организмов старые биосинтетические (анаболические) пути были изменены или заменены на другие, вероятно более экономичные. Данные для липидов приведены в работах Блоха и Голдфайна [715], а также Ласеля [1093], для азотистых соединений — в работе Ласеля [1093]. Например, у эукариотов для синтеза порфирина требуется кислород [741, 1093]. Организмы, зависящие от таких процессов, могут расти только в аэробных условиях, каким бы ни был запас энергии. В их числе — многие из аэробных прокариотов [399, 458], но, разумеется, к ним не относятся настоящие факультативные аэробы (они же факультативные анаэробы), например *Escherichia coli* [573].

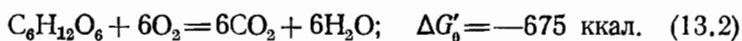
У некоторых организмов развились аэробные механизмы, облегчающие брожение и увеличивающие выход АТФ [487]. Например, *Streptococcus faecalis* может использовать глицерин в качестве субстрата для брожения только в аэробных условиях [765]. Перед тем как глицерин попадет на путь гликолиза, он должен быть дегидрогенирован посредством НАД; получающийся НАД·Н снова окисляется O_2 через флавопротеид. Еще один случай аэробного гликолиза обнаружен у отдельных молочнокислых бактерий, у которых при удалении НАД·Н при участии O_2 получается больше АТФ, чем при обычном молочнокислом брожении, хотя прямого выхода энергии при дегидрогенировании НАД·Н не наблю-

дается [486, 487]. Причина кроется в том, что в аэробных условиях не нужно использовать пируват как непременный акцептор электрона для регенерации НАД. Таким образом, пируват освобождается для окисления до ацетил-КоА, давая на 1 молекулу триозы лишнюю макроэргическую связь.

Точно так же довольно распространено «нитратное брожение» с нитратом в качестве окислителя (16, В). Некоторые морские бактерии при брожении используют в качестве «подсобного окислителя» элементарную серу [1882], а у почвенных бактерий нитратредуктазу может заменять ион трехвалентного железа, служащий акцептором электронов [1386].

Б. КОНЦЕПЦИЯ ДЫХАНИЯ

На какой-то стадии эволюции прокариоты начали использовать окисление органических веществ до CO_2 и H_2O для генерирования полезной энергии в форме АТФ. Возможное преимущество полного окисления («сжигания») над сбраживанием органических соединений явствует из сравнения уравнения 7.3 с уравнением 12.2, записанным здесь в обратном виде сначала для одного, а затем для шести атомов углерода:



Как уже подчеркивалось (7, А), дыхание происходит только на поверхности твердых мембран. У прокариотов окислительное генерирование АТФ идет на клеточной мембране и ее впячиваниях, у эукариотов — на внутренней мембране митохондрий (18, В). Дыхание на митохондриальных мембранах подвергается так называемому «дыхательному контролю», который осуществляется самими реагирующими веществами $\text{АДФ} + \text{Ф}$ [361, 367, 571—572]. В некоторых случаях дыхательный контроль наблюдался и в прокариотических системах ([938], 14, В). О сходном явлении «фотосинтетического контроля» мы уже упоминали (8, Е).

С этого времени мы будем использовать, пусть не совсем строго, краткое и выразительное слово «дыхание» (или, точнее, «аэробное дыхание»), называя им производство метаболической энергии путем полного окисления субстратов кислородом. Такое использование этого термина обычно в литературе по основам биоэнергетики и метаболизма клетки. По сути дела, мы будем использовать термин «дыхание» как синоним «окислительного фосфорилирования» (13, Г). Историю исследования клеточного дыхания можно найти в прекрасных книгах Кейлина [970] и Флоркина [599].

Следует, однако, помнить, что дыхание, измеренное при отсутствии фотосинтеза по поглощению O_2 и выделению CO_2 , например манометрическим способом, включает в себя и результаты других окислений, идущих в организме, например в пероксисомах (18, E), при которых не производится АТФ, а также декарбоксилирований и карбоксилирований. В традиционной физиологии растений, животных и человека [936, 1789] считается само собой разумеющимся называть дыханием общий непосредственно измеряемый газообмен.

Еще одно несоответствие возникает в связи с явлением разобщения, столь важным в биохимии. Некоторые вещества, особенно динитрофенол, ингибируют окислительное фосфорилирование и в то же время увеличивают поглощение кислорода и образование CO_2 . В рамках принятой здесь терминологии можно сказать, что такие разобщители усиливают дыхание. Разобщение известно также в фотосинтезе, но связанные с ним трудности там менее заметны.

У многих дышащих аэробов брожение подавляется кислородом. Позже мы еще упомянем об этом «эффекте Пастера» (22, E). Польза такого контролирующего механизма очевидна: избегается расход субстрата для энергетического метаболизма.

В случае «анаэробного дыхания», свойственного лишь некоторым типам клеток, но важного с эволюционной точки зрения, конечным акцептором электрона является не кислород, а другое неорганическое соединение. Термин «дыхание» оправдан в этом случае коренным сходством механизмов анаэробного дыхания с механизмами аэробного дыхания. Это сходство будет обсуждаться ниже (16, A).

В. ЦИКЛ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

При полном окислении углеводов они прежде всего без участия свободного кислорода превращаются в пируват. До этого момента весь процесс, для которого, что характерно, необходима только растворенная система, можно еще рассматривать как брожение (гликолиз; 7, B). Пируват путем окислительного фосфорилирования превращается в ацетил-КоА. Ацетил-КоА конденсируется со щавелевоуксусной кислотой, образуя лимонную кислоту (10, Г), которая вступает в цикл трикарбоновых кислот (он же цикл лимонной кислоты). Этот цикл (рис. 13.1), как хорошо известно, установил Кребс, опираясь на чрезвычайно важные основополагающие работы Сент-Дьёрдьи [1046, 1047]. Механизм действия этого цикла у растений предложен Чибноллом [375].

По крайней мере некоторые из реакций, входящих сейчас в цикл лимонной кислоты, происходят уже у сбраживающих организмов, разумеется в анаэробных условиях. У клостридий и метанобразующих бактерий эти реакции могут поставлять аминокислоты [727, 728], особенно глутамат, обра-

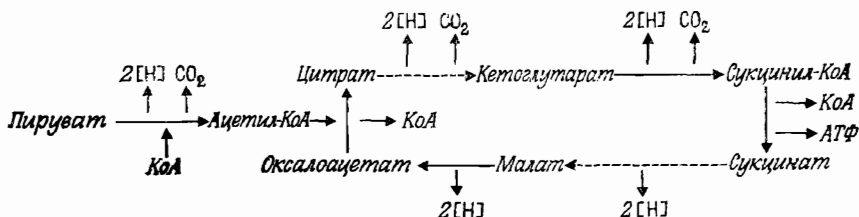
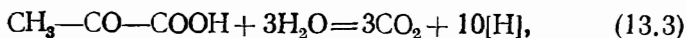


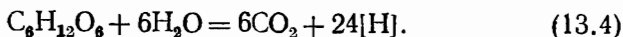
Рис. 13.1. Цикл лимонной кислоты с точки зрения биоэнергетики.

зующийся из кетоглутарата. Мы уже говорили о сходной роли реакций современного цикла у фотосинтезирующих бактерий (10, Г). И в существующей сейчас кислородной биосфере поставка аминокислот остается задачей цикла лимонной кислоты [1045, 1047].

Очевидно, усовершенствование реакций происходило постепенно, так что в конце концов они образовали полный цикл. При каждом обороте его колеса удаляются два атома углерода, вошедшего в цикл с ацетатом (они уходят в виде CO_2), и генерируется 8 [H], 6 из них — в виде НАД·Н. Начиная с пирувата, общее уравнение реакции таково:



а начиная с глюкозы —



Полный цикл лимонной кислоты функционирует в анаэробных условиях, например, у фотосинтезирующих бактерий, если водород высвобождается с помощью гидрогеназы или если присутствует подходящий акцептор водорода [1370]. Анаэробные варианты цикла лимонной кислоты известны также в животных клетках [1048, 1177, 1178]. В неполной реакции при нехватке водорода в органах млекопитающих фумарат восстанавливается с помощью НАД·Н до сукцината, причем производится АТФ. [2006]; мы уже упоминали о восстановлении фумарата другой анаэробной системой (7, Г). Но в целом у аэробов метаболический водород, в том числе и от сукцината, передается в дыхательную цепь (13, Г).

В цикле лимонной кислоты перерабатываются не только углеводы. Здесь происходит разложение жирных кислот с

образованием ацетил-КоА, который может конденсироваться со щавелевоуксусной кислотой и НАД·Н. Кроме того, многие аминокислоты подвергаются в клетках соответствующим подготовительным реакциям (переаминированиям), после чего их углеродные атомы тоже могут вступать в цикл [1047].

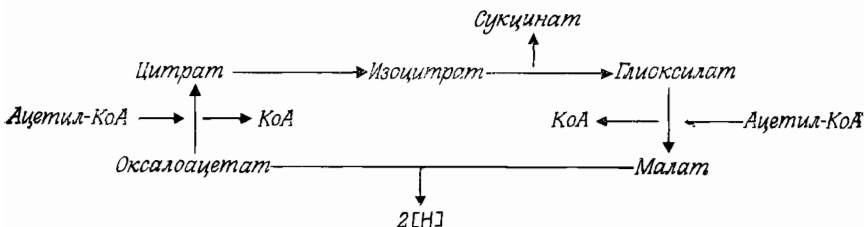


Рис. 13.2. Упрощенный глиоксилатный цикл с точки зрения биоэнергетики.

Чтобы заменять вещества, пошедшие на биосинтез, происходят так называемые анаплеротические реакции [1036, 1038, 1047]. Например, щавелевоуксусная кислота получается путем АТФ-зависимого карбоксилирования пирувата (10, Б). Так называемый глиоксилатный цикл (рис. 13.2), который можно представить себе как вариант цикла лимонной кислоты, функционирует у бактерий, которые вынуждены жить на CO_2 -субстратах, но нуждаются в C_4 -соединениях. И здесь этот цикл служит не только для производства энергии, но и для процессов биосинтеза [1037, 1117]. В семенах высших растений и в некоторых других организмах глиоксилатный цикл протекает в глиоксисомах (18, Е).

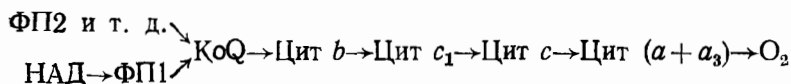
Г. ДЫХАТЕЛЬНАЯ ЦЕПЬ

В аэробных условиях НАД·Н передает свой [Н] на цепь окислительно-восстановительных соединений, так называемую дыхательную цепь. Соединения, составляющие дыхательную цепь, прочно связаны с мембраной и друг с другом, и установлено, что они имеют способствующую их работе взаимную пространственную ориентацию [362, 571, 746, 1116—1118, 1502, 1619, 1722]. Поток электронов дыхательной цепи поразительно напоминает поток электронов в фотосинтезе, где также производится АТФ (8, Д). Принцип во многом тот же.

Автономная группа окислительно-восстановительных соединений называется дыхательным ансамблем. Шаг за шагом электроны передаются либо без ионов водорода (т. е. электроны сами по себе), либо вместе с ионами водорода (т. е. в виде атомов водорода) к звеньям цепи со все более и более высоким потенциалом и наконец к свободному кислороду.

Поток электронов был наглядно продемонстрирован *in situ* по изменениям поглощения света членами цепи при окислении или восстановлении [362, 367]. Важную информацию о дыхательной цепи удалось получить, используя ингибиторы и разобщители [571].

Дыхательная цепь впервые появилась у протобионтов, но, пожалуй, лучше всего показать здесь цепь в таком виде, в каком она обнаружена в митохондриях, поскольку именно этот ее вариант имеет наибольшее практическое значение и поэтому лучше всего изучен. Вот его упрощенная схема [1117]:



Итак, в цепь, входят пять различных цитохромов. Кофермент Q известен также как убихинон (8, Д), цитохром $(a + a_3)$ — как цитохромоксидаза [1120, 1201]. Флавопротеиды, кроме ФП1, функционируют совместно с дегидрогеназами, специфичными для доноров электронов (кроме НАД·Н), например с сукцинатдегидрогеназой. В дальнейшем будет коротко сказано о нескольких аберрантных дыхательных цепях в митохондриях высших растений (22, Д). Чтобы не усложнять изложение, мы не будем здесь упоминать об участии в дыхательной цепи Fe—S-протеидов, не содержащих гемогруппы, (7, Г), которым, однако, сейчас придают все большее значение.

Поток электронов через цепь от НАД·Н к O_2 на определенных этапах сопряжен с синтезом АТФ из АДФ и Ф, причем на 2 электрона, т. е. на атом свободного кислорода синтезируется 3 молекулы АТФ. Другими словами, отношение Р/О равно 3. Таков результат окислительного фосфорилирования (13, Б). После того как фосфорилирование вследствие брожения и дыхания было изучено многими сотрудниками лаборатории Мейергофа [1257, 1258], а также другими биохимиками, Энгельгардт [559, 560] обнаружил, что в имеющих ядро эритроцитах при дыхании образуется АТФ, затем Калькарром [942] было показано, что при дыхании в бесклеточных системах из животных тканей тоже образуется АТФ, а Белицер и Цыбакова [185] определили, что при дыхании образуется более 1 молекулы АТФ на 1 атом кислорода [943, 945—947, 561]. При Р/О=3 каждая молекула глюкозы, использованная на дыхание, дает 38 АТФ (при сбраживании молекулы глюкозы получается только 2 АТФ). Основная доля этого АТФ производится путем окислительного фосфорилиро-

вания, а не фосфорилирования на уровне субстрата, которое идет в подготовительных реакциях.

Широко известно, что существует три группы гипотез, в которых пытаются объяснить окислительное фосфорилирование. Эти гипотезы были созданы главным образом на основании работ с митохондриями. Разумеется, в тех же самых гипотезах содержатся противоречивые мнения по поводу объяснения фотофосфорилирования: 1) химическая гипотеза [367, 1726—1728]; 2) химио-осмотическая гипотеза Митчелла [1277, 1284, 1723] и 3) конформационная гипотеза [263, 264, 747—750]. Гипотезу Митчелла мы уже упоминали в связи с происхождением фотосинтеза (8, 3).

Невозможно (да и не нужно, поскольку читатель всегда может обратиться к имеющейся на эту тему обширной литературе) изложить или обсудить все гипотезы [453, 754, 755, 801, 1082, 1488, 1502, 1504, 1805]. Следует, однако, подчеркнуть, что окончательно можно будет принять только ту из них, в которой будет дано удовлетворительное объяснение роли мембран. Как мы уже указывали (7, А), и окислительное фосфорилирование, и фотофосфорилирование никогда не наблюдались в жидкой среде, т. е. в отсутствие мембран. Мембраны могут отделять отсеки с различными концентрациями ионов или электрическими потенциалами, а фосфорилирование может зависеть именно от градиентов этих величин.

АЭРОБНОЕ ДЫХАНИЕ ПРОКАРИОТОВ

А. ДЫХАНИЕ СИНЕ-ЗЕЛЕННЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Сине-зеленые водоросли (12, E) были первыми организмами, начавшими выделять кислород в атмосферу, которая до того была в основном бескислородной. Понятно, что эти прокариотические водоросли были также первыми организмами, сумевшими выработать систему защиты от такого агрессивного элемента, каким является кислород, и стать толерантными к нему. Если первобытный океан содержал много ионов двухвалентного железа (24, A), то эти ионы могли быстро соединяться с высвобожденным кислородом, представляя, таким образом, водорослям длительное время для того, чтобы они привыкли к этому яду.

Можно думать, что ранние «протоводоросли» [469, 470] еще не были способны к дыханию, а могли только переносить присутствие кислорода. По-видимому, такие организмы вымерли. В настоящее время не известны такие сине-зеленые водоросли (или другие растения), которые не были бы способны получать энергию путем дыхания, хотя, насколько известно, цикл лимонной кислоты у сине-зеленых водорослей неполон [1737]. Более того, редко наблюдался настоящий рост растений без кислорода. Даже зеленые водоросли [1339], адаптированные к водороду и не высвобождающие кислород (12, Ж), не могут расти без кислорода. Но быть может, кислород нужен не для дыхания, а для биосинтеза. Некоторые растения предпочитают пониженные давления кислорода [1801]. Но, как бы там ни было, прокариотические и эукариотические растения могут утрачивать фотосинтез и хлорофилл и жить только на дыхании (12, E, 14, E); [33, 1477—1479].

Рассматривая дыхание, надо прежде всего сосредоточить внимание на сине-зеленых водорослях. К сожалению, о них не так много известно [350, 606, 872, 1425]. Интересен результат, полученный, правда, пока только на немногих организмах: оказывается, что метаболический водород, поступающий в дыхательную цепь, образуется не в полном цикле лимонной кислоты (7, E), а в пентозофосфатном пути и, кроме

того, водород поступает в дыхательную цепь в виде НАДФ·Н.

Напомним, что по крайней мере у многих из современных фотосинтезирующих бактерий в различных условиях цикл лимонной кислоты осуществляется в его полном виде (13, В). Можно предположить, что общие предки этих бактерий и сине-зеленых водорослей, которые должны были быть анаэробными, были не способны проводить полный цикл и бактерии начали использовать его только после того, как стали аэробами. Не ясно, однако, почему сине-зеленые водоросли не приобрели полного цикла лимонной кислоты, или, если они его приобрели, то почему позже вновь утратили.

Поскольку реакции, протекающие с участием кислорода у бактерий, изучены гораздо лучше, чем реакции у сине-зеленых водорослей, и поскольку эти реакции у эукариотов произошли от бактериальных реакций, то, если верна симбиотическая гипотеза (19, В), мы будем чаще ссылаться на дыхание бактерий, чем на дыхание сине-зеленых водорослей.

Б. ЗАЩИТА ОТ КИСЛОРОДА

После того как в атмосфере появился свободный кислород — в качестве побочного продукта фотосинтеза у растений, — и бактериям, и сине-зеленым водорослям поневоле пришлось иметь с ним дело. Чтобы защищать себя от губительного воздействия этого элемента, некоторые бактерии просто отступили в бескислородные биотопы, например в донный ил озер. Они остались анаэробами. Другие бактерии выработали специальные механизмы, позволившие им справиться с проблемами, возникшими вследствие появления кислорода.

В этой связи следует упомянуть о биолюминесценции. Биолюминесценция у бактерий, по-видимому, возникала много раз независимо, и таксономия светящихся бактерий сложна [833]. Мак-Элрой и Зелигер [1232, 1233, 1683] предположили, что люминесценция у бактерий появилась как один из первых механизмов защиты от кислорода. Полагают, что светящиеся бактерии образуют вещества, быстро реагирующие со свободным кислородом при нормальной температуре таким образом, что энергия реакции в основном или полностью высвобождается в виде света. При этом кислород «отводится» от других возможных его «мишеней», реакции с которыми причинили бы организму вред. Как правило, для люминесценции достаточно низкого давления кислорода.

(У многих высших организмов, включая насекомых и даже рыб, биолюминесценция служит специальным потребно-

стям. Например, светляки с ее помощью находят брачного партнера. Высшие растения могут также использовать биолюминесценцию бактерий, живущих с ними в симбиозе, но это уже совсем другой вопрос.)

Против такой «атавистической» гипотезы высказывались некоторые возражения [806]. У этих бактерий часты несветящиеся мутанты, так что непонятно, почему люминесценция все же сохранилась на протяжении такого огромного периода. Далее, необходимый для люминесценции бактериальный фермент люцифераза (под этим названием собрано несколько разных ферментов) способна к индукции и депрессии, что опять-таки трудно понять, если люминесценция сейчас не служит никаким полезным целям [1321]. Возможно, свет является побочным продуктом при образовании активной формы кислорода [636], которая могла бы реагировать с соединениями, с трудом поддающимися метаболизму. При этом не требовалось бы специфической индукции фермента для использования каждого субстрата и концентрация субстрата могла бы быть низкой.

В. КИСЛОРОД В БАКТЕРИАЛЬНОМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ МЕТАБОЛИЗМЕ

Факультативные и облигатные (строгие) дышащие организмы встречаются среди многих морфологических типов бактерий, как грамположительных, так и грамотрицательных [1015]. Почти у всех бактерий обнаружен цикл лимонной кислоты [1035, 1040], причем концентрации ферментов цикла, например у *Escherichia coli*, гораздо выше в аэробных, чем в анаэробных, условиях (см. ниже).

Как и в митохондриях клеток различных эукариотических организмов, метаболический водород [H] (главным образом в форме НАД·H) из цикла лимонной кислоты поступает в связанные с мембранами окислительно-восстановительные цепи, по которым электроны текут через флавопротеиды и цитохромы, попадая в конце концов на свободный кислород (13, Г). Поток электронов здесь также сопряжен с синтезом АТФ путем окислительного фосфорилирования [28, 412, 487, 673, 801, 1747]. Как пишет Шатц [1619], «все основные выводы (сделанные относительно окислительного фосфорилирования — Э.Б.)... относят также и к бактериям, так как сопряжение между дыханием и синтезом АТФ, по-видимому, подчиняется во всех до сих пор изученных случаях единому принципу».

Но дыхательные цепи у бактерий имеют свои особенности. Характерная черта этих цепей — замена терминальной

цитохромоксидазы, цитохрома типа $a+a_3$, на другую [161, 1255]. Хорио и Камен [879] подчеркивают эти различия по сравнению с высшими организмами: «Пока не удалось обнаружить у бактерий дыхательного комплекса, полностью идентичного дыхательному комплексу митохондрий». И это не удивительно. Удивляет скорее то, что дыхание у всех групп бактерий и у эукариотов в принципе так сходно. Этот факт требует объяснения.

Примитивность бактерий, по-видимому, выражается и в низких, как правило, величинах отношения Р/О, т. е. в меньшей эффективности сохранения энергии. И если в некоторых случаях найденные величины достигают 3, то в большинстве других случаев полученные результаты противоречивы даже для одного и того же организма [108, 829, 1255, 1904]. Для подробного исследования цепей и точек фосфорилирования также, как и при изучении митохондрий, большую ценность имеют специфические ингибиторы [800, 1543].

Имеются сравнительно хорошие данные о составе дыхательной цепи, например у *Mycobacterium phlei*, для которой отмечено большое сходство цепи с цепью, существующей в митохондриях, и найдено три точки фосфорилирования [92, 93, 1368, 1434, 1488]. Такое сходство отмечено также для *Mycobacterium flavum* [569], для *Micrococcus denitrificans*, растущего с использованием O_2 или нитрата в качестве конечного акцептора электрона [1611, 1651], и для *Micrococcus lutea* [570].

Azotobacter vinelandii имеет сложную разветвленную цитохромную систему [7, 297, 435, 938]. У этого организма обнаружены три точки фосфорилирования и выделены дышащие мембраны, для которых отношение Р/О составляет около 1, отмечен дыхательный контроль (I_3, A), а их способность к фосфорилированию подвержена влиянию всей внутриклеточной среды.

У микоплазм также обнаружены сложные дыхательные цепи, содержащие хиноны, флавопротеиды и цитохромы [1903]. Эти организмы — мельчайшие из известных бактерий (0,2—0,3 мкм), не имеющие клеточной стенки [1522, 1752]. Обычно они ведут паразитический образ жизни. У *Mycoplasma arthritidis* имеется окислительное фосфорилирование, чувствительное к обычным разобщителям, но величина Р/О низка [1522]. Что касается риккетсий (облигатных паразитов), то предполагают, что внутреннюю потребность в АТФ они удовлетворяют за счет дыхания, но зависят от хозяина в отношении запасов основных метаболитов [1961].

Выполнены некоторые работы на факультативных аэробах. Удалось фракционировать и анализировать связанную

с мембраной цепь переноса электронов у *Escherichia coli* [117]. При переходе от анаэробноз к аэробнозу концентрация цитохромов, а также ферментов цикла лимонной кислоты (см. выше) зависит от «окислительно-восстановительной среды» [744, 1611, 2008]. В работе Уимпенни и Неклена [2008] приводится обширная библиография по влиянию кислорода на факультативных аэробов. Особенно ценным оказалось изучение мутантов *E. coli* [421].

Разветвленные системы переноса электронов, подобные отмеченной у *Azotobacter vinelandii*, довольно распространены у бактерий. Согласно Уайту и Синклеру [1974], «некоторые бактерии могут образовывать связанную с мембраной систему транспорта электронов, значительно более сложную, чем система, содержащаяся в митохондриях эукариотических клеток. Эти системы более сложны потому, что они содержат гораздо больше связанных с мембраной дегидрогеназ, являющихся донорами электронов для дыхательной системы, много редуктаз, посредством которых электроны восстанавливают кислород, и много альтернативных терминальных акцепторов электронов. Разнообразные первичные дегидрогеназы и оксидазы связаны между собой путями, которые перекрывают друг друга и пересекаются друг с другом в различной степени. Эти взаимодействия создают «разветвленность» электронтранспортных систем. Электроны могут входить в систему через разные дегидрогеназы и покидать ее через разные оксидазы... Рискую впасть в телеологию, можно сказать, что бактерии увеличивают свою эволюционную эффективность, приобретая способность синтезировать разветвленные системы транспорта электронов. Например, *Haemophilus parainfluenzae* образует более обширную и сложную систему транспорта электронов по мере того, как в среде, где он растет, понижается давление кислорода. Таким путем дыхательная система со все увеличивающимся сродством к кислороду и способностью использовать альтернативные акцепторы электронов дает организму возможность поддерживать высокую скорость роста. Эта способность к модифицированию состава системы транспорта электронов не нужна в тщательно контролируемой внутриклеточной среде, в которой работают митохондрии эукариотических клеток».

Некоторые аэробные бактерии ограничиваются частичным (неполным) окислением органических субстратов. Например, уксуснокислые бактерии получают энергию, окисляя этанол, в конечном счете происходящий из углеводов, до уксусной кислоты. Сначала при дегидрогенировании субстрата получается метаболический водород. Метаболический водород используется затем для окислительного фосфорилирования и в

конце концов превращается в H_2O . Таким образом, происходит потребление O_2 , но не происходит высвобождения CO_2 . В промышленности этот процесс в противоположность определению Пастера (7, А) называется «окислительным брожением», а в данном конкретном случае — уксуснокислым брожением. В научной литературе предпочтительнее назвать этот процесс неполной формой дыхания. Общий принцип этого процесса тот же самый, что и при полном окислении, и АТФ создается путем окислительного фосфорилирования.

Г. ПРОИСХОЖДЕНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ДЫХАНИЯ

Как могло дыхание всех аэробных бактерий развиваться независимо от дыхания сине-зеленых водорослей? Как могло оно развиваться параллельно у такого большого числа групп бактерий? Заметим также, что действие разобщителей, ингибиторов и рН на дыхание в основном сходно у всех этих групп. Как можно объяснить конвергенцию в таких широких масштабах?

Конечно, внутри дыхательной цепи место каждого окислительно-восстановительного соединения, если уж оно присутствует, более или менее детерминировано его стандартным потенциалом. Так, пиридиннуклеотид должен стоять в начале, флавопротеид — в середине, а цитохромы — в конце цепи. Более того, присутствие некоторых окислительно-восстановительных соединений кажется вероятным. Пиридиннуклеотид в любом случае содержится у всех бактерий, в том числе и у строгих анаэробов, а флавопротеиды обнаруживаются как у многих анаэробов, так и у всех аэробов.

Одна из главных проблем связана с присутствием цитохромов. У аэробных бактерий найдено много видов цитохромов (эти исследования начаты Кейлином) [161, 642, 879, 951, 952, 970, 1325, 1746], и, разумеется, все дыхательные цепи содержат цитохромы. Однако у (анаэробных) сбраживающих организмов никогда не содержится цитохромов. Если считать, что аэробы произошли непосредственно от сбраживающих организмов, то придется признать либо монофилетическое происхождение всех аэробов от этих последних, либо независимое возникновение цитохромов в каждой группе бактерий, которая сделала переход от анаэробной к аэробной жизни. Оба предположения едва ли вероятны.

Проблема состоит даже не в том, что у многих видов бактерий параллельно появлялись новые классы соединений, ведь в каждом случае весь принцип дыхательной цепи, по видимому, появлялся заново. Как подчеркивалось, при окислительном фосфорилировании окислительно-восстановитель-

ные соединения не просто смешаны, а образуют упорядоченный ансамбль — цепь потока электронов. Пространственный порядок, дискретная и периодическая структура дыхательных ансамблей явно необходимы для их функции, так что должен возникнуть еще один вопрос: неужели в каждом случае эта мембранная структура, включающая среди других соединений пиридиннуклеотид, флавопротеиды и цитохромы, появилась *de novo*? Вряд ли это возможно.

Д. ГИПОТЕЗА КОНВЕРСИИ

Ответом на все эти вопросы может быть положение о происхождении всех дышащих бактерий от фотосинтезирующих. Часто указывалось на общее сходство цепей переноса электронов в фотосинтезе и дыхании. Как в основе механизма дыхания, так и в основе механизма фотосинтеза всегда лежат упорядоченные ансамбли, связанные с мембранами. Более того, фотосинтетическая цепь потока электронов включает, как и дыхательная цепь, флавопротеиды, цитохромы, хиноны и негеминовые белки, содержащие серу. Не удивительно, что, по мнению многих авторов [514, 660, 1354], фотосинтетическая цепь, уже существовавшая, была изменена, приспособлена и перенята для дыхания, после того как появилась необходимость в нем.

Далее было высказано предположение [284, 285], что каждый существующий вид дышащих бактерий произошел от того или иного вида фотосинтезирующих бактерий. Эту гипотезу можно назвать «гипотезой облигатной конверсии». Не слишком трудно себе представить, что такой переход мог происходить неоднократно и параллельно от многих фотосинтезирующих ко многим дышащим видам, раз при этом требовалось всего лишь переключить существующие механизмы с фотосинтеза на дыхание. Эта гипотеза объясняет удивительное разнообразие отдельных деталей в устройстве дыхательной цепи у разных бактерий. Она объясняет также гибкость дыхания. Один и тот же организм может в разных условиях использовать для бактериального дыхания разные пути, что, по-видимому, справедливо и в отношении бактериального фотосинтеза (8, E). И здесь разнообразие, по всей вероятности, имеет адаптивную ценность (14, B).

Мы не видим причин, по которым и у сине-зеленых водорослей, и у бактерий дыхание не могло бы возникать повторно несколько раз, и понятно, что механизмы при этом также должны быть разными. К сожалению, как уже указывалось, дыхательные цепи у сине-зеленых водорослей изучены мало.

Сообщалось, что флавиновые системы могут использовать

кислород (13, А). Однако при этом не синтезируется АТФ, поэтому Долин [487] рассматривает это бесцитохромное «дыхание» посредством флавинов (часто идущее с большой интенсивностью) как раннюю и в основном неудачную попытку справиться с O_2 . Можно представить, что цитохромы, как только они появились в связи с фотосинтезом (8, В), дополнили собой короткую, основанную на флавине «дыхательную» цепь [1093, 1715] в кислородной атмосфере, которая образовалась постепенно вследствие фотосинтеза. Между прочим, ввиду отсутствия окислительного фосфорилирования их лучше было бы называть окислительно-восстановительными, а не дыхательными цепями.

Как известно, вне фотосинтетических мембран в клетке, помимо цитохромов, содержатся и другие гемопротеиды. Так, в аэробных условиях гемопротеиды стали полезными для избавления от ядовитой H_2O_2 , продукта функционирования оксигеназ — каталазы и пероксидазы. На какой-то стадии (или стадиях) у высших организмов появились гемоглобины (20, А, В; 22, Д). В микросомной фракции печени позвоночных, т. е. тоже у эукариотов, найдены цитохромы [19, В].

Но основная трудность, с которой мы сталкиваемся при создании любой гипотезы, пытающейся объяснить происхождение полного дыхания в процессах, основанных на участии флавина, состоит в том, что элементы связанной с мембраной дыхательной цепи и окислительного фосфорилирования должны были бы возникать *de novo* много раз у разных бактерий, так что, по-видимому, лучше полагать, что связанные с мембраной фотосинтетические цепи переноса электронов превратились в дыхательные. Все гемопротеиды, функционирующие вне фотосинтетических и дыхательных цепей, вполне могли произойти от цитохромов, входящих в состав этих цепей.

Е. ПРОИСХОЖДЕНИЕ АЭРОБОВ

Основываясь на гипотезе конверсии, мы можем считать, что факультативные аэробы среди фотоорганотрофов, в частности несерные пурпурные бактерии (9, А), например *Rhodospseudomonas*, должны напоминать бактерий, бывших промежуточным звеном между фотосинтезирующими и дышащими. Таким образом, эти организмы могут служить моделями для понимания перехода от фотосинтеза к дыханию. И в самом деле различные авторы уделили большое внимание структурному и функциональному родству фотосинтезирующей и дыхательной систем у фотоорганотрофов.

Дрюс создал терминологию для обозначения структур клетки, которые, независимо от функции, можно употреблять

при изучении родства между клеточной мембраной (КМ) и внутриклеточной мембранной системой (ВКМ). Эта последняя может занимать большую часть объема клетки. По-видимому, она возникла путем инвагинации клеточной мембраны. Фотосинтетическая система пурпурных бактерий в основном, но не исключительно, находится в ВКМ, дыхательная система — в КМ или близ нее. Следовательно, топографическое разделение двух систем, синтезирующих АТФ, неполно.

Некоторые авторы склонны считать, что две системы более или менее отделены друг от друга [1749, 1750, 1513]. Другие предполагают существование сложных циклов, служащих и для фотосинтеза, и для дыхания [878, 1331, 1924]. Как бы там ни было, совершенно очевидно, что обе системы находятся в тесном взаимодействии [401, 504, 656, 663, 1147, 1148, 1245, 1344, 1856, 1910]. Для той и другой систем характерны явления индукции и репрессии, в значительной степени обратимые.

Интересно, что были получены мутанты несерной пурпурной бактерии *Rhodopseudomonas spheroides*, которые в аэробных условиях в темноте вырабатывают фотосинтезирующие пигменты [1095]. Некоторые из этих мутантов тем не менее хорошо растут в аэробных условиях. С другой стороны, не способный к дыханию мутант другого вида *Rhodopseudomonas* является ценным экспериментальным объектом при изучении механизма подавления образования хлорофилла кислородом [1217]. В литературе указывалось, что несерные пурпурные бактерии, например *Rhodopseudomonas capsulata*, способные к фотосинтетическому и окислительному фосфорилированию, представляют собой уникальные объекты для изучения энергетики роста бактериофага [1642].

Взаимное влияние фотосинтеза и дыхания наблюдалось также у сине-зеленых водорослей [292, 606, 1423, 1425]. Более слабая связь между этими процессами у эукариотических растений; несомненно, является следствием разделения митохондрий и хлоропластов, в результате которого и те и другие имеют четко определенные функции. В эукариотических растениях могут одновременно протекать процессы фотосинтеза и дыхания с максимальной интенсивностью, причем в обоих случаях будет синтезироваться АТФ.

Позже многие из фотосинтезирующих бактерий, ставшие аэробными, утратили способность к фотосинтезу, превратившись в чисто дышащие организмы, т. е. в строгих аэробов среди бактерий. Утрата способности к фотосинтезу хорошо известна также среди сине-зеленых водорослей, от которых произошли бесцветные «скользящие бактерии», энергетика которых основана на процессах дыхания (14, Ж). По анало-

гии с этим дышащие бесцветные серные бактерии (15) могут происходить от фотосинтезирующих окрашенных серобактерий (11).

Остается открытым вопрос о том, в каком временном порядке появились облигатные и факультативные дышащие организмы после превращения фотосинтезирующих в дышащие. Фотосинтезирующие бактерии, способные к росту за счет одного брожения, сейчас представляют собой редкое исключение (8, Б). Тем не менее возможно, что от таких организмов произошли факультативно дышащие. А быть может, облигатно дышащие организмы произошли от строго фотосинтезирующих, а позднее у них вновь развилась и заняла важное место сохранившаяся уже навсегда, но часто скрытая способность к брожению. Молочнокислые бактерии (7, В) уникальны среди анаэробов (это скорее вопрос терминологии) — в том смысле, что они вполне толерантны к кислороду. Более того, у некоторых из них обнаружены развитые до некоторой степени дыхательные системы и гемопротеиды. Они микроаэрофильны. На этом и на других основаниях было выдвинуто предположение, что молочнокислые бактерии регрессировали из аэробного состояния [301, 1979, 1980]. Пропионовокислые бактерии, которые тоже могли регрессировать, имеют больше гемопротеидов, чем молочнокислые, но они лишь микроаэротолерантны [458, 1675, 1784]. Возможно, что когда-то существовали «первичные» толерантные к кислороду бактерии, которые не регрессировали от бактерий, способных к использованию кислорода.

Ж. СКОЛЬЗЯЩИЕ «БАКТЕРИИ»

Подобно сине-зеленым водорослям (12, Е), многие грам-отрицательные организмы, обычно рассматриваемые как один из подклассов бактерий, характеризуются особым типом движения: скольжением, а не плаванием. Для такого движения необходима специальная структура наружных слоев клетки [353]. В качестве примера приведу нитчатый организм *Leucothrix mucor*, бесцветный, строго аэробный органотроф. Биггинс и Дитрих сравнили дыхательную цепь этого организма, содержащую несколько цитохромов, с дыхательной цепью сине-зеленых водорослей [211]. Большинство авторов считает, что скольльзящие «бактерии» произошли от сине-зеленых водорослей. Такая гипотеза в разное время по-разному привлекала внимание ученых [278, 529, 802, 1475, 1478, 1633, 1760, 1780]. Как это часто бывает, таксономия скольльзящих организмов даже не претендует на то, чтобы соответствовать эволюционным взаимоотношениям, она создана на чисто практи-

ческой основе [1761]. По словам некоторых авторов, эта классификация находится сейчас на стадии беспорядка [1135, 1136, 1760].

Интересно, что *L. tiscor* находится в близко родственных отношениях с нитчатыми организмами *Thiotrix* и *Beggiatoa*, которые окисляют H_2S до серы и даже до сульфата. По крайней мере некоторые штаммы *Beggiatoa* нуждаются в органической пище, так что их следует отнести к гетеротрофам, хотя Виноградский [1633, 1780] и другие авторы [968] считали *Beggiatoa* автотрофом. Как бы там ни было, рост этих штаммов стимулируется H_2S и, по-видимому, они покрывают большую часть своих энергетических нужд или даже все потребности фитотрофным способом [1467, 1571, 1680].

Если принять, что «скользящие бактерии» происходят от сине-зеленых водорослей, то, следовательно, они должны быть далеки от настоящих бактерий. Нитчатые серные «бактерии» тогда должны быть ближе к прокариотическим водорослям, чем к бактериям. Развилась ли их способность к использованию восстановленных соединений серы для энергетического метаболизма независимо от настоящих серных бактерий, или такая способность появилась заново, после того как она была в основном (но не совсем; см. 12, Ж) латентной у сине-зеленых водорослей? Сравнительное изучение деталей соответствующих механизмов позволит ответить на этот вопрос.

Несколько озадачивает тот факт [353, 1438, 1439], что некоторые скользящие организмы, ранее относившиеся к флексибактериям, содержат не хлорофилл *a*, а бактериохлорофилл. Сейчас их относят к фотосинтезирующим бактериям. Тогда *Chloroflexus* следует считать скользящим организмом, происшедшим не от сине-зеленых водорослей. Возможно, *Chloroflexus* участвовал в образовании строматолитов.

ХЕМОЛИТОТРОФИЯ

А. ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ

Как и дышащие органотрофы (хемоорганосинтезирующие литотрофы (хемолитотрофы), открытые Виноградским [2009, 2010], используют для синтеза АТФ окисление на воздухе при участии неорганических восстановителей [23, 548, 640, 673, 696, 1113, 1114, 1419]. У хемолитотрофов обычно обнаруживают внутренние мембранные системы, напоминающие мембранные системы фотолитотрофов [979, 1945]. Хемолитотрофы, подобно фотолитотрофам, граммотрицательны. Как правило, они аэробны и используют в качестве конечного акцептора электронов свободный кислород. Иногда кислород заменяется нитрат-ионом.

Важные группы хемолитотрофов — тиобациллы, нитрификаторы и водородные бактерии. Они окисляют соответственно соединения серы, азота или свободный H_2 . В отсутствие экзогенного субстрата на дыхание расходуется органическое запасное вещество [236, 985]. Очевидно, что хемолитотрофы сохранили, по крайней мере, некоторые из механизмов, необходимых для органотрофии.

Во многих случаях для производства энергии могут также в какой-то степени использоваться экзогенные органические субстраты. В других случаях экзогенные органические вещества используются для биосинтеза, но не для производства энергии, что можно доказать с помощью изотопов. Было много споров о степени облигатности литотрофии или даже автотрофии некоторых из этих организмов [979, 1552, 1571]. Литотрофы, которые не могут использовать экзогенные органические субстраты, явно утратили способность к этому. Таким образом, в настоящее время эта проблема для хемотрофов имеет не большую важность, чем для фототрофов (8, Б; 11, А). Риттенберг [1553] пишет: «Остаются некоторые виды бактерий, которых не удалось выращивать в культуре в отсутствие неорганического источника энергии или света. Такие формы называют соответственно облигатными хемолитотрофами или облигатными фототрофами. Имеющиеся данные... позволяют предположить, что нет таких бактерий, которые одновременно являлись бы облигатными автотрофами. С эко-

логической и эволюционной точек зрения полная зависимость от CO_2 как источника углерода имеет мало смысла и бактерии с такими требованиями были бы анахронизмом на современной Земле».

Учитывая эволюционные соображения, кажется разумным отнести хемолитотрофов вместе с аэробными хемоорганотрофами к дышащим организмам. Это верно, хотя при хемолитотрофии CO_2 не образуется, а, напротив, поглощается как

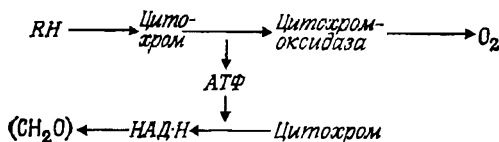


Рис. 15.1. Одна из возможных схем энергетически сопряженного транспорта электронов у хемолитотрофов.

Первичный восстановитель (RH), пиридиннуклеотид (НАД·Н) и конечный акцептор электрона (органическое вещество, обозначенное здесь CH_2O) показаны в восстановленных состояниях.

источник углерода. Существенная черта этих организмов — производство энергии путем окисления O_2 или нитратом.

Отнесение хемолитотрофов к дышащим организмам оправдано тем, что они синтезируют АТФ путем окислительного фосфорилирования. Это обнаружено также и в бесклеточных экстрактах, например в экстрактах из нитрифицирующих бактерий [31] или из тиобацилл [830]. Как всегда, механизмы потока электронов и окислительного фосфорилирования связаны с мембранами и нерастворимы. (Аберрантные результаты были получены Колом и Элимом [410] на *Thiobacillus novellus*.) Определенное в эксперименте отношение Р/О и локализация фосфорилирования значительно варьируют у разных родов и видов [29].

Восстановители переносят электроны к какому-либо из звеньев цепи потока электронов [23, 28, 979, 985, 1419, 1874]. Из-за недостаточно больших отрицательных окислительно-восстановительных потенциалов восстановители (за исключением H_2) не могут непосредственно передавать электроны к НАД (см. табл. 11.1). Например, при окислении тиосульфата бактерией *Thiobacillus neapolitanus* сначала восстанавливается цитохром *c* [1616]. НАД·Н, необходимый для ассимиляции CO_2 , затем, как правило, поставляется (рис. 15.1) обратным потоком электронов ($8, E$) к НАД, приводимым в движение АТФ [24—27, 30, 610, 985, 1419, 1684]. Однако многие вопросы, касающиеся состава цепей переноса электронов и точек вхождения электронов в цепи, остаются открытыми [28, 985, 1945].

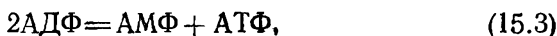
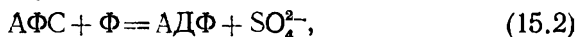
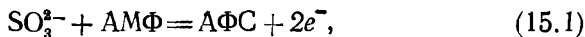
Хемолитотрофы получают углерод для биосинтеза, ассимилируя CO_2 . С этой целью, как и у фотолитотрофов (10, Д), используется в основном восстановительный пентозофосфатный цикл [1419]. При гетеротрофном росте активность ферментов этого цикла обычно подавляется, что тоже напоминает фотолитотрофов [979, 1552]. Запасные вещества (7, Ж), обнаруженные у хемолитотрофов, представляют собой ПОМ, углеводы и у некоторых водородных бактерий жиры [505]. Обнаружены отдельные ферменты цикла лимонной кислоты [978, 1422], частично используемые в биосинтетических (13, В), т. е. в анаболических, процессах [727, 979].

Б. БЕСЦВЕТНЫЕ СЕРНЫЕ БАКТЕРИИ

Наиболее хорошо изученные хемолитотрофы — это бесцветные серные бактерии, или тиобациллы. Они окисляют серу и ее неорганические соединения, в том числе сульфид, сульфит и тиосульфат [109, 218, 1419, 1571, 1824, 1875, 1876, 1932]. Окисление может идти (но не всегда идет) до сульфата. В препаратах мембран обнаружено окисление H_2S до сульфата [8]. У *Thiobacillus denitrificans* электроны переносятся на нитрат [110, 1261, 1421]. Таким образом, этот организм ведет хемолитотрофный образ жизни и в то же время использует для дыхания нитрат (16, А). Следовательно, *T. denitrificans* является дышащим организмом, который при таком образе жизни и не поглощает O_2 , и не производит CO_2 !

Любопытно, что некоторые хемолитотрофные бактерии могут использовать в качестве восстановителей либо соединения серы, либо ионы двухвалентного железа [1419, 1466, 1571]. *T. ferrooxidans* = *Ferrobacillus ferrooxidans* окисляет оба компонента пирита [1466, 1467]. По некоторым данным [1685], *T. ferrooxidans* при содержании в органической среде изменяется в облигатного хемоорганотрофа. Если этот результат подтвердится, то легкость такого перехода будет еще одним свидетельством глубокого сходства литотрофов с органотрофами.

В одном конкретном случае, а именно при аэробном окислении сульфита, у некоторых серобактерий наблюдалась специфическая реакция фосфорилирования на уровне субстрата, единственная из известных таких реакций, которая основана на дегидрогенировании неорганического восстановителя [1417, 1419, 1879]. Эту реакцию можно записать следующим образом:



где АФС означает высокоэнергетическое соединение аденозинфосфосульфат, или аденилсульфат. Это соединение было впервые обнаружено Роббинсом и Липманом [1554], а также Уилсоном и Бандурским [2005] у другого организма. В приведенной реакции участвуют три фермента — это АФС-редуктаза, АДФ-сульфурилаза и аденилаткиназа. В реакции типа брожения (15.1) электроны могут передаваться в дыхательную цепь в естественных условиях, видимо через цитохром *c*, и только после этого они принимают участие в окислительном фосфорилировании, которое дает дополнительную АТФ. Одновременно идет также независимое от АТФ окисление сульфита [44, 1417, 1571]. У *T. concretivorius* для переноса электронов от сульфида и от сульфита используются две разные, но схожие цепи [1289].

В. НИТРИФИКАТОРЫ

Нитрифицирующие бактерии окисляют аммиак до нитрита (*Nitrosomonas*) или нитрит до нитрата (*Nitrobacter*) в аэробных условиях [27, 28, 473, 985, 1014, 1112, 1311, 1313, 1419, 1824, 1837, 1945]. АТФ образуется путем окислительного фосфорилирования. *Nitrobacter* удается также выращивать на среде, не содержащей окисленного азота или CO_2 , но содержащей ацетат; в этом случае он становится гетеротрофом и органотрофом [1738].

Г. ВОДОРОДНЫЕ БАКТЕРИИ И ВОДОРОСЛИ

Некоторые хемолитотрофы используют в качестве восстановителя кислорода, или иногда нитрата, водород [683, 743, 1631, 1632, 1635, 1419, 1824]. Как аэробные хемоорганотрофы, эти бактерии, по-немецки называемые Knallgasbakterien (Knallgas — гремучий газ, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$), являются полифилетическими организмами. Среди них есть как грамположительные, так и грамотрицательные [175, 206]. H_2 у них никогда не бывает единственным восстановителем. Итак, это факультативные органотрофы, но некоторые мутанты наряду с органическими восстановителями нуждаются в CO_2 [15]. Многие водородные бактерии внешне напоминают псевдомонад, поэтому им дано родовое название *Hydrogenomonas*. Пути потока электронов сильно зависят от того, в каких условиях организм находился ранее. Так, у *Pseudomonas sacharophila* они зависят от того, выращивался ли организм на H_2 или на янтарной кислоте [488]. У выращенного на H_2 *Hydrogenomonas eutropha* Р/О оказалось равным 2 при использовании H_2 [911].

Окислители водорода — единственные хемолитотрофы, которые способны непосредственно (и обратимо) восстанавливать НАД, т. е. восстанавливать без обращенного потока электронов; то же самое наблюдается у фотолитотрофов, у которых НАД может быть непосредственно восстановлен только при участии H_2 (11, А). Таким образом, H_2 — единственный донор электронов, который делает возможной анаэробную хемолитотрофию (10, В). Растворимый фермент для восстановления с помощью H_2 (у *Pseudomonas sacharophila* и *Hydrogenomonas ruhlandii*) назван водород-дегидрогеназой [242]. Другие гидрогеназы переносят водород к другим звеньям дыхательной цепи [207, 519].

По крайней мере у некоторых водородных бактерий, как и у других хемолитотрофов (15, А), функционирует восстановительный пентозофосфатный цикл [1631, 1632], хотя они и могут дополнительно использовать органические восстановители. Водород-дегидрогеназа, по-видимому, поставляет НАД·Н для этого цикла [1635].

Некоторые факультативные аэробы (их можно назвать, разумеется, и факультативными анаэробами), особенно несерные пурпурные бактерии (9, А) и *Escherichia coli*, могут также получать энергию, используя в качестве «топлива» водород. Сходным образом водоросли, приспособившиеся к фотовосстановлению (12, Ж), могут в случае необходимости также использовать H_2 как топливо [214, 653, 654, 695]. И здесь для синтеза АТФ и фиксации CO_2 требуется O_2 (при низком парциальном давлении), но не требуется света. Адаптированные водоросли продолжают использовать восстановительный пентозофосфатный цикл [705, 1582].

Предлагалось использовать водородные бактерии на корм скоту, выращивая эти организмы на промышленном водороде [1632, 1637]. Путем правильного подбора видов и селекции следует обеспечить наибольший выход усвояемой биомассы (она должна состоять в основном из углеводов и белка) и наименьшее содержание нуклеиновой кислоты, которая в избытке вредна.

Д. ОКИСЛИТЕЛИ C_1 -СОЕДИНЕНИЙ

Некоторые аэробные бактерии окисляют СО [849, 890, 997, 1493, 1634]. Другие используют C_1 -соединения с водородом [1493, 1534, 1982, 1983, 2000]. Химики считают метан и продукты его окисления (все эти вещества имеют только один атом углерода) органическими соединениями. Аэробные бактерии, использующие их часто как единственный источник

углерода и энергии, не столь уверены в этом. В некоторых отношениях они напоминают хемолитотрофов (1981).

Микроорганизмы, окисляющие метан, нуждаются в метане или метаноле как субстрате. Окисление, по-видимому, протекает следующим образом [1493]:



Не все этапы этой реакции выяснены, но ясно, что в них участвуют дегидрогеназы, связанные с НАД [1038]. Однако первый этап может идти с участием оксигеназ. АТФ, вероятно, образуется путем окислительного фосфорилирования, начинающегося с НАД·Н. Метаноокисляющие бактерии содержат также цитохромы [70].

Биосинтетическое использование углерода у одних бактерий идет через «сериновый путь», у других — через «рибулозофосфатный цикл» [1102, 1236, 1493, 1812]. Эти группы различаются также по строению внутренней системы мембран, всегда хорошо развитой [442, 1407]. Различия настолько сильно выражены, что предполагается независимое происхождение этих двух групп.

При сериновом пути глицин, происхождение которого еще не ясно, оксиметилируется с образованием серина; это C_3 -соединение превращается в гексозу и т. д. В рибулозофосфатном цикле, который изучен лучше, формальдегид конденсируется с рибулозо-5-фосфатом, образуя гексулозо-6-фосфат. При последующей эпимеризации образуется фруктозо-6-фосфат; после нескольких дальнейших этапов регенерируется рибулозофосфат. Сходство этого цикла с восстановительным пентозофосфатным циклом, где рибулозодифосфат служит акцептором (10, Г), очевидно. Но из-за меньшей степени окисленности CH_2O по сравнению с CO_2 для ассимилирования углерода и образования углевода требуется только АТФ, а не НАД(Ф)·Н.

Pseudomonas oxalaticus [224, 979, 1492—1494], по-видимому, представляет собой крайний случай. CO_2 , полученная окислением муравьиной кислоты, восстанавливается после фиксации карбоксидисмутазой. Напомним, что этот ключевой фермент восстановительного пентозофосфатного цикла (10, Д) не обнаружен у обычных аэробных хемоорганотрофов, т. е. у организмов, использующих в темноте для дыхания органические соединения. Таким образом, органическое вещество производится восстановлением CO_2 , как если бы при этом использовался неорганический субстрат, скажем H_2S . Однако недавно были высказаны сомнения относительно способности *P. oxalaticus* расти на муравьиной кислоте без какого-либо косубстрата [861]. *P. oxalaticus* в противоположность окис-

лителям метана определенно может расти также на других органических субстратах. В этом случае он ведет себя как обычный гетеротроф и хемоорганотроф.

Возможно, *P. oxalaticus* родствен организмам, похожим на несерную пурпурную бактерию *Rhodopseudomonas palustris*, которая тоже ассимилирует углерод из муравьиной кислоты через CO_2 [1802]. Случай, сходный с *P. oxalaticus*, представляет собой *Bacterium formoxidans* [1763, 1765].

Е. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХЕМОЛИТОТРОФОВ

Литотрофные бактерии, как и органотрофные, по-видимому, «освоили» окислительное фосфорилирование независимо от сине-зеленых водорослей. Вполне вероятно, что и здесь цепи переноса электронов, существовавшие у фотосинтезирующих предков, были превращены в дыхательные цепи, т. е. здесь приложима гипотеза конверсии (14, Д). Следовательно, окрашенные *Thiorhodacea* дали начало бесцветным серобактериям. Водородные бактерии тоже можно произвести непосредственно от фотосинтезирующих, которые подобным же образом использовали свободный водород, хотя другие роды могли произойти от аэробных органотрофов.

Некоторые фотолитотрофы, в частности пурпурные серные бактерии *Chromatium* и *Thiocapsa*, факультативно аэробны и способны к зависимому от кислорода образованию АТФ [701, 1428]. Эти виды могут быть промежуточными формами, до некоторой степени аналогичными факультативно аэробным несерным пурпурным бактериям (9, А).

Пек предположил, что в ранние периоды могло протекать смешанное брожение с окислением восстановленной серы органическими веществами; этот процесс был сопряжен с фосфорилированием на уровне субстрата, по-видимому схожим с реакцией 15.1. Однако можно сомневаться, что в первичном бульоне существовали органические соединения с окислительно-восстановительным потенциалом, достаточно высоким для таких реакций брожения, идущих в темноте [286, 287]. Но существовали они или нет, трудно представить себе путь от фосфорилирования на уровне субстрата к потоку электронов и окислительному фосфорилированию. Вероятно, в любом случае следует производить окислительное фосфорилирование от фотофосфорилирования.

Как же возникли те хемолитотрофы, которые не соответствуют существующим фотолитотрофам? Окислителей двухвалентного железа можно рассматривать как вариант серных бактерий, поскольку они используют в качестве альтернативного восстановителя соединения серы. Вместе с тем нельзя

отвергать возможность, что в те времена, когда океаны содержали двухвалентный ион железа (24, А), существовали фотосинтезирующие анаэробные железобактерии, которые сейчас вымерли. Подобным же образом могли исчезнуть с лица Земли фотосинтезирующие бактерии, получающие электроны от восстановителя NH_3 , после того как они дали начало нитрификаторам, аэробно окисляющим NH_3 . Ниже будет упомянуто о том [1493], что метаноокисляющие бактерии могли произойти от организмов, аэробно окисляющих NH_3 .

Было высказано предположение [1419], что рост на муравьиной кислоте явился промежуточным шагом в эволюции автотрофии. Об этом свидетельствует тот факт, что некоторые хемолитотрофы имеют формиаатдегидрогеназу, а *Nitrobacter* может расти на муравьиной кислоте. Однако предположения такого рода теряют свое значение, если хемолитотрофов можно вывести от фотолитотрофов.

Итак, дыхание (окислительное фосфорилирование) — распространенное явление у бактерий. То, что большинство исследователей предпочитает изучать дыхание митохондрий, объясняется просто важностью митохондрий как «энергетических станций» [1116, 1699] высших организмов. Если принять симбиотическую гипотезу и к тому же предположить монофилетическое происхождение митохондрий, то они должны происходить от какого-то неизвестного нам вида дышащих бактерий.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ АНАЭРОБНОЕ ДЫХАНИЕ

А. ОРГАНИЗМЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДЫХАНИЯ НИТРАТ И СУЛЬФАТ

Некоторые виды бактерий используют для окисления субстратов вместо кислорода нитрат или сульфат, которые служат конечными акцепторами электронов; это позволяет проводить окислительное фосфорилирование в анаэробных условиях. Как и при аэробном дыхании, в основе процесса анаэробного фосфорилирования АДФ лежит механизм потока электронов. У всех анаэробно дышащих организмов, как и у организмов, дышащих в аэробных условиях, цепи потока электронов связаны с мембранами. Вот почему Сато и Эгами не без основания отнесли их к дышащим организмам [1612, 1841]. Среди эукариотов анаэробное дыхание не обнаружено.

В некоторых случаях анаэробного дыхания и донор, и акцептор электрона неорганические, как при хемолитотрофии. Примером могут служить *Micrococcus denitrificans* и *Thiobacillus denitrificans* (15, Б), когда они используют H_2 или H_2S в качестве доноров электрона и нитрат в качестве акцептора электрона. Тогда эти организмы следует рассматривать не только как анаэробно дышащие, но и как анаэробно хемолитотрофные.

Таблица 16.1

Изменения свободной энергии в некоторых
типах дыхания

Реакция	G_0° , ккал
$H_2 + 0,25SO_4^{2-} + 0,5H^+ = 0,25H_2S + H_2O$	-14 (16.1)
$H_2 + 0,25NO_3^- + 0,5H^+ = 0,25NH_4^+ + 0,75H_2O$	-41 (16.2)
$H_2 + 0,4NO_3^- + 0,4H^+ = 0,2N_2 + 1,2H_2O$	-58 (16.3)
$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$	-57 (16.4)

В табл. 16.1 приведены соответствующие изменения свободной энергии. Стандартным донором электрона в таблице является H_2 ; в большинстве случаев подразумевается полное

восстановление акцептора электронов. Величины G для газов, разумеется, также соответствуют стандартным состояниям.

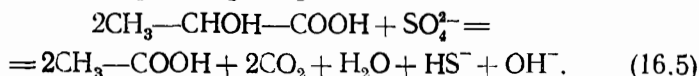
Ферменты, участвующие в этих «диссимиляторных» восстановлениях нитрата и сульфата, обеспечивающих энергетический метаболизм, отличаются от ферментов, проводящих «ассимиляторные» восстановления нитрата и сульфата, при которых образуются аминогруппы и сульфгидрильные группы для компонентов бактериальной клетки. Термины эти предложены Ключвером [1013] и Постгейтом [1462]; терминология, касающаяся нитратного дыхания, приведена в работах Такахаси и др. [1837], Николаса [1326] и Пейна [1416]; терминология, относящаяся к сульфатному дыханию, — в работах Шиффа и Ходсона [1627] и Пейна [1416]. Ферментные системы для ассимиляции в противоположность ферментам, служащим для диссимиляции, растворимы.

Нитратное дыхание — довольно распространенное явление [110, 473, 1013, 1311—1313, 1416, 1419, 1837], но организмы, облигатно использующие нитрат для дыхания (облигатные денитрификаторы), не известны. Все денитрификаторы вместе с нитратом могут использовать в качестве конечного акцептора электронов кислород, т. е. способны к аэробному дыханию. На самом деле они и предпочитают этот последний тип дыхания, о чем свидетельствует та легкость, с которой нитратное дыхание подавляется кислородом. При нитратном, как и при кислородном, дыхании субстраты окисляются до CO_2 . Для того чтобы обнаружить, в какой точке процесс переноса электрона отклоняется от пути к кислороду на путь к нитрату, [879] были выполнены эксперименты с применением ингибиторов [1506].

К организмам, дышащим нитратом, кроме упомянутых тубацилл относятся несерные пурпурные бактерии и многие штаммы *E. coli*. У одних организмов диссимиляторное восстановление нитрата прекращается на уровне нитрита, а другие производят свободный кислород или N_2O (это денитрификаторы в более ограниченном смысле слова). Нитрит тоже может быть конечным акцептором электронов. Все организмы, использующие для дыхания нитрат, грамотрицательны.

Все сульфатредуцирующие (десульфатирующие) бактерии в противоположность денитрифицирующим являются строгими анаэробами. Наиболее изучен род *Desulfovibrio* [111, 1115, 1417, 1419, 1462, 1464, 1571, 1876, 2004]. Эти организмы синтезируют АТФ путем восстановления сульфата или других окисленных соединений серы с помощью H_2 и органических веществ, например лактата. Органические соединения при этом не полностью окисляются до CO_2 . Типичная реакция

идет следующим образом [1467]:



Десульфатирующие бактерии не могут вести автотрофный образ жизни [1241, 1467]. У организмов, использующих для дыхания сульфат, не обнаружен восстановительный пентозо-

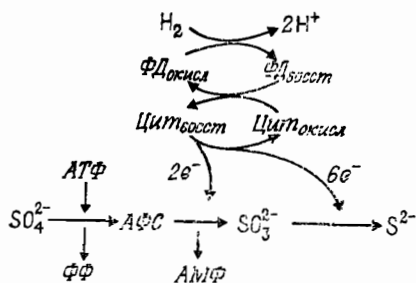


Рис. 16.1. Путь диссимиляторного восстановления сульфата у *Desulfovibrio* [1571].

ФД — ферредоксин (7, Г); АФС — аденозинфосфосульфат (15, Б; 16, А); Цит — цитохром.

фосфатный цикл; не обнаружен у них и восстановительный цикл карбоновых кислот [727]. Возможно, они поглощают CO_2 примерно так же, как и другие органотрофы [1571]. Но в таком случае трудно объяснить, почему до 1/3 их биомассы может образовываться за счет CO_2 [1764, 1765].

Субстрат — сульфат — активируется посредством АТФ, т. е. прежде всего образуется высокоэнергетический аденинфосфосульфат (АФС, рис. 16.1). Цепи переноса электронов у десульфатирующих бактерий содержат несколько цитохромов [879, 1115], однако эти цепи в сравнении с цепями, содержащимися в митохондриях, «несколько укорочены» [1216]. Не известно, существует ли у каждого вида только одна цепь. Электроны от восстановителей могут поступать в дыхательную цепь через негеминовые белки, содержащие Fe и S (7, Г; [1115, 1571]).

В отсутствие достаточных количеств сульфата *Desulfovibrio* может использовать брожение. Например, *D. desulfuricans* сбраживает пировиноградную кислоту [19, 20, 1461, 1463, 1464, 1552]. Цикл лимонной кислоты неполон, как и у сбраживающих бактерий или, во всяком случае часто, как у литотрофов и сине-зеленых водорослей; в задачу этого цикла входит обеспечение анаболических реакций, особенно синтеза глутаминовой кислоты [727]. В противоположность клостридиям, с которыми обычно путают некоторые организмы, использующие для дыхания сульфат, эти последние грамотрицательны.

Б. СООБЩЕСТВА СЕРНЫХ БАКТЕРИЙ

В современном естественном анаэробном местообитании гораздо больше сульфата восстанавливается при диссимиляции, чем при ассимиляции [1466, 1905]. Если десульфатирующие бактерии восстанавливают сульфат, а некоторые морские бактерии способны к диссимиляционному восстановлению элементарной серы (16, А), то окрашенные серные

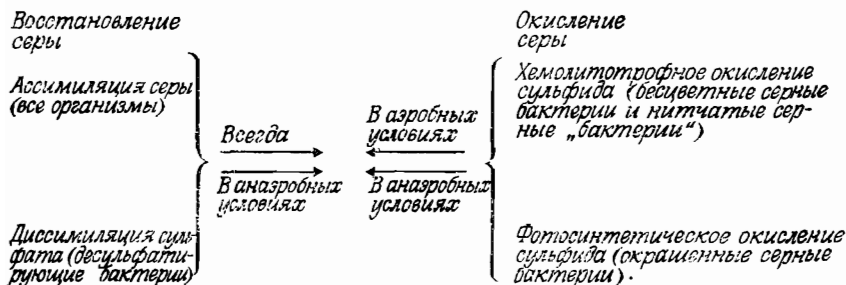


Рис. 16.2. Естественный цикл серы, проводимый эукариотами.

Для простоты учтены только полностью восстановленные и полностью окисленные соединения, где сера окислена до уровня либо сульфида, либо сульфата.

бактерии (фотолитотрофы), являющиеся тоже анаэробами, делают противоположное: они окисляют восстановленные соединения серы. В присутствии кислорода (непереносимого десульфатирующими организмами), т. е. на границах анаэробных экосистем, бесцветные серные бактерии (тиобациллы) и скользящие окислители серы (*Thiotrix*, *Beggiatoa*) тоже действуют как окислители.

Все вместе эти бактерии главным образом и осуществляют круговорот серы в биосфере [32, 112, 325, 1466, 1467]. Одновременно с окислением и восстановлением серы восстанавливается и окисляется углерод. Таким образом, круговорот углерода противоположен круговороту серы. Биологический круговорот серы, разумеется, всегда был подвержен влиянию вулканической активности, а сейчас он все сильнее подвергается влиянию деятельности человека [941, 976].

В анаэробных условиях фотосинтезирующие серные бактерии и организмы, использующие для дыхания сульфат при наличии углеродных соединений, образуют в принципе замкнутую экосистему, так называемый сульфурет, жизнедеятельность которого поддерживается энергией света [112, 1418, 1420, 1467]. Сульфуреты ограниченных размеров встречаются сейчас в естественных водоемах (рис. 16.2). Можно думать, что такие экосистемы были распространены в природе до того, как атмосфера стала аэробной.

В. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОРГАНИЗМОВ, ДЫШАЩИХ НИТРАТОМ

Каково эволюционное положение анаэробного дыхания? В соответствии с гипотезой конверсии (14, Д) предполагается, что анаэробно дышащие организмы возникли от других, способных переносить электроны вдоль мембран, если только они первыми стали использовать принцип потока электронов.

Рассмотрим сначала организмы, использующие для дыхания нитрат. Ясно, что они находятся в очень тесном родстве с организмами, дышащими только кислородом. По мнению некоторых авторов, нитратное дыхание было исходным этапом на пути к кислородному дыханию [531—533, 674, 780, 781, 782, 912, 1311, 1837, 2034, 2035, 2038].

Далее, японские авторы предполагают, что организмы, дышащие нитратом, произошли от особой группы так называемых «нитратных сбразивающих» бактерий.

Термин «нитратное брожение» [1612, 1837] используется для недостаточно изученной реакции, протекающей у некоторых анаэробных сбразивающих организмов, особенно *Clostridium welshii* (= *perfringens*), с нитратом [2029]. Как и у всех клостридиев, у этого организма нет цитохромов, и все-таки он восстанавливает нитрат до нитрита, не ассимилируя азот. Описаны также другие «растворимые» нитратредуктазы [1312], используемые для энергетического метаболизма, например у выращиваемой в аэробных условиях *Escherichia coli* [1839] и у *Spirillum itersonii* [669]. Разумеется, всегда надо убедиться, что азот действительно не ассимилируется в системе [1945].

Вопрос, касающийся растворимости нитратных редуктаз, до сих пор еще недостаточно изучен. Полагают, что некоторые восстановительные ферментные системы очень сложны и частично связаны с плазматической мембраной [1436, 1437]. «Редуктазы» могут также представлять собой фрагменты дыхательных цепей, что позволило бы объяснить доказанное у некоторых из этих организмов, например у *S. itersonii*, присутствие цитохромов [136].

При нитратном брожении нитраты могут играть роль, сходную с ролью свободного кислорода, который используется для избавления от лишних восстановителей (13, А), т. е. роль неглавного акцептора водорода; при этом не обязательно в результате восстановления происходит непосредственный синтез АТФ. Клюйвер [1013], Верховен [1922] и Николас [1326] рассматривали такие процессы как «случайное вос-

становление нитрата в процессе диссимиляции», аналогичное, по-видимому, случайным восстановлением O_2 , S и Fe_2O_3 (13, A).

Эгами считает, что нитратное брожение предшествовало нитратному дыханию; предложенная им последовательность событий такова: обычное брожение → нитратное брожение → нитратное дыхание → кислородное дыхание [532, 912]. Вряд ли можно согласиться с такой концепцией, потому что она не учитывает тесную связь между фотосинтезом и дыханием, в которой невозможно сомневаться и которая привела к гипотезе конверсии. Кроме того, очень сомнительно, могла ли первобытная анаэробная биосфера содержать хоть какое-то количество нитрата. Этот довод уже выдвинул Нэсон [1311], хотя он в общем очень благосклонно относился к идее происхождения аэробного дыхания от нитратного; его поддерживали Пек [1418] и де Ли [469, 470].

Холл [782] предположил, что в ранние времена нитрат мог образовываться в различных неравновесных процессах, например, синтез мог идти при разрядах молнии из N_2 и фотолитически высвобожденного O. Но даже если в результате этого процесса образовывались заметные количества нитрата, что весьма сомнительно, то возникает вопрос, что защищало этот нитрат от восстановителей, особенно двухвалентного железа и сульфидов. Удовлетворительных ответов пока не получено.

Но если бескислородная биосфера действительно не содержала нитрата, организмы, разумеется, могли начать использовать нитрат для брожения или дыхания только после появления свободного кислорода. Вполне понятно, что в аэробной биосфере нитратное дыхание стало возможным до того, как организмы приспособились использовать кислород для дыхания. Но более естественным кажется обратить этот порядок и предположить, что после появления кислорода первым возникло кислородное дыхание. Единственный известный процесс образования нитрата в биосфере — это хемоли-тотрофное окисление NH_3 кислородом (15, B), иными словами, необходимым условием для появления нитрата было существование какого-то рода аэробного дыхания.

Известные специалисты в области физической химии Льюис и Рэндолл [1140] указывали, что в биосфере было бы термодинамически возможным существование смеси азота с кислородом и водой. В стандартных условиях



$$\Delta G'_0 = 3,6 \text{ ккал.}$$

$$(16.6)$$

Следовательно, при существующих давлениях этих газов реакция остается экзергоничной, пока концентрация азотной кислоты менее 0,1 М. Как замечают Льюис и Рэндолл, к счастью, в природе не существует катализаторов этой реакции.

На самом деле ситуация более сложная, поскольку атмосферный азот все время ассимилируется, а получающиеся продукты в современной атмосфере окисляются до нитрата. Несомненно, скорость этого процесса такова, что равновесие могло бы установиться за сравнительно короткое время. Отсутствие такого равновесия должно объясняться расходом нитрата на ассимилирование и дыхание. Эту проблему рассмотрел Силлен, правда скорее с химической, чем с биохимической точки зрения [1701—1703]. Не подлежит сомнению, что в данном случае мы имеем глобальный пример неравновесия, поддерживающегося постоянным поступлением свободной энергии (1, Д). Круговорот азота на Земле недавно обсуждался в работе Делвича [474].

Г. ПРОИСХОЖДЕНИЕ СУЛЬФАТНОГО ДЫХАНИЯ

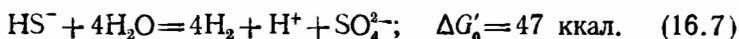
Между всеми видами серных бактерий (фотолитотрофами, хемолитотрофами и десульфатирующими) должна быть тесная эволюционная связь. Любопытно, что ферментные системы, используемые для активации сульфата перед его диссимиляцией, сходны с системой, ответственной за конечные стадии окисления серы литотрофами, особенно *Chromatium* [992, 1115, 1417, 1420, 1571, 1627, 1878].

Полагают, что организмы, способные к сульфатному дыханию, были первыми организмами, имеющими цитохромы, и что от них произошли фотосинтезирующие бактерии, добавившие к цитохромам хлорофилл [673, 780, 1000, 1115, 1418]. В пользу такой схемы можно привести следующие аргументы: 1) предполагаемое сходство этих организмов с клостридиями (однако клостридии грамположительны, а организмы, дышащие сульфатом, грамотрицательны); 2) предполагаемая несложность состава цитохромов у организмов, дышащих сульфатом (но сейчас у них обнаруживают все больше и больше разных типов цитохромов).

Имелись ли на ранней Земле большие количества сульфата? Это сомнительно. Сульфат, принесенный из космоса, например обнаруживаемый в углистых хондритах (4, Б), отдельные образцы которых, судя по содержанию в них воды и т. д., никогда не подвергались нагреву, вряд ли мог выдержать аккрецию в восстановительных условиях, при кото-

рой, по-видимому, шел значительный разогрев. Во вторичной земной атмосфере, которая оставалась восстановительной в течение примерно полумиллиарда лет (Холленд, личное сообщение), устойчивой формой серы был сульфид, а не сульфат. Следовательно, сульфат не мог образоваться и в процессе различных видов брожения [286, 287]. Напротив, сульфат, если он существовал, мог использоваться как вспомогательный акцептор электронов или как источник серы для асимилиции.

Единственная остающаяся возможность образования и регенерации сульфата в ранней биосфере — фотохимическое окисление H_2S , которое протекало, возможно, согласно следующей реакции:



Сомнительно, чтобы таким путем, с участием энергии света в существовавших тогда восстановительных условиях, могли образоваться значительные стационарные концентрации сульфата.

Когда атмосфера из восстановительной стала нейтральной (3, В), изменение свободной энергии в реакции 16.7 стало более благоприятным и возросла стабильность сульфата ([867] и личное сообщение; [1701]). Но и при этом скорость данной реакции, экзергоничной при рН 9 только в том случае, если давление водорода было меньше $10^{-6.2}$ атмосферы, всегда должна была оставаться низкой. Не следует забывать, что сульфид содержался главным образом в соединениях, характеризующихся очень низкой растворимостью. К сожалению, геологические данные по этому вопросу скудны. В самых древних осадках обнаружено некоторое (небольшое) количество сульфатов (24, А), но, возможно, они были отложены уже после появления фотосинтезирующих серных бактерий (11, В).

Итак, подводя итог, можно сказать, что, по-видимому, значительные количества сульфата начали возникать только с появлением этих бактерий. Несомненно, однако, что сульфат появился раньше свободного кислорода. Таким образом, организмы, обладающие сульфатным дыханием, вполне могли появиться раньше дышащих кислородом и быть компонентами естественных сульфуретов (16, В). Итак, мы снова возвращаемся к последовательности, которой отдается предпочтение в этой книге: фотосинтез → сульфатное дыхание. Следовательно, хлорофиллы, а не цитохромы были первыми производными порфирина, которые стали использоваться организмами (8, 3). Вероятно, на какой-то стадии существовали

фотосинтезирующие бактерии, способные восстанавливать сульфат в темноте, с образованием АТФ, так же как факультативные аэробы среди современных фотоорганотрофов восстанавливают кислород. Эти восстановители сульфата, по видимому, исчезли, но они могли дать начало десульфатирующим бактериям.

Мы предположили, что аэробное дыхание у бактерий имеет полифилетическое происхождение (14, Г). Возможно, некоторые из аэробно дышащих бактерий произошли от организмов, обладавших сульфатным дыханием. Однако в таком предположении нет необходимости, и среди организмов, дышащих кислородом, нет явных кандидатов на происхождение от дышащих сульфатом. Пожалуй, лучше искать предков всех аэробно дышащих бактерий непосредственно среди фотосинтезирующих бактерий.

Между прочим, концепция, которую мы ставили здесь под сомнение, — о предшествовании организмов, дышащих сульфатом, фотосинтезирующим организмам — заставляет нас предположить, что начало сульфатного и начало кислородного дыхания разделяет огромный промежуток времени — порядка миллиарда лет. Этот промежуток не изменится, производить ли организмы, дышащие кислородом, от дышащих сульфатом или не производить.

Восстановительный пентозофосфатный цикл, имеющийся у фотосинтезирующих бактерий, мог быть утрачен организмами, дышащими сульфатом, что в любом случае требует обилия органического углерода; у фотоорганотрофов этот цикл подавляется в присутствии органических субстратов (10, Д).

Добавление в верстке: Пек [1420] пишет, что «сульфатредуцирующие бактерии не были предшественниками фотосинтезирующих бактерий, а скорее развились из предков, которые были фотосинтезирующими бактериями. Такая эволюционная связь поначалу кажется странной, тем не менее она не противоречит представлению о том, что накопление сульфата, облигатного конечного акцептора электронов у сульфатредуцирующих бактерий, произошло за счет бактериального фотосинтеза».

Д. ОРГАНИЗМЫ, ДЫШАЩИЕ КАРБОНАТОМ

Некоторые авторы [1016, 1162, 1418, 1419, 1773, 1777] подчеркивают аналогию между организмами с анаэробным дыханием, с одной стороны, и бактериями, восстанавливающими карбонат анаэробно, без участия света, — с другой. Такие бактерии названы метанобразующими (7, Д; 10, В), а

их тип дыхания — «карбонатным дыханием». Но в противоположность настоящим дышащим организмам эти бактерии не имеют механизмов потока электронов и не содержат цитохромов [1466]. Их энергетический метаболизм выяснен лишь частично, да и то в немногих случаях. Он сильно отличается от метаболизма дышащих организмов. Таким образом, эти организмы следует относить к сбразивающим. Сходного мнения придерживается и Шлегель [1633]. Возможно, метанобразующие бактерии древнее фотосинтезирующих организмов и тем более древнее дышащих.

СХЕМА ЭВОЛЮЦИИ ПРОКАРИОТОВ

А. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ

Можно нарисовать гипотетическую схему эволюции прокариотов, представленных характерными группами (рис. 17.1). Названные здесь организмы служат лишь примерами. В основе схемы лежат упомянутые ранее критерии (2, А). Переходы между группами должны быть биологически полезными, термодинамически возможными и вероятными с точки зрения механики. Здесь принята во внимание гипотеза конверсии.

Понятно, что схема будет еще неоднократно пересматриваться на основе новых биохимических, физиологических и морфологических данных. Особенно интересно будет сверить предполагаемые эволюционные пути или их пересмотренные варианты с данными о составе ДНК и отдельных белков (2, Г). Другие авторы предлагали совершенно иные филогенетические деревья прокариотов [780, 884, 1900]. Эти деревья несовместимы с результатами, изложенными в предыдущих главах.

Стрелками показано направление эволюции, она идет главным образом через приобретение и реже — через потерю биоэнергетических возможностей. Римскими цифрами обозначены организмы, неизвестные нам, но чье существование в настоящем или в прошлом можно предположить. Иногда (правда, не всегда, так как бывают необратимые утраты) в особых условиях организмы могут вернуться к биоэнергетическим процессам, существовавшим у их предков. Например, *Escherichia coli* в отсутствие кислорода может расти посредством брожения, используя экзогенные субстраты, но большинство сине-зеленых водорослей к этому не способно.

Эта схема не означает, что показанные на ней организмы действительно произошли друг от друга. Отдельные выбранные для схемы организмы или роды вполне могут представлять собой ответвления от основных линий. Как подчеркнул Прингсхейм [1479], «...нам надо... полностью освободиться от представления, будто окружающие нас сегодня жизненные формы можно соединить между собой так, что получится генеалогическое древо. Живущие сегодня организмы — лишь исчезающе малочисленные оставшиеся в живых потомки не-

представимо большого числа самых разнообразных жизненных форм, гораздо большая часть которых исчезла бесследно... Невероятно, чтобы вид долгое время продолжал размножаться, не изменяясь после того, как благодаря мутации от него произошел другой». Чтобы схема не была слишком запутанной, разветвления показаны только в тех местах, где это необходимо для ее лучшего понимания.

При построении схемы мы учитывали в основном биоэнергетические данные, но, чтобы разместить на ней аэробных хемоорганотрофов, учтена также их реакция по Граму (+ и — в кружках). При этом схема не усложнилась, так как существует очень мало бактерий, обнаруживающих вариабельность в отношении указанной реакции [157]. Переход Грам (+) → Грам (—) встречается в схеме только один раз, обратного перехода нет совсем; к проблеме, связанной с реакцией по Граму, мы еще вернемся. Реакции по Граму важных бактерий перечисляются в работе Ааронсона и Хатнера [1].

Б. НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ ДЕТАЛИ

Для того чтобы не запутывать схему, в ней непосредственно не отражена факультативная замена свободного кислорода нитратом в качестве конечного акцептора электронов (16, А), например, у *Escherichia coli* или *Thiobacillus denitrificans*. Далее, по уже объясненным причинам (8, Б, 11, А, 15, А), не говорится об облигатности или других особенностях автотрофии у литотрофов.

Интересно, что если поместить грамположительные дышащие организмы, например *Actinomyces* и *Corynebacterium*, так, как они помещены на схеме, то получается четкое разделение между грамположительными и грамотрицательными бактериями. Гипотеза конверсии дает основание предполагать, что раньше существовали грамположительные фототрофы. Гипотетические вымершие организмы II, III и IV помещены в схему, чтобы объяснить наличие цитохромов и микроаэротолерантности или микроаэрофильности (14, Е) у молочнокислых бактерий и пропионовокислых бактерий (и те, и другие грамположительны).

Еще одна интересная особенность — четкое разделение между организмами, имеющими восстановительный пентозофосфатный цикл и не имеющими такового (+ или — в квадратах). Принято считать, что литотрофы имеют этот цикл, а органотрофы, в том числе органотрофные дышащие организмы, как правило, его не имеют. Частичное исключение — фотоорганотрофы, у которых при использовании неорганических восстановителей цикл Кальвина работает (10, Д).

Совершенно очевидно, что водородные бактерии, формально относящиеся к хемолитотрофам, — весьма смешанная группа, и поэтому на данном этапе работы они не рассматривались. Не включен также любопытный организм *Pseudomonas oxalaticus* (15, Д). Упомянем, наконец, что *Chromatium*, включенный в схему, можно считать только частично аэробным (15, Е).

Добавление в верстке. В противоположность некоторым более ранним авторам Дрюс [503] относит сине-зеленые водоросли к грамположительным организмам. Но, как отмечает сам Дрюс и его коллеги [503, 960], сходство оболочки сине-зеленых водорослей с оболочкой грамотрицательных бактерий велико. Доказать, что мы правы, помещая сине-зеленые водоросли вместе с грамотрицательными организмами, даже несмотря на структуру их оболочки, мы сможем только после того, как будут проведены более подробные исследования.

ЭУКАРИОТЫ И ИХ ОРГАНЕЛЛЫ

А. ПРОКАРИОТЫ И ЭУКАРИОТЫ

Тесная связь сине-зеленых водорослей и бактерий (12, Е) выражается в том, что и те, и другие являются прокариотами, а не эукариотами. Это фундаментальное разделение живых организмов было введено в 1928 г. Чаттоном [371]. Стэниер и Ван-Ниль [1776, 1777, 1786] считают, что различия между прокариотами и эукариотами представляют собой крупнейший эволюционный разрыв, обнаруживаемый в современном живом мире. Разделение на прокариотов и эукариотов абсолютно, нет никаких промежуточных форм. В отношении водорослей Стэниер и др. [1782] писали: «Существующий разрыв между сине-зелеными водорослями и различными специализированными группами эукариотических водорослей настолько огромен, что мы не имеем никаких указаний на то, как мог возникнуть эукариотический тип клетки. Более позднее возникновение царства высших растений от эукариотических водорослей, напротив, можно сейчас реконструировать с гораздо большей точностью». К эукариотам (рис. 18.1) относятся все водоросли, кроме сине-зеленых, высшие растения, которые мы будем называть *Metaphyta*, грибы, простейшие и *Metazoa*.

При таких обстоятельствах представление о том, что прокариоты и эукариоты имеют общие корни, т. е. что в широком смысле слова они монофилетичны, нуждается в защите [1777]. Одно из свидетельств общности этих двух групп организмов заключается в том, что основы биохимических процессов у них одинаковы. Как правило, считают, что прокариоты древнее. Так полагает и Стэниер [1777], хотя, по его мнению, противоположная точка зрения также достойна внимания. Эта последняя точка зрения поддерживается отдельными авторами [217, 291, 1523]. Так, например, Брукс и Шоу [291] предполагают, что исходно Земля была заселена эукариотическими водорослями, попавшими сюда из космоса, и лишь позднее они дегенерировали, превратившись в прокариотов и вирусов (24, Б).

Стэниер и Ван-Ниль [1786] так описывают различия между прокариотами и эукариотами:

«Внутри окруженных мембранами эукариотических клеток имеются определенные структуры меньших размеров, в которых размещены отдельные функциональные субъединицы клетки. Они окружены индивидуальными мембранами, представляющими собой барьер между ними и остальной

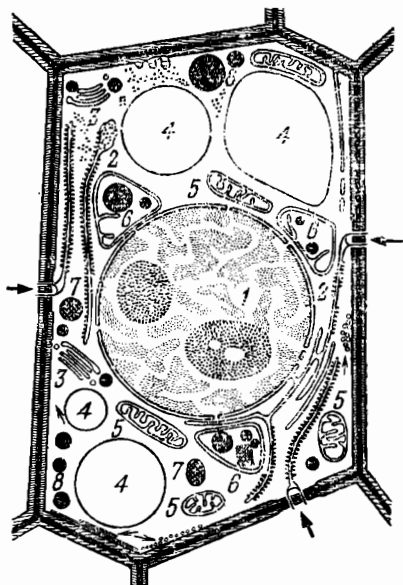


Рис. 18.1. Схема эукариотической растительной клетки [1721].

1 — ядро; 2 — эндоплазматическая сеть, местами несущая рибосомы; 3 — диктиосомы; 4 — вакуоли; 5 — митохондрии; 6 — пластиды (здесь в виде пропластид); 7 — пероксисомы; 8 — капельки липидов.

внутренней средой клетки. В прокариотических клетках нет структурного разделения на основные субъединицы, выполняющие определенные клеточные функции; плазматическая мембрана — единственный крупный ограничивающий элемент, который можно структурно выделить.

Это различие в наиболее общем виде выражено в организации ядерного материала и ферментных механизмов, ответственных за дыхание и фотосинтез. В то время как ядро эукариотической клетки в промежутке между делениями, как правило, отделено от окружающей цитоплазмы ядерной мембраной, такой границы в прокариотических клетках, по-видимому, не существует. В эукариотической клетке ферментные механизмы, осуществляющие дыхание и фотосинтез, размещены в специальных органеллах, окруженных мембранами, — митохондриях и хлоропластах соответственно. В прокариотической клетке мембраны, ограничивающие органеллы, ответственные за выполнение этих двух метаболических функций, не найдены».

Митоз представляет собой самую важную черту современной эукариотической клетки. Многие эукариоты живут без хлоропластов, а некоторые, по-видимому, утратили митохондрии, но митоз никогда не утрачивается клетками, способными к воспроизведению. Прокариотические клетки, напротив, лишены и митоза, и мейоза. Чтобы подчеркнуть примитивность организации генетического материала у прокариотов, было предложено заменить для них термин «хромосома» на термин «генофор» [1550, 1777].

Концепция прокариотов и эукариотов революционизировала общее деление живого мира на царства. Геккель [768, 769, 1185, 1782, 1780] назвал простые организмы, не образующие дифференцированных тканей, протистами. Естественно, что протисты включали и прокариотов, и эукариотов. Отдавая должное новаторской работе Геккеля, сейчас кажется разумным, расширяя схему Копленда [417], выделять пять царств [1111, 1212, 1831, 1975, 1976]. Вирусы (5, А) не включены в это деление.

1. Монеры (-прокариоты).
2. Протисты (все недифференцированные животные, грибы и эукариотические растения, т. е. в основном одноклеточные организмы).
3. Высшие животные.
4. Высшие грибы.
5. Высшие растения.

Отнесение всех организмов либо к растительному, либо к животному царству, соответствующее традиционному и до сих пор еще сохраняемому делению университетских курсов на ботанику и зоологию, безнадежно устарело.

Разумеется, с некоторых точек зрения, в том числе с точки зрения биоэнергетики, мы должны ломать границы между царствами. В частности, фотосинтез у растений (фитотрофия) — настолько важная черта, что в этом отношении оправдано совместное рассмотрение некоторых монер (сине-зеленых водорослей), некоторых протистов (водорослей) и высших растений.

Б. ВНУТРИКЛЕТОЧНЫЕ ОРГАНЕЛЛЫ

Как определяют внутриклеточные органеллы, например, Стэннер и Ван-Ниль? [1786]. Мы видели, что прокариоты используют клеточную мембрану и ее выросты, организованные в тилакоиды, для фотосинтеза и дыхания (9, А). Мембраны и образованные ими структуры можно рассматривать как органеллы. Они разделяют в клетке группы связанных между собой функций (рис. 18.2).

В клетках эукариотов имеются гораздо более совершенные структуры. К наиболее сложным из них, если не считать ядра (18, А, Д), следует отнести органеллы, трансформирующие энергию, — митохондрии и хлоропласты. И в самом деле, внутри них содержатся еще суборганеллы (тилакоиды и т. д.).

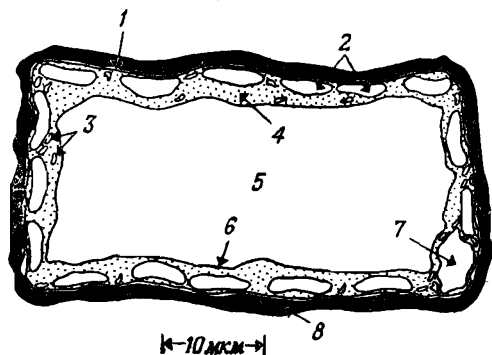


Рис. 18.2. Схема зрелой клетки листа высшего растения, на которой показано множество окруженных мембранами внутриклеточных органелл [1332].

1 — плазмалемма; 2 — хлоропласты; 3 — митохондрии; 4 — цитоплазма; 5 — вакуоль; 6 — тонопласт; 7 — ядро; 8 — клеточная стенка.

Митохондрии и хлоропласты генетически полуавтономны и окружены, как мы увидим, двойными мембранами. Но надо признать, что еще не существует естественной и по-настоящему удовлетворительной терминологии для органелл, которая позволила бы ясно отделять структуры прокариотов от структур эукариотов.

Цитоплазма эукариотической клетки вне органелл всегда пронизана системой мембран, состоящей главным образом из уплощенных пузырьков, — эндоплазматической сетью [1777]. В процессе выделения мембраны обычно разрываются, а возникающие при этом частицы называются микросомами; они содержат синтезирующие белок рибосомы. В некоторых участках клетки мембраны упакованы более плотно и регулярно, образуя тельца Гольджи, имеющие довольно определенную форму. Кроме того, в клетке содержатся эндосекреторные органеллы, так называемые лизосомы, происходящие, по-видимому, от телец Гольджи. Имеются также пероксисомы (18, Е), а на поверхности клетки часто бывают жгутики (19, Д).

Благодаря тому что у эукариотических растений фотосинтезирующие и дыхательные механизмы полностью разделены, и фотосинтез, и дыхание могут протекать и управляться совершенно независимо. То же справедливо в отношении дру-

гих функций и органелл (например, пероксисом). У прокариотов эти функции в тех случаях, когда они сосуществуют, неизбежно в значительной степени смешаны.

В. МИТОХОНДРИИ

Митохондрии были впервые обнаружены Альтманом [41], но, пользуясь световым микроскопом, он не смог по-настоящему изучить эти органеллы, поскольку они чрезвычайно малы. Размеры митохондрий имеют порядок всего лишь нескольких микрометров; в печени крысы, например, размер митохондрий составляет примерно $1 \times 1 \times 3$ мкм. Если у неко-

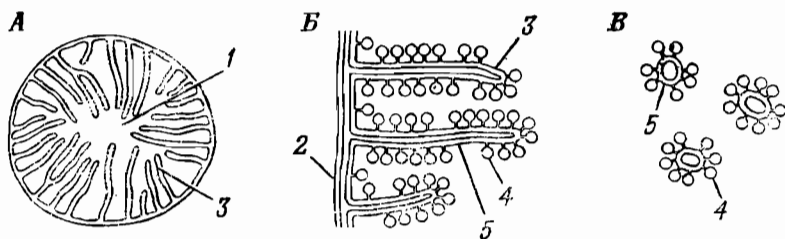


Рис. 18.3. Схематическое строение митохондрии (Racker, 1968).

А. Каждая из мембран, показанных на рисунке, имеет толщину 6 нм. Б. Глубокие складки на внутренней мембране — кристы, покрытые сферами. Во внутренней мембране, участок которой показан при более сильном увеличении, происходит окислительное фосфорилирование. В. После фрагментирования митохондрий ультразвуком на образующихся сферических частях все еще может идти окислительное фосфорилирование. 1 — матрикс; 2 — внешняя мембрана; 3 — криста; 4 — сферические частицы на поверхности внутренней мембраны; 5 — внутренняя мембрана.

торых (немногих) организмов в каждой клетке имеется только одна митохондрия, то в каждой клетке позвоночного могут содержаться тысячи митохондрий. У самых разных эукариотов (грибы, животные, растения) митохондрии построены по единому общему плану (рис. 18.3), хотя детали строения у митохондрий разных организмов различаются [59, 244, 362, 793, 1033, 1078, 1146, 1346, 1504, 1753]. Митохондрии микроорганизмов рассмотрены в книге Ллойда [1163].

У эукариотов в митохондриях происходит окислительное фосфорилирование [981]. В отношении энергетического метаболизма митохондрия представляет собой интегрированную и хорошо налаженную структуру, в которой происходит полное и быстрое окисление субстрата. Интенсивность дыхания в митохондриях гораздо выше, чем можно было бы ожидать, если бы окислительно-восстановительные соединения реагировали между собой в растворе [1352]. Как и дыхательные цепи у бактерий, цепи митохондрий, по крайней мере цепи митохондрий микроорганизмов, способны к адап-

тации. Например, у *Euglena gracilis* существует не менее трех дыхательных путей в зависимости от условий роста этой водоросли [1154].

Кроме фосфорилирования, митохондрии выполняют много других функций, например они синтезируют жирные кислоты. Таким образом, митохондрии являются мультифункциональными органеллами [592, 1753], но в тех случаях, когда на первом месте по важности стоит эффективное производство энергии, другие функции обычно отступают на задний план. Поэтому митохондрии мышц и печени различны.

Литература по механизмам окислительного фосфорилирования в митохондриях обширна. Можно порекомендовать несколько важных книг Рэкера [1502, 1504] и Ленинджера [1116, 1118]. Существуют также более новые статьи [1396, 1902, 2002]. Общие черты дыхательных цепей и современное представление о цепи потока электронов в митохондриях были рассмотрены выше (13, Г).

Митохондрия окружена двумя мембранами, разделенными межмембранным пространством. Внешняя мембрана проницаема для всех малых молекул; проницаемость же внутренней мембраны гораздо ниже, она избирательна. Субстраты, разумеется, должны поступать в митохондрию, а АТФ, образующийся в результате реакции, должен покидать ее. Во внутренней мембране с ее большими выпячиваниями — кристами — локализована дыхательная цепь. Точнее, метаболический водород (полученный, например в цикле лимонной кислоты) реагирует с внутренней мембраной только на ее внутренней поверхности, т. е. со стороны так называемого матрикса. Митохондриальный синтез нуклеиновой кислоты и белка (19, А) на рибосомах тоже локализован во внутреннем пространстве. Межмембранное пространство не принимает непосредственного участия в реакциях, приводящих к окислительному фосфорилированию, однако оно вполне может иметь не прямые и регуляторные функции; в нем содержится много ферментов.

Большая часть фундаментальных работ по митохондриям выполнена на препаратах, полученных из тканей животных (печень крысы) и грибов (дрожжи). В эукариотических растениях митохондрии работают аналогичным образом, но, во всяком случае, у многих высших растений биохимия претерпела некоторые изменения (22, В). На практике фотофосфорилирование является для растений более богатым источником АТФ, чем дыхание. Но АТФ необходима и в темноте. Возможно, именно поэтому все эукариотические растительные клетки, как уже упомянуто, сохранили в эволюции митохондрии [397, 762].

Эритроциты млекопитающих не имеют митохондрий; то же самое можно сказать о клетках некоторых анаэробных паразитов (20, А, 22, Е). В этих случаях явно произошла утрата митохондрий.

Г. АЭРОБНЫЕ И АНАЭРОБНЫЕ ДРОЖЖИ

В других эукариотических клетках митохондрии, по-видимому, могут временно исчезать. К наиболее известным организмам, обладающим этим свойством, относятся, разумеется, дрожжи (грибы). Дрожжи, выращенные в анаэробных условиях, не имеют нормального дыхания и классического набора цитохромов; и то, и другое адаптивно восстанавливается в присутствии кислорода [566, 1151, 1154, 1211, 1732].

Выращиваемые в анаэробных условиях дрожжи живут за счет спиртового брожения. Но генетическая непрерывность существования митохондрий поддерживается полулатентными дедифференцированными органеллами, так называемыми промитохондриями [1291, 1618, 1619]. Промитохондрии служат предшественниками митохондрий. Они содержат ДНК, их можно увидеть с помощью электронного микроскопа и можно сконцентрировать путем центрифугирования [426, 1445, 1446].

Чувствительность митохондрий к наличию или отсутствию кислорода указывает на то, что они детерминированы не только генетически, но и окружающей средой. Как и у некоторых прокариотов, а именно у факультативно аэробных бактерий, механизмы, ответственные за дыхание, значительно изменяются в бескислородных условиях.

У анаэробно выращиваемых мутантов «petite», которые, как оказалось, не способны производить АТФ путем дыхания, имеются нефункциональные митохондрии [567, 1154, 1997, 2047]. Наследственные нарушения у этого мутанта (нарушен биосинтез гема) описан в работе Таппи и Беркмайера [1880]. Сейчас известно, что наследственное изменение связано с делецией различных крупных участков митохондриального генома [1195, 1733]. Хлорамфеникол обратимо ингибирует фенотипическое проявление митохондриального генома [377]. Кстати, отметим, что, как оказалось, даже анаэробные дрожжи зависят от свободного кислорода. Дрожжам нужны стеролы, а они производятся с участием кислорода (13, А). Однако стеролы можно добавлять в культуральную среду.

Д. ЯДРА

Ядра мы будем рассматривать здесь только в связи с фосфорилированием. Если у эукариотов окислительное фосфорилирование происходит в основном в митохондриях, то за-

висимый от кислорода синтез АТФ идет не только в них. По крайней мере некоторые типы ядер, особенно ядра клеток тимуса, имеют механизмы и для гликолиза, и для аэробного синтеза АТФ [197, 413, 414, 1234, 1235, 1383, 1424, 1694]. Ядра содержат цитохромы, но механизм образования АТФ в них может отличаться от такового в митохондриях. По некоторым сообщениям, основным субстратом в ядрах служит жирная кислота [1032]. Этот процесс крайне важен среди биосинтетических процессов в ядре, но он не вносит большого вклада в общий энергетический запас клетки [1502].

Е. ПЕРОКСИСОМЫ

Среди «микротелец», получаемых из клеток центрифугированием, большинство видов отличается по своему содержанию оксидаз и каталазы [459, 460, 462, 677, 888, 1860]. Такие микротельца называют пероксисомами; как правило, пероксисомы немного меньше митохондрий. Они не имеют крист и окружены одинарной мембраной. Особенно хорошо изучены пероксисомы печени [174, 1700]. Пероксисомы найдены также у Protozoa, грибов и растений [1538].

Пероксисомы всегда содержат довольно много дополнительных ферментов, но их набор довольно сильно варьирует. Так, в пероксисомах имеются флавопротеиды, но нет цитохромов. В этих органеллах не протекает фосфорилирование, иными словами, в них не накапливается энергия в виде АТФ, но по крайней мере некоторые из них участвуют в образовании CO_2 . У эукариотов каталаза обнаружена только в пероксисомах. Эволюционное положение пероксисом будет рассмотрено ниже (19, E).

Пероксисомы имеются во всех листьях [1863, 2039], где они содержат ферменты для фотодыхания (22, Д). Так называемые глиоксисомы, которых большинство авторов относит к пероксисомам, имеются, например, в прорастающих богатых маслом семенах и у простейшего *Tetrahymena pyriformis* (20, А; [865, 1298]). Они участвуют в синтезе C_4 -соединений из C_2 -соединений (13, В) и, таким образом, в образовании углевода из жирной кислоты [183, 272, 459, 677]. Дегградация жирных кислот до C_2 -соединений идет внутри глиоксисом, но для процесса в целом требуется участие митохондрий и цитоплазмы. Кроме того, получающийся при дегградации жирных кислот НАД·Н в конечном результате используется в митохондриях для синтеза АТФ [677].

Ж. ХЛОРОПЛАСТЫ

У всех эукариотических растений хлорофилл вместе с другими членами цепи потока электронов и фотосенсибилизаторами, например каротиноидами, содержится в высокоорганизованных органеллах — хлоропластах [237, 525, 722, 739, 949, 1108, 1295, 1296, 1398, 1399, 1959, 1984]. Хлоропласты сами по себе способны проводить весь процесс фотосинтеза [77, 692, 926].

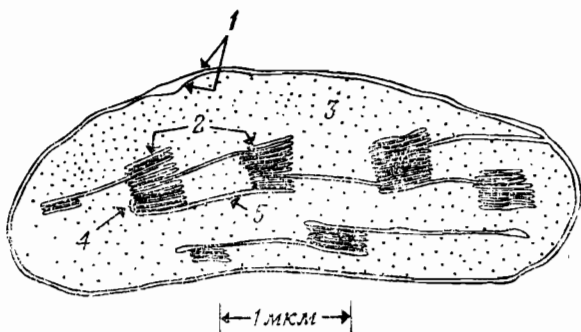


Рис. 18.4. Хлоропласт из клетки мезофилла листа [1332].

1 — двойная мембрана; 2 — граны; 3 — строма; 4 — тилакоиды; 5 — ламелла строма.

Хлоропласты не имеют цитохромоксидазы и поэтому не способны к дыханию [73, 843, 921, 1182, 1952]. Но они содержат много ферментов, участвующих и в других процессах, кроме фотосинтеза [724, 1736].

Размеры хлоропластов (рис. 18.4) в разных растениях весьма различны. Уже у водорослей размеры и форма сильно варьируют, причем определенной связи таких вариаций с филогенетическим положением не обнаружено. У высших растений хлоропласты, как правило, имеют размеры $2 \times 2 \times 5$ мкм. Число хлоропластов в клетке варьирует от одного у некоторых водорослей до нескольких сотен у других растений, включая некоторые водоросли.

Ультраструктура хлоропластов у разных организмов часто имеет характерные особенности [483, 697], но даже в одном и том же организме морфологические черты хлоропластов сильно подвержены влиянию внешних условий [397, 525]. Контроль и регуляция фотосинтетического метаболизма углерода у эукариотических растений активно изучаются [164, 165, 168, 171, 953].

Фотосинтезирующие механизмы (тилакоиды) внутри хлоропластов расположены в длинных и узких ламеллах. В растениях, стоящих выше водорослей, ламеллы в основном со-

браны в пачки, так называемые граны. Матрикс, в который погружены ламеллы, называется стромой. Строма содержит ферменты темновых реакций ассимиляции CO_2 . Двойная мембрана вокруг хлоропласта при выделении легко разрушается. Она служит для удержания стромы, но в первичной (световой) реакции фотосинтеза она не участвует. Двойная мембрана содержит мало ферментов, и в ней нет ферментов, ассоциированных с тилакоидами [494]. Однако она имеет транспортные функции [827].

Хлоропласты могут утрачивать свои пигменты и, следовательно, свою фотосинтетическую способность; тогда их называют лейкопластами. (Этот термин иногда используют в более широком смысле, что создает путаницу.) Лейкопласты еще сохраняют часть функций. Например, они могут продолжать образовывать и накапливать крахмал.

Потеря пигмента в большинстве случаев обратима. Так, хорошо известная *Euglena*, к которой мы еще вернемся позже (21, A), выцветает при культивировании в темноте, но зеленеет на свету [237, 1625]. В растениях, содержащихся в темноте с самого начала, развиваются слабо дифференцированные этиопласты, которые при освещении превращаются в хлоропласты [994].

В других случаях утрата фотосинтетических способностей необратима и связана, вероятно, с утратой функциональных генов. Например, эвглену можно «освободить» от хлоропластов, обработав клетки стрептомицином [259, 260, 1482] или другими веществами [1625, 1946]. После утраты этой органеллы эвглену нельзя отличить от простейшего *Astasia* (21, A).

ПРОИСХОЖДЕНИЕ МИТОХОНДРИЙ И ХЛОРОПЛАСТОВ

А. МИТОХОНДРИИ КАК ПОЛУАВТОНОМНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Митохондрии обладают собственным унаследованным ими функциональным аппаратом для синтеза белка: ДНК, РНК и рибосомами. Поэтому их можно рассматривать как полуавтономные генетические системы [698—700, 742, 927, 1154]. ДНК в митохондриях (и в хлоропластах) является носителем иеменделевской наследственности. Эту наследственность изучали еще задолго до открытия митохондриальной ДНК [1601].

Полуавтономность митохондрий выражается в том, что только часть митохондриальных белков кодируется митохондриальной ДНК [400]. Большинство митохондриальных белков синтезируется на немитохондриальных (цитоплазматических) рибосомах на основе информации, заложенной в ядерной ДНК; из ядра ее переносят к рибосомам матричные РНК. Белки, построенные на рибосомах, должны затем как-то попасть в митохондрии. Несмотря на их различия (18, В), все митохондрии одного организма, насколько известно, содержат только один тип ДНК.

Некоторые авторы предполагали, что митохондрии могут возникать в цитоплазме *de novo*. Ссылки на эти работы дают Ленинджер [1116] и Бакстер [176]. Аргументы против возникновения *de novo* приведены, например, Лаком [1180], который показал, что меченый холин, содержащийся в уже имевшихся митохондриях, специфично переносится к новым («молодым») митохондриям. После открытия митохондриальной ДНК идея синтеза митохондрий *de novo* была оставлена, по-видимому, всеми [251, 1154, 1317, 1318]. Сейчас генетическая непрерывность митохондрий широко признана.

Можно предположить, что митохондрии размножаются делением, хотя прямая информация на этот счет ограничена [176, 1154]. ДНК, вероятно, реплицируется тем же способом, что и в ядре, но деление всей мембранной системы митохондрии, видимо, нельзя изобразить как краткое драматическое событие [94]. В подтверждение этого взгляда авторы последней работы отмечают, что скорости обновления различных компонентов митохондрий, измеренные по скоростям включения изотопов, значительно варьируют. Бакстер [176] под-

черкивает, что «довольно сложные структуры... могут быть восстановлены из их субструктур *in vitro*... Спонтанное образование митохондрий путем координированной интеграции всех структур нельзя считать невероятным, а такой процесс в определенном смысле слова приближается к концепции синтеза *de novo*».

Б. МИТОХОНДРИИ КАК ЭНДОСИМБИОНТЫ

Пока цитологи были вооружены лишь световым микроскопом, а биохимики не имели возможности выделять и исследовать выделенные митохондрии, не могло быть и речи о развитии детальных представлений относительно их природы. Но еще тогда Альтман [41], Уоллин [1947] и другие авторы высказывали мнение о том, что митохондрии являются эндосимбионтами бактериального происхождения [1105, 1116, 1211, 1319, 1336, 1600]. Некоторые полагали даже, что митохондрии можно вернуть к самостоятельному образу жизни [313, 1211]. Сейчас это, конечно, не считается возможным хотя бы потому, что митохондрии зависят от ядерных генов.

Обнаружение в митохондриях ДНК возродило к жизни гипотезу об их бактериальном происхождении, и сейчас она пользуется широкой поддержкой [529, 1058, 1059, 1209, 1211, 1314, 1318, 1335, 1520, 1600]. Существует несколько монографий и обзоров, в которых на основе новых данных подробно рассматривается вопрос о происхождении митохондрий; правда, следует отметить, что не все авторы принимают эндосимбиотическую гипотезу [94, 1319, 1568, 1846, 1848, 1938].

Эндосимбиотическая гипотеза, как полагают ее сторонники, может объяснить существующую пропасть между прокариотами и эукариотами. Поражает, что размеры аэробных бактерий примерно такие же, как и размеры митохондрий, что бактерии, так же как и митохондрии, содержат фосфорилирующие дыхательные цепи с цитохромами в окружающей их мембране, сходным образом реагируют на ингибиторы и разобщители и, наконец, для бактерий характерны циклы набухания—сокращения, удивительно схожие с аналогичными циклами в митохондриях, и транспорт ионов [1116]. Есть основания полагать, что внутренняя мембрана митохондрий, где локализовано дыхание, происходит от бактериальной клеточной мембраны, а внешняя мембрана — от мембраны клетки-хозяина.

(Следует сказать несколько слов о цитохромах, локализованных вне митохондрий. Цитохромы обнаружены в микросомах, т. е. в обломках эндоплазматической сети [72, 664.

1004]. Они необходимы для функционирования гидроксилаз, действующих на биополипиды, а также на лекарственные препараты [2051]. Сходные гемопротеиды обнаружены у бактерий, например у псевдомонад [2051]. Но особое значение, по-видимому, имеет тот факт, что, согласно результатам анализа последовательности аминокислот в белковой части цитохрома эндоплазматической сети клеток млекопитающих, т. е. микросом, между этим цитохромом и митохондриальным цитохромом *c* имеется лишь отдаленное сходство [1221]. Если эти немитохондриальные цитохромы произошли в эволюции от клеточной мембраны, то исходным хозяином митохондрий была бы фотосинтезирующая клетка (14, Д; 19, Е).

Данные по механизмам синтеза белка в митохондриях, полученные за последние примерно два десятилетия, еще более убедительно свидетельствуют в пользу эндосимбиотической гипотезы [176, 1055, 1620, 1643, 1851, 1999]. Оказалось, что механизмы транскрипции информации с ДНК на РНК и трансляции с РНК на белок сильно напоминают соответствующие механизмы у бактерий. По крайней мере в животных клетках митохондриальная ДНК, так же как и бактериальная, имеет двухцепочечную кольцевую форму. Рибосомы имеют тот же вес, что и бактериальные рибосомы, а синтез белка подавляется теми же веществами, которые подавляют синтез белка у бактерий; однако соединения, подавляющие управляемый ядром синтез белка в эукариотических клетках, не влияют на митохондриальный синтез белка.

Количество ДНК в некоторых низших эукариотах (дрожжи, *Neurospora*) гораздо выше, чем в митохондриях высших животных. Это можно объяснить утратой генов и передачей их функций ядерному геному в ходе эволюции от низших эукариотов к высшим. С эволюционной точки зрения такое уменьшение может быть даже необходимым [1335]. Вероятно, оставшиеся гены представляют собой некоторый минимум и дальнейшая утрата генов по каким-то неизвестным нам причинам невозможна, а быть может, митохондриальные гены целиком находятся «на пути к выходу» [250].

Общее количество ДНК в митохондриях высших организмов примерно одинаково, но состав ее различен. Это не противоречит монофилетическому происхождению митохондрий, если предположить, что разные организмы утратили разные части митохондриальной ДНК. Ввиду основного сходства всех митохондрий их полифилетическое происхождение вряд ли возможно (19, Д).

Исходный эндосимбионт мог возникнуть из эндопаразита, сумевшего избежать переваривания. Сходные случаи известны и среди современных организмов. Например, эндосимбио-

тические бактерии обнаружены у амёб [1397]; бактерии рода *Rhizobium* проникают в клетки корней бобовых и вступают с ними в хорошо известные симбиотические отношения, ассимилируя свободный азот. Простейшее *Paramecium aurelia* содержит «органеллы» бактериального происхождения, функция которых неясна; эти «органеллы» обозначают буквами греческого алфавита [178]. Заметим, что все известные хохлея относятся к эукариотам.

Ленинджер [1116] указал на возможные преимущества эндосимбиоза, который привел к образованию митохондрий:

«Нет ничего невозможного в том, что в ходе эволюции клетки-хозяина такие внутриклеточные паразиты стали непато-генными и превратились в истинных симбионтов...

Основой для метаболического симбиоза, по-видимому, послужило то обстоятельство, что очень крупная клетка, такая, скажем, как в тканях млекопитающих, объем которой в несколько тысяч раз больше объема бактериальной клетки, оказалась бы нежизнеспособной, если бы процессы дыхания и фосфорилирования в ней локализовались только в наружной цитоплазматической мембране, как это имеет место у простых бактерий. Энергетические потребности крупных масс цитоплазмы не могут быть полностью удовлетворены за счет АТФ, образующегося в дыхательных ансамблях одной лишь плазматической мембраны, либо из-за длинного пути диффузии, либо из-за недостаточного числа дыхательных ансамблей, необходимых для синтеза соответствующего количества АТФ.

...В обычных условиях бактерии образуют АТФ, но последний удерживается внутри их собственных клеток, а не секретируется наружу. Однако бактериальная мембрана может приобрести присущую митохондриям способность переносить высокоэнергетический фосфат от внутреннего АТФ на наружный АДФ при посредстве аденилаткиназы и ферментов обмена АТФ—АДФ, локализованных в мембране.

Интересно отметить, что риккетсии (см. 14, В. — Э. Б.), паразитирующие в клетках некоторых насекомых и высших животных, катализируют окисление в цикле Кребса и окислительное фосфорилирование. Эти организмы не растут на искусственных средах, что свидетельствует об их полной зависимости от факторов, находящихся в цитоплазме клетки-хозяина. В самом деле, согласно некоторым данным, риккетсии не способны к гликолизу и, по-видимому, нуждаются в окружающей цитоплазме, которая поставляет им продукты гликолиза».

Мы уже говорили, что дыхательная цепь у бактерий имеет полифилетическое происхождение (14, Г). Интересно будет

найти, в какой группе бактерий дыхательная цепь наиболее сходна с дыхательной цепью в митохондриях. Этим путем можно было бы получить информацию о первичном эндосимбионте, если таковой существовал. Отметим пока, что наибольшее сходство дыхательной цепи с митохондриями наблюдается у *Micrococcus denitrificans* [929].

В. ХЛОРОПЛАСТЫ КАК ПОЛУАВТОНОМНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Многие авторы считают, что хлоропласты произошли таким же образом, как и митохондрии, хотя хлоропласты более специализированны. Подобно митохондриям, хлоропласты представляют собой полуавтономные генетические системы [237, 349, 700, 993, 994, 1531, 1815, 1851, 1946].

В хлоропласте содержится гораздо больше ДНК, чем в митохондриях [1736]; следовательно, хлоропласты могут обладать большей генетической автономностью, хотя имеющейся ДНК все еще далеко не достаточно для кодирования всех белков хлоропласта [400]. Механизмы синтеза белка в хлоропластах тоже напоминают соответствующие механизмы у прокариотов и, следовательно, в митохондриях ([724, 1643, 1851]; более скептические взгляды высказаны в работе [2028]).

В прошлом многие авторы верили в возможность образования хлоропластов из цитоплазмы *de novo*, в трансформацию митохондрий в хлоропласты [333, 334] или в образование пластид из ядер (литература по этому вопросу приведена в работе [480]). Сейчас в генетической непрерывности хлоропластов и в их независимости от митохондрий больше нет сомнений [1958].

Хлоропласты делятся простым делением [354, 397, 635, 739, 994, 1541, 1815], что особенно легко наблюдать у водорослей. У высших растений, где между поколениями вклинивается половая стадия, непрерывность хлоропластов идет через недифференцированные «пропластиды», различимые только с помощью электронного микроскопа. «Деление зрелых пластид происходит, если оно происходит вообще, в вегетативной ткани. Наиболее полную информацию о репликации пластид можно получить при изучении их наследственности» [397].

Г. ХЛОРОПЛАСТЫ КАК ЭНДОСИМБИОНТЫ

Хлоропласты, возможно, произошли от эндосимбиотических сине-зеленых водорослей. Эту мысль впервые высказал Шимпер [1629], ее поддержали Мережковский [1251] и Уол-

лин [1947]; с некоторой благосклонностью относился к ней и Гейтлер [671]. После того как в хлоропластах обнаружили ДНК (еще до ее обнаружения в митохондриях), вновь с большим энтузиазмом была подхвачена гипотеза эндосимбиотического происхождения хлоропластов [1551]. Эта гипотеза обсуждалась многими авторами [399, 400, 525, 529, 872, 1643, 1819].

И действительно, сходство хлоропластов с сине-зелеными водорослями поистине удивительно. Более того, уже давно известны современные симбиозы сине-зеленых водорослей («цианелл»; возможно, эти водоросли уже малоспособны к самостоятельной жизни) с эукариотическими клетками [32, 313, 525, 529, 672, 1096, 1402, 1476, 1986].

Например, сине-зеленые эндосимбионты описаны у простейших [122, 784], грибов [521], а также у эукариотических водорослей. Бесцветные эукариотические растительные клетки [525, 785], поглощая водоросли, по сути дела заново приобретают хлоропласты. Деление хозяина (хозяин и в этом случае всегда эукариот) и эндосимбионта до некоторой степени синхронизировано.

Трудно провести четкую границу между цианеллами и хлоропластами [523, 1643, 1777, 1847, 1848]. К числу критериев, позволяющих провести такую границу, относятся следующие: цианелла должна содержать полный геном (ДНК); она может содержать полный набор ферментов для дыхания и фиксации азота; она может иметь клеточную стенку; она может расти вне хозяина. Но все эти свойства могут быть и утрачены.

Взаимная выгода такого симбиоза очевидна. Сине-зеленые водоросли ассимилируют CO_2 и N_2 , вклад же хозяина обусловлен не только способностью к получению энергии путем брожения, но прежде всего тем, что он, будучи эукариотом, более высоко организован. В ходе развития хлоропласта из эндосимбионта осталась по крайней мере способность ассимилировать CO_2 , а способность ассимилировать N_2 (7, Г), по-видимому, была утрачена. Исчезла также способность к дыханию (18, Ж), характерная для всех современных сине-зеленых водорослей (14, А).

Приобретение цианелл клетками высших растений никогда не наблюдалось. Видимо, они слишком дифференцированы для этого, а быть может, в этом случае просто не удастся отличить цианеллы от хлоропластов. Хлоропласты, по-видимому, могут неделями жить как симбиотические органеллы в клетках пищеварительного тракта слизней [963, 1846, 1872]. Эти животные имеют специальные механизмы для приема хлоропластов в клетку. Удастся также искусственно вво-

дить хлоропласты (из шпината или фиалок) в растущие в культуре клетки позвоночного, где они остаются живыми на протяжении по крайней мере нескольких клеточных делений [1316]. В куриных яйцах наблюдалось даже деление хлоропластов [703].

Эндосимбионтами многих беспозвоночных бывают не только прокариотические, но и эукариотические водоросли, например виды *Chlorella* (случаи симбиоза с простейшими описаны в работах [122, 956, 1847]). В условиях нормального питания они также делятся более или менее синхронно с клеткой-хозяином [956, 1740]. (Их хлоропласты тогда надо рассматривать как дегенерировавшие симбионты второго порядка!) В самом деле, симбиоз зеленых водорослей с простейшими, по-видимому, так выгоден для последних, что поглощение водорослей хозяином может контролироваться генетически. Так, *Chlorella* способна размножаться внутри *Paramecium bursaria* ([1211] со ссылкой на [955] и [957]), «...пока не будет достигнуто нормального генетически определенного количества водорослей на одну парамецию. Тогда их размножение прекращается. Если простейшее встречает свободноживущие клетки хлореллы, то они быстро перевариваются, но его собственные водоросли-партнеры полностью защищены от переваривания. Каким-то образом парамеция распознает своего симбионта, хотя электронный микроскоп как будто не показывает никаких морфологических различий между свободноживущей и симбиотической хлореллой».

О пользе симбиотических отношений между водорослями (также сине-зелеными) и грибами говорилось в различных работах на примере лишайников [10—13, 1741]. Похоже, что здесь нефотосинтезирующий организм, гриб, также является старшим партнером, который мог в соответствии со своими нуждами принять к себе водоросли. Эти грибы в несимбиотическом состоянии не встречаются.

Д. ВОЗНИКНОВЕНИЕ СИМБИОЗА

Митохондрии низших эукариотов (дрожжей, *Neurospora*) отличаются от митохондрий *Metazoa* и *Metaphyta* (19, Б). Митохондрии высших эукариотов, особенно митохондрии *Metaphyta*, также различаются по своему строению и функциям. Тем не менее большое сходство всех митохондрий по основным чертам строения постепенно привело к рабочей гипотезе (19, Б), согласно которой все митохондрии имеют монофилетическое происхождение [1520].

Наиболее подробную картину путей, которые могли привести к эндосимбиозу, а затем к образованию митохондрий

и хлоропластов, нарисовала Маргулис [1211, 1600]. Она, основываясь на той же точке зрения, рассмотрела и другие аспекты развития эукариотической клетки, а именно приобретение подвижности благодаря жгутикам или ресничкам со схемой строения $9+2$ (эти образования сходны между собой).

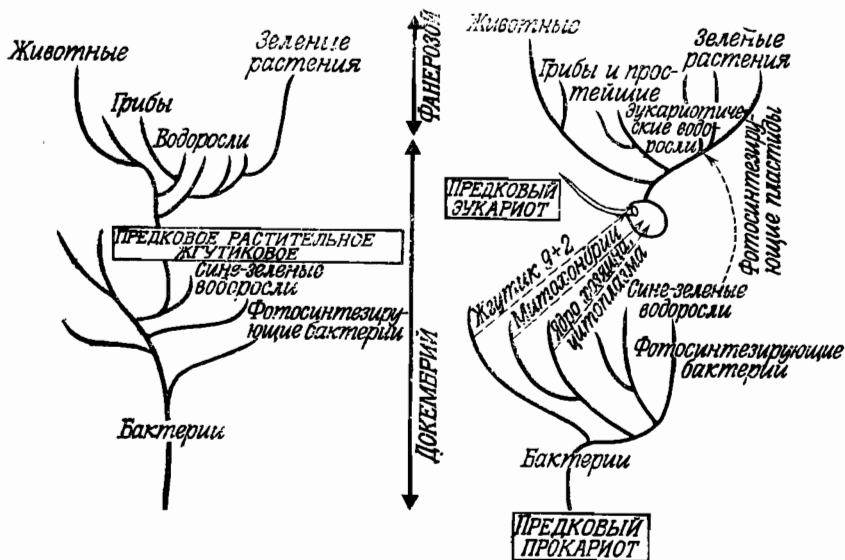


Рис. 19.1. Сравнение классического (слева) и симбиотического (справа) представлений об эволюции клеток [1211].

и в связи с этим — эволюцию механизма митоза. Мы ограничимся здесь в основном обсуждением органелл, непосредственно участвующих в биоэнергетических процессах — митохондрий и хлоропластов; учтем также пероксисомы.

Согласно Маргулис (рис. 19.1), дышащие бактерии проникли в более крупные бактерии, которые еще получали свою энергию за счет брожения. Хозяин должен был иметь привычку поглощать мелкие частицы и иметь определенные черты, сделавшие их союз успешным. Сейчас такие прокариоты не известны. Эндосимбионты («промитохондрии») позволили хозяину эффективно производить энергию. Эндосимбиоз стал облигатным и привел к появлению аэробного «амебоидного» организма, все еще не способного к митозу.

Постепенно дышащие эндосимбионты превратились в то, что мы теперь называем митохондриями. Так как остающийся геном митохондрий очень мал, большинство генетических функций, т. е. производство большей части белков, должно

было рано или поздно перейти к хозяину. Вероятно, это было обусловлено тем, что таким образом обеспечивался централизованный контроль за работой митохондрий. Согласно Стэниеру [1777], «эволюционные изменения в структуре генетической системы эукариотов обеспечивали постоянство пленного образа жизни дышащих эндосимбионтов. Таким изменением был переход некоторых детерминантов эндосимбиотической функции с генофоров эндосимбионтов в ядерный генофор хозяина».

По мнению Маргулис, амебоидный хозяин со своим эндосимбионтом приобрел подвижность, вступив в еще один союз, на этот раз со спирохетоподобным (подвижным) прокариотом: «Партнеры пришли друг другу на помощь в поисках пищи: к поверхности хозяина прикрепилась вторая группа симбионтов, жгутоподобные бактерии, сходные с современными спирохетами, которые значительно увеличили подвижность хозяина». Этот новый симбионт постепенно превратился в жгутик (или ресничку) и вступил с хозяином в тесный союз. Большинство простейших покрыто жгутиками или ресничками, или же для их развития характерны стадии, несущие жгутики или реснички. Все эукариоты имеют, согласно Маргулис, общего жгутиконосного предка. Позже механизмы движения были использованы в таком «амебо-жгутиковом организме», чтобы создать механизм, необходимый для осуществления митоза, т. е. эукариотическое ядро. Эволюция к нему шла через несколько стадий.

Другую версию происхождения митоза выдвинул Гоксойр [714]. Несколько анаэробных прокариотических клеток установили между собой ценоцитные взаимоотношения, причем ДНК этих клеток собралась в центре. В результате возник анаэробный, но способный к митозу эукариот. Никаких подробностей относительно механизма концентрации автор не приводит. После появления в атмосфере кислорода эукариот вступил в симбиотические отношения с дышащими прокариотами (промитохондриями). Насс [1319] предположил, что в колонии прокариотов произошли слияние и крайняя специализация. Благожелательно обсуждая эту идею, Стэниер [1777] все же признал ее неприемлемой и отметил, что она несет на себе печать художественного вымысла.

Хотя Сэджер [1601] соглашается, «что хлоропласты и митохондрии вполне могли произойти от свободноживущих прокариотических клеток, которые участвовали в возникновении эукариотов», ее взгляды на происхождение ядра эукариотов сильно отличаются от взглядов Маргулис:

«Центральный вопрос происхождения эукариотической клетки — это происхождение ее ядра, вопрос, который до сих

пор почти не рассматривался. Ядро, совершенно не имеющее механизмов для синтеза белка, вполне может быть органеллой, приобретенной совсем недавно, в самую последнюю очередь. Тесная интеграция между ядром и другими органеллами, которую мы наблюдаем, может быть в таком случае следствием переноса в эволюции некоторого количества ДНК из цитоплазмы в новую органеллу — ядро, занятое в основном централизованной генетической регуляцией».

На какой-то стадии в клетку попали фотосинтезирующие эндосимбионты. Это были сине-зеленые водоросли, а не фотосинтезирующие бактерии. Ясно, что наиболее полезными были те эндосимбионты, которые могли использовать воду как источник электронов для ассимиляции CO_2 . Фотосинтезирующие эндосимбионты превратились в процессе эволюции в хлоропласты.

Е. РОЛЬ ПЕРОКСИСОМ

Маргулис полагает, что хозяевами промитохондрий были анаэробные организмы. По мнению де Дюва и его коллег [459—462, 1299], хозяин содержал какую-то предковую форму пероксисомы (18, E) и, следовательно, был аэробом, но пероксисомы были и остаются неспособными к окислительному фосфорилированию. Таким образом, приобретение промитохондрий все же дало хозяину большие преимущества. Исходные механизмы для окисления, имевшиеся у хозяина, впоследствии могли переключиться на другие функции. Частично основываясь на работе Долина [487], де Дюв более подробно рассмотрел вопрос о происхождении пероксисом. Он предположил, что все пероксисомы у всех эукариотов родственны между собой и должны иметь общего предка. Эту предковую пероксисому он представляет себе как окисляющую частицу с многообразными функциями в метаболизме, в некоторых отношениях сравнимую с митохондрией. Как уже указывалось, они были не способны к накоплению энергии, но использовали образование и расщепление H_2O_2 для передачи избытка электронов и «способствовали, очевидно, снятию тех жестких ограничений, которые накладывались на (ферментативный. — Э. Б.) энергетический обмен необходимостью использования метаболитов в качестве конечных акцепторов электронов» (13, A). Пути, которыми лишние электроны (в составе НАД·Н или других восстановителей) могли проникать в пероксисомы, подробно обсуждались Герхардтом [677].

После того как клетки приобрели митохондрии, пероксисомы постепенно утратили свое значение. При дивергентной эволюции в различных ветвях эволюционного дерева перокси-

сомы утратили различные функции, причем одни функции были утрачены полностью, другие только ослабились. Тот факт, что пероксисомы все еще многочисленны и активны по крайней мере в некоторых животных тканях, особенно в печени и почках, свидетельствует об их теперешнем значении, хотя и более ограниченном, например для разрушения токсинов. В некоторых растительных тканях в пероксисомах посредством глиоксилатного цикла осуществляется синтез глюкозы *de novo*; материалом для этого синтеза служат C_2 -соединения, происходящие из жирных кислот (13, В). В какой-то степени можно говорить о разделении труда между митохондриями и пероксисомами. Гипотеза де Дюва, по-видимому, отвечает на вопрос, как пероксисома, неэффективная в биоэнергетическом отношении, могла вообще возникнуть в конкуренции с митохондрией. Да она просто-напросто существовала до митохондрии!

Далее де Дюв обсуждает происхождение пероксисомы. Внутриклеточные частицы могли образоваться из впячиваний клеточной мембраны, отделившихся от нее на какой-то стадии. Отделившись, они могли сохранить способность к перевариванию, существовавшую за счет экзоферментов еще до отделения. Получив способность к внутриклеточному перевариванию, клетка стала независимой от консервативной внешней среды, увеличилась в размерах и приобрела амебоидную подвижность. Таким же образом, вероятно, возникли эндоцитоз и система лизосом, а также секреторная эндоплазматическая сеть, с которой пероксисомы связаны и теперь. (При эндоцитозе — фагоцитозе и пиноцитозе — клетка поглощает и переваривает относительно крупные частицы.) Пероксисомы стали основными окислительными органеллами примитивного фагоцитирующего организма крупного размера.

Другая линия эволюции среди бактерий, также в аэробных условиях, могла, согласно де Дюву, привести к увеличенной специализации клеточной мембраны для окислительного фосфорилирования. Такой организм, оставаясь прокариотом, позднее стал симбионтом фагоцитирующего хозяина. В результате возникло не только своеобразное соперничество, но и сотрудничество между митохондриями и пероксисомами. Для изучения взаимодействия между пероксисомами и митохондриями в качестве объекта используют дрожжи [1834], поскольку можно получить дрожжи с функционирующими митохондриями или без них (18, Г). Разумеется, в растениях пероксисомам пришлось адаптироваться к сосуществованию с хлоропластами.

Де Дюв [460] сделал довольно смелое предположение, что эукариоты, лишенные митохондрий (например, некоторые три-

панозомы), но содержащие пероксисомы, позволили бы лучше изучить предполагаемые предковые функции этих частиц. Однако при выделении этих микротелец по крайней мере из одного организма (*Tritrichomonas foetus*) оказалось, что они не являются типичными пероксисомами, поскольку они содержат не каталазу, а гидрогеназу [1152].

Ж. ХЛОРОПЛАСТЫ В ЭВОЛЮЦИИ

Почему в схеме Маргулис приобретение дыхания предшествует приобретению подвижности посредством жгутиков или ресничек? По-видимому, для такой подвижности и, следовательно, для развития митоза требовалось улучшение энергоснабжения, что и было осуществлено посредством дыхания. Дышащие бактерии могли жить только в кислородной атмосфере, т. е. лишь тогда, когда за счет фотосинтеза, протекающего у сине-зеленых водорослей, образовалось большое количество свободного кислорода; следовательно, симбиоз с этими бактериями мог возникнуть только после того, как у растений появился фотосинтез (фитотрофия). Но сначала не было фотосинтезирующих симбиотических организмов. Нефотосинтезирующие эукариоты развились, не имея никаких фотосинтезирующих эукариотических предков. Таким образом, согласно Маргулис, последовательность событий была следующей:

Митохондрия → Митоз → Хлоропласт.

То, что в хлоропластах оставшаяся часть генома гораздо больше, чем в митохондриях, тоже подтверждает предположение о гораздо более раннем приобретении промитохондрий, а не прохлоропластов.

Стэниер [1777] же считает, что митоз возник еще до симбиоза в результате увеличения размеров и расширения функций прокариотического организма. Более того, по его мнению, длительность предполагаемого промежутка времени между появлением сине-зеленых водорослей и появлением дышащих организмов (для которых требуется хотя бы минимальное содержание кислорода в атмосфере) заставляет сомневаться в том, что нефотосинтезирующие эукариоты возникли первыми. Таким образом, предложенный им порядок должен быть следующим:

Митоз → Хлоропласт → Митохондрия

Концепция Маргулис о предшествовании нефотосинтезирующих эукариотов фотосинтезирующим, разумеется, противоречит традиционному представлению, по которому все Про-

tozoa произошли от эукариотических водорослей, утративших способность к фотосинтезу и автотрофии. Концепция Стэниера более соответствует традиционным взглядам. К этому вопросу мы еще вернемся при обсуждении связи между растениями и животными (21, А).

У нас нет никаких причин считать, что митохондрии имеют полифилетическое происхождение, но в отношении хлоропластов такое предположение возможно. Полифилетическое происхождение хлоропластов у водорослей предлагали Саган [1600], Джибор [698, 699] и Маргулис [1211]. Все эти авторы опирались в своих рассуждениях на чрезвычайное разнообразие хлоропластов. Позже хлоропласты разного происхождения могли эволюционировать параллельно, утрачивая одинаковым образом свои стенки, механизмы дыхания и фиксации азота и т. д.

Признавая полифилетическое происхождение хлоропластов, мы должны, следовательно, признать, что классификация растений на основе пигментов их хлоропластов ошибочна [483]. В число таксономических признаков лучше включать природу митотического процесса, положение жгутиков и т. д. [1105, 1211].

Разнообразие пигментов в хлоропластах водорослей отмечал Равен [1520]. Все современные сине-зеленые водоросли имеют в качестве дополнительных пигментов только фикобилины. Среди эукариотических водорослей лишь красные водоросли содержат фикобилины, являющиеся светочувствительными соединениями, а зеленые водоросли, которые ботаники считают предками высших растений (21, А), имеют хлорофилл *b*. Предполагается, что прокариотические предки хлоропластов у водорослей с другими дополнительными пигментами, в частности с хлорофиллом *b*, вымерли. Это мнение, как подчеркивает Стэниер [1777], лежит в основе гипотезы Саган [1600]. Стэниер, кроме того, отметил, что «уникальная организация фотосинтезирующего аппарата, имеющего специальную органеллу для сбора энергии света — фикобилисому, общий механизм улавливания и переноса энергии в этой органелле...» делают цианобактериальное происхождение (происхождение от сине-зеленых водорослей) хлоропластов в красных водорослях практически доказанным. Это не относится к хлоропластам других групп эукариотических водорослей. Разумеется, полифилетическое происхождение хлоропластов подразумевает перенос генов от хлоропластов к ядру, происшедший независимо у разных видов эукариотических растений.

Ли [1107], однако, ставит под сомнение существование в прошлом прокариотических водорослей с другими пигмента-

ми и предлагает филогенетическое древо, в котором все эукариотические водоросли производятся от хозяина цианелл путем изменения пигментов и других признаков. Ли полагает, что не слишком трудно представить себе этапы подобных перемен. Таким образом, Ли поддерживает мнение о симбиотическом происхождении, но в противоположность Саган не поддерживает множественности подобного происхождения. Следовательно, можно вернуться к классификации водорослей по пигментам. Более подробно взгляды Равена и Ли обсуждаются в работе Тейлора [1848].

Если хлоропласты полифилетичны, концепция Стэниера о том, что приобретение митохондрий произошло после приобретения хлоропластов, а не до него, наталкивается на определенную трудность, которая заключается в чрезвычайно большом сходстве митохондрий у всех эукариотов. Как уже говорилось, считают, что митохондрии монофилетичны. Следовательно, такое сходство было бы невозможным, если бы они проходили свою эволюцию во множестве разных фотосинтезирующих хозяев.

3. НЕКОТОРЫЕ ВОЗРАЖЕНИЯ ПРОТИВ ЭНДОСИМБИОТИЧЕСКОЙ ГИПОТЕЗЫ

Противники эндосимбиотической гипотезы обычно считают, что мембранная система митохондрий возникла путем впячивания существовавших мембран, а именно плазматической мембраны у прокариотов [1555, 1556, 1900]. Таким образом, внутренняя мембранная система аэробных прокариотов должна быть предшественником митохондриальной системы. На какой-то стадии митохондрии отделились от плазматической мембраны, а затем неизвестным способом приобрели часть ДНК клетки. Ряд мутаций должен был постепенно привести от прокариотов к эукариотам.

Халдар и др. [772] предположили, что митохондрии развились из пузырьков, происходящих из тех участков клеточной мембраны, которые сходны с богатыми цитохромом участками аэробных бактерий. Эти пузырьки могли включить в себя часть хромосомной (лучше — генофорной) ДНК. Как полагает Льюис [1137], в процессе эволюции органелл происходила их постепенная дифференцировка в клетке. Для клетки было выгодно сохранить в себе несколько разных отсеков; кроме того, мог произойти частичный перенос ДНК от возникающего ядра к возникающим органеллам. К числу противников эндосимбиотической гипотезы принадлежат также Клейн, Кронквист [999, 1000] и Олсон [38]. Особую роль в переходе от прокариотических к эукариотическим организ-

мам Клейн приписывает красным водорослям, единственным эукариотическим водорослям, имеющим фикобилины (19, Ж). Недавно Аззел и Спольски [1900] предложили детальную схему прямой эволюции от прокариотов к эукариотам.

Рафф и Малер [1507, 1508] довольно основательно критикуют эндосимбиотическую гипотезу происхождения митохондрий. Они подчеркивают два аспекта этой гипотезы, кажущиеся им особенно несообразными:

«Во-первых, постулируемый протоэукариот, обладавший многими высокоразвитыми клеточными адаптациями, должен был, по мнению сторонников этой гипотезы, быть столь примитивным и неэффективным в отношении метаболизма. Очевидно, что в условиях конкуренции с обычными прокариотами, обладавшими более эффективными аэробными путями энергетического метаболизма, уже в какой-то степени сходными с современными, протоэукариот не обладал никакими преимуществами. Во-вторых, интеграция эндосимбиотических промитохондрий требовала полного переноса генов от эндосимбиотического генома к не родственному ему ядерному геному клетки-хозяина. Механизм, позволивший бы такой перенос, представить себе крайне трудно».

Рафф и Малер считают также, что сходство систем синтеза белка в митохондриях и прокариотах было преувеличено. Эту проблему мы не можем здесь обсуждать. В конце концов авторы приходят к такой схеме:

«Мы предполагаем, что протоэукариот был высокоразвитой аэробной клеткой, размеры которой были крупнее размеров, свойственных прокариотам. Такая тенденция к увеличению размеров сделала необходимым... значительное увеличение поверхности дыхательной мембраны. Сначала это достигалось впячиванием внутренней мембраны клетки, а позднее образованием связанных с мембраной пузырьков, возникших от внутренней клеточной мембраны. Образовавшиеся таким образом дыхательные частицы были топологически замкнутыми объектами, окруженными мембраной, представлявшей собой избирательно проницаемый барьер между дыхательными элементами и цитоплазмой... Поскольку постоянное обновление компонентов этих сложных органелл было неэкономичным, клеткам было выгодно включить в эти органеллы механизм синтеза белков, необходимый для поддержания органеллы... Мы предполагаем, что клетка ввела систему синтеза белков в дыхательную органеллу, просто включив стабильную плазмиду, содержащую необходимые гены для рибосомных компонентов».

Рафф и Малер предполагают, что внеядерный геном происходит от внехромосомных геномов (плазмид и эписом), ко-

торые широко распространены среди прокариотов [529; 1256]. Информационное содержание плазмид не обязательно всегда было столь ограниченным, каким оно представляется сейчас. Возможно, они включают также гены для РНК и различных мембранных белков. Таким образом, информация текла не от проорганелл к ядру, а в противоположном направлении. Однако дальнейшее обсуждение этого вопроса выходит за рамки книги. Взгляды Раффа и Малера оспаривает Тейлор [1848].

Коэн [399] и Холл [782], так же как Рафф и Малер, отмечают еще одно обстоятельство, осложняющее принятие эндосимбиотической гипотезы: дело в том, что в цитоплазме эукариотов вне митохондрий (13, А) существует много аэробных биосинтетических путей, например синтез аскорбиновой и олеиновой кислот, а также синтез стеролов. Между тем не ясно, почему хозяин после или даже до приобретения митохондрий не мог тем или иным образом приспособить свои биосинтетические пути к присутствию кислорода. Такие приспособленные пути есть у многих аэробных бактерий, в связи с чем эта трудность, видимо, не слишком серьезна.

Критики симбиотической гипотезы задаются вопросом: чем выделился первичный хозяин среди других организмов, что позволило ему вступить в союз с промитохондрией? В ответ на это Стэниер [1777] выдвинул новое предположение. Он подчеркивает тот важный и малопонятный факт, что прокариоты никогда не имеют эндосимбионтов:

«Устойчивый эндосимбиоз, в котором хозяином был бы прокариот, до сих пор не обнаружен. Существует единственная устойчивая ассоциация, включающая двух прокариотических партнеров — это эктосимбиоз... Непроницаемость плазматической мембраны прокариотов для любого объекта размерами больше молекулы эффективно исключает возможность приобретения эндосимбионтов. Это свойство, несомненно, является фундаментальным биологическим различием между прокариотами и эукариотами». Именно эту черту Стэниер избрал как исходный пункт для объяснения возникновения эукариотов. Не могла ли предковая прокариотическая клетка выдвинуться на место хозяина для эндосимбионтов, приспособившись к эндоцитозу и даже к поглощению целых бактерий? Затем отбор между возникающими эукариотами способствовал бы совершенствованию эффективности эндоцитоза, т. е. хищничества.

Цитологические следствия этой гипотезы Стэниер обсудил несколько подробнее [525]. У прокариотов, например у фотосинтезирующих бактерий, клеточная мембрана может глубоко впячиваться. Но, видимо, она недостаточно пластична, чтобы

ввернуться полностью и принять крупный внешний объект. Напротив, пластичность мембраны эукариотической клетки достаточна для эндоцитоза и экзоцитоза, наблюдаемых с помощью светового микроскопа. У каких-то эукариотов в соответствии с их нуждами позже развились внешние клеточные стенки, а стенки эндосимбионтов исчезли.

Противники симбиотической гипотезы среди ботаников считают, что хлоропласты произошли от той или иной части прокариотической клетки. Удивительные взгляды высказал Белл [188]: «Переход от прокариотов к эукариотам... мог произойти более или менее внезапно, как следствие физических законов, идентичных, по-видимому, законам, приведшим к появлению первой клетки... Тогда эукариотическое состояние клетки могло появиться одним скачком в результате действия чисто физических сил». Автор настоящей книги не разделяет этих взглядов.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЗИС ПРОСТЕЙШИХ И ГРИБОВ

А. PROTOZOA

Мы уже отмечали, что аэробная органотрофия могла развиться только после того, как в атмосфере благодаря жизнедеятельности сине-зеленых водорослей появился кислород. К числу эукариотических протистов (18, А) относятся недифференцированные водоросли, простейшие и грибы. Все они в основе аэробны; почти не приходится сомневаться в том, что анаэробы среди них, в противоположность строгим анаэробам среди бактерий (кlostридиям и метанобразующим бактериям; 7, Б, Д), лишь позже адаптировались к бескислородным местообитаниям [893].

В гл. 18 и 21 (разд. Ж и А соответственно) указывается на значительные сложности, с которыми мы встречаемся при попытке четко разделить простейших и растения. Здесь мы не будем учитывать зеленых Protozoa. Из множества видов бесцветных простейших некоторые относятся к свободноживущим формам, другие — к паразитическим [269, 270, 1129]. Как и прокариотические органотрофы, многие виды эукариотических протистов способны поглощать растворенные питательные вещества в любом месте клеточной поверхности (осмотрофия). Таким образом, для поглощения питательных веществ у этих организмов нет специализированных органов. Простейшие, живущие как внутриклеточные паразиты, могут не только использовать различные виды питательных веществ, уже имеющихся в клетке хозяина, но, более того, могут при помощи сложных специфических механизмов принуждать клетку активно способствовать их питанию. Говоря словами Трегера [1869], паразит принуждает своего хозяина, как бандит, вломившийся в чужой дом, устроить в его честь банкет. Другие простейшие относятся к «фаготрофам», т. е. они питаются, заглатывая твердые частицы, и среди них есть даже хищники [783, 899, 902, 1186]. Разумеется, оформленная пища, попав в клетку простейшего, должна перевариваться с помощью соответствующих механизмов.

Как для осмотрофов, так и фаготрофов характерно поразительное разнообразие аэробных и анаэробных процессов, с помощью которых эти организмы утилизируют вещества

с низким молекулярным весом [269, 270, 434, 874, 1186, 1589], причем, одни биоэнергетические процессы широко распространены среди организмов, другие же представляются совершенно необычными. Богатый экспериментальный материал в этой области еще полностью не оценен. Было бы особенно важно извлечь из этих данных факты эволюционного значения. К сожалению, многие простейшие размножаются медленно, и пока только некоторые виды удается выращивать в отсутствие других, загрязняющих культуру организмов (аксено) [783]. Хорошо изучен организм *Tetrahymena pyriformis*, являющийся одновременно и осмотрфом, и фаготрофом [840].

Некоторые паразитические простейшие, живущие в бескислородных условиях (в рубце), являются строгими анаэробами, например *Trichomonas termopsidis* [1868]. Другие, например *Chilomonas paramecium*, живут при низких давлениях кислорода [1388]. Многие паразиты живут в присутствии больших количеств кислорода (на воздухе или в крови), поэтому они могут получать много энергии путем дыхания. К этой последней группе относится *Trypanosoma cruzi* [1803]. По-видимому, на какой-то стадии возникла необходимость в усовершенствовании транспорта кислорода и его накопления. У простейших обнаружены гемоглобиноподобные переносчики кислорода [971, 1093, 1613]. Они обнаружены даже у свободноживущих (прокариотических!) бактерий рода *Rhizobium* [71].

Б. ГРИБЫ

Способ питания и образ жизни грибов, разумеется, также отличается от образа жизни и питания растений. Все они — осмотрфы (рис. 20.1). Из одиночных спор вырастают большие мицелии (рис. 20.2). Как пишет Уиттекер (1976):

«Насколько сейчас известно, грибы всегда, начиная с возникновения от одноклеточных примитивных форм и кончая современными разнообразными формами, были полностью нефотосинтезирующими организмами. Как правило, грибы живут, будучи погруженными в источник пищи или питательную среду. Во многих случаях они выделяют ферменты для наружного переваривания, но во всех случаях они питаются, поглощая органическую пищу из среды. Их организация, будь она мицелиальной, хитридиальной или одноклеточной, как у дрожжей, приспособлена к такому способу питания».

В энергетическом метаболизме для анаэробного разложения углеводов грибы используют множество разных органи-

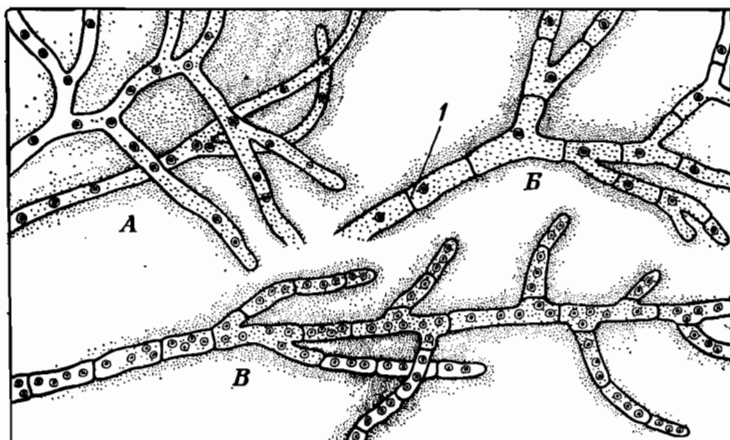


Рис. 20.1. Три типа грибных гифов [33].

А. Непергородчатые (цепоцитные). Б. Пергородчатые с одноядерными клетками.
В. Пергородчатые с многоядерными клетками. 1 — перегородка (септа).

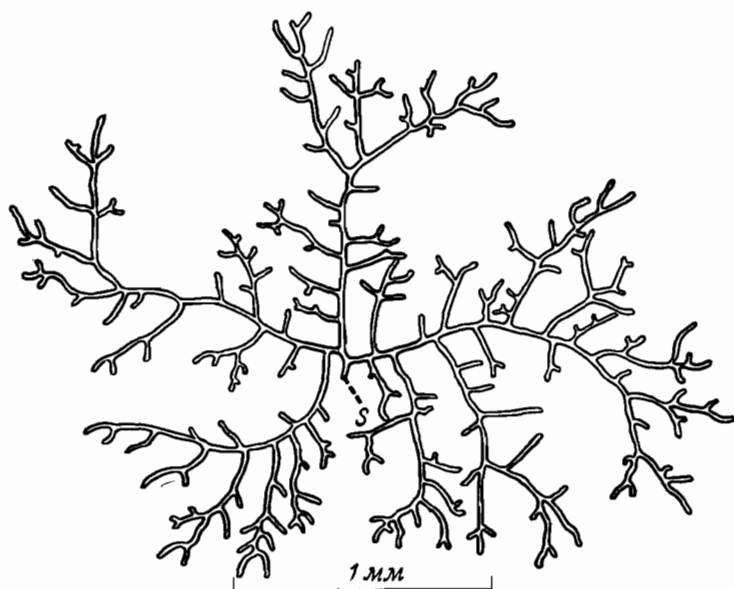


Рис. 20.2. Мицелий, выросший из одной споры примитивного гриба *Phytomyces blakesleeana* при 20 °С за один день [908].

ческих субстратов. У них известны пути Эмбдена—Мейергофа—Парнаса, пентозофосфатный и путь Энтнера—Дудорова, а также другие механизмы [229, 320]. Обычно функционирует аэробный цикл Кребса и окислительное фосфорилирование [1150]. У дрожжей [969] и плесеней [972], как и у простейших (20, А), имеются гемоглобиноподобные белки — переносчики кислорода. Обнаружено несколько видов строго анаэробных грибов [553, 556]. Нет сомнения, что эти грибы утратили способность к аэробному образу жизни.

Существуют различные процессы поглощения CO_2 [1328]. По некоторым данным, виды *Fusarium* и *Cephalosporium* способны к хемоавтотрофному росту. При этом они используют CO_2 как единственный источник углерода и аэробно утилизируют H_2 в реакции, сходной с реакцией, протекающей у водородных бактерий (15, Г; [1276]).

В настоящее время результаты, полученные на грибах, свидетельствуют о том, что их энергетический метаболизм менее разнообразен, чем у простейших. Возможно, дальнейшие исследования изменят такой взгляд; однако более однообразный энергетический метаболизм мог бы указывать на то, что грибы разнообразны в основном по морфологии и развитию, что свойственно и высшим растениям [1920].

Грибы иногда совершенно ошибочно группировали вместе с бактериями, и эта ошибка еще отражается в названии последних — *Schizomycetes* (по-немецки — *Spaltpilze*, вышедшее из употребления слово). В той путанице, которая господствовала до появления современных цитологических и биохимических методов, выдающийся ботаник фон Веттштейн [1971], например, пришел к такому выводу: «...наиболее целесообразно употреблять оба названия (водоросли и грибы — Э. Б.) не в систематическом, а только в биологическом смысле и обозначать названием «водоросли» все автотрофные, а названием «грибы» все гетеротрофные формы первых восьми ствол». Следовательно, фон Веттштейн включал в «грибы» не только грибы, но и бактерии. Так же поступали и некоторые другие авторы, причем в отдельных случаях совсем недавно.

Действительно, большинство бактерий, как и грибы, являются гетеротрофами и осмотрофами. Но совершенно очевидно, что грибы, будучи эукариотами, лишь очень отдаленно связаны с прокариотическими бактериями. Однако тогда можно спросить: почему лишь на основе их одинакового энергетического метаболизма синие-зеленые «водоросли» группируют с эукариотическими, например зелеными или красными водорослями? И все же эта терминология пока сохраняется.

СВЯЗЬ БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ У РАСТЕНИЙ, ЖИВОТНЫХ И ГРИБОВ

А. РАСТЕНИЯ И ЖИВОТНЫЕ

Совершенно очевидно, что переходы между растительными и животными протистами происходили неоднократно. Согласно предложенной Маргулис версии симбиотической гипотезы, эукариотические органотрофы (Protozoa) возникли раньше, чем эукариотические растения (19, Д). Этот взгляд, разумеется, противоречит старому и еще широко распространенному представлению о том, что животные произошли от растений. Например, порядок водоросли → простейшие принят Львовым [1185, 1186], Прингсхеймом [1477—1479], Стэниером и др. [1780, 1782], Ремане [1530], де Ли [469, 470], Клейном [999] и Стэниером [1777]. В схеме, созданной Клаудом [387], который сначала поддерживал эндосимбиотическую гипотезу и идеи Маргулис, также показано, что простейшие произошли от водорослей путем «лейкоза».

Предложение обратить этот порядок, внесенное Маргулис, стало возможным только благодаря концептуальному отделению прокариотических растений (сине-зеленых водорослей) от других растений, поскольку первые могли создать кислородную атмосферу, необходимую для простейших. Впрочем, большое разнообразие темновых биоэнергетических процессов, обнаруженных у простейших, само собой свидетельствует об их более раннем происхождении.

Различные авторы не раз подчеркивали трудность, с которой приходится сталкиваться при отделении простейших от бесцветных или даже окрашенных эукариотических водорослей (20, А; [900, 1186, 1478, 1975]). Так, фиконологи и протозоологи до сих пор спорят между собой о том, к какому царству — растительному или животному — следует отнести такие промежуточные организмы, как, например, эвгленовые и трихомонады [613]. Конечно, известно много организмов, которые явно происходят от растений, но тем не менее не имеют хлорофилла. Мы все же называем эти бесцветные организмы растениями. Это, без сомнения, оправдано в случае высших растений с их сложной и типичной морфологией. Но верно ли это и для одноклеточных эукариотов?

На практике многие виды бесцветных эукариотических протистов, явно происшедших от растений, тоже называют растениями. Другие такие организмы, родство которых с растениями не столь тесное, можно называть (и их часто называют) Protozoa. В предложенной Маргулис форме симбиотической гипотезы принимается, что предки некоторых, но отнюдь не всех организмов, называемых сейчас Protozoa, временно имели хлоропласты (прохлоропласты) в качестве дополнительных органелл. Говоря словами Маргулис, «хотя некоторые роды грибов и Protozoa, по-видимому, возникли вторично из водорослей, имеющих ядро и утративших свои пластиды, только их, а не всех эукариотов, как полагают обычно, следует рассматривать как апохлоротические водоросли. Основное же большинство непосредственно произошло от гетеротрофов». Итак, существует другой возможный путь для появления Protozoa.

Называть ли определенную группу бесцветными растениями или Protozoa, это до некоторой степени вопрос терминологии. Существуют одноклеточные организмы, которые иногда питаются за счет фотосинтеза, а в другое время поглощают и переваривают пищевые частицы, плавающие в окружающей их среде [1211]. Например, и зеленую *Euglena*, и бесцветную *Astasia* (18, Ж; [315, 922, 1110]), близкородственных между собой, часто относят к Protozoa. У них есть жгутики, они окружены белковой пелликулой, а не клеточной стенкой. Среди этих видов есть фаготрофы (хотя зеленые к ним не относятся). Двойственность таких организмов не должна нас пугать. На основе четко разработанной филогении существование таких «нарушителей дисциплины» легко понять. Эту проблему не стоит принимать всерьез, пока суть эволюционного положения ясна.

Простейшие были, разумеется, предками многоклеточных высших животных (Metazoa). От водорослей же произошли высшие растения — Metaphyta. В хлоропластах всех высших растений содержатся сходные вспомогательные пигменты, в частности хлорофилл *b*. Как известно, и у зеленых водорослей в узком смысле этого слова, т. е. у представителей Chlorophyta (8, В) имеется такой же хлорофилл. Подобный аргумент наряду с целым рядом других аргументов кажется достаточным, чтобы считать, что высшие растения произошли исключительно от зеленых водорослей [139, 140, 638, 1831]. Отметим, кстати, что *Euglena* также содержит хлорофилл *b*.

Б. ПОЛОЖЕНИЕ ГРИБОВ

Раньше было широко распространено мнение, что предками грибов протистов явились водоросли и что грибы имеют полифилетическое происхождение. Ссылки на старые взгляды можно найти в работе Мартина [1219]. Эту идею и сейчас поддерживают некоторые авторы [466, 613, 649, 1000, 1194, 1254], но она все больше и больше впадает в немилость [1219, 1831]. Алексопулос и Болд [33] занимают довольно осторожную позицию:

«Структурные сходства, некоторые из них достаточно поверхностные, между отдельными грибами и отдельными водорослями дали начало теории, согласно которой грибы произошли от водорослей путем утраты хлорофилла. Современные микологи ... однако, не убеждены, что эта теория имеет под собой реальную почву. Напротив, наиболее популярная современная теория гласит, что грибы, возможно, произошли от протозойного предка и, следовательно, не имеют совершенно никакого родства с зелеными растениями. На современном этапе наших знаний, разумеется, нет серьезного основания принимать, что все грибы произошли от общего предка... Некоторые, по-видимому, произошли от предка простейшего, другие же — от растительноподобного предка, возможно от каких-то примитивных водорослей, которые перешли к паразитическому образу жизни и постепенно утратили свой хлорофилл... Миксомицеты отличаются от ... большинства грибов своими голыми амебоидными ассимилятивными стадиями и голозойным способом питания. Они напоминают настоящие грибы тем, что образуют окруженные стенками споры, обычно расположенные в характерных плодовых телах. Как правило, миксомицеты изучаются микологами, но они по меньшей мере так же схожи с простейшими, как с грибами».

Сэвайл [1614] совершенно определенно считает, что сходство между водорослями и грибами объясняется простой конвергенцией:

«Многочисленные черты сходства между водорослями и грибами — такие явные примеры конвергенции, что даже без физиологических и биохимических данных они не представляют никакой загадки для исследователя эволюционных механизмов. Стоячая вода, лишенная сильных движений, способствует образованию и у водорослей, и у грибов больших ценоцитных клеток, которые во многих других местобитаниях подвергались бы опасным для жизни повреждениям».

Сходным образом Хикман [838] объясняет:

«...считается, что они (грибы. — Э. Б.) более близки к растениям, чем к животным. Хотя они и отличаются коренным образом от растений отсутствием фотосинтеза, тем не менее их относили к растениям в основном из-за их неподвижности, наличия клеточных стенок и поглощения растворенных питательных веществ; кроме того, традиционно считалось (теперь это мнение уже не столь общепринято), что они произошли от водорослей...»

Многие авторы придерживаются точки зрения, согласно которой грибы произошли от Protozoa, причем считают это происхождение полифилетическим [1219]. Подчеркнув, что между водорослями и грибами нет переходных форм, Стэниер и др. [1782] создали схему, в которой грибы производятся от простейших. Они пишут:

«В принципе невозможно провести простое и четкое деление между Protozoa и грибами... В широком смысле... Protozoa в основном одноклеточны и подвижны, а грибы в основном ценоцитны и неподвижны. Но в обеих группах есть исключения».

Изучение последовательности аминокислот в цитохроме *c* [1238] показывает, что высшие грибы более удалены от высших растений, чем от высших животных. При таких обстоятельствах нет смысла продолжать называть грибы растениями и относить микологию к ботаническим дисциплинам. Грибы — ни животные, ни растения [1050]. Если бы было известно, что грибы (и животные) имеют фотосинтезирующих предков (19, Ж), то они все же были бы, как показывают приведенные цитаты, ближе к животным, чем к растениям. Следовательно, кажется наиболее разумным установить на равных правах с высшими растениями и высшими животными пятое царство — царство высших грибов, происшедших от прибных протистов (18, А).

До сих пор исследователи не пытались использовать биоэнергетические процессы у грибов для выяснения их эволюционного положения, но следует упомянуть, что биохимические особенности, в частности состав клеточной стенки [159, 160, 1119] и пути биосинтеза лизина [1119], уже используются как ключевые данные в эволюционных исследованиях грибов. В весьма важном обзоре Зуссмана [1823] указывается на существующую, к сожалению, скудность хемотаксономических данных о грибах.

Различные авторы предлагали эволюционные деревья высших грибов [1119, 1219, 1614]. Согласно Мартину, «основную массу грибов надо рассматривать... как очень обширную, крайне изменчивую, но в целом замечательно единую группу

организмов, которую разумно было бы считать отдельной крупной таксономической единицей».

Добавление в верстке: Р. Сингер (личное сообщение, а также [1711, 1712]) частично занимает другую позицию:

«Первый (необходимый. — Э. Б.) шаг... это определение заново слова «грибы»... Все большее число компетентных микологов относит к числу настоящих грибов (Eumycetes) только Zygo-, Asco- и Basidiomycetes (включая соответствующие несовершенные и вошедшие в состав лишайников формы) и исключает Мухо-«mycetes» и Mastigo-«mycetes» (Zoo-mycotina; [1171]); таким образом, термин «Phycomycetes» теряет теперь свой смысл. Для эволюционных построений это означает, что исключенные группы можно производить от протистов, близких к Protozoa, а настоящие грибы содержат по крайней мере одну группу (Laboulbeniales), чьи тесные морфологические и эмбриональные сходства с некоторыми Rhodophyceae (красными водорослями. — Э. Б.) трудно не принять в расчет. После такого определения настоящие грибы, с включением Laboulbeniales или без них, определенно образуют изменчивую, но гомогенную группу, имеющую, что наиболее вероятно, общего предка, которого, пользуясь современными методами и данными, определить трудно...» (Предполагается также происхождение грибов от водорослей [475]. — Э. Б.)

БИОЭНЕРГЕТИКА ТКАНЕЙ

А. ДИФФЕРЕНЦИРОВКА И ЭНЕРГЕТИКА

Организмы, состоящие из хорошо дифференцированных клеток, называют высшими организмами. Дифференцировка — необходимая предпосылка для разделения труда. Ясно, что сплоченные сообщества клеток (ткани), организованные для разделения труда, могут успешнее справляться с многими проблемами борьбы за существование, чем простые собрания индивидуальных недифференцированных клеток. К числу таких проблем можно отнести движение, питание, защиту от врагов и размножение. Высшие, тканеобразующие организмы, включают высших животных (*Metazoa*), высшие растения (*Metaphyta*) и высшие грибы (18, А). На более высоком уровне мы находим разделение труда между несколькими или многими организмами в семьях или сообществах или иногда между симбионтами.

Вслед за Геккелем большинство биологов придерживаются взгляда, что многоклеточные организмы произошли от колониальных протистов. Напротив, некоторые авторы предпочитают концепцию, согласно которой высшие организмы произошли путем образования клеточных границ в многоядерных синцитиальных или плазмодийных протистах с последующей дифференцировкой [387¹, 767, 1791].

В любом случае вопрос о монофилетическом или полифилетическом происхождении *Metazoa* и *Metaphyta* остается открытым. Возможность полифилетического происхождения животных обсуждают, склоняясь в его пользу, Клауд [387]. Например, предполагается, что *Mesozoa*, крайне простые организмы, состоящие из небольшого числа (20—30) клеток, произошли от *Protozoa* [1081]. Другую группу животных, для которых предполагалось отдельное происхождение [387], представляют собой губки (*Parazoa*), организмы со слабо развитой координацией и интегрированием функций.

¹ На русском языке можно рекомендовать монографию А. В. Иванова «Происхождение многоклеточных животных», изд-во «Наука», Л., 1968. — *Прим. перев.*

Как бы там ни было, все существующие высшие организмы целиком состоят из эукариотических клеток. Не исключено, что когда-то в прошлом прокариотические клетки тоже достигали более выраженной дифференцировки и образовывали сложные ткани. Если это так, то такие организмы вымерли и их остатки пока не найдены. Эукариотические клетки оказались более способными к образованию эффективно функционирующих тканей.

Дифференцировка, однако, происходит не по принципу «все или ничего». В некоторой степени дифференцировка наблюдается уже у бактерий [1689]. Другой важный пример среди прокариотов — это образование трихомов, являющихся физиологическими единицами, и азотфиксирующих гетероцист [595] сине-зелеными водорослями. Между группами прокариотов, которые способны к некоторой дифференцировке, и группами эукариотов найдены замечательные морфологические, физиологические и экологические аналогии, такие же, какие существуют, скажем, между сумчатыми и плацентарными млекопитающими. Назовем в качестве примера следующие пары: актиномицеты—мицелиевые грибы, зеленая бактерия *Pelodyctium*—зеленая водоросль *Hydrodyction* [1777]. Один из наиболее замечательных случаев конвергенции — это скользящие миксобактерии (прокариоты!), с одной стороны, и *Acrasiales* (миксомицеты, которых, возможно, лучше относить к амебам; это определенно эукариоты!) — с другой. И те, и другие в подходящих условиях могут дифференцироваться, давая плодовые тела [398, 1633, 1780].

Мы видели, что все протисты (согласно Копленду и Уиттекеру (18, А), по определению эукариоты) имеют митохондрии, за исключением тех редких случаев, когда митохондрии утрачены. То же верно для клеток высших организмов. Повидимому, для образования и поддержания тканей потребовалось появление богатого и надежного источника кислорода [659, 1340] и, следовательно, АТФ, производимого при дыхании (окислительном фосфорилировании). Роль кислорода для высших организмов обсуждается в чрезвычайно содержательном труде, изданном Диккенсом и Нейлом [476]. Варбург [1951] назвал кислород «творцом дифференцировки». Выше отмечалось (18, В), что в обычных условиях для растений фотофосфорилирование — более богатый источник АТФ, чем окислительное фосфорилирование. Но, видимо, сам по себе этот источник недостаточно надежен, чтобы поддерживать существование высших (или низших) эукариотических растений.

Необходимость кислорода для дифференцированных форм хорошо видна на примере миксомицетов. Одноклеточные вегетативные формы этих организмов представляют собой факультативных анаэробов, но при агрегации в центральных точках и дифференцировке эти организмы — облигатные аэробы [1743].

В основе способности к дыханию всех клеток всех высших организмов до сих пор лежат основные черты древнего механизма брожения, особенно гликолиза (7, B). Пентозофосфатный путь (7, E) тоже сохраняется. Брожение (у беспозвоночных) может в некоторых случаях давать, кроме лактата, и другие конечные продукты, а именно сукцинат и аланин; утверждают, что в этих процессах образуется больше АТФ, чем при молочнокислом брожении путем фосфорилирования на уровне субстрата [853].

Паразитический консерватизм, наблюдающийся в клеточной биоэнергетике высших организмов, явно обусловлен тем совершенством, которого достигала биоэнергетика до того, как началась дифференцировка. Но, по-видимому, отдельные этапы брожения (см. выше), окислительного фосфорилирования и фотофосфорилирования постоянно модифицировались. Мощные методы современной биохимии позволяют замечать все более тонкие различия в структуре и функции органелл, производящих энергию у разных групп высших организмов. Но лишь изредка удастся найти корреляцию между потребностями, которые возникают при специфическом образе жизни определенной группы, и этими различиями. Тем не менее анализ и сравнение органелл у разных групп дают нам прекрасное дополнительное орудие для построения филогенетических деревьев.

Эобионты и организмы (клетки) должны были проявлять свою эффективность в основном в борьбе за энергию. Они развили методы получения как можно больших количеств АТФ сначала за счет химической энергии имевшихся в первичном бульоне органических веществ, позже — посредством фотосинтеза и, наконец, — путем утилизации продуктов фотосинтеза в дыхании. Высшие организмы сконцентрировали усилия на методах эффективного приложения биохимической энергии, часто, по-видимому, тоже преследуя этим цель получения еще больших количеств энергии.

Чем более развивалось разделение труда, тем более важными становились связь и регуляция на межклеточном и межорганизменном уровнях. Следовательно, для понимания все усложняющихся систем термодинамика и кинетика должны все более и более заменяться кибернетикой и прикладным

системным анализом. Связь и регуляция могут осуществляться посредством гормональных или нервных механизмов.

Данная книга посвящена в основном биоэнергетике клетки. Поэтому мы не намерены подробно рассматривать влияние разделения труда в дифференцированных организмах на локализацию и интенсивность процессов, дающих энергию в клетках и тканях. В этой главе мы ограничимся лишь несколькими примерами, чтобы показать дальнейшие линии биоэнергетической эволюции животных и растений. Позже будут приведены краткие данные о соответствующих макропалеонтологических свидетельствах (23, Б).

Б. ПЕРЕХОД К ЖИЗНИ НА СУШЕ

В ходе эволюции организмы заселили сушу сравнительно поздно. Растения стремились выйти на сушу, где интенсивность света гораздо выше, чем в воде. Возможной причиной задержки появления растений на суше было ультрафиолетовое излучение. О трудностях, создаваемых для живых организмов ультрафиолетовым излучением в бескислородной биосфере, писалось часто и много. Атмосфера без свободного кислорода и, таким образом, без озона была в основном прозрачной для коротковолнового ультрафиолета.

Главным образом вследствие того, что лучи этой области спектра поглощаются основаниями нуклеиновых кислот, они в высшей степени губительны для микроорганизмов, т. е. для организмов, все тело которых пронизывается ими. Незатененный солнечный поток убивает их за несколько секунд [702, 1580, 1592—1594, 1596]. Итак, пока атмосфера была почти совершенно бескислородной, жизнь могла существовать и развиваться только в защищенных местообитаниях. Вода очень хорошо поглощает коротковолновый ультрафиолет [896], и вполне очевидно, что она служила щитом [1592, 1596, 1941]. Взвешенный в воде ил мог способствовать рассеиванию и поглощению вредного излучения. Как писали Беркнер и Маршалл [203], «местообитание должно быть защищено достаточным слоем воды от губительного ультрафиолета, но этот слой должен быть и достаточно мелким для того, чтобы фотосинтез шел с максимальной интенсивностью; кроме того, в этом слое должны существовать слабые конвекционные токи, чтобы доставлять на дно питательные вещества, синтезированные на поверхности в присутствии ультрафиолетовой радиации, но конвекция не должна быть чересчур сильной, иначе примитивные бентосные организмы, не способные еще управлять своим движением, будут смещаться и переноситься к смертельной для них поверхности.

Таким образом, примитивные фотосинтезирующие формы должны были ограничиваться в своем распространении мелководными озерами или мелкими, защищенными от волнения морями».

По мере увеличения содержания кислорода в атмосфере на большой высоте в результате фотохимических реакций образовался озоновый слой (25, А). Озон поглощает большую часть ультрафиолета, так что толщина слоя воды, необходимого для ослабления ультрафиолета, могла теперь уменьшиться. При этом все большие и большие пространства мелких вод открывались для развития в них жизни. Более того, эти воды, хорошо освещаемые видимым светом, нужным для фотосинтеза, были очень продуктивными. Поэтому парциальное давление кислорода стало расти еще быстрее (25, А), а через некоторое время, как полагают Беркнер и Маршалл, организмы смогли совсем отказаться от водной защиты и заселить сушу.

По мнению Фишера [586], сначала в подповерхностные слои почвы или другие «затененные оазисы», куда ультрафиолет проникал плохо, могли выйти «почвенные растения». Далее, не все организмы были одинаково чувствительны к этому излучению. Некоторые могли (не только на суше, но уже в воде) развить специальные защитные механизмы. Важный способ защиты состоял в том, чтобы развить замечательные механизмы для репарации ДНК, поврежденной ультрафиолетом, столь активно действующие и теперь [415, 789, 1394, 1580]. (Между прочим, некоторые из этих механизмов устраняют также повреждения, нанесенные ионизирующим излучением, хотя этот вид излучения, по-видимому, ни разу в ходе эволюции не представлял для жизни серьезной опасности. Существуют «темновые» репарационные процессы, которые действуют путем «разрезания и склеивания» поврежденной цепи ДНК, используя вторую, целую цепь как матрицу.) Предполагалось также [1596], что некоторые ранние организмы имели защитное покрытие, состоявшее из пуринов или пиримидинов и экранировавшее ультрафиолетовую радиацию.

Радиационное повреждение было внешним препятствием к жизни на суше. Нельзя назвать этот фактор незначительным. Но переход из воды на сушу, видимо, был труден и по другим, более основательным причинам; это относится к более крупным организмам, которые, кстати, меньше страдают от ультрафиолета, чем микробы. Среди многих проблем, с которыми встречается наземное растение, отметим следующие [967]:

1. Получение достаточного количества воды в условиях, когда жидкость больше не омывает всю поверхность растения.

2. Транспортировка воды и растворенных веществ от ограниченных участков их приема к другим частям растения и транспортировка продуктов фотосинтеза к тем частям растения, которые больше не выполняют этот процесс самостоятельно.

3. Предупреждение излишних потерь воды через испарение.

4. Поддержание достаточно обширной влажной поверхности для газообмена, когда окружающая среда не жидкость, а воздух.

5. Необходимость стоять прямо, сопротивляясь действующей силе гравитации в условиях, когда вода больше не поддерживает растение.

6. Осуществление размножения в условиях недостатка воды, в которой могли бы плавать жгутиконосные сперматозоиды и без которой зигота и ранний зародыш подвержены крайней опасности иссушения.

7. Устойчивость к экстремальным колебаниям температуры, влажности, скорости ветра, освещенности и других факторов среды, которым часто подвержены наземные организмы.

Совершенно очевидно, что растения выходили на сушу не один раз [355, 356]. По-видимому, шансы на успех имели примитивные многоклеточные водные растения. Сначала они, вероятно, были листовидными и тонкослойными, а позднее — травоподобными [1662]. Но, как показывает палеонтологическая летопись (23, Б), только сосудистые растения (трахеофиты) по-настоящему разрешили все отмеченные проблемы. Они, как указал Китон, развили целый ряд адаптаций, которые позволили им поселиться во всех наземных местообитаниях, кроме самых негостеприимных.

Существующие наземные растения, по-видимому, произошли от пресноводных водорослей [681], после того как те закрепились на влажных участках суши. Об этом свидетельствует тот факт, что наземные растения, как правило, не галофильны и не содержат больших количеств хлористого натрия. Ясно, что остающийся после испарения воды NaCl ставил бы для ранних наземных растений весьма серьезные проблемы. Однако Шопф и др. [1662], напротив, предполагают, что наземные растения имеют морское происхождение. Их предки могли жить на подводных уступах и развить приспособления, позволяющие им сопротивляться перемещению волнами. Как бы там ни было, в последующие периоды мно-

гие виды наземных сосудистых растений, как известно, вернулись в воду и приспособились к высокому содержанию NaCl. Например, мангры превосходно себя чувствуют в морской воде. Такие растения — это как бы тюлени и дельфины растительного царства.

При переходе к наземному образу жизни (22, Д) перед животными вставали иные физиологические проблемы, чем перед растениями. Но прежде всего им пришлось подождать успеха наземных растений, которые были необходимы животным как пища и укрытие. С самого начала судьба Metazoa, видимо, была тесно переплетена с судьбой Metaphyta [1662]. И в данном случае только высокодифференцированные организмы (животные) могли приспособиться к условиям жизни на суше. Сначала дифференцированные животные были пелагическими фильтраторами, а затем поселились в «водорослевом лесу» [1662]. Успех и Metaphyta, и Metazoa при переходе к жизни на суше — еще одно доказательство превосходства организмов с хорошо выраженным разделением труда.

В. ЭНЕРГЕТИКА РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

Строение органелл, поставляющих энергию, в разных органах высших растений описано во многих учебниках по физиологии и анатомии растений. Здесь мы только подчеркнем, что для Metaphyta были необходимы сравнительно тонкие листовидные органы с большими площадями, представленными солнечному свету. Такие органы не могут быть прочными механически и затрудняют движение всего растения. Именно поэтому высшие растения в противоположность животным либо вообще не движутся, либо движутся лишь с большим трудом. Неподвижный образ жизни привел к тому, что у них не развилось ни сократительной, ни нервной ткани, и это стало решающей особенностью, определившей дальнейшую жизнь растений. Для проведения воды в крупных растениях необходимы длинные трубки, проходящие через мертвую ткань (ксилему), иначе сопротивление потоку было бы слишком большим [681]. Стенки этих сосудов должны быть особенно прочными, чтобы сопротивляться тургорному давлению окружающих живых клеток; так возник лигнин.

Все эукариотические растения сохранили в эволюции митохондрии, хотя растения с функционирующими хлоропластами образуют большую часть АТФ путем фотофосфорилирования (18, В). Это справедливо также и в отношении растительных тканей, т. е. высших растений. В принципе структура и функция митохондрий высших растений сходны с

такowymi животных митохондрий [182, 244, 362, 793, 905, 1078, 1806, 2058]. Отношение Р/О для «главного» пути здесь также составляет около 3, и локализация точек фосфорилирования, судя по действию специфических ингибиторов, по-видимому, соответствует локализации их в животных митохондриях. В растительных митохондриях, так же как и в животных, наблюдается явление дыхательного контроля (13, Б).

Однако в некоторых отношениях главные пути у растений и животных все же различаются. Например, свойства цитохромов и флавопротеидов в растительных митохондриях несколько отличаются от свойств их в животных митохондриях. Более того, у растений наблюдаются дополнительные пути, значение которых в количественном отношении может превосходить значение главного пути. Прежде всего митохондриальная дыхательная цепь растений имеет нечувствительный к цианиду (и к СО) компонент [190]. Важность этого компонента варьирует у разных видов и тканей, а также сильно зависит от физиологических условий и развития.

По-видимому, различия начинаются с флавопротеидов [568], и далее у растений путь ведет к терминальной оксидазе, отличающейся от цитохромоксидазы и не подверженной действию цианида [1807]. Пока не ясно, до какой степени фосфорилирование идет в этом ответвлении пути, если оно идет там вообще [568, 2007]. Разница между образованием АТФ в этой ветви и в обычном пути после флавопротеидов может делать возможной роль нечувствительного к цианиду пути в метаболическом контроле. Концентрации АТФ, АМФ и т. д., являющихся важными модуляторами в ферментных системах (6, А), а также производство тепла могут регулироваться в зависимости от нужд растения.

У высших растений, особенно в азотфиксирующих тканях корневых клубеньков бобовых, обнаружены гемопротеиды, отнесенные к гемоглобинам [199, 200, 546]. По-видимому, они функционируют как обратимые переносчики кислорода. Возможно, эти гемоглобины бобовых произошли от гемоглобиноподобных пигментов протистов (22, А, Б). А быть может, они возникли заново; полифилетическое происхождение пигментов крови (гемоглобина) предполагалось и у животных (22, Д). Однако, для того чтобы объяснить этот факт с эволюционной точки зрения, следует учитывать сходство цепей растительного глобина с цепями миоглобина и животных гемоглобинов.

Вполне возможно, что между путями потока электронов в хлоропластах из тканей разных высших растений будут обнаружены различия, как это было обнаружено и в митохондриях. Пока таких различий не наблюдалось (12, Б), хо-

тя морфологически хлоропласты из разных растений сильно отличаются друг от друга (18, Ж). Но определенно существуют крупные функциональные различия в отношении ассимилирования и потери углерода при фотосинтезе, а именно в процессе «темновых» реакций. Эти различия сильно влияют на эффективность общего использования энергии растениями. Растения могут обладать или не обладать так называемым фотодыханием.

Г. ФОТОДЫХАНИЕ

Восстановительный пентозофосфатный цикл (цикл Кальвина) функционирует в хлоропластах всех эукариотических растений (10, Д). В идеальном случае весь углерод, поступающий в цикл, в результате световой реакции превращается в метаболиты, необходимые для построения тканей или для образования энергии. Часть материала раньше или позже доставляется к митохондриям и служит здесь субстратом для обычного «темнового» дыхания и, следовательно, для производства добавочного АТФ.

Темновое дыхание, по-видимому, ингибируется и уж вряд ли стимулируется светом [1218, 2058], хотя предшествующий темновому дыханию период фотосинтеза может его стимулировать. В любом случае митохондриальное дыхание играет сравнительно небольшую роль в хорошо освещенных растениях. Но не так давно у прокариотических и эукариотических растений был обнаружен процесс, названный фотодыханием и функционирующий только при освещении [220, 222, 720, 809, 916, 1860, 1861, 2055, 2056, 2058]. В этом процессе значительная часть только что ассимилированного углерода утрачивается, снова окисляясь до CO_2 , причем, по-видимому, АТФ не генерируется.

Фотодыхание впервые было замечено по бурному выделению CO_2 после окончания освещения [455—457]. Фотодыхание обуславливает тот факт, что компенсационная точка для соответствующих растений лежит гораздо выше, чем если бы у них существовало одно темновое дыхание. Компенсационная точка показывает стационарную (низшую) концентрацию CO_2 в атмосфере над растением, которая достигается при фотосинтезе на сильном свете в замкнутом сосуде. Например, для пшеницы компенсационная точка равна 180 млн^{-1} при 35°C [2058]. В противоположность темновому дыханию, на которое практически не влияет уменьшение содержания атмосферного кислорода до весьма низкой величины по сравнению с его обычным содержанием, фотодыхание сильно ослабляется с уменьшением давления кислорода [219,

611, 1985]. Ингибирование суммарного фотосинтеза кислородом открыто еще в 1920 г. Варбургом [1950]. Фотодыхание ослабляется также с увеличением давления CO_2 . Для фотодыхания характерен высокий температурный коэффициент, и поэтому оно имеет особое значение в областях с теплым климатом.

Механизм фотодыхания до сих пор неясен. По-видимому, часть только что произведенного продукта фотосинтеза еще в хлоропластах переводится в гликолат [694]. Он может образовываться из фосфогликолата [170, 1537]. У некоторых водорослей гликолевая кислота в зависимости от условий частично выделяется в чистом виде [298, 1862, 1864]. В этом случае нельзя говорить о фотодыхании в узком смысле слова, но тем не менее организм теряет часть произведенного полезного вещества. Другая часть гликолевой кислоты дегидрогенируется в цитоплазме водорослей с последующим образованием CO_2 .

У высших растений гликолевая кислота сначала окисляется [996, 1859, 2055] до глиоксиловой внутри пероксисом (18, Г). Глиоксиловая кислота в дальнейшем частично превращается в фосфоглицерат (этот ступенчатый процесс происходит в пероксисомах; другая часть углерода теряется в виде CO_2 [184, 694, 1859—1861]). Указанная последовательность реакций хорошо представлена, например, у пшеницы или шпината. Благодаря ей три четверти углерода, перешедшего в гликолевую кислоту, возвращается для повторного использования.

На первый взгляд ситуация кажется тем более озадачивающей, что существуют растения, не имеющие фотодыхания, но процветающие в настоящее время. В самом деле, в их число входят самые продуктивные сельскохозяйственные культуры, произрастающие в условиях теплого климата, например кукуруза и сахарный тростник; высокие урожаи этих культур, вполне возможно, связаны с отсутствием у них фотодыхания. У этих растений не наблюдается резкого увеличения выделения CO_2 после включения света, а их компенсационная точка равна нулю (кукуруза — 5 млн^{-1} ; [2058]). Но мы увидим, что по крайней мере часть таких растений способна к фотодыханию, хотя дыхание у них находится в латентном состоянии.

Интересно, что для кукурузы и сахарного тростника характерны также особые пути ассимиляции углерода [497, 808, 810, 812, 1039]. Они фиксируют CO_2 частично путем реакции с фосфоенолпируватом (ФЕП), а не в цикле Кальвина, т. е. не путем реакции с рибулозодифосфатом (РДФ). Первые продукты фиксации представляют собой оксалоаце-

тат и другие C_4 -соединения вместо обычного C_3 -соединения — фосfogлицерата. Поэтому такие растения известны как « C_4 -растения».

C_4 -растения имеют характерное строение. В разных типах их клеток найдено два вида хлоропластов, различающихся по содержанию ферментов, участвующих в цикле Кальвина и в реакции Хатча—Слэка [223, 811, 1074—1076]. Связь разных механизмов можно будет выяснить при экспериментальном разделении этих двух видов клеток и хлоропластов [120, 530]. По-видимому, у C_4 -растений фотодыхание происходит в так называемых клетках обкладки сосудистого пучка, где обнаружено также больше всего пероксисом [1324, 1861]. Обкладка сосудистого пучка — это однослойный ряд темно-зеленых клеток, содержащих большие количества ферментов цикла Кальвина и окружающих сосудистый пучок. Между клетками обкладки пучка и наружной воздушной средой находятся клетки мезофилла. В них содержится много ферментов для утилизации C_4 -соединений и мало ферментов цикла Кальвина; мало в них также и пероксисом [1161]. В качественном отношении световая реакция сходна в обоих типах клеток и сходна также с реакцией, протекающей в клетках типа C_3 ; в количественном же отношении обнаружены некоторые различия [233, 809].

CO_2 из воздуха поглощается C_4 -растениями главным образом в клетках мезофилла. Более того, согласно рабочей гипотезе, CO_2 , высвобожденная в обкладке пучка, при фотодыхании вновь эффективно поглощается клетками мезофилла. Высокое сродство фосфоенолпирувата к CO_2 [1944] обеспечивает эффективную реабсорбцию. Но C_4 -соединения не могут непосредственно принимать участия в биосинтезе углеводов. Они (например, малат) переносятся к клеткам обкладки пучка и претерпевают превращение по схеме $C_4 \rightarrow C_3 + CO_2$. Двуокись углерода поступает в цикл Кальвина, а C_3 -соединения должны вернуться в мезофилл листа для дальнейшего их использования [807, 808]. Схема процесса показана на рис. 22.1. Итак, в процесс входит внутреннее обращение фотодыхания растением. *Добавление в верстке:* Согласно Бару и Иенсену [116], скорость фиксации CO_2 с помощью РДФ может, в противоположность старым взглядам, быть близкой к скорости фиксации с помощью ФЕП.

Однако отсутствие суммарного фотодыхания у других C_4 -растений может объясняться иными причинами. Например, некоторые растения имеют совсем мало пероксисом, а активность гликолитических ферментов у них слабо выражена [1384, 1385]. Подобное разнообразие не удивительно, поскольку нулевая компенсация, по-видимому, полифилетич-

но возникла в условиях теплого климата, когда фотодыхание особенно эффективно [497, 574, 1730], т. е. путем конвергентной эволюции. Фиксация у одних видов одного и того же рода в C_4 -соединениях, а у других в C_3 -соединениях носит случайный характер; иными словами, «тропические» либо «умеренные» свойства распределяются случайным образом.

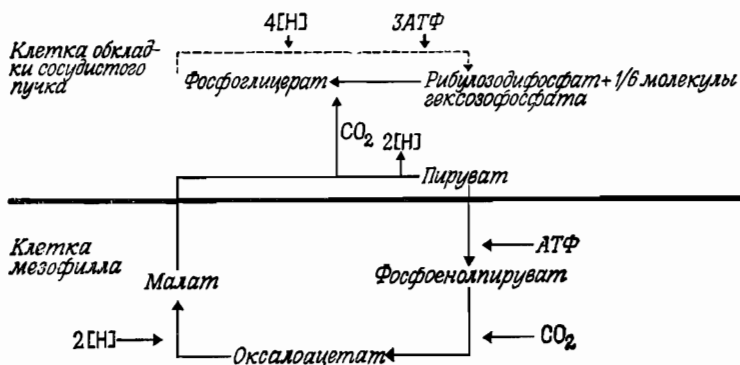


Рис. 22.1. Путь ассимилирования CO_2 у растений, содержащих соединения с четырьмя атомами углерода.

Упрощенное изображение идей австралийской школы. В обкладке сосудистого пучка часть углерода (не показана) в виде гликолата отклоняется от основного пути и окисляется в пероксисомах. CO_2 , один из продуктов этого процесса, опять фиксируется в мезофилле фосфоенолпируватом. В параллельном пути (не показан) аспартат (тоже C_4 -соединение) заменяет малаат. При фосфорилировании пирувата АТФ превращается в АМФ.

Какую роль играет фотодыхание, пока еще не ясно [1860, 1861]. Возможно, оно каким-то образом участвует в процессах регуляции и контроля. Естественно, фотодыхание не наблюдается в тех случаях, когда цикл Кальвина функционирует в анаэробных условиях. И древнейшие растения в водной среде, где было мало кислорода и много CO_2 , не могли сильно страдать от фотодыхания; только у наземных растений теплых поясов земного шара, живущих в современной богатой кислородом и бедной CO_2 атмосфере, наблюдаются интенсивные процессы фотодыхания [1074, 1730].

Голдсуорси [719] предположил, что продукция гликолата объясняется межорганизменными связями. На ранних стадиях экскретированный гликолат мог служить для привлечения и питания гетеротрофов, которые, возможно, поставляли полезные для растения метаболиты. Эти взгляды сродни представлению о том, что сине-зеленые водоросли, когда они превращались в хлоропласты, платили хозяину какую-то «входную плату» в гликолатной валюте.

По мнению Лоримера и Эндрюса [1172], фотодыхание — неизбежная побочная реакция пути превращения C_3 -соединений. Рибулозодифосфат, акцептор CO_2 в цикле Кальвина, может подвергаться воздействию кислорода с образованием при этом в части случаев 1 молекулы фосфоглицерата и 1 молекулы фосфогликолата вместо 2 молекул фосфоглицерата. Обе реакции РДФ катализируются одним и тем же ферментом — карбоксидисмутазой. Несколько удивляет, почему природа не нашла возможным модифицировать фермент, избежав этим бесполезной побочной реакции.

Каков бы ни был смысл фотодыхания (если вообще можно говорить о его смысле), путь C_4 -соединений может быть защитным механизмом сравнительно недавнего происхождения. Хотя сам по себе он не служит циклом ассимилирования CO_2 , тем не менее CO_2 , поступающая от обкладки пучка, улавливается эффективно. Кроме того, улавливание внешней CO_2 продолжается даже тогда, когда устьица листьев в основном закрыты, чтобы экономить воду, и поэтому лишь слабо пропускают CO_2 . Преимущества превращения C_4 -соединений в разных условиях обсуждается в работе Эвенса [574]. Но происшедшее изменение не обошлось бесплатно. C_4 -растения, по-видимому, для ассимиляции каждого атома углерода нуждаются, кроме 2 молекул НАДФ·Н, в 5 молекулах АТФ, тогда как C_3 -растения нуждаются только в трех молекулах АТФ [233].

У C_4 -растений ассимиляция сходна с ассимиляцией у так называемых растений КМТТ, растений с кислотным метаболизмом толстянкового типа [222, 809, 1010, 1074, 1944, 1857, 2058]. Многие суккуленты, например ананас, ночью образуют малат и другие C_4 -кислоты, накапливая их в вакуолях. C_4 -кислоты представляют собой внутренний источник углерода в дневное время, когда в жарком аридном климате устьица закрыты. В этом случае происходит декарбоксилирование малата и получающийся углерод используется с участием НАДФ·Н и АТФ, полученных при фотосинтезе, для образования углеводов. Говорят, что в каком-то смысле растения КМТТ разделяют во времени то, что C_4 -растения разделяют в пространстве. О пероксисомах у растений КМТТ ничего не известно. Вопрос о полифилетическом происхождении растений КМТТ рассматривается в работе Эвенса [574].

Д. ЭНЕРГЕТИКА ЖИВОТНЫХ ТКАНЕЙ

Дифференцировка, которая привела к образованию Metazoa, потребовала коренного изменения способов питания, переноса кислорода и соответствующих анатомических осо-

бенностей. Клауд [387] пишет: «Чтобы выгодно использовать метаболические преимущества, обусловленные крупными размерами и связанные с гетеротрофным окислительным метаболизмом, многоклеточному животному, как правило, необходимо иметь ротовое отверстие, пищеварительную и кровеносную системы (последнюю — для распределения кислорода), а также нервную систему для управления этими и родственными процессами».

Механизмы, с помощью которых многоклеточные животные (беспозвоночные и позвоночные) обеспечивают эффективный газообмен, необходимый для дыхания, рассмотрены во многих трудах. Среди них классическими обычно считают «Сравнительную физиологию дыхания» Крога [1053]. К числу современных книг, продолжающих традиции Крога, что ясно уже из их названий, следует отнести труды Стина [1789] и Джонса [936]. Эти авторы смогли привлечь не только опромный новый экспериментальный материал, накопленный физиологами и зоологами, но и данные, касающиеся переносчиков кислорода, особенно гемоглобина и миоглобина, полученные биохимиками и специалистами в области молекулярной биологии. Истории изучения дыхания у высших организмов посвящены работы Кейлина [970] и Флоркина [599].

У животных всех классов наблюдаются и качественные, и количественные изменения общего энергетического метаболизма в зависимости от их видовой принадлежности. Например, у млекопитающих производство энергии на единицу веса обратно пропорционально размерам тела [998]. Более того, для каждой ткани в животном организме характерен свой собственный особый энергетический метаболизм. Так, у крысы интенсивность дыхания на 1 мг веса (величина Q_{O_2}) для разных тканей различается в 10 и более раз [17]. Кроме того, эти ткани сильно различаются [17] по своей способности переключаться с брожения на дыхание, т. е. для них характерны различные точки Пастера (22, E).

В конечном счете у всех известных животных поступление кислорода в клетки происходит путем обычной пассивной диффузии без зависящего от энергии (активного) транспорта. Но только очень мелкие животные, диаметром порядка миллиметра, могут удовлетворять свои потребности в кислороде, не имея для этого специальных органов. Многие современные «диффузионные» животные [1509] имеют форму листка толщиной менее миллиметра, например плоские черви (планарии), и если принимать во внимание только метаболизирующие ткани, то к таким животным можно отнести и кишечнополостных (медузы и актинии). В условиях, когда

свободного кислорода в атмосфере было меньше, размеры таких животных также должны были быть меньше. Любое дальнейшее увеличение размеров должно было потребовать развития дыхательных органов и кровеносной системы. Первыми животными, которые приобрели их, были иглокожие (морские звезды, морские ежи)¹.

Но у этих животных в крови не содержалось пигментов. Хотя пигменты, родственные гемоглобину, наблюдаются уже у простейших (20, А), пигменты крови обнаруживаются впервые у аннелид (кольчатые черви, представителем которых, например, является дождевой червь). Высшие животные, как правило, имеют пигменты, причем иногда в довольно большом количестве; эти пигменты могут служить не только для переноса кислорода, но и для накопления его. Так, у крысы гемоглобина содержится в 250 раз больше, чем цитохрома [499]. Но гемоглобины распределены в животном царстве беспорядочно, и, возможно, они имеют полифилетическое происхождение [936], хотя их предшественники должны быть родственными друг другу. Существуют даже рыбы, не имеющие пигментов крови, — это антарктические ледяные рыбы [1588, 1789]. Несомненно, пигменты крови были утрачены ими в процессе эволюции.

У моллюсков и рыб кислород поглощается через жабры. Большие количества воды, проходящие через жабры, уносят также большое количество тепла, в связи с чем эти животные пойкилотермны (холоднокровны). Хотя некоторые из более высокоорганизованных рыб (например, тунцы) могут, используя тонкий механизм противоточного теплообмена, поддерживать сравнительно высокую температуру в мышцах [345, 346], назвать их настоящими теплокровными животными нельзя.

Переход на сушу потребовал, разумеется, крупных изменений механизмов, с помощью которых происходит поглощение кислорода. Существующие до выхода на сушу органы дыхания могли измениться. Некоторые из развившихся при этом механизмов доказали свою ценность у ограниченных групп животных, некоторые из них сохранились, но завели эти группы в эволюционный тупик. Только введение нового органа — легкого — предоставило возможность для дальнейшей эволюции. Об этом захватывающе рассказывается в книге Стина [1789]. Использование принципа, на котором основано устройство легкого, сделало возможным появление на-

¹ Кровеносная система впервые появляется у немертин, у них есть и пигменты крови. Первые животные с кровеносной системой и органами дыхания — аннелиды. — *Прим. перев.*

стоящих теплокровных животных, а затем и животных с высоко развитым мозгом. Как писал Стин, следствием этого явилось то, что теперь человек может писать о рыбах, а не наоборот.

В норме поток электронов в дыхательной цепи митохондрий служит для образования АТФ, и потому разобщение этих двух процессов рассматривается как вредное явление. Но некоторые виды тканей млекопитающих, а именно бурая жировая ткань, приспособились для функционирования в качестве отопителей (так называемая термогенная ткань). Такие ткани имеются, например, у новорожденных млекопитающих, а также у взрослых грызунов. Производство тепла на единицу веса за счет бурой жировой ткани может в 20 и более раз превышать производство тепла в обычной жировой ткани. Как показали эксперименты с изолированными митохондриями жировой ткани, в обычных физиологических условиях теплопродукция регулируется посредством «слабосопряженного состояния» и на нее не влияют биохимические стимулы [296, 376, 590, 591, 850, 928, 1149, 1483, 1724].

Заметим, что разобщение — это довольно специализированный механизм для производства тепла без превращения его в работу у теплокровных животных. Другим дополнительным источником для получения тепла служит, разумеется, мышечная дрожь [831]. Еще один очень общий и фундаментальный механизм производства тепла может состоять в стимулировании тиреоидными гормонами насоса, активно выводящего Na , что приводит к добавочному потреблению АТФ. Соответствующие эксперименты проведены на печени и мышцах крысы [913]. Увеличение работы насоса приводит к усиленной обратной диффузии Na , однако никакой видимой работы при этом не производится. Предполагают, что этот процесс произошел в филогенезе от направленной стимуляции мышц у низших позвоночных, а именно стимуляции для движения животного к месту с оптимальной внешней температурой [1798]. Тогда можно сказать, что насос отключили от органа, который он обслуживал, и разорвалась связь между мышечной активностью и терморегуляцией, осуществляемой с помощью поведенческих реакций. Сравнительная физиология теплопродукции в различных группах позвоночных изложена в работах Уиттоу [1987].

У членистоногих, этой необычайно успешной ветви высших беспозвоночных, включающей насекомых, развились резко отличающиеся от присущих позвоночным механизмы, обеспечивающие достаточное поступление кислорода [1994]. Система трахей, характерная для насекомых, развивалась много раз независимо. В этом случае нет локализованного

органа дыхания. Воздух поступает в организм животного по системе, состоящей из множества тонких трубочек — трахей, откуда кислород диффундирует непосредственно в клетки. Этот тип дыхательной системы не позволяет насекомым достигать очень больших размеров, за что мы должны быть очень благодарны Природе [967]. Самыми крупными из когда-либо существовавших насекомых были стрекозы каменноугольного периода.

Е. ЭФФЕКТЫ АНАЭРОБИОЗА

Так как у высших организмов сохранились механизмы брожения, их клетки в условиях недостатка кислорода хотя бы частично могут возвращаться к брожению. Это позволяет многим растениям и животным, аэробным в обычных условиях, удивительно хорошо выдерживать недостаток кислорода [1698]. Разумеется, растения, которые сами способны вырабатывать кислород, должны гораздо меньше страдать от его недостатка при условии, однако, хорошего освещения.

Паразитическое следствие способности к брожению у позвоночных состоит в том, что они могут входить в так называемую «кислородную задолженность», чтобы производить максимум энергии в тех случаях, когда требуется большое мышечное усилие. У животных, способных к быстрому передвижению, образуются большие количества молочной кислоты, но при этом им не требуется тут же поглощать соответствующее количество кислорода. Молочная кислота удаляется позднее, снова превращаясь в углевод за счет энергии, получаемой при дыхании. Брожение прекращается, как только снова в достаточном количестве появляется кислород. При более тщательном исследовании оказалось, что брожение ингибируется кислородом. Это явление уже давно было известно биохимикам как эффект Пастера (13, Б, 22, Е; [17, 319, 561, 1044, 1502, 1503]), и его часто изучали на простых эукариотах, а именно на дрожжах. Среди прокариотов оно наблюдается уже у факультативных аэробов, например, у *Escherichia coli*.

Многие дифференцированные беспозвоночные, которые обычно живут при небольшом давлении кислорода (обитатели донного ила и эндопаразиты, включая аннелид, тельминтов и моллюсков) приспособились к частичному анаэробизму; для разных организмов характерны различные предпочитаемые ими давления кислорода [269, 270, 617]. Таким образом, брожение у них вновь, как у некоторых простейших (20, А), прочно выходит на первое место [269, 270, 314, 578, 853, 1621]. Однако не раз было показано, что даже у «ана-

эробных» паразитов сохраняются митохондрии (пусть измененные) и остается способность к дыханию. Это относится к круглым [1751] и ленточным червям [372], а также к паразитическим стадиям трематод, обитающих в крови [411]. Пока не ясно, может ли кто-нибудь из паразитов долго и на всех стадиях развития жить при полном отсутствии кислорода [269, 270].

Во всяком случае, не все эндопаразиты являются частичными или полными анаэробами. Не только для простейших (20, А) кровь служит аэробным местообитанием. Некоторые паразитические черви прекрасно извлекают кислород из больших объемов крови. Некоторые эндопаразиты «обленились» и выделяют продукты брожения даже в тех случаях, когда они располагают достаточными количествами кислорода. Видимо, у них отсутствует эффект Пастера.

Различные группы позвоночных развили множество способов справляться с продолжительным недостатком кислорода в среде, накапливать кислород и сокращать его потребление. Одними из первых исследователей в этой области были Ирвинг [910] и Шоландер [1650]. Для человека особенно интересны позвоночные, способные нырять и подолгу оставаться под водой, например морские черепахи, тюлени и киты [55, 56, 936, 1126, 1789]. Большинство из этих животных должно время от времени вдыхать воздух. Самые выдающиеся мастера подводного плавания — это черепахи; некоторые из них могут оставаться под водой часами и даже дольше [186, 187]. Черепаха *Pseudemys scripta*, способная неделями оставаться под водой, заслуживает звания позвоночного — факультативного анаэроба [1526, 1808]. Эти черепахи резко уменьшают свой аэробный энергетический метаболизм и получают энергию в основном за счет брожения, хотя в данном случае нельзя пренебрегать и возможностью поглощения некоторого количества кислорода и через кожу. При длительном пребывании под водой, по-видимому, даже мозг и сердце, которые у других ныряющих животных особенно нуждаются в кислороде, переходят на брожение. Как и у других ныряющих животных, общая интенсивность образования энергии в воде у черепах ниже, чем на воздухе.

Добавление в верстке. Прекрасный обзор метаболических последствий ныряния у животных и человека недавно опубликовали Хочачка и др. [854].

ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

А. МИКРОИСКОПАЕМЫЕ И СТРОМАТОЛИТЫ

В предшествующих главах были сделаны попытки вывести путь биоэнергетической эволюции, основываясь на свойствах существующих организмов. Такой подход можно назвать дедуктивным. Ясно, что было бы неплохо проверить правильность его результатов путем индукции, т. е. путем разыскивания, идентификации и анализа ископаемых остатков, а также выяснения порядка их появления. Особенно важно было бы получить такие данные для прокариотов, поскольку именно у них совершались самые важные шаги в эволюции биоэнергетики. Микроископаемые и другие данные необходимо искать в самых древних горных породах. Эти результаты следует сопоставлять с результатами радиометрических определений абсолютного возраста.

Исследованием многочисленных и разнообразных макроископаемых высших организмов Metazoa и Metaphyta палеонтология занимается уже давно. Напротив, микроископаемые, хотя они и были обнаружены уже почти сто лет назад, не вызывали у исследователей широкого интереса вплоть до окончания второй мировой войны. Даже сейчас известно лишь несколько десятков интересных в этом отношении горных осадочных пород. Ссылки на старые работы по этому вопросу, особенно на работы Дж. Тилла, К. Уолкотта и Дж. Грунера, приводятся Шопфом [1654, 1656], а также Клаудом и Ликари [394]. Общий обзор геомикробиологии, в отношении не только древнейших осадков, сделал Мур [1288].

Наиболее плодотворная работа началась с того времени, когда Тайлер и Баргхоорн [145, 146, 1883] обнаружили с помощью светового микроскопа микроископаемые в богатой формации Ганфлинт в Онтарио, относящейся к середине докембрийского периода (возраст 2 млрд. лет). Результаты, полученные при изучении этой и других формаций, о которых речь пойдет ниже, сообщались, рассматривались и обсуждались во многих работах [141, 386, 387, 524, 706, 1144, 1170, 1584, 1652, 1654, 1656, 1657, 1825, 1963].

Чрезвычайно точная сохранность форм в некоторых формациях (рис. 23.1), по-видимому, объясняется импрегнацией живых клеток коллоидным кремнеземом в процессе образо-

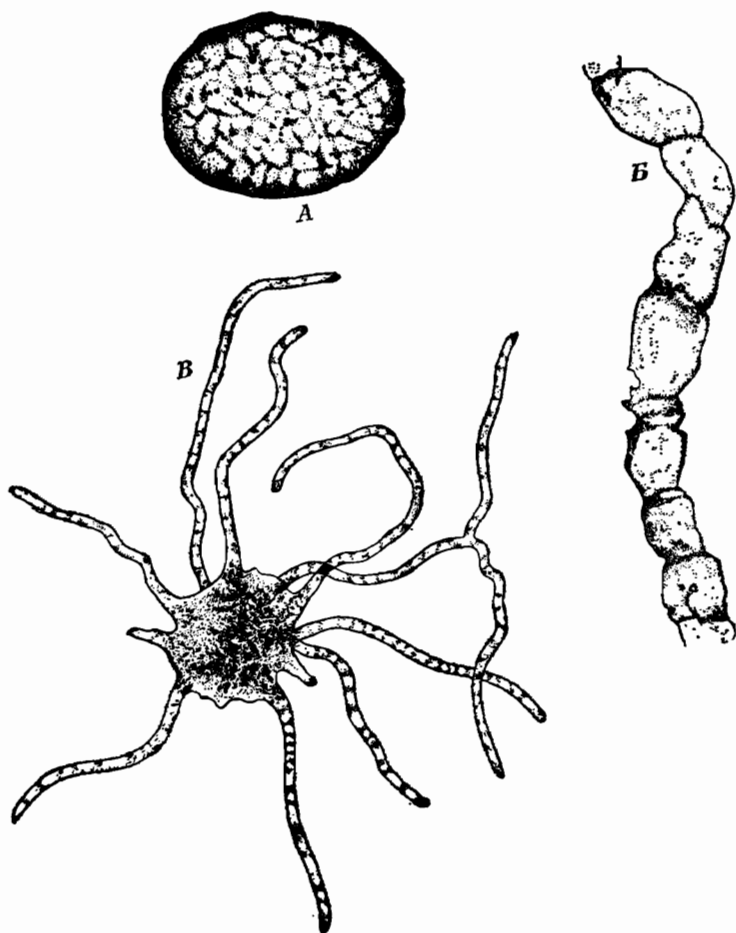


Рис. 23.1. Микроскопаемые [141].

А — сферический прокариот *Huroniosporia microreticulata*. Б — нитчатый прокариот из формации Ганфлит, *Gunflintia grandis*. Нитчатый организм *Eoastrion bifurcatum* (В), по-видимому, не оставил потомков, которые выглядели бы сходным образом.

вания так называемого кремнистого сланца [141, 1654]. Позже перекристаллизовавшийся кремнезем сохранил микроископаемые, не вызвав значительных изменений в структуре. Таким образом, кремнезем в этих ископаемых не вторичного происхождения. Для сохранения остатков факт такой им-

прегнации очень удачен, но условия жизни сохранившихся организмов, видимо, были несколько нетипичными [1656], хотя Холленд [870] полагает, что морская вода могла содержать больше двуокиси кремния, пока не появились эукариотические водоросли, использующие это соединение [1701—1703]. Однако не всем видам двуокиси кремния могла «прийтись по вкусу». В модельных экспериментах прокариотические клетки подвергали минерализации кремнеземом, и отмечалось сходство получающихся образований с естественными микроископаемыми [1343].

Другие отложения раннего и среднего докембрия, содержащие микроископаемые, — это железосодержащая формация Соуден (Миннесота; более 2,7 млрд. лет). Еще старше — отложения формации Фиг-Три (3,2 млрд. лет), средний слой системы Свазиленд в Южной Африке [558]. Эти формации также содержат в себе ископаемые, хотя здесь микроископаемые не так хорошо сохранились и менее разнообразны, чем в формации Ганфлинт [141]. Являются ли сферические или, что еще чаще, бокаловидные образования, обнаруженные в серии Онвервахт, подстилающей серию Фиг-Три, биогенными, неясно, хотя сейчас все больше и больше склоняются к положительному ответу. Серия Онвервахт приписывается возраст 3,35 млрд. лет [897, 919]. Это древнейшая из известных осадочных пород. Проблемы, связанные с исследованием Свазилендской системы, недавно обсуждались в ряде работ [144, 290, 291, 558, 1308, 1430, 1431, 1657, 1679].

Во многих случаях сходство ископаемых форм с современными клетками поистине удивительно. В нескольких удачных случаях ископаемые организмы удалось классифицировать на роды и виды. Замечателен докембрийский род *Kakabekia*, найденный среди микроископаемых из формации Ганфлинт; сначала этот род привлек к себе внимание из-за интересной формы клеток, а позже был обнаружен живым в Уэльсе и других местах [1697]. Современные бактерии этого рода — факультативные аэробы, по-видимому получившие это свойство в ходе дальнейшей эволюции. В доломите Амелия (Северная Австралия, возраст 1,6 млрд. лет) найдены колониальные прокариоты [427].

Некоторые из фоссилизированных бактерий изучены также с помощью электронного микроскопа [144, 392, 1341, 1624, 1655, 1660]. Пока ничего не известно о биохимических процессах у этих бактерий, и, разумеется, мы не знаем, какие из них были сбраживающими, а какие — фотосинтезирующими организмами.

С точки зрения биоэнергетической эволюции очень интересен тот факт, что среди ископаемых остатков встречаются

не только бактерии, но и, судя по морфологии, сине-зеленые водоросли [141, 1656]. Это относится не только к формации Ганфлинт, но, видимо, и к Фиг-Три [1657, 1658]. Мы имеем непрерывную палеонтологическую летопись сине-зеленых водорослей начиная с появления этих организмов, и в их консерватизме наглядно выражается успех в длительной борьбе за существование. Морфологически фоссилизированные виды часто лишь очень слабо отличаются от современных. Нитчатые структуры найдены и в формации Ганфлинт, и в формации Фиг-Три [1657].

Итак, образование свободного кислорода могло начаться более 3 млрд. лет назад. По мнению Шопфа и Баргхоорна [1659], широкое распространение сине-зеленых водорослей, а также некоторые геологические данные, к которым мы обратимся ниже, свидетельствуют о присутствии довольно высоких концентраций кислорода в конце докембрия; это ставит под сомнение прямую корреляцию возникновения многоклеточных организмов с быстрым увеличением содержания кислорода в атмосфере в конце докембрия. По наличию в формации Ганфлинт планктонных водорослей, которые, видимо, плавали в поверхностных слоях воды, был сделан вывод [1654], что эффективный озоновый щит существовал уже 2 млрд. лет назад.

Были ли какие-либо организмы из формации Ганфлинт эукариотами, нам не известно [141, 1662]. Первые ископаемые, о которых с уверенностью можно сказать, что они были эукариотами, обнаружены в формации Бек-Спрингс, Восточная Калифорния [395]; возраст этих ископаемых составляет 1,2—1,4 млрд. лет. Сообщают о находках организмов, возраст которых составляет более 1 млрд. лет в сериях Белт, США [1429]. Прекрасные образцы эукариотов найдены в районе Биттер-Спрингс в Центральной Австралии; возраст этих образцов равен более 1 млрд. лет [143, 508, 1653, 1656, 1661]. Прокариотов находят вместе с эукариотами, например в Биттер-Спрингс.

Эукариотические клетки были идентифицированы как клетки водорослей, причем некоторые из них находились в процессе митоза, а также, но с меньшей уверенностью, как клетки водных грибов. Простейших пока не обнаружено. Шопф [1655] провел исследование эукариотов с помощью электронного микроскопа; и вновь такие исследования оказались полезными для классификации. Присутствие аэробных эукариотов в Бек-Спрингс и Биттер-Спрингс подтверждает, что в те времена атмосфера была уже кислородной [1656]. Это согласуется, как уже говорилось, и с геологическими данными. Шопф [1656] предложил предварительную

временную шкалу появления различных классов эукариотических водорослей в палеонтологической летописи. Первыми появились зеленые водоросли. Как указано выше (19, Ж), зеленые водоросли были, по-видимому, предками Metaphyta.

Еще одно доказательство существования прокариотов в раннем и среднем докембрии дают строматолиты, впервые описанные и названные так Кальковским [948]. Строматолиты представляют собой слоистые осадочные образования, достигающие в длину десятков сантиметров или даже нескольких метров [386]. По их структуре можно сделать вывод о том, что эти организмы были фототрофными; поэтому и считают, что строматолиты сложены главным образом фотосинтезирующими водорослями. Но следы клеток встречаются в них редко. В формации Ганфлинт обнаружены кремнистые строматолиты, а например, в породе Булавайо, Южная Африка, найдены известняковые [1192, 1341, 1654, 1664]. Последним приписывается возраст 2,9 млрд. лет [241].

Строматолиты, по-видимому, в основном были образованы сине-зелеными водорослями, между липкими нитями которых застревали частицы осадка (ила). Строматолиты действительно напоминают так называемые биогермы — образования, создаваемые современными сине-зелеными водорослями. В известняковых строматолитах из Трансвааля [1309] найдены хорошо сохранившиеся остатки ископаемых нитчатых, т. е. более развитых сине-зеленых водорослей. Виды сине-зеленых водорослей определены также в кремнистых строматолитах из Парадайз-Крик в Квинсленде [1145]; эукариотов в этих структурах не найдено, возраст структур — 1,6 млрд. лет.

Как показано недавно, слоистые ковры — исходный материал для возникновения строматолитов — образует также *Chloroflexus* (14, Ж). Если этот нитчатый организм на самом деле является бактерией, а не сине-зеленой водорослью, то представление о том, что сине-зеленые водоросли по крайней мере так же древни, как строматолиты, сомнительно [484, 1948]. Разумеется, данные, полученные при изучении микроископаемых, этим не опровергаются.

В течение докембрия строматолиты изменили свой облик, что, по-видимому, связано с изменением состава экосистемы. Поэтому их используют, главным образом в Советском Союзе, для стратиграфических описаний; критический обзор литературы по этому вопросу дают Клауд и Семихатов [396]. Древние строматолиты покрывают большие площади [278]. После ордовика (0,45 млрд. лет назад) они встречаются реже. Это может объясняться их уничтожением растительноядными и роющими организмами [666].

Обычно полагали, что надежные палеонтологические свидетельства появляются лишь с начала кембрия (0,58 млрд. лет назад). Таким образом, считалось, что семь восьмых прошлого земли пусто в палеонтологическом отношении. Недавно макроископаемые были найдены и в несколько бо-

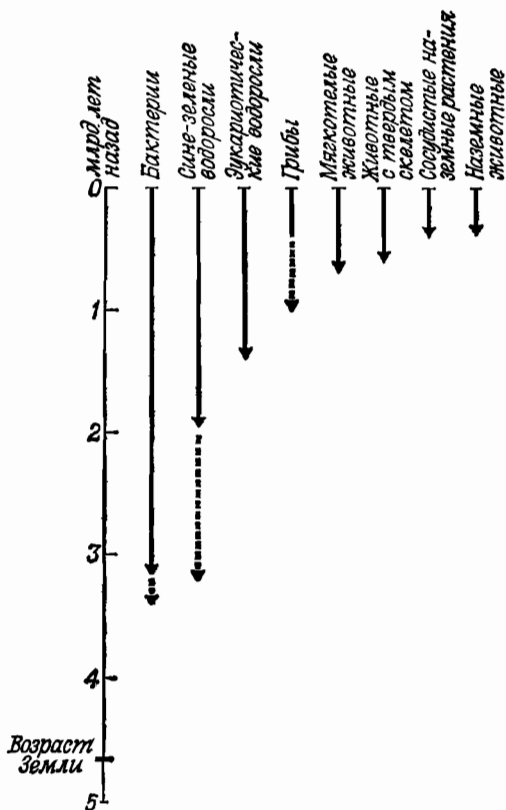


Рис. 23.2. Время появления организмов согласно палеонтологической летописи.

Пунктирные линии означают спорные данные. О простейших достоверных данных нет.

лее древних отложений (23, Б). Главное же заключалось в том, что благодаря новым работам на микроископаемых удалось обнаружить следы жизни на протяжении гораздо более длительного периода. Этот период, рассматривавшийся ранее как пустой в отношении ископаемых, сейчас иногда называют протерозоем в отличие от фанерозоя — периода, для которого мы имеем макроископаемые. Получившаяся при этом временная шкала (рис. 23.2) дает повод для удив-

ления. Осадки из формации Фиг-Три ненамного моложе, чем наиболее древние датированные породы Земли (3, Б). Особенно удивляет огромная древность водорослей (возраст формаций Фиг-Три — 3,2 млрд. лет). Если Земле в целом около 4,65 млрд. лет, то на появление атмосферы и первичного бульона, эволюцию зобионтов, нефотосинтезирующих и фотосинтезирующих бактерий, включая фотолитотрофы, и, наконец, на появление сине-зеленых водорослей понадобилось не более $4,65 - 3,2 = 1,45$ млрд. лет.

Б. МАКРОИСКОПАЕМЫЕ

Обычно применяемые названия периодов геологического прошлого приведены на рис. 23.3. Неоднократно высказывались мнения, что Metazoa существовали еще до периода, называемого теперь фанерозоем, но не оставили явных следов

Название		Продолжительность, млн. лет	Начало, млн. лет назад	Появление групп орга- низмов
Фанерозой	Четвертичный	~1	~1	
	Третичный	65	65	
	Мезозой	160	225	Млекопитающие, цветковые растения
	Палеозой	Пермь	280	
		Карбон	345	Рептилии
		Девон	395	Амфибии, наземные растения
		Силур	430	Челюстные рыбы
		Ордовик	500	Бесчелюстные рыбы
		Кембрий	580	Животные с твердым скелетом
	Эдиакара	100	680	Мягкотелые животные
Протерозой		>2500	>3200	

Рис. 23.3. Общепринятая геохронологическая шкала.

[586]. Однако более тщательное изучение проблемы привело Клауда [387] к двум следующим выводам: 1) в относящихся, без сомнения, к протерозою породах до сих пор не обнаружено ни явных свидетельств, касающихся Metazoa, ни остатков самих организмов, ни их следов или норок, ни хотя бы отпечатков, оставшихся после гибели животного; 2) нет достаточно основательных причин, не позволяющих нам находить остатки Metazoa среди ископаемых из протерозоя, если они существовали. Вслед за тем Клауд, рассмотрев одно за другим множество сообщений о многоклеточных ископаемых протерозоя, отбрасывает их.

Удивляет, что многие разные типы Metazoa появились практически одновременно. Первым периодом, оставившим богатую летопись макроископаемых, был ранний кембрий — как полагают теперь, 0,58 млрд. лет назад [385—387, 389,

586]. Основание кембрийских пород определяется низшим пределом распространения раковинных ископаемых. Сравнительно недавно на холмах Эдиакара (Австралия) было найдено более раннее сообщество Metazoa возрастом 0,68 млрд. лет; такие находки были сделаны и в других местах [387—389, 706, 707, 1432, 1770]. Среди них обнаружены отпечатки различных животных: медуз, плоских червей, кораллов и т. д. Основание этой системы рассматривается теперь как граница между протерозоем и фанерозоем. Клауд считает, что термин «докембрий» в настоящее время только вводит в заблуждение, поэтому следует отказаться от него, хотя до сих пор еще не отказались.

В начале кембрия *Metaphyta* были уже весьма разнообразны [1662]. Среди ранних ископаемых *Metaphyta* находят бриофиты (мхи и печеночники) и примитивные растения без сосудистой системы. Эти растения заселили на суше только влажные места; они никогда не достигали больших размеров; возможно, это боковая линия эволюции [356, 681, 1831]. Наиболее успешная линия ведет от водорослей к сосудистым растениям (22, Б). Некоторые ранние сосудистые растения, включая псилофиты (рис. 23.4), имеющие ксилему, устьица, кутикулу и покрытые воском споры, появляются начиная с силурийского периода (0,4 млрд. лет назад) [106, 140, 356, 681, 1831]. В девонском периоде (0,37 млрд. лет назад) с его мощными лесами и в каменноугольном периоде (0,3 млрд. лет назад) дальнейшая эволюция наземных растений протекала быстро. Распространились плауны, хвощи и папоротники. Суша, по видимому, предоставила множество возможностей для эво-

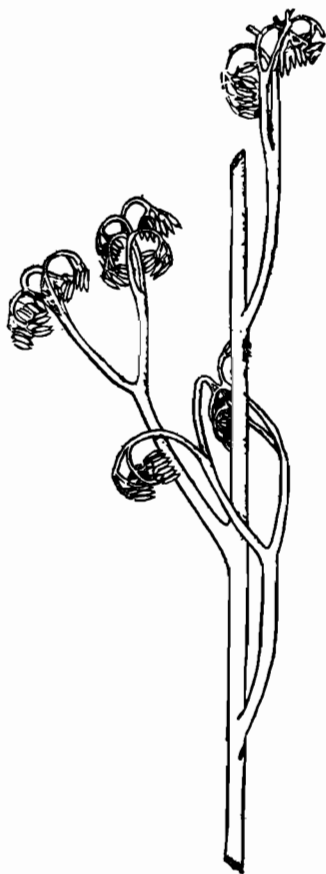


Рис. 23.4. Рекоиструкция древнего наземного растения, ископаемого вида *Psilophyton* [140]. Безлистный стебель имел боковые ветви, несколько раз ветвившиеся и оканчивавшиеся парными удлинёнными спорангиями.

вонском периоде (0,37 млрд. лет назад) с его мощными лесами и в каменноугольном периоде (0,3 млрд. лет назад) дальнейшая эволюция наземных растений протекала быстро. Распространились плауны, хвощи и папоротники. Суша, по видимому, предоставила множество возможностей для эво-

люционной радиации, как только растения приобрели способность выживать в воздушной среде [540]. Таблицы эволюции высших растений приведены в работе Суэйна [1831].

Быстроту эволюции от Биттер-Спрингс до Эдиакара приписывают появлению у эукариотов полового процесса [1657, 1662]. Некоторые кембрийские животные имели обызвествленные наружные скелеты; большие преимущества обызвествления на этой стадии подчеркивают Шолф и др. [1662]. Тоув [1867] предполагает, что в атмосфере с увеличивающимся содержанием кислорода все более облегчался аэробный процесс образования коллагена, что способствовало усиленному развитию мускулатуры и твердых частей. Но нам не известно, действительно ли на этой стадии увеличилось содержание кислорода в атмосфере и был ли синтез коллагена аэробным процессом. Тем не менее, однако, в ордовике (0,45 млрд. лет назад) уже хорошо были представлены все основные группы беспозвоночных. В силуре в морях широко распространились рыбы. В силуре же появились первые известные наземные животные — скорпионы, питавшиеся растениями, а в девоне на сушу вышли и позвоночные — амфибии. Связь между Metazoa и Metaphyta в фанерозое вообще замечательна, что частично обусловлено их параллельной эволюцией, а частично — экологическими взаимоотношениями [1662].

Как мы уже говорили, обнаруженные в отложениях Биттер-Спрингс микроскопаемые с большой вероятностью были определены как грибы; в существовании грибов в силуре сомневаться уже не приходится [1656]. В нижнедевонском периоде грибы распространились чрезвычайно широко, и формы их были крайне разнообразны [33, 984, 1219, 1614]. Довольно рано грибы в большом количестве появились на суше; кроме того, они часто обитали в тканях сосудистых растений [140]. Среди грибов также наблюдалась тенденция к распространению от влажных к умеренно сухим местообитаниям.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

А. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ПАЛЕОХИМИЯ

Экспериментальные (индуктивные) данные о степени окисленности пород, разумеется, должны сопоставляться с нашими предположениями о происхождении и развитии фитотрофов.

Вулканические породы — плохой источник информации об атмосфере, поскольку эти породы при возникновении лишь слабо контактировали с газовой оболочкой Земли либо не контактировали с ней вовсе. О составе атмосферы мы можем узнать только по результатам анализа продуктов эрозии и осадочных пород [1584, 1585, 1587]. Элементы, имеющие разные валентности, например сера, железо или уран, могут встречаться в этих породах в восстановленном или окисленном состоянии. Обычно самые древние осадки бедны кислородом [464], но, как и следовало ожидать, некоторые окисленные породы встречаются уже в древних слоях [439, 1514, 1574, 1586].

По-настоящему большие количества частично или полностью окисленного железа (как правило, в виде магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3) появляются в весьма любопытных и важных с точки зрения экономики «полосчатых железорудных формациях» [733, 1128], представляющих собой чередующиеся слои кремнистой породы, богатой и бедной железом. Эти формации имеют морское происхождение, их возраст — 3,2—1,9 млрд. лет [385—389, 390, 391]. Вопрос о масштабах образования полосчатых железорудных формаций в более позднее время остается спорным [266, 871]. Большие количества микроископаемых обнаружены в полосчатой железорудной формации Ганфлинт; их много даже в более древней формации Соуден [393, 1073]. Кислород для этих формаций, по-видимому, поставляли (сначала довольно нерегулярно и только местами) сине-зеленые водоросли. Растворенный двухвалентный ион железа постепенно осаждался, соединяясь со свободным кислородом, в форме гидроокси двухвалентного железа и таким образом удалялся из воды. Регулярная полосчатость обусловлена, вероятно, колеблющимся балансом между образованием и расходом кислорода [248, 386, 870]. Удаление кислорода, возможно, предотвращало его токсическое влияние на организмы, еще не

имевшие защитных механизмов, т. е. не подготовленные к кислороду (13, А). Но вместе с тем удаление кислорода посредством химического связывания должно было задерживать развитие механизма дыхания.

(Степень окисления пирито-урановых песков, которые возникли одновременно с полосчатыми железорудными формациями, меньше [1511, 1623]. По мнению Руттена [1585, 1586], причины этого заключаются в кинетике. Специфическое положение указанных песков в орогеническом цикле обусловило их быструю и обширную механическую эрозию, а также быстрое отложение. Таким образом, у них было меньше возможности подвергнуться окислению.)

«Красноцветные толщи» [1908] — это материковые или окраинные отложения, в которых мелкие зерна двуокиси кремния одеты окислами железа. Изучение этих образований привело к выводу, что свободный кислород мог выделяться в атмосферу и окислить соединения железа на материках только после того, как в химических процессах было использовано растворенное железо [386—388, 390, 391]. Конец образования крупных полосчатых железорудных формаций совпадает с началом образования красноцветных толщ; поэтому считают, что переход от бескислородной атмосферы к кислородной произошел 2,0—1,8 млрд. лет назад. Более древние свидетельства о времени перехода, полученные Раикамой, Рамдором, Голдичем, а также другими авторами и совпадающие с оценками Клауда, цитируются Руттеном [1584].

Предполагается (11, Б), что сульфат был образован фотосинтезирующими бактериями, по-видимому, в раннем докембрии. Холленд [867] считает, что при формировании сваилендских пород сульфид был постепенно заменен сульфатом не обязательно в результате бактериальной активности. Тем не менее сульфатные осадки в общем редки в докембрии [898, 1888, 1889]. Сообщения о докембрийских осадочных сульфатах очень немногочисленны и противоречивы [386, 387]. Довольно большие количества сульфата кальция содержатся в породах Гренвилль (штат Нью-Йорк), относящихся к среднему докембрию ([557, 1704]; см. однако, [386]).

Б. ОРГАНИЧЕСКАЯ ПАЛЕОХИМИЯ

В принципе можно ожидать, что органическая палеохимия, т. е. изучение органических соединений в осадочных породах, даст нам многочисленные индуктивные доказательства [1210]. Не известно, распознаем ли мы в породах остатки клеток, однако биогенные соединения — либо биомолекулы, либо продукты их метаболизма — распознать возможно (это так называемые химические ископаемые). Указанная

проблема решалась с помощью методов современной органической микрохимии: экстракции растворителями, фильтрования через молекулярное сито, хроматографии, различных видов спектроскопии и масс-спектроскопии. Обзоры данных приведены в работах [22, 230, 336—338, 536, 538, 862, 1226].

Эти исследования связаны с исследованием органического вещества в осадочных неорганических породах, а не углей, нефти или других органических ископаемых, добываемых в больших количествах. Не следует забывать, и это совпадает с новейшими взглядами на раннюю эволюцию, что углеводороды находят в пластах протерозоя, и промышленное использование этих углеводородов все возрастает [291, 1244].

В осадочных породах разного возраста обнаружены многочисленные органические соединения, большей частью нерастворимые в воде, но растворимые в жирах [336—338, 535, 537, 539, 1226, 1243, 1381, 1382]. Среди этих, так называемых геоллипидов — алканы, изопреноиды, ароматические соединения, пигменты, в том числе порфирины [119, 1068] и каротиноиды [1678]. Изопреноидные алканы пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) и фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан), по-видимому, происходят от фитильной боковой цепи хлорофилла. Их часто находят в протерозойских отложениях. Обнаруживают также растворимые в воде вещества, в частности углеводы [1826], аминокислоты [796] и продукты их распада.

Можно надеяться, что в будущем при дальнейшем усовершенствовании методов на основе химической палеолетописи будут найдены критерии для классификации разных организмов; иными словами, возникнет новая наука — палеохемотаксономия, или молекулярная палеонтология [356, 603]. Например, у многоклеточных организмов лигнин и флавоноиды характерны для сосудистых растений [1656]. Такие соединения можно считать биологическими маркерами. В литературе имеются сообщения о работе с высшими животными [3]; прекрасный обзор своей собственной и других работ опубликован Флоркином [598].

С нашей точки зрения, необходимы критерии для классификации организмов, использующих различные биоэнергетические процессы. Например, если гипотезы, высказанные в этой книге, верны, то порфирины и их продукты не должны изначально содержаться в породах, отложение которых происходило до появления фотосинтезирующих организмов. Согласно Шопфу [1656], в формации Фиг-Три имеются химические доказательства фотосинтеза.

Следует, однако, предупредить, что впереди нас ждут огромные трудности. Одна из них состоит в том, что биобио-

генные органические соединения содержатся в земной коре (4, Б), а также в некоторых метеоритах. Даже нефть может содержать, как уже указано, абиогенные компоненты. Такие соединения можно спутать с продуктами живой материи, но, к счастью, они, как правило, отличаются от этих последних химически. Более того, абиогенные соединения не обладают оптической активностью.

Другая трудность — и ее следует считать основной — это миграция биомолекул, особенно миграция из более молодых в более древние пласты [1656]. Растворимое органическое вещество может двигаться по порам и трещинам. Следовательно, оно не всегда является сингенетическим, и присутствие биологических маркеров вводит в заблуждение. О реальности этой опасности свидетельствует наличие некоторых аминокислот, например серина, в очень древних осадках, несмотря на его хорошо известную химическую нестабильность [3, 6, 797, 1069]. Более того, за длительные периоды, о которых мы говорим, аминокислоты должны были подвергнуться рацемизации, но некоторые из них все еще оптически активны [6, 796, 798, 1071].

И в самом деле, в образцах, взятых с поверхности формаций Ганфлинт и Биттер-Спрингс, обнаруживается гораздо больше биогенного материала, чем в образцах, извлеченных из внутренних частей породы [1745]. Сланец Онвервахт [291, 1307, 1610] и другие соответствующие по возрасту породы [1745] пористы и достаточно проницаемы, чтобы объяснить присутствие в них растворимого биогенного материала внесением и транспортом.

С меньшей вероятностью можно считать, что так называемый кероген, нерастворимая и нелетучая часть органического материала, обнаруживаемый внутри пород, был транспортирован в эти породы. Более того, он часто представляет собой основную часть органического материала. Очевидно, будет полезно развивать подходящие методы для воспроизводимой деградации, анализа и интерпретирования керогена [22, 1562, 1679, 1706]. Исследуя кероген из формации Онвервахт, Брукс и Шоу [291] пришли к заключению, что это продукт «спорополленина», вещества, содержащегося во внешней оболочке пыльцевых зерен и образующегося при полимеризации эфиров жирных кислот с каротиноидами [1691]. Таким образом, эти авторы считают доказанным существование остатков высших растений в породах формации Онвервахт. Кроме того, указанные авторы полагают, что нерастворимый органический материал углистых метеоритов химически идентичен земному керогену, и, следовательно, приписывают ему биогенное происхождение (18, А)!

ИСТОРИЯ АТМОСФЕРНОГО КИСЛОРОДА

А. КИСЛОРОД ВО ВТОРИЧНОЙ АТМОСФЕРЕ

Протопланетное облако с его обилием водорода не могло при температурах, достаточно низких для химических реакций, содержать свободный кислород, т. е. оно было бескислородным. Вторичная атмосфера Земли (3, В) также не могла содержать свободный кислород, пока в ней доминировали восстановительные газы. Ничего определенного нельзя сказать и о кислородном содержании вторичной атмосферы после замещения H_2 , углеводородов и NH_3 на CH_4 и N_2 . Никто не сомневается, что до появления у растений фотосинтеза содержание свободного кислорода было незначительным по сравнению с современным. Интересно, что ни одна из других планет не имеет значительных количеств свободного кислорода. Но как велико было это содержание на Земле в ранние времена?

Единственным источником свободного молекулярного кислорода был фотолиз водяных паров в высших слоях атмосферы, который протекал под действием солнечного коротковолнового ультрафиолета. Свободный водород, возникавший при этом, постепенно диссипировал в пространство, оставляя в атмосфере кислород (3, В). Однако фотолиз имеет встроенный тормоз и обладает саморегуляцией [1893]. Излучение, под действием которого из воды образовался свободный кислород, поглощалось самим же свободным кислородом, так что вода все более экранировалась от лучей. Эффект был тем более выраженным, что парциальное давление водяных паров в противоположность кислороду снижается с высотой быстрее, чем это следует из барометрического уравнения. Подобное явление объясняется существованием так называемой «холодной ловушки» в верхних слоях атмосферы, где вся вода замерзает.

Кислород под действием поглощенного им излучения подвергался ионизации, при этом образовывались даже более реакционноспособные вещества, чем O_2 , а именно атомарный кислород (O) и озон (O_3). Пока кислорода было мало, этих реакционноспособных веществ образовывалось тоже очень мало и они быстро реагировали с вулканическими газами,

в то время восстановительными (3, В), и с восстановительными компонентами пород, особенно с двухвалентным железом и сульфидами. Так установилось стационарное состояние.

Некоторые авторы приводят довольно смелые оценки количества кислорода, высвобождавшегося за счет фотоллиза, и стационарные концентрации свободного кислорода, т. е. концентрации на уровне Юри [201—203, 275, 1921]. Но здесь так много неизвестных! Трудно определить, во-первых, как много воды, в основном в виде пара, подвергалось воздействию излучения, так как давление пара зависит от температуры, и, во-вторых, какая часть освобождавшегося водорода диссипировала, а какая вновь реагировала с кислородом [156]. Но как бы там ни было, количество фотолитически образованного кислорода, несомненно, было гораздо ниже тех количеств кислорода, которые высвобождаются при фотосинтезе в наше время за тот же промежуток времени.

Сейчас лучше будет просто отметить, что в самых древних отложениях встречается мало окисленных минералов, появление которых можно приписать окислению свободным кислородом (24, А). Например, мало встречается окислов трехвалентного железа и сульфата. Более того, сине-зеленые водоросли, продуценты свободного кислорода, обнаружены уже в очень древних слоях (23, А). Сейчас трудно установить, когда впервые появились такие организмы. Поэтому даже редкие примеры окисленных минералов в древних отложениях можно приписать, хотя бы частично, действию фитотрофов. Тогда следует считать, что до появления фотосинтеза у растений в атмосфере вообще не содержалось заметных количеств свободного кислорода.

Далее, сами организмы могут быть свидетелями в основном бескислородного прошлого Земли. По этому поводу приведу удачное высказывание Уолда [1941, 1942]: «Отсутствие кислорода на протяжении большей части ранней истории Земли следует считать важным моментом, потому что трудно было представить накопление органических молекул за долгие периоды времени в присутствии кислорода... Я думаю, что живые организмы сами представляют собой важное доказательство в пользу отсутствия кислорода в атмосфере в течение ранней истории жизни. Иначе трудно было бы понять те хитроумные способы, с помощью которых в организмах осуществляются почти все реакции окисления (переносы электронов. — Э. Б.) анаэробно. Похоже, что организмы, приспособившись обходиться без кислорода, упорствуют в своих привычках. Даже сейчас, когда кислорода сколько угодно, вся основная структура метаболизма животного и растительного организма остается анаэробной». Уолд имеет

в виду, что в самой важной из всех последовательностей аэробных реакций — в полном окислении метаболического водорода с сопряженным окислительным фосфорилированием (13, Г) — лишь один шаг (последний) требует не только воды, но и свободного кислорода. Это относится ко всем вариантам дыхательных цепей у прокариотов и эукариотов.

Замещение бескислородной атмосферы кислородной имело далеко идущие последствия; это касается относительного запаса электронов и «дырок» для электронов; свидетельством могут служить обжигающие анаэробы. Теперь, напротив, мы привыкли думать, что ограничивающим фактором является «горючее» — доноры электронов, и живые организмы ценят именно их. Другими словами, в биосфере потребность в окислителях сменилась потребностью в восстановителях.

Б. ПОЯВЛЕНИЕ ФОТОСИНТЕЗА И ДЫХАНИЯ

Согласно Беркнеру и Маршаллу (201—203), только живая материя смогла нарушить стационарное состояние и преодолеть уровень Юри. И в самом деле, добавочный кислород, появившийся в результате фотосинтеза, поглощал все больше ультрафиолетового излучения. Но вследствие самоэкранирования снизилось количество имевшегося свободного кислорода, подвергавшегося облучению. Поэтому высота, на которой из молекулярного кислорода образовывались более реакционноспособные вещества, при повышении давления кислорода тоже повышалось, а возможность реакции этих веществ с горными породами снижалась. В итоге по мере развития фотосинтеза давление кислорода нарастало все быстрее и быстрее.

Беркнер и Маршалл ввели понятие точки Пастера. Под точкой Пастера понимают парциальное давление свободного кислорода, при котором организмы переключаются с брожения на более эффективный (дающий энергию) процесс аэробного дыхания, т. е. точку, при которой имеет место эффект Пастера (22, Е). Беркнер и Маршалл считают, что точка Пастера была достигнута при парциальном давлении кислорода порядка 0,2% (0,01) современного его уровня в атмосфере).

Не известно, как скоро после достижения точки Пастера действительно развилось аэробное дыхание. Но вполне возможно, что для крупномасштабной эволюции дыхания не потребовалось особенно длительного периода. Переключение механизмов фотосинтеза на дыхание (14, Д) происходило много раз независимо не только среди сине-зеленых водорос-

лей, но и среди самых разных групп фотосинтезирующих бактерий, фотоорганотрофных и фотолитотрофных, так что, по-видимому, трудности были не слишком велики и скорость переключения была довольно большой.

Беркнер и Маршалл предположили, что дальнейшее увеличение давления кислорода могло ускоряться за счет дыхания. Эукариотические протисты, а позднее и высшие организмы нуждались в значительно большем запасе энергии, предоставляемом дыханием, которое протекает и в затенении, и ночью, и зимой (21, А). Дышащие организмы лучше противостояли трудностям, с которыми они сталкивались в неблагоприятных для жизни частях моря и суши (22, Б). Теперь возникли возможности для дальнейшего заселения океанов, а появившиеся затем наземные растения смогли значительно увеличить общее производство кислорода.

(Руттен [1586], напротив, приписывает эффекту Пастера стабилизирующее влияние на состав атмосферы. Лишний кислород, производимый в процессе фотосинтеза, потреблялся теперь не только неживой материей — органической и неорганической, но шел также и на дыхание. Однако стабилизация близ точки Пастера посредством этого механизма, если она и существовала, ни в коем случае не была полной, о чем свидетельствует продолжавшийся подъем давления кислорода.)

Согласно Беркнеру и Маршаллу [203], на рубеже ордовика и силура парциальное давление кислорода достигло 10% современного уровня, а в верхнем каменноугольном периоде могло превзойти этот уровень. Примерно те же, но, как правило, несколько более высокие величины предлагает Руттен [1586]. Напротив, Брекер [288] предполагает, что в фанерозое, т. е. в периоде, оставившем летопись макроископаемых (0,7 млрд. лет), не происходило крупных изменений в давлении кислорода. Забавно вспомнить, что лорд Кельвин отводил на всю историю Земли всего каких-нибудь несколько десятков миллионов лет. Его временная шкала была коротковата (3, Б).

В. СТАЦИОНАРНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Возникает вопрос, как мог образоваться и сохраняться современный стационарный состав атмосферы (21% кислорода). Разумно предположить, что скорость потребления кислорода уже очень давно примерно равна скорости его образования. Природу контролирующих механизмов в океанах и, следовательно, в атмосфере рассматривают Брекер [288] и

Холленд [870], на которых мы будем ссылаться в этом разделе.

Потребление кислорода в любых процессах должно увеличиваться с его давлением. После того как большая часть суши покрылась растениями, органическое вещество, живое или мертвое, стало играть основную роль в потреблении кислорода. Когда степень развития растительного покрова суши, возможно уже при современных растениях, существование которых ограничивается давлением CO_2 , световым потоком, поступлением воды, температурой и т. д., достигла предела, дыхание самих растений и других организмов смогло компенсировать фотосинтез. Количество кислорода, идущего на окисление горных пород, существенно не изменяло общее количество потребленного кислорода, расходуемого в основном на дыхание, хотя процессы, идущие в земной коре, все время обнажают новые горные породы.

Содержание CO_2 в биосфере не может упасть ниже компенсационной точки (22, Г). Напротив, поскольку большинство растений живет при освещенности гораздо ниже насыщения, стационарное содержание должно превышать содержание, соответствующее компенсационной точке, и, вероятно, намного. В самом деле, оно имеет порядок 300 млн^{-1} , т. е. гораздо выше, чем компенсационная точка для растений с фотодыханием (большинства растений) при распространенных на Земле температурах. В сравнении с быстрыми процессами в живой материи реакция CO_2 с силикатами, ведущая к равновесию Юри (3, В), не может играть большую роль в современных условиях. Таким образом, мы можем сказать, что процессы, необходимые для поддержания жизни на Земле, требуют себе львиную долю как O_2 , так и CO_2 .

Исходя из сказанного выше, мы можем считать, что существующие в настоящее время концентрации O_2 и CO_2 в атмосфере обусловлены в основном жизнедеятельностью организмов; добавлением же или утратой O_2 и CO_2 за счет других процессов можно пренебречь. Следовательно, биосфера в отношении этих двух веществ представляет собой замкнутую систему. Их стационарные концентрации, не соответствующие химическим равновесиям, поддерживаются динамически благодаря поступлению свободной энергии (1, Е; 3 В).

Г. БАЛАНС УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В БИОСФЕРЕ

Исследователи неоднократно пытались оценить количества находящегося в различных формах углерода в биосфере. Как и следует, при этом в оценки включается углерод, содержащийся в горных отложениях. Эти отложения не статич-

ны и принимают участие в процессах, протекающих в биосфере. Например, вследствие эрозии время полужизни сланцев может составлять 0,6 млрд. лет [665], но новые сланцы все время отлагаются.

Согласно табл. 25.1 [1532], где количество углерода приводится в триллионах (10^{18}) граммов, общее количество восстановленного углерода в биосфере составляет $6,8 \cdot 10^{21}$ г, или около $5,5 \cdot 10^{20}$ моль. По другим оценкам, это количество равно $3,8 \cdot 10^{15}$ т в виде органической материи, что соответствует, видимо, $(2-3) \cdot 10^{20}$ моль элементарного углерода [464] и $6 \cdot 10^{20}$ моль [288].

Основные запасы восстановленного углерода содержатся в биосфере в отложениях. По подсчетам Гемана (670), в известняке (от кембрия до позднего третичного периода) содержание органического вещества в среднем соответствует 0,2% углерода, а в сланцах того же периода содержание углерода в 5 раз больше. Силикаты могут удерживать органическую материю путем адсорбции лучше, чем известняки; для новых отложений характерна гораздо меньшая разница между содержанием углерода в известняках и силикатах. Но в любом случае запас сланцев на Земле в 10 раз выше, чем запас карбонатных пород, т. е. запас известняка и доломита [419, 247]. В течение фанерозоя содержание восстановленного углерода в сланцах сильно не варьировало [1567].

Количество отложенного карбоната огромно, и в основном он содержится в более молодых осадках. Объяснить это можно тем, [386, 1573, 1574], что CO_2 поступала на поверхность Земли в результате дегазации постепенно, и лишь позже механизм равновесия Юри смог превратить его в карбонат (3, В).

Были сделаны также попытки соотнести количество карбоната в осадочных породах с его количеством в вулканических породах, к которым обычно относят и метаморфические породы. Эти вулканические породы зачастую содержат 0,002% карбонатного углерода, а метаморфические породы — 0,1%, что во всяком случае гораздо ниже, чем средние величины для осадочных пород, указанные выше (1,3%). Но бесспорно, это различие внесено ювенильной CO_2 , так как в вулканических породах содержалось много бывших отложений, которые, подвергаясь переплавке, потеряли при этом углерод (их доля неизвестна). Кстати, содержание восстановленного углерода (графита, карбидов и т. д.) в вулканической породе довольно значительно (как правило, 0,02%; [860]), хотя эта величина гораздо меньше, чем в осадочных породах (0,55%). Последняя цифра рассчитана исходя из массы осадочных пород ([247]; см. ниже) и количества восстановлен-

ного углерода в них (табл. 25.1). Некоторая, неизвестная часть восстановленного углерода в вулканических породах тоже может происходить из осадочных пород. Другая часть, без сомнения, исходно находилась в вулканических породах, так же как восстановленный углерод (0,04%), имеющийся в каменных метеоритах [1333].

Таблица 25.1

Углерод в биосфере

Форма	Количество углерода, 10^{18} г (пересчитано из [1532])
Карбонат в осадках	18 000 ^{1), а)}
Органический углерод в осадках	6800 ^{1), а)}
CO ₂ в атмосфере	0,65
Живая органическая материя на суше	0,08
Мертвая органическая материя на суше	0,7
CO ₂ в виде H ₂ CO ₃ в океане	0,22
CO ₂ в виде HCO ₃ ⁻ в океане	31,3
CO ₂ в виде CO ₃ ²⁻ в океане	3,9
Живая органическая материя в океане	0,008
Мертвая органическая материя в океане	2,7

¹⁾ Согласно Ронову [1567], только 18% осадочного углерода отложено в органической форме.

²⁾ По данным Хефса [860], рассчитана величина в 6000.

³⁾ Брекер [288] приводит иные цифры, рассчитанные им и другими авторами.

Так или иначе, примерно половина всего углерода земной коры, по грубой оценке, содержится в вулканических породах. Согласно Борхерту [247], кора до глубины 16 км содержит $1,2 \cdot 10^{18}$ т осадочных пород и $21 \cdot 10^{18}$ т вулканических пород. То, что последних значительно больше, примерно и объясняет большее содержание CO₂ в осадочных породах [247]. Шидловский [1624], цитируя Ведеполя и Роннова, приводит примерно такие же цифры.

Можно оценить время оборота углерода в фотосинтезе. Согласно табл. 25.1, количество углерода, доступного для фотосинтеза сейчас и в ближайшем будущем (C в виде CO₂, бикарбоната и карбоната в воздухе и воде — «запас доступного углерода») составляет $36 \cdot 10^{18}$ г. Оценки ежегодного выхода фотосинтеза весьма разнообразны. Так, Болин [238] приводит величину, равную $7,5 \cdot 10^{16}$, а Фэйрбридж [579] — $13,5 \cdot 10^{16}$ г C [289, 1788, 1977]. Исходя из величины Болина, среднее время пребывания или время оборота элемента в запасе доступного CO₂ имело бы порядок всего 500 лет, а исходя из величины Фэйрбриджа — соответственно меньше.

Между прочим, оценки доли морских растений в глобальном фотосинтезе упали в последнее время от 85% [898, 1532] до 53% [238] или даже до 30% [1977] и 22% [579]. Другие оценки продуктивности моря приведены Стиман-Нильсеном [1788], Райтером [1590] и Вишняком [1931]; по этому вопросу имеется также обзор Морриса [1292].

Небольшое время оборота, разумеется, говорит о том, что ежегодный вклад, обусловленный вулканическими процессами, в запас CO_2 в биосфере в наше время значительно меньше, чем вклад, обусловленный биологическими процессами. Если бы общее количество биосферного углерода, включая углерод, содержащийся в отложениях, т. е. тот углерод, который появился в результате дегазации, равномерно распределить на промежуток времени 4,66 млрд. лет (3, Б), получится, что ежегодное поступление нового углерода составляет всего лишь $0,0005 \cdot 10^{16}$ г. На самом деле это поступление в наши дни должно быть гораздо меньше, чем в более ранние периоды.

Заметим, что если принять общее количество восстановленного углерода в биосфере, включая осадочные породы, равным $6,8 \cdot 10^{21}$ г, а годовой выход фотосинтеза — $7,5 \cdot 10^{16}$ г, то общее количество восстановленного углерода в биосфере будет соответствовать производству или потреблению этого элемента всего лишь примерно за 90 000 лет; не так много в сравнении с возрастом Земли! Даже количество углерода, отложенного в виде карбоната в осадочных породах (который, возможно, никогда не входил как составная часть в какие-либо организмы), соответствует периоду времени всего лишь в 240 000 лет, если принять за основу соотношение карбоната и органического углерода, даваемое Ревеллом и Фэйрбриджем [1532]. Другими словами, современная скорость восстановления и окисления углерода живой материей в сравнении с запасами его в биосфере крайне велика.

Если очень грубо, чтобы получить лишь порядок величин, перенести современную постоянную скорость фотосинтеза (величину Болина) на предыдущий миллиард лет, то мы получим, что лишь 1 часть из 10 000 частей растительного вещества сохранилась в осадочных породах, превратившись в ископаемый уголь. Разумеется, лишь небольшая часть этого сохранившегося углерода достаточно концентрирована, чтобы считать его топливом; соответствующие цифры будут приведены ниже.

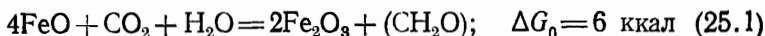
Сопоставив полученную Болином величину ежегодного выхода фотосинтеза ($2 \cdot 10^{17}$ г O_2) с запасом атмосферного свободного кислорода ($1,2 \cdot 10^{21}$ г), мы получим, что среднее

время оборота кислорода в воздухе составляет 6000 лет. Время пребывания кислорода в доступном карбонате, естественно, равно времени пребывания углерода. т. е. 500 лет.

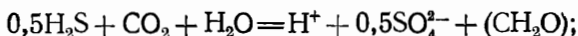
Кислород, высвобождаемый при фотосинтезе, происходит не из CO_2 , а из воды (12, А). Таким образом, вода принимает участие в цикле фотосинтез—дыхание, и есть смысл подсчитать на основе современной скорости фотосинтеза среднее время пребывания атомов кислорода в воде биосферы, масса которой составляет $1,4 \cdot 10^{24}$ г. Принимая величину Болина для скорости фотосинтеза, мы получаем удивительно короткое время пребывания — примерно $2 \cdot 10^7$ лет. Из этой упрощенной модели трех сходных между собой запасов подвижного кислорода делается вывод, что кислород проводит в среднем 0,0025% своего времени в виде CO_2 , 0,03% — в виде O_2 и все остальное время — в виде воды.

Делались попытки сопоставить количество восстановленного углерода в биосфере, включая осадочные породы, с количеством свободного кислорода. На первый взгляд количество углерода ($5,7 \cdot 10^{20}$ молей) значительно превосходит количество кислорода ($4 \cdot 10^{19}$ молей). Такую «недостачу» кислорода можно объяснить тем, что некоторое количество кислорода содержится в окисленных осадочных породах [288, 388, 867, 868, 898]. К несчастью, любое совпадение цифр приходится рассматривать как случайное. Кроме всего прочего, кора, включая вторичную атмосферу, образованную в процессе дегазации, исходно содержала много восстановленного углерода (3, В). Этому количеству углерода не соответствует никакое количество кислорода.

Поскольку кислород, получающийся в результате фотосинтеза, в конце концов захватывается горными породами, деятельность растений можно рассматривать как использующее энергию света окисление горных пород с помощью CO_2 . Соответствующие уравнения для стандартных условий будут выглядеть так:



и



$$\Delta G_0 = 28 \text{ ккал.} \quad (11.5 = 25.2)$$

Эти процессы не обязательно необратимы, поскольку многие организмы могут восстанавливать ион двухвалентного железа (13, А) и сульфатный ион (16, А).

Д. ВЛИЯНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Количество доступного для разработки угля на Земле оценивается всего лишь в $7,6 \cdot 10^{18}$ г [100], а количество поддающейся извлечению нефти (3/5 нефти, содержащейся в пропитанных нефтью песках и нефтяных сланцах) — $0,6 \cdot 10^{18}$ г [889]. В эти цифры включены и еще не разведанные запасы. К 1970 г. общее количество добытого угля составило $0,14 \cdot 10^{18}$ г, а нефти — $0,04 \cdot 10^{18}$ г, что составляет соответственно около 2 и 6,5% экономических запасов, известных и предсказываемых [889].

Эти количества очень незначительны в сравнении с количеством восстановленного углерода в осадочных породах — $6,8 \cdot 10^{21}$ г. Но они не малы в сравнении с количествами, участвующими в фотосинтезе и дыхании. Это — следствие того факта, что размер запаса доступного угля значительно меньше, чем запас восстановленного углерода в осадочных породах. Количество доступного для разработки ископаемого угля соответствует выходу фотосинтеза всего примерно за 100 лет. Разумеется, он соответствует общей энергии солнечного света, поступающего на Землю за гораздо меньшее время — всего за несколько недель.

Каково влияние цивилизации на состав атмосферы? Человек потребляет ископаемый углерод со скоростью $3 \cdot 10^9$ тонн = $3 \cdot 10^{15}$ г в год. Если бы потребление продолжалось и далее с той же скоростью и не было бы никаких компенсирующих процессов, запас доступного углерода в биосфере ($36 \cdot 10^{18}$ г) удвоился бы примерно за 10 000 лет; но при современном быстром увеличении потребления это произошло бы за гораздо более короткое время [1533, 2059]. Из-за того что атмосферная CO_2 не сразу, а с некоторой задержкой переходит в океан и в органическую материю [1300, 1533, 2059], давление CO_2 должно возрастать быстрее, чем общий запас доступного углерода. Вместе с тем усиливающийся при этом фотосинтез должен тормозить увеличение давления CO_2 . Увеличение количества CO_2 , конечно, сильно повлияет на все экосистемы.

Наблюдаемые изменения в составе атмосферы, связанные с деятельностью человека, обсуждаются в работе Сойера [1615]. Увеличение количества CO_2 , безусловно, заметно уже сейчас. Уменьшения содержания кислорода не наблюдается [1193], и его нельзя ожидать в недалеком будущем, так как его исходное содержание уже значительно выше, чем содержание CO_2 [289, 1591]. Если бы были сожжены все запасы горючего ($8,2 \cdot 10^{18}$ г), на это ушло бы всего 1,8% атмосферного кислорода ($1,2 \cdot 10^{21}$ г). Брекер [289] рассчитал, что да-

же на запасы кислорода в водах открытого океана деятельность человека не повлияет. Но как повлияет на климат увеличивающееся давление CO_2 — это другой вопрос [1615]. Так называемый парниковый эффект разогреет биосферу. Правда, усилившееся испарение воды, увеличение облачного покрова и увеличение альбедо будет действовать в противоположном направлении, охлаждая ее.

Здесь надо добавить несколько слов об использовании солнечной энергии в сельском хозяйстве. Теоретический предел урожаем ставит квантовый расход фотосинтеза. При минимальной потребности 9 квантов на 1 атом углерода (12, D) можно считать, что оптимальный энергетический выход в процессе биосинтеза углевода в водорослевых взвешях для зеленого света с длиной волны 500 нм будет составлять около 20%, если полагать, что 1 моль CH_2O содержит 115 ккал. В практике сельского хозяйства наилучший энергетический выход составляет приблизительно 2%, но эта цифра рассчитана для света в используемой области солнечного спектра и с учетом лишь вегетационного периода [668, 1169, 1838].

Рабинович и Говинджи [1498] оценивают общий средний выход фотосинтеза для продукции восстановленного углерода на всей Земле, опять-таки при учете лишь энергии излучения, потенциально пригодной для использования (без тех 50%, которые приходится на инфракрасную область спектра) и действительно поглощаемой растениями, в 1%. Если учесть, что используется лишь небольшая часть солнечной энергии, падающей на Землю, то получаем гораздо меньшие цифры. Взяв величину Болина [238] для годовой продукции восстановленного углерода ($7,5 \cdot 10^{16}$ г) и приток солнечной энергии в $1,7 \cdot 10^{14}$ кВт [солнечная постоянная $1,92$ г кал/мин·см²) = 1340 Вт/м², максимальная площадь поперечного сечения Земли $1,27 \cdot 10^{18}$ см²], получаем выход, равный 0,05%. Различие объясняется отражением части энергии в космос, поглощением части энергии не растениями, а другими предметами и долей инфракрасного излучения в общем количестве солнечной энергии.

Надежды на улучшение использования солнечной энергии посредством растений основываются на возможностях прогресса социальной организации, практики сельского хозяйства и селекции растений. Естественно, выведение сортов растений, не имеющих фотодыхания, представляется нам чрезвычайно перспективным делом (22, Г). В этом смысле особое внимание следует обратить на такие культуры, как пшеница, рис и соевые бобы.

Практически единственная энергия, которую человек получает не от Солнца, — это атомная энергия; ее можно счи-

тать своеобразным видом космической энергии. Достижения атомной энергетики весьма впечатляющи. Но в длительной перспективе и при все возрастающих потребностях в энергии эксплуатация ядерных реакторов, заводов регенерации атомного горючего и хранилищ радиоактивных отходов может оказаться затруднительной. Это особенно касается хранения долгоживущих радиоактивных отходов и еще более долгоживущего плутония; оно требует такой стабильной организации общества на протяжении огромных периодов времени, какой пока не знала история человечества [1960]. Плутоний следует считать сильнейшим радиоактивным «ядом» из всех, имеющих практическую важность. Он также может быть сырьем для ядерного оружия.

Кажется очевидным, что основные усилия мы должны концентрировать на разработке проектов использования огромных и еще не затронутых запасов солнечной энергии. Поистине непростительно, что, вместо того чтобы тратить все больше средств на развитие солнечной энергетики, мы тратим их на получение атомной энергии.

Большинство специалистов по использованию солнечной энергии заняты ее превращением в тепловую энергию или работают над полупроводниковыми фотоэлементами, которые очень дороги и, по-видимому, останутся дорогими. Было бы ближе к традициям человечества и традициям наших эволюционных предков использовать возможности фотолиза воды [286, 287, 339, 436].

В конце концов зеленые растения — фитотрофы — научились восстанавливать водород воды до электрохимического уровня свободного водорода, который затем переходит в восстановленный ферредоксин. Лишь вторично водород используется растением для ассимиляции CO_2 . Вполне можно себе представить, что удастся создать биогенные (содержащие ферменты) системы, которые будут высвобождать водород, а не связывать его в реакции с другим веществом. Шаги в этом направлении предприняты некоторыми авторами; например, в последнее время Бенеманн и др. [192] отмечают, что при освещении смеси хлоропластов шпината с тидрогеназой из *Clostridium cluveri* и ферредоксином выделилось некоторое количество водорода. Но в перспективе лучше было бы учиться у Природы, а не заимствовать у нее, и создавать хорошо рассчитанные и спланированные системы, выделяющие водород; иными словами, такие системы следует создавать частично или даже полностью из искусственных компонентов.

Важной особенностью искусственных систем, следовательно, должно быть то, что посредством мембранного принципа,

разработанного скромными фотосинтезирующими бактериями более 3 млрд. лет назад, восстановитель (водород) и окислитель (кислород) высвобождаются в разделенных отсеках. Это предупреждало бы обратную реакцию первичных фотохимических продуктов *in statu nascendi*.

Получаемый при этом водород можно было бы использовать в технике как горючее, а в металлургии и химии — как восстановитель. Часть водорода можно было бы употреблять также для непосредственного производства пищи.

Пищу можно производить либо в абиотических промышленных процессах, либо скармливать получающийся водород водородным бактериям (15, Г). Это был бы биотический процесс восстановления углерода, конкурирующий с растительным фотосинтезом. Но восстановление при этом не было бы прямо сопряжено с реакцией фотосинтеза. В результате возросла бы гибкость процесса, что представило бы большое техническое преимущество. Восстановление и ассимиляцию углерода можно было бы проводить в такое время и в таких местах, где нет солнечного света или же его очень мало.

В результате космической случайности на Земле издавна существует некоторый запас урана-235, единственного первоисточника энергии ядерного распада. Если бы случайно время полураспада этого радиоактивного изотопа было бы значительно меньше, чем оно есть на самом деле ($7 \cdot 10^8$ лет), то мы не могли бы в настоящее время строить атомные электростанции. Напротив, электромагнитное излучение звезд, включая наше Солнце, не случайность, а суть мира, каким мы его знаем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aaronson H., Hutner S. H.* (1966). *Quart. Rev. Biol.*, **41**, 13.
2. *Abelson P. A.* (1953). *Carnegie Inst. Yearbook* no. 53, Washington.
3. *Abelson P. A.* (1957). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **69**, 276.
4. *Abelson P. A.* (1966). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.* **55**, 1365.
5. *Abelson P. A.*, Ed. (1967). *Researches in Geochemistry*, New York, Vol. 2.
6. *Abelson P. A., Hare P. E.* (1969). *Carnegie Inst. Yearbook* 1967—1968.
7. *Ackrell B. A. C., Jones C. W.* (1971). *Eur. J. Biochem.*, **20**, **22**, 29.
8. *Adair F. W.* (1966). *J. Bact.*, **92**, 899.
9. *Ageno M.* (1972). *J. Theor. Biol.*, **37**, 187.
10. *Ahmadjian V.* (1963). *Scient. Amer.*, **208** (2), 122.
11. *Ahmadjian V.* (1967). *The Lichen Symbiosis*, New York.
12. *Ahmadjian V.* (1970) in: *Dobzhansky* (1967), Vol. 4.
13. *Ahmadjian V., Hale M. H.*, Eds. (1973). *The Lichens*, New York.
14. *Ahrens L. H., Press F., Rankama K., Runcorn S. K.* (1957). *Physics and Chemistry of the Earth*.
15. *Ahrens W., Schlegel H. G.* (1972). *Arch. Mikrobiol.*, **85**, 142.
16. *Ainsworth G. C., Sussman A. S.*, Eds. (1965). *The Fungi*, New York, Vol. 1.
17. *Aisenberg A. C.* (1961). *The Glycolysis and Respiration of Tumors*, New York.
18. *Akabori S.* (1957) in: *Oparin et al.* (1957).
19. *Akagi J. M.* (1964). *J. Bact.*, **88**, 813.
20. *Akagi J. M.* (1967). *J. Biol. Chem.*, **242**, 2478.
21. *Alberty R. A.* (1969). *J. Chem. Educ.*, **46**, 713.
22. *Albrecht P., Ourisson G.* (1971). *Angew. Chem.*, **83**, 221.
23. *Aleem M. I. H.* (1965). *J. Bact.*, **90**, 95.
24. *Aleem M. I. H.* (1966). *Biochim. Biophys. Acta.*, **113**, 216.
25. *Aleem M. I. H.* (1966). *J. Bact.*, **91**, 729.
26. *Aleem M. I. H.* (1966). *Biochim. Biophys. Acta.*, **128**, 1.
27. *Aleem M. I. H.* (1968). *Biochim. Biophys. Acta.*, **162**, 338.
28. *Aleem M. I. H.* (1970). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 67.
29. *Aleem M. I. H.* (1972). *J. Gen. Microbiol.*, **69**, IV.
30. *Aleem M. I. H., Lees H., Nicholas D. J. D.* (1963). *Nature*, **200**, 759.
31. *Aleem M. I. H., Nason A.* (1960). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **46**, 763.
32. *Alexander M.* (1971). *Microbial Ecology*, New York.
33. *Alexopoulos C. J., Bold H. C.* (1967). *Algae and Fungi*, New York.
34. *Alfvén H., Arrhenius G.* (1972). *The Moon*, **5**, 210.
35. *Allen G.* (1957). *Amer. Naturalist*, **91**, 65.
36. *Allen J. E., Goodman D. B., Besarab A., Rasmussen H.* (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **320**, 708.

37. Allen J. M., Ed. (1967). *Molecular Organization and Biological Function*, New York.
38. Allsopp A. (1969). *New Phytol.*, **68**, 591.
39. Alston R. E. (1966), in: Swain (1966).
40. Alston R. E. (1967, in: Dobzhansky, Hecht and Steere (1967), Vol. 1.
41. Altmann R. (1894). *Die Elementarorganismen und ihre Beziehungen zu den Zellen*, Leipzig.
42. Alving R., Laki K. (1972). *J. Theoret. Biol.*, **34**, 199.
43. Ames J. (1963). *Biochim. Biophys. Acta*, **66**, 22.
44. Aminuddin M., Nicholas D. J. D. (1974). *J. Gen. Microbiol.*, **82**, 103, 115.
45. Anders E. (1962). *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 287.
46. Anders E. (1963), in: Middlehurst and Kuiper (1963).
47. Anders E. (1964). *Space Science Rev.*, **3**, 583.
48. Anders E. (1969). *Naturwiss.*, **56**, 180.
49. Anders E. (1970). *Science*, **169**, 1309.
50. Anders E. (1971). *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **9**, 1.
51. Anders E., DuFresne E. R., Hayatsu R., DuFresne A., Cavallé A., Fitch F. W. (1964). *Science*, **146**, 1161.
52. Anders E., Hayatsu R., Studier M. H. (1973). *Science*, **182**, 781.
53. Anders E., Hayatsu R., Studier M. H. (1974). *Origin of Life*, **5**, 57.
54. Andersen B., Ussing H. H. (1960), in: Florkin and Mason (1960), Vol. 2.
55. Andersen H. T. (1966). *Physiol. Rev.*, **46**, 212.
56. Andersen H. T., Ed. (1969). *The Biology of Marine Mammals*, New York.
57. Anderson C. A., Hinthorpe J. R. (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 745.
58. Anderson D. L., Sammis C., Jordan T. (1971). *Science*, **171**, 1103.
59. Anderson E. (1967), in: Chen (1967), Vol. 1.
60. Anderson E. S. (1966). *Nature*, **209**, 637.
61. Anderson L., Fuller R. C. (1967). *Plant Physiol.*, **42**, 487, 491, 497.
62. Anderson R. L., Wood W. A. (1969). *Ann. Rev. Microbiol.*, **23**, 569.
63. Andreesen J. R., ElGhazzawi E., Gottschalk G. (1974). *Arch. Mikrobiol.*, **96**, 103.
64. Andreesen J. R., Gottschalk G. (1969). *Arch. Mikrobiol.*, **69**, 160.
65. Andreesen J. R., Gottschalk G., Schlegel H. G. (1970). *Arch. Mikrobiol.*, **72**, 154.
66. Andreesen J. R., Schaupp A., Neurauter C., Brown A., Ljungdahl L. G. (1973). *J. Bact.*, **114**, 743.
67. Andrews C. H. (1965). *Bact. Rev.*, **29**, 1.
68. Andrews I. G., Morris J. G. (1965). *Biochim. Biophys. Acta*, **97**, 176.
69. Anfinsen C. B. (1959). *The Molecular Basis of Evolution*, New York.
70. Anthony C. (1975). *Biochem. J.*, **146**, 289.
71. Appleby C. A. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **172**, 88.
72. Archakov A. I., Devichensky V. M., Karjakin A. V. (1975). *Arch. Biochem. Biophys.*, **166**, 295, 308, 313.
73. Arnon D. I. (1956). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **7**, 325.
74. Arnon D. I. (1959). *Nature*, **184**, 10.
75. Arnon D. I. (1961). *Bull. Torrey Bot. Club*, **88**, 215.
76. Arnon D. I. (1965). *Science*, **149**, 1460.
77. Arnon D. I. (1966). *Experientia*, **22**, 1.
78. Arnon D. I. (1967). *Physiol. Rev.*, **47**, 317.

79. *Arnon D. I.* (1967), in: Goodwin (1967).
80. *Arnon D. I.* (1967). *Nature*, **214**, 562.
81. *Arnon D. I.* (1969). *Naturwiss.*, **56**, 295.
82. *Arnon D. I.* (1969), in: Metzner (1969), Vol. 3.
83. *Arnon D. I.* (1971). *Proc. Nat. Acad. Sci. Wash.*, **68**, 2883.
84. *Arnon D. I., Allen M. B., Whatley F. R.* (1954). *Nature*, **174**, 394.
85. *Arnon D. I., Knaff D. B., McSwain D. B., Chain R. K., Tsujimoto H. Y.* (1971). *Photochem. Photobiol.*, **4**, 397.
86. *Arnon D. I., Losada M., Nozaki M., Tagawa K.* (1961). *Nature*, **190**, 601.
87. *Arnon D. I., Losada M., Whatley F. R., Tsujimoto H. Y., Hall D. O., Horton A. A.* (1961). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **47**, 1314.
88. *Arnon D. I., Tsujimoto H. Y., McSwain B. D.* (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **51**, 1274.
89. *Arnon D. I., Tsujimoto H. Y., McSwain B. D.* (1965). *Nature*, **207**, 1367.
90. *Arnon D. I., Whatley F. R., Allen M. B.* (1958). *Science*, **127**, 1026.
91. *Arrhenius G.* (1974), quoted by Cloud (1974).
92. *Asano A., Brodie A. F.* (1965). *J. Biol. Chem.*, **240**, 4002.
93. *Asano A., Cohen N. S., Baker F. R., Brodie A. F.* (1973). *J. Biol. Chem.*, **248**, 3386.
94. *Ashwell M., Work T. S.* (1970). *Ann. Rev. Biochem.*, **39**, 251.
95. *Aston F. W.* (1924). *Nature*, **114**, 786.
96. *Atkinson D. E.* (1969). *Ann. Rev. Microbiol.*, **23**, 47.
97. *Atkinson D. E.* (1971), in: Greenberg (1967). Vol. 5 (Ed. Vogel H. J.).
98. *Atkinson M. R., Morton R. K.* (1960) in: Florkin and Mason (1960), Vol. 2.
99. *Aubert J. P., Milhaud G., Millet J.* (1957). *Ann. Inst. Pasteur*, **92**, 516.
100. *Averitt P.* (1971), quoted by Hubbert (1971).
101. *Avron M.* (1967). *Curr. Topics Bioenergetics*, **2**, 1.
102. *Avron M.* (1971), in: Gibbs (1971).
103. *Avron M., Krogmann D. W., Jagendorf A. T.* (1958). *Biochim. Biophys. Acta*, **30**, 144.
104. *Avron M., Neumann J.* (1968). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **19**, 137.
105. *Axelrod B.* (1967), in: Greenberg (1967), Vol. 1.
106. *Axelrod D. I.* (1959). *Evolution*, **13**, 264.
107. *Ayala F. J.* (1974). *Amer. Scient.*, **62**, 692.
108. *Baak J. M., Postma P. W.* (1971). *FEBS Letters*, **19**, 189.
109. *Baalsrud K.* (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **4**, 54.
110. *Baalsrud K., Baalsrud K. S.* (1954). *Arch. Mikrobiol.*, **20**, 34.
111. *Baars J. K.* (1930). Thesis, Delft, quoted by Kluysver and Van Niel (1956).
112. *Baas-Becking L. G. M.* (1925). *Ann. Bot.*, **39**, 319.
113. *Baas-Becking L. G. M., Parks G. S.* (1927). *Physiol. Rev.*, **7**, 85.
114. *Bachofen R., Buchanan B. B., Arnon D. I.* (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **51**, 690.
115. *Badash L.* (1968). *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **112**, 157.
116. *Bahr J. T., Jensen R. G.* (1974). *Plant Physiol.*, **53**, 39.
117. *Baillie R. D., Hou C., Bragg P. D.* (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, **234**, 46.
118. *Baker B. L.* (1971). *Space Life Sciences*, **2**, 472.
119. *Baker E. W.* (1969), in: Eglinton and Murphy (1969).
120. *Baldry C. W., Coombs J., Gross D.* (1968). *Z. Pflanzenphysiol.*, **60**, 78.
121. *Baldwin E.* (1937). *Introduction to Comparative Biochemistry*, Cambridge.

122. Ball G. H. (1969), in: Clen (1967), Vol. 3.
123. Baltscheffsky H. (1967). Acta Scand., 21, 1973.
124. Baltscheffsky H. (1967), in: Goodwin (1967).
125. Baltscheffsky H. (1969). Federation of European Biochemical Societies Meeting, Madrid.
126. Baltscheffsky H. (1974). Origin of Life, 5, 387.
127. Baltscheffsky H. (1974), in: Dose et al. (1974).
128. Baltscheffsky H., Arvidson B. (1962). Biochim. Biophys. Acta, 65, 425.
129. Baltscheffsky H., Baltscheffsky M., Thore A. (1971). Current Topics Bioenerget., 4, 273.
130. Baltscheffsky M. (1967). Nature, 216, 241.
131. Baltscheffsky M. (1968). BBA Libr., 11, 277.
132. Baltscheffsky M. (1969). Arch. Biochem. Biophys., 133, 46.
133. Baltscheffsky M., Baltscheffsky H. (1963), in: Gest et al. (1963).
134. Baltscheffsky M., Baltscheffsky H., von Stedingk L. V. (1966). Brookhaven Symp. Biol., 19, 246.
135. Baltscheffsky M., von Stedingk L. V., Heldt H. W., Klingenberg M. (1966). Science, 153, 1120.
136. Bandurski R. S. (1965), in: Bonner and Varner (1965).
137. Banks B. E. C. (1969). Chem. in Britain, 5, 514.
138. Banks B. E. C., Vernon C. A. (1970). J. Theor. Biol., 29, 301.
139. Banks H. P. (1968), in: Drake (1968).
140. Banks H. P. (1970). Evolution and Plants of the Past, Belmont, Calif.
141. Barghoorn E. S. (1971). Scient. Amer., 224 (5), 30.
142. Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W. (1965). Science, 148, 461.
143. Barghoorn E. S., Schopf J. W. (1965). Science, 150, 337.
144. Barghoorn E. S., Schopf J. W. (1966). Science, 152, 758.
145. Barghoorn E. S., Tyler S. A. (1965a). Science, 147, 563.
146. Barghoorn E. S., Tyler S. A. (1965b), in: Mamikunian and Briggs (1965).
147. Barker H. A. (1935). Cell. Comp. Physiol., 7, 73.
148. Barker H. A. (1936). Cell. Comp. Physiol., 8, 231.
149. Barker H. A. (1956), in: Bacterial Fermentations, New York.
150. Barker H. A. (1967). Biochem. J., 105, 1.
151. Barker H. A., Ruben S., Kamen M. D. (1940). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 26, 426.
152. Bar-Nun (1975). Origin of Life, 6, 109.
153. Bar-Nun A., Bar-Nun N., Bauer S. H., Sagan C. (1970). Science, 168, 470; 170, 1001.
154. Bar-Nun A., Bar-Nun N., Bauer S. H., Sagan C. (1971), in: Buvet and Ponnampertuma (1971).
155. Bar-Nun A., Tauber M. E. (1972). Space Life Sciences, 3, 254.
156. Barth C. A., Suess H. E. (1960). Z. Phys., 158, 85.
157. Bartholomew J. W., Wittwer T. (1952). Bact. Rev., 16, 1.
158. Bartley W., Kornberg H. L., Quayle J. R., Eds. (1970). Essays in Cell Metabolism, London.
159. Bartnicki-Garcia S. (1968). Ann. Rev. Microbiol., 22, 87.
160. Bartnicki-Garcia S. (1970), in: Harbone (1970).
161. Bartsch R. G. (1968). Ann. Rev. Microbiol., 22, 181.
162. Bassham J. A. (1963). J. Theor. Biol., 4, 52.
163. Bassham J. A. (1964). Ann. Rev. Plant Physiol., 15, 101.
164. Bassham J. A. (1971). Science, 172, 526.
165. Bassham J. A. (1971). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 58, 2877.

166. *Basssham J. A., Calvin M.* (1957). *The Path of Carbon in Photosynthesis*, Englewood Cliffs.
167. *Basssham J. A., Calvin M.* (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
168. *Basssham J. A., Jensen R. G.* (1967), in: San Pietro et al. (1967).
169. *Basssham J. A., Kirk M.* (1962). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **9**, 376.
170. *Basssham J. A., Kirk M.* (1973). *Plant Physiol.*, **52**, 407.
171. *Basssham J. A., Krause G. H.* (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **189**, 207.
172. *Batra P.* (1969), in: Giese (1964), Vol. 3.
173. *Bauchop T., Elsdon S. R.* (1960). *J. Gen. Microbiol.*, **23**, 457.
174. *Baudhouin P.* (1968). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **168**, 214.
175. *Baumgarten J., Reh M., Schlegel H. G.* (1974). *Arch. Microbiol.*, **100**, 207.
176. *Baxter R.* (1971), in: Reinert and Ursprung (1971).
177. *Beadle G. W.* (1945). *Physiol. Rev.*, **25**, 643.
178. *Beale G. H., Juraud A., Preer J. R.* (1969). *J. Cell Sci.*, **5**, 65.
179. *Bearden A. J., Malkin R.* (1974). *Quart. Rev. Biophys.*, **7**, 131.
180. *Beck A., Lohrmann R., Orgel L. E.* (1967). *Science*, **157**, 952.
181. *Beck A., Orgel L. E.* (1965). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **54**, 664.
182. *Beevers H.* (1961). *Respiratory Metabolism in Plants*, New York.
183. *Beevers H.* (1969). *Ann. N. Y. Sci.*, **168**, 313.
184. *Beevers H.* (1971), in: Hatch et al. (1971).
185. *Belitser V. A., Tsybakova E. T.* (1939). *Biokhimiya*, **4**, 516.
186. *Belkin D. A.* (1962). *The Physiologist*, **5**, 105.
187. *Belkin D. A.* (1968). *Respir. Physiol.*, **4**, 1.
188. *Bell R. P.* (1970 in: Miller (1970).
189. *Bellamy D.* (1968). *New Scientist*, **37**, 532.
190. *Bendall D. S., Bonner W. D.* (1971). *Plant Physiol.*, **47**, 236.
191. *Bendall D. S., Hill R.* (1968). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **19**, 167.
192. *Benemann J. R., Berenson J. A., Kaplan N. O., Kamen M. D.* (1973). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **70**, 2317.
193. *Benemann J. R., Valentine R. C.* (1971). *Adv. Microb. Physiol.*, **5**, 135.
194. *Benemann J. R., Valentine R. C.* (1972). *Adv. Microb. Physiol.*, **8**, 59.
195. *Benemann J. R., Weare N. M.* (1974). *Science*, **184**, 174.
196. *Bennett R., Rigopoulos N., Fuller R. C.* (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **52**, 762.
197. *Bereznev R., Funk L. K., Crane F. L.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **223**, 61.
198. *Bergeron J. A.* (1963). *Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, Publ.*, **1145**, 527.
199. *Bergersen F. J.* (1971). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **22**, 121.
200. *Bergersen F. J., Turner G. L., Appleby C. A.* (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **292**, 272.
201. *Berkner L. V., Marshall L. C.* (1964). *Disc. Faraday Soc.*, **37**, 122.
202. *Berkner L. V., Marshall L. C.* (1965), *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **53**, 1215.
203. *Berkner L. V., Marshall L. C.* (1967). *Adv. Geophysics*, **12**, 309.
204. *Bernal J. D.* (1951). *The Physical Basis of Life*, London.
205. *Bernal J. D.* (1967). *The Origin of Life*, London.
206. *Bernard U., Probst I., Schlegel H. G.* (1974). *Arch. Microbiol.*, **95**, 29.
207. *Bernard U., Schlegel H. G.* (1974). *Arch. Microbiol.*, **95**, 39.

208. Betz J. L., Brown P. K., Smyth M. J., Clarke P. H. (1974). *Nature*, **247**, 261.
209. Beuscher N., Gottschalk G. (1972). *Z. Naturforsch.*, **27b**, 967.
210. Biggins J. (1969). *J. Bact.*, **99**, 570.
211. Biggins J., Dietrich W. E. (1968). *Arch. Biochem. Biophys.*, **128**, 40.
212. Birch F. (1965). *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **76**, 133.
213. Bishop N. I. (1962). *Nature*, **195**, 55.
214. Bishop N. I. (1966). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **17**, 185.
215. Bishop N. I., Gaffron H. (1962). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **8**, 471.
216. Bisset K. A. (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **12**, 361.
217. Bisset K. A. (1973). *New Scientist*, 8th Feb., p. 296.
218. Bisset K. A., Grace J. B. (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **4**, 28.
219. Björkman O. (1971) in: Hatch et al. (1971).
220. Björkman O. (1973) in: Giese (1964), Vol. 8.
221. Black C. C. (1966). *Biochim. Biophys. Acta*, **120**, 332.
222. Black C. C. (1973). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **24**, 253.
223. Black C. C., Campbell W. H., Chen T. M., Dittrich P. (1973). *Quart. Rev. Biol.*, **48**, 299.
224. Blackmore M. A., Quayle J. R., Walker I. O. (1968). *Biochem. J.*, **107**, 699.
225. Blaurock A., Stoekenius W. (1971). *Nature New Biol.*, **233**, 152.
226. Blinks L. R. (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **4**, 224.
227. Blinks L. R. (1964) in: Giese (1964), Vol. 1.
228. Blinks L. R., van Niel C. B. (1963) in: *Studies on Microalgae and Photosynthetic Bacteria* (Special Issue of Plant and Cell Physiology, Tokyo).
229. Blumenthal H. J. (1965) in: Ainsworth and Sussman (1965).
230. Blumer M. (1973) in: Swain (1973).
231. Boardman N. K. (1968). *Adv. Enzymol.*, **30**, 1.
232. Boardman N. K. (1970). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 115.
233. Boardman N. K. (1971) in: Hatch et al. (1971).
234. Boardman N. K. (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **283**, 469.
235. Böhme H., Trebst A. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 137.
236. Böhme H. (1939). *Arch. Mikrobiol.*, **10**, 385.
237. Bogorad L. (1967) in: Allen (1967).
238. Bolin B. (1970). *Scient. Amer.*, **223** (3), 124.
239. Boltzmann L. (1886) quoted by Broda (1955).
240. Boltzmann L. (1904) quoted by Broda (1955).
241. Bond G., Wilson J. F., Winnall N. J. (1973). *Nature*, **244**, 275.
242. Bone D. H., Bernstein S., Vishniac W. (1963). *Biochim. Biophys. Acta*, **67**, 581.
243. Bonner D. M., deMoss J. A., Mills S. E. (1965) in: Bryson and Vogel (1965).
244. Bonner W. D. (1965) in: Bonner and Varner (1965).
245. Bonner J., Varner J. E. (1965). *Plant Biochemistry*, New York.
246. Booij H. J., Bungenberg de Jong H. G. (1956). *Biocolloids and Their Interactions*, *Protoplasmatologia*, Vol. 1, Vienna (Eds. Heilbrunn L. V., Weber F.).
247. Borchert H. (1951). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 62.
248. Borchert H. (1960). *Trans. Inst. Min. Metall.*, **69**, 261.
249. Borisov A. Yu., Godik V. I. (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **301**, 227.
250. Borst P. (1970) in: Miller (1970).
251. Borst P., Kroon A. M. (1969). *Int. Rev. Cytol.*, **28**, 108.

252. Bose S. K., Gest H. (1963). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **49**, 337.
253. Bosshard-Heer E., Bachofen R. (1969). Arch. Microbiol., **65**, 61.
254. Boulter D. (1970). Science Prog., **60**, 217.
255. Boulter D. (1973) in: Swain (1973).
256. Boulter D., Laycock M. V., Ramshaw J., Thompson E. W. (1970) in: Harborne (1970).
257. Boulter D., Ramshaw J., Thompson E. W., Richardson M., Brown R. H. (1972). Proc. Roy. Soc. Lond., B, **181**, 441.
258. Boulter D., Thompson E. W., Ramshaw J., Richardson M. (1970b). Nature, **228**, 55.
259. Bovarnick J. G., Chang S. W., Schiff J. A., Schwartzbach S. D. (1974). J. Gen. Microbiol., **83**, 51.
260. Bovarnick J. G., Schiff J. A., Freedman Z., Egan J. M. (1974). J. Gen. Microbiol., **83**, 63.
261. Bowen E. J., Ed. (1965). Recent Progress in Photobiology, Oxford.
262. Boyd D. B., Lipscomb W. N. (1969). J. Theor. Biol., **25**, 403.
263. Boyer P. D. (1965) in: King T. E., Mason H. S., Morrison M., Eds. (1965). Oxidases and Related Redox Systems, New York.
264. Boyer P. D., Cross R. L., Momsen W. (1973). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **70**, 2873.
265. Boyer P. D., Lardy H., Myrback K., Eds. (1959, etc.). The Enzymes, New York.
266. Boyle R. W., Davies J. L. (1973). Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 1389.
267. Brachet J., Mirsky A. E., Eds. (1961, etc.), The Cell, New York.
268. Branczio P. J., Cameron A. G. W., Eds. (1964). The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans, New York.
269. Brand T. von (1966). Biochemistry of Parasites, New York.
270. Brand T. von (1972). Parasitenphysiologie, Stuttgart.
271. Branton D. (1968) in: Giese (1964), Vol. 3.
272. Breidenbach R. W., Beevers H. (1967). Biochem. Biophys. Res. Commun., **27**, 462.
273. Breuer H. D. (1974). Angew. Chem., **86**, 401.
274. Brillouin L. (1949). Amer. Scient., **37**, 554.
275. Brinkmann R. T. (1969). J. Geophys. Res., **74**, 5355.
276. Britten R., Davidson E. (1971). Quart. Rev. Biol., **46**, 111.
277. Brock T. D. (1973) in: Carr and Whitton (1973).
278. Brock T. D. (1973). Science, **179**, 480.
279. Brockmann H., Knobloch G. (1972). Arch. Mikrobiol., **85**, 123.
280. Broda E. (1955). Ludwig Boltzmann, Mensch — Physiker — Philosoph, Vienna.
281. Broda E. (1959). Naturwiss. Rundsch., **12**, 331.
282. Broda E. (1960). Radioactive Isotopes in Biochemistry, Amsterdam.
283. Broda E. (1968) in: Marie Sklodowska — Curie Centenary Lectures, International Atomic Energy Agency, Vienna.
284. Broda E. (1970). Prog. Biophys. Molec. Biol., **21**, 146.
285. Broda E. (1971) in: Buyet and Ponnamperna (1971).
286. Broda E. (1974a). Origin of Life, **6**, 247.
287. Broda E. (1974b). 24th Pugwash Conference on Science and World Affairs, Baden.
288. Broecker W. S. (1970a) J. Geophys. Res., **75**, 3533.
289. Broecker W. S. (1970b). Science, **168**, 1537.
290. Brooks J., Muir M. D., Shaw G. (1973). Nature, **244**, 215.
291. Brooks J., Shaw G. (1973). Origin and Development of Living Systems, London.
292. Brown A. H., Webster C. G. (1953). Amer. J. Bot., **40**, 753.

293. *Brown H.* (1949) in: Kuiper G. P., Ed., *The Atmospheres of the Earth and of the Planets*, Chicago.
294. *Brown H.* (1952) in: Kuiper (1952).
295. *Brown H.* (1964). *Science*, **145**, 1177.
296. *Brück K.* (1967). *Naturwiss.*, **54**, 156.
297. *Bruemmer J. H., Wilson P. W., Glenn J. L., Crane F. L.* (1957). *J. Bact.*, **73**, 113.
298. *Bruin W. J., Nelson E. B., Tolbert N. E.* (1970). *Plant Physiol.*, **46**, 386.
299. *Bruno G.* (1584). *Del infinito universo e mondi*, Venice.
300. *Brush S.* (1969). *Phys. Teacher*, **7**, 271.
301. *Bryan-Jones D. G., Whittenbury R.* (1969). *J. Gen. Microbiol.*, **58**, 247.
302. *Bryant M. P., Wolin E. A., Wolin M. J., Wolfe R. S.* (1967). *Arch. Mikrobiol.*, **59**, 20.
303. *Bryson V., Vogel H. J.*, Eds. (1965). *Evolving Genes and Proteins*, New York.
304. *Buchanan B. B.* (1966). *Structure and Bonding*, Berlin, Vol. 1.
305. *Buchanan B. B., Arnon D. I.* (1965). *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, **20**, 163.
306. *Buchanan B. B., Arnon D. I.* (1970). *Adv. Enzymol.*, **33**, 119.
307. *Buchanan B. B., Bachofen R., Arnon D. I.* (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **52**, 389.
308. *Buchanan B. B., Evans M. C. W.* (1965). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **54**, 1212.
309. *Buchanan B. B., Evans M. C. W.* (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 123.
310. *Buchanan B. B., Evans M. C. W., Arnon D. I.* (1967). *Arch. Mikrobiol.*, **59**, 32.
311. *Buchanan B. B., Matsubara H., Evans M. C. W.* (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **189**, 46.
312. *Buchanan B. B., Schürmann P., Shanmugam K. T.* (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **283**, 136.
313. *Buchner P.* (1966). *Endosymbiosis of Animals with Plant Microorganisms*, New York.
314. *Bueding E.* (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
315. *Buetow D. E., Ed.* (1968). *The Biology of Euglena*, New York.
316. *Buhl D.* (1971). *Nature*, **234**, 332.
317. *Buhl D.* (1974). *Origin of Life*, **5**, 29.
318. *Buhl D., Ponnamperna C.* (1971). *Space Life Sciences*, **3**, 157.
319. *Burk D.* (1939). Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol., **7**, 420.
320. *Burnett J. H.* (1968). *Fundamentals of Mycology*, London.
321. *Burris R. H.* (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
322. *Burris R. H.* (1966). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **17**, 155.
323. *Burton K.* (1957) in: Krebs and Kornberg (1957).
324. *Butlerow A.* (1861). *Ann. Chem.*, **120**, 295.
325. *Butlin K. R.* (1953). *Research*, **6**, 184.
326. *Butlin K. R., Postgate J. R.* (1954). Symp. Soc. Gen. Microbiol., **4**, 271.
327. *Butt V. S., Peel M.* (1963). *Biochem. J.*, **88**, 31 P.
328. *Buvet R., LePort L.* (1973). *Space Life Sciences*, **4**, 434.
329. *Buvet R., Ponnamperna C.* (1971). *Chemical Evolution and the Origin of Life (Molecular Evolution I)*, Amsterdam.
330. *Cain A. J.* (1962). Symp. Soc. Gen. Microbiol., **12**, 1.
331. *Cairns J., Stent G., Watson J. D.*, Eds. (1966). *Phage and the Origins of Molecular Biology*.
332. *Caldwell P. C.* (1969). *Curr. Topics Bioenerget.*, **3**, 251.

333. Calvin M. (1957) in: Oparin et al. (1957).
334. Calvin M. (1959). Science, **130**, 1170.
335. Calvin M. (1963) quoted by Baltscheffsky (1967).
336. Calvin M. (1965). Proc. Roy. Soc., Lond. A, **288**, 441.
337. Calvin M. (1967) in: Dobzhansky et al. (1967), Vol. 1.
338. Calvin M. (1969). Chemical Evolution, Oxford.
339. Calvin M. (1974). Science, **184**, 375.
340. Cameron A. G. W. (1970). Trans. Amer. Geophys. Union, **51**, 628.
341. Cammack R., Hall D., Rao K. (1971). New Scientist, 23rd Sept.
342. Campbell J. J., Gronlund A. F., Duncan M. G. (1963). Ann. N. Y. Acad. Sci., **102**, 669.
343. Canale-Parola E., Udris Z., Mandel M. (1968). Arch. Mikrobiol., **63**, 385.
344. Canovas J. L., Ornston L. N., Stanier R. Y. (1967). Science, **156**, 1695.
345. Carey F. G., Teal J. M. (1966). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **56**, 1464.
346. Carey F. G., Teal J. M., Kanwisher J. W., Lawson K. V., Beckett J. S. (1971). Amer. Zool., **11**, 135.
347. Carleton N. P., Traub W. A. (1972). Science, **177**, 988.
348. Carleile M. J., Skehel J. J., Eds. (1974). Symp. Soc. Gen. Microbiol., **24**.
349. Carr N. G., Craig I. W. (1970) in: Harborne (1970).
350. Carr N. G., Whitton B. A., Eds. (1973). The Biology of Blue-Green Algae, Oxford.
351. Caskey C. T. (1970). Quart. Rev. Biophys., **3**, 296.
352. Cassio D., Waller J. P. (1971). Eur. J. Biochem., **20**, 283.
353. Castenholz R. W. (1973) in: Carr and Whitton (1973).
354. Cavalier-Smith T. (1970). Nature, **228**, 333.
355. Chaloner W. G. (1960). Science Prog., **48**, 524.
356. Chaloner W. G., Allen K. (1970) in: Harborne (1970).
357. Chamberlin T. C. (1897). J. Geol., **5**, 653.
358. Chamberlin T. C., Salisbury R. D. (1905). Geology, New York.
359. Chance B. (1961). Nature, **189**, 719.
360. Chance B. (1961). J. Biol. Chem., **236**, 1569.
361. Chance B., Baltscheffsky M. (1958). Biochem. J., **68**, 283.
362. Chance B., Bonner W. D., Storey B. T. (1968). Ann. Rev. Plant Physiol., **19**, 295.
363. Chance B., Hollunger G. (1960). Nature, **185**, 666.
364. Chance B., Hollunger G. (1961). J. Biol. Chem., **236**, 1534.
365. Chance B., Lees H., Postgate J. R. (1972). Nature, **238**, 330.
366. Chance B., Olson J. M. (1960). Arch. Biochem. Biophys., **88**, 54.
367. Chance B., Williams G. R. (1956). Adv. Enzymol., **13**, 65.
368. Chang S., Williams J. A., Ponnamperna C., Rabinowitz J. (1970). Space Life Sciences, **2**, 144.
369. Chargaff E. (1955). in: Chargaff E., Davidson J. N., Eds. (1955, etc.). The Nucleic Acids, Vol. 1. New York.
370. Charles H. P., Knight B. C., Eds. (1970). Organization and Control in Prokaryotic and Eukaryotic Cells, Symp. Soc. Gen. Microbiol., Vol. 20, Cambridge.
371. Chatton E. (1937). Titres et Trouvaux Scientifiques, Sète.
372. Cheah K. S. (1971). Biochim. Biophys. Acta, **253**, 1.
373. Chen T. T., Ed. (1967). Research in Protozoology, Oxford.
374. Cheniae G. M. (1970). Ann. Rev. Plant Physiol., **21**, 467.
375. Chibnall A. C. (1939). Protein Metabolism in the Plant, New Haven.

376. Christiansen E. N., Pedersen J. I., Grav H. J. (1969). *Nature*, **222**, 857.
377. Clark-Walker G. D., Linnane A. W. (1967). *J. Cell Biol.*, **34**, 1.
378. Clarke P. H. (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
379. Claus G. (1968). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **147**, 363.
380. Claus G., Madri P. P. (1972). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **196**, 385.
381. Clayton R. K. (1962). *Bact. Rev.*, **26**, 151.
382. Clayton R. K. (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 62.
383. Clayton R. K. (1972). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **69**, 44.
384. Clayton R. K. (1973). *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **2**, 131.
385. Cloud P. E. (1965). *Science*, **148**, 27.
386. Cloud P. E. (1968). *Science*, **160**, 729.
387. Cloud P. E. (1968) in: Drake (1968).
388. Cloud P. E. (1972). *Amer. J. Sci.*, **272**, 537.
389. Cloud P. E. (1973). *Amer. J. Sci.*, **273**, 193.
390. Cloud P. E. (1974). *Amer. Sci.*, **62**, 54.
391. Cloud P. E. (1974). *Science*, **183**, 739.
392. Cloud P. E., Hagen H. (1965). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **54**, 1.
393. Cloud P. E., Licari G. R. (1968). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **61**, 779.
394. Cloud P. E., Licari G. R. (1972). *Amer. J. Sci.*, **272**, 138.
395. Cloud P. E., Licari G. R., Wright L. A., Troxel B. W. (1969). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **62**, 623.
396. Cloud P. E., Semikhatov M. A. (1969). *Amer. J. Sci.*, **267**, 1017.
397. Clowes F. A. L., Juniper B. E. (1968). *Plant Cells*, Oxford.
398. Cohen A. L. (1967). *Arch. Mikrobiol.*, **59**, 59.
399. Cohen S. S. (1970). *Amer. Scient.*, **58**, 281.
400. Cohen S. S. (1973). *Amer. Scient.*, **61**, 437.
401. Cohen-Bazire G., Kunisawa R. (1960). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **46**, 1543.
402. Cohen-Bazire G., Kunisawa R. (1963). *J. Cell. Biol.*, **16**, 410.
403. Cohen-Bazire G., Pfennig N., Kunisawa R. (1964). *J. Cell. Biol.*, **22**, 207.
404. Cohen-Bazire G., Siström W. R. (1966) in: Vernon and Seely (1966).
405. Cohen-Bazire G., Stanier R. Y. (1958). *Nature*, **181**, 250.
406. Cohn F. (1853). *Nova act. Acad. Leop. Carol.*, **24**, 103 quoted by Pringsheim (1949).
407. Cohn F. (1874). *Beitr. Biol. Pflanz.*, **3**, 141, quoted by Stanier (1964).
408. Cole A., Ed. (1968, etc.). *Theoretical and Experimental Biophysics*, New York.
409. Cole J. A., Hughes D. E. (1965). *J. Gen. Microbiol.*, **38**, 65.
410. Cole J. S., Aleem M. I. H. (1970). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **38**, 736.
411. Coles G. C. (1972). *Nature*, **240**, 488.
412. Conn E. E. (1960) in: Florkin and Mason (1960), Vol. 1.
413. Conover T. E. (1967). *Current Topics Bioenergetics*, **2**, 235.
414. Conover T. E. (1970). *Arch. Biochem. Biophys.*, **136**, 541.
415. Cook J. S. (1970) in: Giese (1964), Vol. 5.
416. Cooper T. G., Wood H. G. (1971). *J. Biol. Chem.*, **246**, 5488.
417. Copeland H. F. (1956). *The Classification of Lower Organisms*, Palo Alto.
418. Corliss J. A. (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **12**, 44.
419. Correns C. W. (1948). *Naturwiss.*, **35**, 7.
420. Coryell C. D. (1941). Personal communication to Kalckar (1941).
421. Cox G. B., Gibson F. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, **346**, 1.
422. Crick F. H. C. (1958). *Symp. Soc. Exptl. Biol.*, **12**, 138.
423. Crick F. H. C. (1968). *J. Molec. Biol.*, **38**, 367.

424. Crick F. H. C. (1970). *Nature*, **227**, 322.
425. Crick F. H. C., Watson J. (1953). *Nature*, **171**, 737.
426. Criddle R. S., Schatz G. (1969). *Biochemistry*, **8**, 322.
427. Croxford N. J. W., Janecek J., Muir M. D., Plumb K. A. (1973). *Nature*, **245**, 28.
428. Cruden D. L., Cohen-Bazire G., Stanier R. Y. (1970). *Nature*, **228**, 1345.
429. Cruden D. L., Stanier R. Y. (1970). *Arch. Mikrobiol.*, **72**, 115.
430. Curtis V. A., Siedow J. N., San Pietro A. (1973). *Arch. Biochem. Biophys.*, **158**, 898.
431. Cusanovich M. A., Bartsch R. B., Kamen M. D. (1968). *Biochim. Biophys. Acta*, **153**, 397.
432. Damon P. E., Kulp J. L. (1958). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 280.
433. Danforth W. F. (1962) in: Lewin (1962).
434. Danforth W. F. (1967) in: Chen (1967), Vol. 1.
435. Daniel R. M., Erickson S. K. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 63.
436. Daniels F. (1972). *Biophys. J.*, **12**, 723.
437. Danon A., Stoeckenius W. (1974). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **71**, 1234.
438. Darwin C. (1871) quoted among others, by Fox (1960) and by Bernal (1967).
439. Davidson C. F. (1965). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **53**, 1194.
440. Davidson E., Hough B. R., Amenson C., Britten R. (1973). *J. Molec. Biol.*, **77**, 1.
441. Davies R. E., Krebs H. A. (1952). *Biochem. Soc. Symp.*, **8**, 77.
442. Davies S. L., Whittenbury R. (1970). *J. Gen. Microbiol.*, **61**, 227.
443. Davis B. D. (1961). *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, **26**, 1.
444. Dawes E. A., Ribbons D. W. (1964). *Bact. Rev.*, **28**, 126.
445. Dawes E. A., Senior P. J. (1973). *Adv. Microb. Physiol.*, **10**, 136.
446. Dayhoff M. O. (1969). *Scient. Amer.*, **221** (1), 87.
447. Dayhoff M. O. (1969). *Atlas of Protein Sequences and Structure*, Silver Springs, Md. Also later editions.
448. Dayhoff M. O. (1971) in: Buvel and Ponnampertuma (1971).
449. Dayhoff M. O. (1972) in: Ponnampertuma (1972).
450. Dayhoff M. O., Barker W. C., McLaughlin P. J. (1974). *Origin of Life*, **5**, 311.
451. Dayhoff M. O., Eck R. V. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
452. Dayhoff M. O., Lippincott E. R., Eck R. V. (1964). *Science*, **146**, 1461.
453. Deamer D. W. (1969). *J. Chem. Educ.*, **46**, 201.
454. Dean A. C. R., Hinshelwood C. (1966). *Growth, Function and Regulation in Bacterial Cells*, Oxford.
455. Decker J. P. (1955). *Plant Physiol.*, **30**, 82.
456. Decker J. P. (1959). *Plant Physiol.*, **34**, 100.
457. Decker J. P. (1970). *Early History of Photorespiration*. Bull. 10, Engng. Res. Center, Arizona State Univ., Temple, quoted after Zelitch (1971).
458. Decker K., Jungermann K., Thauer R. K. (1970). *Angew. Chem.*, **82**, 153.
459. De Duve C. (1969). *Proc. Roy. Soc. Lond. B*, **173**, 71.
460. De Duve C. (1969). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **168**, 369.
461. De Duve C. (1973). *Science*, **182**, 85.
462. De Duve C., Baudhouin P. (1966). *Physiol. Rev.*, **46**, 323.
463. Degani C., Halmann M. (1967). *Nature*, **216**, 1207.
464. Degens E. T. (1968). *Geochemie der Sedimente*, Stuttgart.

465. *Degens E. T., Matheja J.* (1971) in: Kimball and Oró (1971).
466. *Delevoryas T.* (1966). Plant Diversification, New York.
467. *De Ley J.* (1962). Symp. Soc. Gen. Microbiol., **12**, 164.
468. *De Ley J.* (1964). Ann. Rev. Microbiol., **18**, 17.
469. *De Ley J.* (1968a) in: Dobzhansky et al. (1967), Vol. 2.
470. *De Ley J.* (1968b) in: Prauser H., Ed. (1968). The Actinomycetales, Jena.
471. *De Ley J.* (1971) in: Schoffeniels (1971).
472. *Delsemme A. H.* (1973). Space Science Rev., **15**, 103.
473. *Delwiche C. C.* (1956) in: McElroy and Glass (1956).
474. *Delwiche C. C.* (1970). Scient. Amer., **223** (3), 136.
475. *Demoulin V.* (1974). Bot. Rev., **40**, 263.
476. *Dickens F., Neil, Eds.* (1964). Oxygen in the Animal Organism, Oxford.
477. *Dickerson R. E.* (1971). J. Molec. Exol., **1**, 26.
478. *Dickerson R. E.* (1972). Scient. Amer., **226** (4), 58.
479. *Dienes M., Ed.* (1967). Energy Conversion by the Photosynthetic Apparatus, Springfield.
480. *Diers L.* (1970) in: Miller (1970).
481. *Dillon L. S.* (1974). Bot. Rev., **39**, 301.
482. *Dobzhansky T., Hecht M. K., Steere W. C., Eds.* (1967, etc.).. Evolutionary Biology, Amsterdam.
483. *Dodge J. D.* (1974). Sci. Prog., **61**, 257.
484. *Doemel W. N., Brock T. D.* (1974). Science, **184**, 1083.
485. *Dole M.* (1948). Science, **109**, 77.
486. *Dolin M. I.* (1955). Arch. Biochem. Biophys., **55**, 415.
487. *Dolin M. I.* (1961) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 2.
488. *Donawa A. L., Ishaque M., Aleem M. I. H.* (1971). Eur. J. Biochem., **21**, 292.
489. *Dose K.* (1974). Origin of Life, **5**, 239.
490. *Dose K., Fox S. W., Deborin G. A., Pavlovskaya T. E.* (1974). The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry, New York.
491. *Dose K., Rajewsky B.* (1957). Biochim. Biophys. Acta, **25**, 225.
492. *Dose K., Zaki L.* (1971) in: Buvet and Ponnamperna (1971).
493. *Doty P., Marmur J., Eigner J., Schildkraut C.* (1960). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **46**, 461.
494. *Douce R., Holtz R. B., Benson A. A.* (1973). J. Biol. Chem., **248**, 7215.
495. *Doudoroff M.* (1966) in: Kaplan and Kennedy (1966).
496. *Doudoroff M., Stanier R. Y.* (1959). Nature, **183**, 1440.
497. *Downton W. J. S.* (1971) in: Hatch et al. (1971).
498. *Downton J., Berry J., Tregunna E. B.* (1969). Science, **163**, 78.
499. *Drabkin D.* (1950). J. Biol. Chem., **182**, 317.
500. *Drake E. T., Ed.* (1968). Evolution and Environment, New Haven.
501. *Drake J. W.* (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
502. *Drews G.* (1965). Naturwiss. Rundsch., **18**, 274.
503. *Drews G.* (1973) in: Carr and Whitton (1973).
504. *Drews G., Lampe H. H., Ladwig R.* (1969). Arch. Mikrobiol., **65**, 12.
505. *Dreysel J., Thiele O. W., Hermann D.* (1970). Experientia, **26**, 1304.
506. *DuFresne E. R., Anders E.* (1962). Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 1085.
507. *DuFresne E. R., Anders E.* (1963) in: Middlehurst and Kuiper (1961), Vol. 4.
508. *Dunn P. P., Plumb K. A., Roberts H. G.* (1966). J. Geol. Soc., Australia, **13**, 595.
509. *Duysens L. N. M.* (1951). Nature, **168**, 548.
510. *Duysens L. N. M.* (1952). Thesis, Leiden; quoted after Knox (1969).

511. *Duysens L. N. M.* (1953). *Nature*, **173**, 692.
512. *Duysens L. N. M.* (1959). *Brookhaven Symp. Biol.*, **11** (1958), 10.
513. *Duysens L. N. M.* (1962). *Plant. Physiol.*, **37**, 407.
514. *Duysens L. N. M.* (1964). *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **14**, 1.
515. *Duysens L. N. M.* (1967). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19** (1966), 71.
516. *Duysens L. N. M., Ames J.* (1962). *Biochim. Biophys. Acta*, **64**, 243.
517. *Duysens L. N. M., Ames J.* (1967) in: *Florkin and Stotz* (1962, etc.), Vol. 27.
518. *Duysens L. N. M., Ames J., Kamp B. M.* (1967). *Nature*, **190**, 510.
519. *Eberhardt U.* (1969). *Arch. Mikrobiol.*, **66**, 91.
520. *Echlin P.* (1964). *Arch. Mikrobiol.*, **49**, 267.
521. *Echlin P.* (1966). *Science J.*, **2** (4), 42.
522. *Echlin P.* (1966). *Scient. Amer.*, **214** (6), 74.
523. *Echlin P.* (1967). *Brit. Phycol. Bull.*, **3**, 225.
524. *Echlin P.* (1970) in: *Harborne* (1970).
525. *Echlin P.* (1970) in: *Charles and Knight* (1970).
526. *Echlin P., Morris I.* (1965). *Biol. Rev.*, **40**, 143.
527. *Eck R. V., Dayhoff M. O.* (1966). *Science*, **152**, 363.
528. *Eck R. V., Lippincott E. R., Dayhoff M. O., Pratt Y. T.* (1966). *Science*, **153**, 628.
529. *Edelman M., Swinton D., Schiff J. A., Epstein H. T., Zeldin B.* (1967). *Bact. Rev.*, **31**, 315.
530. *Edwards G. E., Black C. C.* (1971) in: *Hatch et al.* (1971).
531. *Egami F.* (1957). *Svensk Kem. Tidskr.*, **69**, 652.
532. *Egami F.* (1973). *Z. Allg. Mikrobiol.*, **13**, 177.
533. *Egami F.* (1974). *Origin of Life*, **5**, 405.
534. *Eggleson L. V., Krebs A. H.* (1974). *Biochem. J.*, **138**, 321.
535. *Eglinton G.* (1969) in: *Eglinton and Murphy* (1969).
536. *Eglinton G.* (1973) in: *Swain* (1973).
537. *Eglinton G., Calvin M.* (1967). *Scient. Amer.*, **216** (1), 32.
538. *Eglinton G., Murphy M. T. J., Eds.* (1969). *Organic Geochemistry*, Berlin.
539. *Eglinton G., Scott P. M., Belsky T., Burlingame A. L., Richter W., Calvin M.* (1964). *Science*, **145**, 263.
540. *Ehrendorfer F.* (1972). *Symp. Biol. Hung.*, **12**, 227.
541. *Eigen M.* (1971a). *Quart. Rev. Biophys.*, **4**, 149.
542. *Eigen M.* (1971b). *Naturwiss.*, **58**, 465.
543. *Eisma E., Jung J. W.* (1969) in: *Eglinton and Murphy* (1969).
544. *ElGhazzawi E.* (1967). *Arch. Mikrobiol.*, **57**, 1.
545. *Elias W. E.* (1972). *J. Chem. Educ.*, **49**, 448.
546. *Ellfolk N.* (1972). *Endeavour*, **31**, 139.
547. *Elsden S. R.* (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **4**, 202.
548. *Elsden S. R.* (1962) in: *Gunsalus and Stanier* (1960), Vol. 3.
549. *Elsden S. R., Kamen M. D., Vernon L. P.* (1953). *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6347.
550. *Emerson R., Arnold W.* (1932). *J. Gen. Physiol.*, **15**, 391.
551. *Emerson R., Chalmers R., Cederstrand C.* (1957). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **43**, 133.
552. *Emerson R., Rabinowitch E.* (1960). *Plant Physiol.*, **35**, 477.
553. *Emerson R., Held A. A.* (1970). *Amer. J. Bot.*, **56**, quoted by Stanier (1970).
554. *Emerson R., Lewis C. M.* (1943). *Amer. J. Bot.*, **30**, 165.
555. *Emerson R., Stauffer J. F., Umbreit F. F.* (1944). *Amer. J. Bot.*, **31**, 107.
556. *Emerson R., Weston W. H.* (1967). *Amer. J. Bot.*, **54**, 702.

557. Engel A. E. J., Engel C. G. (1953). Geol. Soc. Amer. Bull., **64**, 1013.
558. Engel A. E. J., Nagy B., Nagy L. A., Engel C. G., Kremp G. O. W., Drew C. M. (1968). Science, **161**, 1005.
559. Engelhardt W. A. (1930). Biochem. Z., **227**, 16.
560. Engelhardt W. A. (1932). Biochem. Z., **251**, 343.
561. Engelhardt W. A. (1973). Conference on the Historical Development of Bioenergetics, American Academy of Arts and Sciences.
562. Engelmann T. W. (1883). Pflügers Arch. ges. Physiol., **30**, 95.
563. Engelmann T. W. (1884). Botan. Z., **42**, 81, 97.
564. Engelmann T. W. (1887). Botan. Z., **46**, 393, 409, 425, 441, 457.
565. Ephrussi B. (1953). Nucleo-Cytoplasmic Relations in Microorganisms, Oxford.
566. Ephrussi B., Slonimski P. P. (1950). C. R. Acad. Sci., Paris, **230**, 685.
567. Ephrussi B., Slonimski P. P. (1955). Nature, **176**, 1207.
568. Erecinska M., Storey B. T. (1970). Plant Physiol., **46**, 618.
569. Erickson S. K. (1971). Biochim. Biophys. Acta, **245**, 63.
570. Erickson S. K., Parker G. L. (1969). Biochim. Biophys. Acta, **180**, 56.
571. Ernster L., Lee C. H. (1964). Ann. Rev. Biochem., **33**, 729.
572. Ernster L., Luft R. (1963). Exptl. Cell Res., **32**, 26.
573. Erwin I., Block K. (1964). Science, **143**, 1006.
574. Evans L. T. (1974) in: Hatch et al. (1971).
575. Evans M. C. W., Buchanan B. B. (1965). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **53**, 420.
576. Evans M. C. W., Buchanan B. B., Arnon D. I. (1966). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **55**, 928.
577. Evans M. C. W., Whitley F. R. (1970) in: Charles and Knight (1970).
578. Fairbairn D. (1970). Biol. Rev., **45**, 29.
579. Fairbridge R. W., Ed. (1972). The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Science, New York.
580. Fernandez-Alonso J. I. (1964). Adv. Chem. Phys., **7**, 3.
581. Ferris J. P. (1968). Science, **161**, 53.
582. Ferris J. P., Nicodem D. E. (1972). Nature, **238**, 268.
583. Ferris J. P., Sanchez R. A., Orgel L. E. (1968). J. Molec. Biol., **33**, 693.
584. Ferris J. P., Wos J. D., Ryan T. J., Lobo A. P., Donner D. B. (1974). Origin of Life, **5**, 153.
585. Fick A. (1882). Mechanische Arbeit und Wärmeentwicklung bei der Muskeltätigkeit, Leipzig, quoted by Höber (1931).
586. Fischer A. G. (1965). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **53**, 1205.
587. Fischer-Hjalmars I. (1969). Quart. Rev. Biophys., **1**, 311.
588. Fitch W. M., Margoliash E. (1967). Science, **155**, 279.
589. Fitch W. M., Margoliash E. (1970) in: Dobzhansky (1967), Vol. 4.
590. Flatmark T., Pedersen J. I. (1972). Biochim. Biophys. Acta, **292**, 64.
591. Flatmark T., Pedersen J. I. (1975). Biochim. Biophys. Acta, **416**, 53.
592. Flavell R. B. (1971). Nature, **230**, 504.
593. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. (1965a). J. Geophys. Res., **70**, 2703.
594. Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M. (1965b). Ann. Rev. Nucl. Sci., **15**, 1.
595. Fleming H., Haselkorn R. (1973). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **70**, 2727.

596. *Florkin M.* (1944). *L'évolution biochimique*, Paris.
597. *Florkin M.* (1966). *A Molecular Approach to Phylogeny*, Amsterdam.
598. *Florkin M.* (1971) in: *Buvet and Ponnampertuma* (1971).
599. *Florkin M.* (1972) in: *Florkin and Stotz* (1962), Vol. 30.
600. *Florkin M.* (1974) in: *Florkin and Stotz* (1962), Vol. 29A.
601. *Florkin M., Mason H.*, Eds. (1960, etc.). *Comparative Biochemistry*, New York.
602. *Florkin M., Mason H.* (1960) in: *Florkin and Mason* (1960), Vol. 1.
603. *Florkin M., Scheer B. T.*, Eds. (1967). *Chemical Zoology*, New York.
604. *Florkin M., Stotz E. H.*, Eds. (1962, etc.). *Comprehensive Biochemistry*, Amsterdam.
605. *Förster Th.* (1967) in: *Florkin and Stotz* (1962, etc.), Vol. 22.
606. *Fogg G. E., Stewart W. D. P., Fay P., Walsby A. E.* (1973). *The Blue-Green Algae*, London.
607. *Fork D. C., Ames J.* (1969). *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 20, 305.
608. *Fork D. C., Ames J.* (1970) in: *Giese* (1964), Vol. 5.
609. *Forrest W. W.* (1969). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, 19, 65.
610. *Forrest W. W., Walker D. J.* (1971). *Adv. Microbiol. Physiol.*, 5, 213.
611. *Forrester M. L., Krotkov G., Nelson C. D.* (1966). *Plant Physiol.*, 41, 422.
612. *Foster J. W.* (1940). *J. Gen. Physiol.*, 24, 123.
613. *Fott B.* (1959). *Algenkunde*, Jena; 2nd ed., Stuttgart, 1971.
614. *Fowler C. F., Kok B.* (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, 357, 299.
615. *Fowler C. F., Sybesma C.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, 197, 276.
616. *Fowler W. A., Greenstein J. L., Hoyle F.* (1961). *Amer. J. Phys.*, 29, 293.
617. *Fox H. M., Taylor A. E. R.* (1955). *Proc. Roy. Soc., Lond. B*, 143, 214.
618. *Fox S. W.* (1960). *Science*, 132, 200.
619. *Fox S. W.*, Ed. (1965). *The Origin of Prebiological Systems and of Their Molecular Matrices*, New York.
620. *Fox S. W.* (1965). *Nature*, 205, 328.
621. *Fox S. W.* (1969). *Naturwiss.*, 56, 1.
622. *Fox S. W.* (1971). *Chem. Engng. News*, 49, 46.
623. *Fox S. W.* (1971) in: *Kimball and Oró* (1971).
624. *Fox S. W.* (1973). *Naturwiss.*, 60, 359.
625. *Fox S. W.* (1974). *Mol. Cell. Biochem.*, 3, 129.
626. *Fox S. W., Dose K.* (1972). *Molecular Evolution and the Origin of Life*, San Francisco.
627. *Fox S. W., Harada K., Krampitz G., Mueller G.* (1970). *Chem. Engng. News*, 48, 80.
628. *Fox S. W., Jungck J. R., Nakashima T.* (1974). *Origin of Life*, 5, 227.
629. *Franck J., Loomis W. E.*, Eds. (1949). *Photosynthesis in Plants*, Ames.
630. *Frank H., Lefort M., Martin H. H.* (1962). *Z. Naturforsch.*, 17b, 262.
631. *Frenkel A. W.* (1954). *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 5568.
632. *Frenkel A. W.* (1970). *Biol. Rev.*, 45, 569.
633. *Frenkel A. W., Rieger C.* (1951). *Nature*, 167, 1030.
634. *Freundlich M. M., Wagner B. M.*, Eds. (1969). *Exobiology*, Tarzana, Calif.
635. *Frey-Wyssling A., Mühlethaler K.* (1965). *Ultrastructural Plant Cytology*, Amsterdam.
636. *Fridovich I.* (1975). *Amer. Scient.*, 63, 54.
637. *Friedmann N., Haverland W. J., Miller S. L.* (1971) in: *Buvet and Ponnampertuma* (1971).
638. *Fritsch E. F.* (1945). *Ann. Botany*, 9, 1.

639. *Fritsch E. F.* (1965). The Structure and Reproduction of the Algae, Cambridge.
640. *Fromageot C., Senez J. C.* (1960) in: *Florkin and Mason* (1960), Vol. 1.
641. *Fuhs W. G.* (1969). The Nuclear Structure of Prokaryotic Organisms, Vienna.
642. *Fujita A., Kodama T.* (1934). *Biochem. Z.*, **293**, 186.
643. *Fuller R. C.* (1969) in: *Metzner* (1969), Vol. 3.
644. *Fuller R. C.* (1971) in: *Schoffeniels* (1971).
645. *Fuller R. C., Nugent N. A.* (1969). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **63**, 1311.
647. *Fuller R. C., Smillie R. M., Sisler E. C., Kornberg H. L.* (1961). *J. Biol. Chem.*, **236**, 2140.
648. *Gabel N. W., Ponnamperna C.* (1967). *Nature*, **216**, 453.
649. *Gäumann E.* (1964). *Die Pilze*, Basel.
650. *Gaffron H.* (1933). *Biochem. Z.*, **260**, 11.
651. *Gaffron H.* (1935). *Biochem. Z.*, **279**, 1.
652. *Gaffron H.* (1939). *Nature*, **143**, 204.
653. *Gaffron H.* (1942). *J. Gen. Physiol.*, **26**, 241.
654. *Gaffron H.* (1944). *Biol. Rev. Cambr. Phil. Soc.*, **19**, 1.
655. *Gaffron H.* (1946) in: *Green* (1946).
656. *Gaffron H.* (1960) in: *Steward* (1960), Vol. 1B.
657. *Gaffron H.* (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
658. *Gaffron H.* (1962) in: *Kasha and Pullman* (1962).
659. *Gaffron H.* (1962). *Comp. Biochem. Physiol.*, **4**, 205.
660. *Gaffron H.* (1965) in: *Fox* (1965).
661. *Gaffron H., Rubin J.* (1942). *J. Gen. Physiol.*, **26**, 219.
662. *Gaffron H., Wohl K.* (1936). *Naturwiss.*, **24**, 81.
663. *Garcia A. F., Drews G., Kamen M. D.* (1974). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **71**, 4213.
664. *Garfinkel D.* (1958). *Arch. Biochem. Biophys.*, **77**, 493.
665. *Garrels M. G., Mackenzie F. T.* (1969). *Science*, **163**, 570.
666. *Garrett P.* (1970). *Science*, **169**, 171.
667. *Gates D. M.* (1966) in: *Brode W. R., Ed.*, *Science in Progress*, Vol. 15, New Haven.
668. *Gates D. M.* (1971). *Scient. Amer.*, **224** (3), 88.
669. *Gauthier D. K., Clark-Walker G. D., Garrard W. T., Lascelles J.* (1970). *J. Bact.*, **102**, 797.
670. *Gehman H. M.* (1962). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 885.
671. *Geitler L.* (1923). *Arch. Protistenkunde*, **47**, 1.
672. *Geitler L.* (1960). *Schizophyceen*, Berlin.
673. *Gelman N. S., Lukyanova M. A., Ostrovskii D. H.* (1967). *Respiration and Phosphorylation of Bacteria*, New York.
674. *George P.* (1964) in: *King et al.* (1964).
675. *George P., Rutman R. J.* (1960). *Prog. Biophys. Chem.*, **10**, 1.
676. *George P., Witonsky R. J., Trachtman M., Wu C., Dorwart W., Richman L., Richman W., Shurayh F., Lentz B.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **223**, 1.
677. *Gerhardt B.* (1974). *Biol. i. u. Zeit.*, **4**, 169.
678. *Gerling E. K.* (1942). *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, **34**, 259.
679. *Gerling E. K., Pavlova T. G.* (1951). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **77**, 85.
680. *Gerschman R.* (1964) in: *Dickens and Neil* (1964).
681. *Gessner F.* (1971). *Umschau*, **71**, 377.
682. *Gest H.* (1951). *Bact. Rev.*, **15**, 183.
683. *Gest H.* (1954). *Bact. Rev.*, **18**, 43.
684. *Gest H.* (1963) in: *Gest et al.* (1963).

685. Gest H. (1966). *Nature*, 209, 879.
686. Gest H. (1972). *Adv. Microb. Physiol.*, 7, 243.
687. Gest H., Kamen M. D. (1949). *J. Bact.*, 48, 239.
688. Gest H., Kamen M. D. (1960) in: Ruhland (1960), Vol. V/2.
689. Gest H., San Pietro A., Vernon L. P., Eds. (1963). *Bacterial Photosynthesis*, Yellow Springs.
690. Gibbs M. (1962) in: Lewin (1962).
691. Gibbs M. (1967). *Ann. Rev. Biochem.*, 36, 757.
692. Gibbs M., Ed. (1971). *Structure and Function of Chloroplasts*, Berlin.
693. Gibbs M. (1971) in: Gibbs (1971).
694. Gibbs M. (1971) in: Hatch et al. (1971).
695. Gibbs M., Latzko E., Harvey M. J., Plaut Z., Shain Y. (1970). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 175, 541.
696. Gibbs M., Schiff J. A. (1960) in: Steward (1960), Vol. 1B.
697. Gibbs S. P. (1970). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 175, 454.
698. Gibor A. (1967). *Symp. Int. Soc. Cell Biol.*, 6, 305.
699. Gibor A. (1967) in: Warren (1967).
700. Gibor A., Granick S. (1964). *Science*, 145, 890.
701. Gibson J. (1967). *Arch. Mikrobiol.*, 59, 104.
702. Giese A. C. (1964, etc.). *Photophysiology*, New York.
703. Giles K. L., Sarafis V. (1971). *Nature New Biology*, 236, 56.
704. Gingras G. (1966) in: Goedheer J. C., Thomas J. B., Eds. (1966). *Currents in Photosynthesis*, Amsterdam.
705. Gingras G., Goldsby R. A., Calvin M. (1963). *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 178.
706. Glaessner M. F. (1966). *Earth Science Rev.*, 1, 29.
707. Glaessner M. F. (1971). *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 82, 509.
708. Glasstone S. (1968). *The Book of Mars*, NASA SP-179, Washington, D. C.
709. Glock G. E., McLean P. (1955). *Biochem. J.*, 61, 388.
710. Gloe A., Pfennig N. (1974). *Arch. Mikrobiol.*, 96, 93.
711. Glover J., Kamen M. D., Van Genderen H. (1952). *Arch. Biochem. Biophys.*, 35, 384.
712. Goedheer J. C. (1959). *Biochim. Biophys. Acta*, 35, 1.
713. Goedheer J. C. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, 172, 252.
714. Goksöyr J. (1967). *Nature*, 214, 1161.
715. Goldfine H., Block K. (1963) in: Wright (1963).
716. Goldich S. S., Hedge C. E. (1974). *Nature*, 252, 467.
717. Goldich S. S., Hedge C. E., Stern T. W. (1970). *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 81, 3671.
718. Goldschmidt V. M. (1938). *Skrifter Norske Videnskaps-akad., Mat.-naturv. Kl.*, no. 4.
719. Goldsworthy A. (1969). *Nature*, 224, 501.
720. Goldsworthy A. (1970). *Botan. Rev.*, 36, 321.
721. Goodwin T. W. (1961). 5th Int. Biochem. Congr., Moscow.
722. Goodwin T. W., Ed. (1967). *Biochemistry of Chloroplasts*, London.
723. Goodwin T. W., Ed. (1968). *Citrate in the Regulation of Energy Metabolism*, New York.
724. Goodwin T. W. (1971) in: Gibbs (1971).
725. Goodwin T. W. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
726. Gottlieb D., Shaw P. D., Eds. (1967). *Antibiotics*, New York.
727. Gottschalk G. (1968). *Eur. J. Biochem.*, 5, 346.
728. Gottschalk G., Barker H. A. (1967). *Biochemistry*, 6, 1027.
729. Gottschalk G., Chowdhury A. A. (1969). *FEBS Letters*, 2, 342.
730. Gould J. M., Izawa S. (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, 314, 212.
731. Gould J. M., Izawa S. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, 333, 509.

732. Gould S. J. (1974). *Science*, **183**, 739.
733. Govett G. J. S. (1966). *Bull. Geol. Soc., Amer.*, **77**, 1191.
734. Govindjee R., Rabinowitch E., Govindjee R. (1968). *Biochim. Biophys. Acta*, **162**, 539.
735. Govindjee R., Sybesma C. (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **223**, 251.
736. Grabe B. (1959). *Ark. Fysik.*, **15**, 207.
737. Granick S. (1951). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **2**, 115.
738. Granick S. (1957). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **69**, 292.
739. Granick S. (1961) in: Brachet and Mirsky (1961), Vol. 2.
740. Granick S. (1965) in: Bryson and Vogel (1965).
741. Granick S. (1967) in: Goodwin (1967).
742. Granick S., Gibor A. (1967). *Prog. Nucl. Acid Res.*, **6**, 143.
743. Gray C. T., Gest H. (1965). *Science*, **148**, 186.
744. Gray C. T., Wimpenny J. W. T., Mossman M. R. (1966). *Biochim. Biophys. Acta*, **117**, 33.
745. Green D. E., Ed. (1946). *Currents in Biochemical Research*, New York.
746. Green D. E. (1961). Plenary Lecture, 5th Int. Congr., Biochem., Moscow.
747. Green D. E. (1974). *Biochim. Biophys. Acta*, **346**, 27.
748. Green D. E., Asai J., Harris R. A., Penniston J. T. (1968). *Arch. Biochem. Biophys.*, **125**, 684.
749. Green D. E., Ji S. (1972). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **69**, 726.
750. Green D. E., Ji S. (1972). *J. Bioenerget.*, **3**, 159.
751. Greenberg D. M., Ed. (1960, etc.). *Metabolic Pathways*, New York.
752. Greenberg D. M., Ed. (1967, etc.). *Metabolic Pathways*, 3rd ed., New York.
753. Grell K. (1973). *Protozoology*, New York.
754. Greville G. D. (1969). *Current Topics Bioenergetics*, **3**, 1.
755. Griffiths D. E. (1965). *Essays Bioenergetics*, **1**, 91.
756. Griffiths M., Siström W. R., Cohen-Bazire G., Stanier R. Y. (1955). *Nature*, **176**, 1211.
757. Grossenbacher K. A., Knight C. A. (1965) in: Fox (1965).
758. Grossman L. (1975). *Scient. Amer.*, **232** (2), 30.
759. Groth W., Suess H. (1938). *Naturwiss.*, **26**, 77.
760. Groth W., Weyssenhoff H. v. (1960). *Planet. Space Sci.*, **2**, 79.
761. Guillory R. J., Fisher R. R. (1972). *Biochem. J.*, **129**, 471.
762. Guillaumond A., Mangenot G., Plantefol L. (1933). *Traité de Cytologie Végétale*, Paris.
763. Gunsalus I. C., Stanier R. Y., Eds. (1960, etc.). *The Bacteria*, New York.
764. Gunsalus I. C., Shuster C. W. (1961) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 2.
765. Gunsalus I. C., Umbrett W. W. (1945). *J. Bact.*, **49**, 347.
766. Hackett D. P., Rice B., Schmid C. (1960). *J. Biol. Chem.*, **235**, 2140.
767. Hadzi J. (1963). *The Evolution of the Metazoa*, New York.
768. Haeckel E. (1866). *Generelle Morphologie der Organismen*, Berlin.
769. Haeckel E. (1894). *Systematische Phylogenie*, Berlin.
770. Hahn F. E., Ed. (1969). *Prog. Molec. Subcell. Biol.*, Berlin.
771. Haldane J. B. S. (1929). *The Rationalist Annual*, reprinted in Bernal (1967).
772. Haldar D., Freeman K., Work T. S. (1966). *Nature*, **211**, 9.
773. Hall D. O., Cammack R., Rao K. K. (1971). *Nature*, **233**, 136.
774. Hall D. O., Cammack R., Rao K. K. (1973). *Space Life Sciences*, **4**, 455.
775. Hall D. O., Cammack R., Rao K. K. (1973) in: Swain (1973).
776. Hall D. O., Cammack R., Rao K. K. (1974). *Origin of Life*, **5**, 363.

777. Hall D. O., Cammack R., Rao K. K. (1975). Science Prog., **62**, 285.
778. Hall D. O., Evans M. C. W. (1969). Nature, **223**, 1342.
779. Hall D. O., Reeves S. C., Baltscheffsky H. (1971). Biochem. Biophys. Res. Commun., **43**, 359.
780. Hall J. B. (1971). J. Theoret. Biol., **30**, 429.
781. Hall J. B. (1973). J. Theoret. Biol., **38**, 413.
782. Hall J. B. (1973). Space Life Sciences, **4**, 204.
783. Hall R. P. (1967) in: Chen (1967), Vol. 1.
784. Hall W. T., Claus G. (1963). J. Cell Biol., **19**, 551.
785. Hall W. T., Claus G. (1967). J. Phycol., **3**, 37.
786. Hallam A. (1974). Nature, **251**, 568.
787. Hamilton E. I. (1965). Applied Geochronology, London.
788. Hammond A. L. (1973). Science, **179**, 463.
789. Hanawalt P. C. (1968) in: Giese (1964), Vol. 4.
790. Hansen T. A., van Gernerden H. (1972). Arch. Mikrobiol., **86**, 49.
791. Hansen T. A., Veldkamp H. (1973). Arch. Mikrobiol., **92**, 45.
792. Hanson E. D. (1966). Quart. Rev. Biol., **41**, 1.
793. Hanson J. B., Hodges T. K. (1967). Current Topics Bioenergetics, **2**, 65.
794. Harada K., Fox S. W. (1964). Nature, **201**, 335.
795. Harborne J. B., Ed. (1970). Phytochemical Phylogeny, London.
796. Hare P. E. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
797. Hare P. E., Abelson P. H. (1968). Carnegie Inst. Wash. Yearbook, **66**, 526.
798. Hare P. E., Mitterer R. M. (1969). Carnegie Inst. Yearbook 1967—1968, 205.
799. Harold F. M. (1966). Bact. Rev., **30**, 772.
800. Harold F. M. (1970). Adv. Microb. Physiol., **4**, 46.
801. Harold F. M. (1972). Bact. Rev., **36**, 172.
802. Harold R., Stanier R. Y. (1955). Bact. Rev., **19**, 49.
803. Harrison K. (1960). A Guide-Book to Biochemistry, Cambridge.
804. Harteck P., Jensen J. H. D. (1948). Z. Naturforsch., **3a**, 591.
805. Hartley B. S. (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
806. Hastings J. W. (1968). Ann. Rev. Biochem., **37**, 597.
807. Hatch M. D. (1971). Biochem. J., **125**, 425.
808. Hatch M. D. (1971) in: Hatch et al. (1971).
809. Hatch M. D., Osmond C. B., Slatyer R. O., Eds. (1971). Photosynthesis and Photorespiration, New York.
810. Hatch M. D., Slack C. R. (1966). Biochem. J., **101**, 103.
811. Hatch M. D., Slack C. R. (1969). Biochem. Biophys. Res. Commun., **43**, 589.
812. Hatch M. D., Slack C. R. (1970). Ann. Rev. Plant Physiol., **21**, 141.
813. Haugaard N. (1968). Physiol. Rev., **48**, 311.
814. Haukell A. D., Lie S. (1971). J. Gen. Microbiol., **69**, 135.
815. Hauska G., Reimer S., Trebst A. (1974). Biochim. Biophys. Acta, **357**, 1.
816. Hayashi O. (1962). Ann. Rev. Biochem., **31**, 25.
817. Hayashi O., Ed. (1974). Molecular Mechanisms of Oxygen Activation, New York.
818. Hayashi O., Nozaki M. (1969). Science, **164**, 389.
819. Hayatsu R., Studier M. H., Matsuoka S., Anders E. (1972). Geochim. Cosmochim. Acta, **36**, 555.
820. Hayes J. M. (1967). Geochim. Cosmochim. Acta, **31**, 1395.
821. Heber U. (1973). Biochim. Biophys. Acta, **305**, 140.
822. Heberer G., Ed. (1967). Die Evolution der Organismen, St Vol. 1.
823. Hedges R. W. (1972). Heredity, **28**, 39.

824. *Hegeman G. D., Rosenberg S. L.* (1970). *Ann. Rev. Microbiol.*, **24**, 429.
825. *Hegnauer R.*, Ed. (1962, etc.). *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Basel.
826. *Heidt L. J.* (1966). *J. Chem. Educ.*, **43**, 623.
827. *Heldt H. W., Sauer F.* (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, **234**, 83.
828. *Helmholtz H. von* (1869). Über das Ziel und die Fortschritte der Naturwissenschaft, reprinted in: *Hörz und Wollgast* (1971).
829. *Hempfling W. P.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **205**, 169.
830. *Hempfling W. P., Vishniac W.* (1965). *Biochem. Z.*, **342**, 272.
831. *Hemingway A.* (1963). *Physiol. Rev.*, **43**, 397.
832. *Hendley D. D.* (1955). *J. Bact.*, **70**, 625.
833. *Hendrie M. S., Hotchkiss W., Shewan J. M.* (1970). *J. Gen. Microbiol.*, **64**, 151.
834. *Herrara A. L.* (1942). *Science*, **96**, 14.
835. *Heslop-Harrison J.* (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **12**, 14.
836. *Hevesy G. von* (1948). *Radioactive Indicators*, New York.
837. *Heywood V. H.* (1966) in: Swain (1966).
838. *Hickman C. J.* (1965) in: Ainsworth and Sussman (1965).
839. *Hickman M. H.* (1974). *Nature*, **251**, 295.
840. *Hill D. L.* (1972). *The Biochemistry and Physiology of Tetrahymena*, New York.
841. *Hill R.* (1939). *Proc. Roy Soc. B*, **127**, 192.
842. *Hill R.* (1951). *Symp. Soc. Exp. Biol.*, **5**, 223.
843. *Hill R.* (1956). *Proc. 3rd Int. Congr. Biochem.*, Brussels.
844. *Hill R.* (1965). *Essays Bioenergetics*, **1**, 121.
845. *Hill R., Bendall F.* (1960). *Nature*, **186**, 136.
846. *Hill T. L., Morales M. F.* (1951). *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1656.
847. *Hind G., Olson J. M.* (1968). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **19**, 249.
848. *Hinshelwood C.* (1961). *Chem. and Ind.*, 1050.
849. *Hirsch P.* (1968). *Nature*, **217**, 555.
850. *Hittelman K. J., Bertin R., Butcher R. W.* (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **338**, 398.
851. *Hoch G., Knox R. S.* (1968) in: Giese (1964), Vol. 3.
852. *Hoch G., Kok B.* (1961). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **12**, 155.
853. *Hochachka P. W., Mustafa T.* (1972). *Science*, **178**, 1056.
854. *Hochachka P. W., Storey K. B.* (1975). *Science*, **187**, 613.
855. *Hochstim A. R.* (1963). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **50**, 200.
856. *Hochstim A. R.* (1971) in: Buvet and Ponnamperna (1971).
857. *Hodgson G. W., Baker B. L.* (1969). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 943.
858. *Hodgson G. W., Ponnamperna C.* (1968). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **59**, 22.
859. *Höber R.* (1931). *Lehrbuch der Physiologie des Menschen*, 6, Aufl., p. 350, Berlin.
860. *Hoefs J.* (1965). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 399.
861. *Höpner T., Trautwein A.* (1971). *Arch. Mikrobiol.*, **77**, 26.
862. *Hoering T. C.* (1967) in: Abelson (1967).
863. *Hörz H., Wollgast S.* (1971). *Hermann von Helmholtz, Naturphilosophische Vorträge und Aufsätze*, Berlin.
864. *Hoffmann-Ostenhof O., Weigert W.* (1952). *Naturwiss.*, **38**, 303.
865. *Hogg J. F.* (1969). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **168**, 281.
866. *Hogness D. S., Cohn M., Monod J.* (1955). *Biochim. Biophys. Acta*, **16**, 99.
867. *Holland H. D.* (1962) in: Engel A. E. J. et al., Eds., *Petrologic Studies: A Volume in Honor of A. F. Buddington*, Geol. Soc. Amer., New York.
868. *Holland H. D.* (1964) in: Brancazio and Cameron (1964).

869. Holland H. D. (1965). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **53**, 1173.
870. Holland H. D. (1972). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 637.
871. Holland H. D. (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1390.
872. Holm-Hansen O. (1968). *Ann. Rev. Microbiol.*, **22**, 47.
873. Holmes A. (1946). *Nature*, **157**, 680.
874. Honigberg B. M. (1967) in: Florkin and Scheer (1967), Vol. 1.
875. Horecker B. L. (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
876. Horecker B. L. (1962). *The Harvey Lectures, Series 57*, New York.
877. Horecker B. L. (1965). *J. Chem. Education*, **42**, 244.
878. Horio T., Kamen M. D. (1962). *Biochemistry*, **1**, 1141.
879. Horio T., Kamen M. D. (1970). *Ann. Rev. Microbiol.*, **24**, 399.
880. Horowitz N. H. (1945). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **31**, 153.
881. Horowitz N. H. (1965) in: Bryson and Vogel (1965).
882. Horowitz N. H., Miller S. L. (1962). *Fortsch. Chem. organ. Naturst.*, **20**, 423.
883. Horton A. A., Hall D. O. (1968). *Nature*, **218**, 386.
884. Horvath R. S. (1974). *J. Theor. Biol.*, **48**, 361.
885. Houtermans F. G. (1946). *Naturwiss.*, **33**, 185.
886. Houtermans F. G. (1953). *Nuovo Cimento*, **10**, 1623.
887. Hoyer B. H., McCarthy B. J., Bolton E. T. (1964). *Science*, **144**, 959.
888. Hruban Z., Rechcigl M. (1969). *Microbodies and Related Particles*, New York.
889. Hubbert K. M. (1971). *Scient. Amer.*, **224** (3), 60.
890. Hubley J. H., Mitton J. R., Wilkinson J. F. (1974). *Arch. Mikrobiol.*, **95**, 365.
891. Huennekens F. M., Whiteley H. R. (1960) in: Florkin and Mason (1960), Vol. 1.
892. Hughes D. E., Wimpenny J. W. T. (1969). *Adv. Microb. Physiol.*, **3**, 197.
893. Hungate R. E. (1967). *The Rumen and its Microbes*, London.
894. Hunt G. E. (1974). *Endeavour*, **33**, 23.
895. Hunt G. E., Bartlett J. T. (1973). *Endeavour*, **32**, 39.
896. Hurlburt E. O. (1928). *J. Opt. Soc. Amer.*, **17**, 15.
897. Hurley P. M., Pinson W. H., Nagy B., Teska T. M. (1972). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 360.
898. Hutchinson G. E. (1954) in: Kuiper (1954).
899. Hutner S. H. (1961). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **11**, 1.
900. Hutner S. H., Provasoli L. (1951) in: Lwoff (1951).
901. Huxley A. F. (1970). *Chem. in Brit.*, **6**, 477.
902. Huxley T. H. (1876), quoted by Hutner (1961).
903. Ibanez J., Kimball A. P., Oró J. (1971). *Science*, **173**, 444.
904. Ikawa M. (1964) in: Leone (1964).
905. Ikuma H. (1972) *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **23**, 419.
906. Imshenetskii A. A. (1961). 5th Int. Congr. Biochem., Moscow.
907. Ingersoll A. P., Leovy C. B. (1971). *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, **9**, 147.
908. Ingold C. T. (1969). *The Biology of Fungi*, London.
909. Ingraham L. L., Pardee A. B. (1967) in: Greenberg (1967), Vol. 1.
910. Irving L. (1939). *Physiol. Rev.*, **19**, 112.
911. Ishaque M., Aleem M. I. H. (1971) in: Buvet and Ponnampereuma (1971).
912. Ishimoto M., Egami F. (1957) in: Oparin et al. (1957).
913. Ismail-Beigi F., Edelman I. S. (1970). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **67**, 1071.
914. Izawa S., Good N. E. (1968). *Biochim. Biophys. Acta*, **162**, 380.

915. Jackson J. B., Crofts A. R. (1968). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **32**, 908.
916. Jackson W. A., Volk J. R. (1970). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **21**, 385.
917. Jacobson K. B., Kaplan N. O. (1957). *J. Biol. Chem.*, **226**, 603.
918. Jacq C., Lederer F. (1974). *Eur. J. Biochem.*, **41**, 311.
919. Jahn B. M., Shih C. Y. (1974). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 873.
920. Jahn E. (1924). *Beiträge zur botanischen Protistologie I. Die Polyangiden*, Leipzig.
921. James W. O., Das V. S. R. (1957). *New Phytol.*, **56**, 325.
922. Jane F. W. (1955). *New Biology*, Vol. 19, London.
923. Janssen M. A., Hills R. E., Thornton D. D., Welch W. J. (1973). *Science*, **179**, 994.
924. Jeffcoat R., Dagley S. (1973). *Nature New Biol.*, **241**, 186.
925. Jensen O. (1909). *Centralbl. Bakt. Abt. II*, **22**, 305.
926. Jensen R. G., Bassham J. A. (1966). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **56**, 1095.
927. Jinks J. L. (1964). *Extrachromosomal Inheritance*, Englewood Cliffs.
928. Joel C. D., Treble D. E., Ball E. G. (1964). *Feder. Proc.*, **23**, 271.
929. John P., Whatley F. R. (1975). *Nature*, **254**, 495.
930. Joklik W. K. (1974) in: *Carlile and Skehel* (1974).
931. Joliot P. (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 418.
932. Joliot P., Joliot A. (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **305**, 302.
933. Jollès P., Jollès J. (1971). *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **22**, 97.
934. Jones C. W., Vernon L. P. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **180**, 149.
935. Jones D., Sneath P. H. A. (1970). *Bact. Rev.*, **34**, 40.
936. Jones J. D. (1972). *Comparative Physiology of Respiration*, London.
937. Jones M. E., Lipmann F. (1960). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **46**, 1194.
938. Jones W. J., Ackrell B. A. C., Erickson S. K. (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, **245**, 54.
939. Jukes T. H. (1974). *Origin of Life*, **5**, 331.
940. Jungck J. R., Fox S. W. (1973). *Naturwiss.*, **60**, 425.
941. Junge C. (1972). *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, **98**, 771.
942. Kalckar H. (1937). *Enzymologia*, **2**, 47.
943. Kalckar H. (1941). *Chem. Rev.*, **28**, 71.
944. Kalckar H. (1966) in: *Kaplan and Kennedy* (1966).
945. Kalckar H. (1966) in: *Cairns et al.* (1966).
946. Kalckar H. (1969). *Biological Phosphorylation*, Englewood Cliffs.
947. Kalckar H. (1973). *Conference on the Historical Development of Bioenergetics*, American Academy of Arts and Sciences.
948. Kalkowski E. (1908). *Z. Dtsch. Geol. Ges.*, **60**, 68.
949. Kamen M. D. (1963). *Primary Processes in Photosynthesis*, New York.
950. Kamen M. D., Gest H. (1949). *Science*, **109**, 560.
951. Kamen M. D., Horio T. (1970). *Ann. Rev. Biochem.*, **39**, 673.
952. Kamen M. D., Vernon L. P. (1955). *Biochim. Biophys. Acta*, **17**, 10.
953. Kanazawa T., Kanazawa K., Kirk M. R., Bassham J. A. (1970). *Plant and Cell Physiol.*, **11**, 149.
954. Kaplan N. O., Kennedy E. P., Eds. (1966). *Current Aspects of Biochemical Energetics*, New York.
955. Karakashian S. J. (1963). *Physiology Zoology*, **36**, 52.
956. Karakashian S. J. (1970). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **175**, 474.
957. Karakashian S. J., Siegel R. W. (1965). *Exp. Parasitol.*, **17**, 103.
958. Kasha M., Pullman B., Eds. (1962). *Horizons in Biochemistry*, New York.

959. Katchalsky A. (1973). *Naturwiss.*, **60**, 215.
960. Katz A., Drews G., Mayer H., Fromme I. (1974). *J. Bact.*, **120**, 672.
961. Katz E. (1949) in: Franck and Loomis (1949).
962. Katz J. J., Norris J. R. (1973). *Current Topics Bioenergetics*, **5**, 41.
963. Kawaguti S., Yamasu T. (1965). *Biol. J. Okayama Univ.*, **3**, 57.
964. Kayushin L. P., Skulachev V. P. (1974). *FEBS Letters*, **39**, 39.
965. Ke B. (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **301**, 1.
966. Ke B., Hansen R. E., Beinert H. (1973). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **70**, 2941.
967. Keeton W. T. (1972). *Biological Science*, New York.
968. Keil F. (1912). *Beitr. Biol. Pflanz.*, **11**, 335.
969. Keilin D. (1953). *Nature*, **172**, 390.
970. Keilin D. (1966). *The History of Cell Respiration and Cytochrome*, Cambridge.
971. Keilin D., Ryley J. F. (1953). *Nature*, **172**, 451.
972. Keilin D., Tissières A. (1953). *Nature*, **172**, 393.
973. Keister D. L., Yike N. J. (1966). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **24**, 519.
974. Keister D. L., Yike N. J. (1967). *Arch. Biochem. Biophys.*, **121**, 415.
975. Keister D. L., Minton N. J. (1971). *Arch. Biochem. Biophys.*, **147**, 330.
976. Kellogg W. W., Cadle R. D., Allen E. R., Lazrus A. L., Martell E. A. (1972). *Science*, **175**, 587.
977. Kelly D. P. (1967). *Science Prog.*, **55**, 35.
978. Kelly D. P. (1968). *Arch. Mikrobiol.*, **61**, 59.
979. Kelly D. P. (1971). *Ann. Rev. Microbiol.*, **25**, 177.
980. Kelvin Lord (1882). *Phil. Math. Papers*, Cambridge, Vol. 1.
981. Kennedy E. P., Lehninger A. L. (1948). *J. Biol. Chem.*, **172**, 874.
982. Kenyon D. H., Steinman G. (1969). *Biochemical Predestination*, New York.
983. Kessler E. (1960) in: Ruhland (1960), Vol. V/1.
984. Kidston R., Lang W. H. (1921). *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **52**, 855.
985. Kiesow L. A. (1967). *Current Topics Bioenerget.*, **2**, 96.
986. Kimball A. P., Oró J., Eds. (1971). *Prebiotic and Biochemical Evolution*, Amsterdam.
987. Kimura M. (1968). *Nature*, **217**, 624.
988. Kimura M. (1968). *Genet. Res.*, **11**, 247.
989. Kimura M., Ohta T. (1974). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **71**, 2848.
990. King J. L., Jukes T. H. (1969). *Science*, **164**, 788.
991. King T. E., Mason H. S., Morrison M., Eds. (1964). *Symposium on Oxidases and Related Redox Systems*, New York.
992. Kirchhoff J., Trüper H. G. (1974). *Arch. Microbiol.*, **100**, 115.
993. Kirk J. T. (1966) in: Goodwin (1966).
994. Kirk J. T., Tilney-Bassett R. A. (1967). *The Plastids*, London.
995. Kirsten T., Krankowsky D., Zähringer J. (1963). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 1.
996. Kisaki T., Tolbert N. E. (1969). *Plant Physiol.*, **44**, 242.
997. Kistner A. (1954). *Kon. Nederl. Akad. Wet., Proc. Ser. C*, **57** (2).
998. Kleiber M. (1961). *The Fire of Life*, New York.
999. Klein R. M. (1970). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **175**, 623.
1000. Klein R. M., Cronquist A. (1967). *Quart. Rev. Biol.*, **42**, 105.
1001. Klemme J. H. (1968). *Arch. Mikrobiol.*, **64**, 29.
1002. Klemme J. H. (1969). *Z. Naturforsch.*, **24b**, 67.
1003. Klemme J. H., Schlegel H. G. (1968). *Arch. Mikrobiol.*, **63**, 154.
1004. Klingenberg M. (1958). *Arch. Biochim. Biophys.*, **75**, 376.

1005. *Klingenberg M.* (1963). *Angew. Chem.*, **75**, 900.
1006. *Klingenberg M., Schollmeyer P.* (1960). *Biochem. Z.*, **333**, 335.
1007. *Klob W., Kandler O., Tanner W.* (1973). *Plant Physiol.*, **51**, 825.
1008. *Klotz I. M.* (1957). *Energetics in Biochemical Reactions*, New York.
1009. *Klotz I. M.* (1964). *Chemical Thermodynamics*, New York.
1010. *Kluge M.* (1971) in: *Hatch et al.* (1971).
1011. *Kluyver A. J.* (1931). *The Chemical Activities of Microorganisms*, London.
1012. *Kluyver A. J.* (1952). *Chem. and Ind.*, 136.
1013. *Kluyver A. J.* (1953). 6th Int. Congr. Microbiol., Rome.
1014. *Kluyver A. J., Donker H. J. L.* (1926). *Chem. d. Zelle und Gew.*, **13**, 124.
1015. *Kluyver A. J., Van Niel C. B.* (1936). *Zentralbl. Bakt., Abt. II*, **94**, 369.
1016. *Kluyver A. J., Van Niel C. B.* (1956). *The Microbe's Contribution to Biology*, Cambridge.
1017. *Knaf D., Arnon D. I.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **226**, 400.
1018. *Knobloch K.* (1966). *Planta*, **70**, 73, 172.
1019. *Knobloch K., Eley J. H., Aleem M. I. H.* (1971). *Arch. Mikrobiol.*, **80**, 97.
1020. *Knox R. S.* (1969). *Biophys. J.*, **9**, 1351.
1021. *Koch A. L.* (1972). *Genetics*, **72**, 297.
1022. *Kockarts G.* (1973). *Space Sciences Rev.*, **14**, 723.
1023. *Kohlmiller E. F., Gest H.* (1951). *J. Bact.*, **61**, 269.
1024. *Kohne D.* (1970). *Quart. Rev. Biophys.*, **3**, 327.
1025. *Kohno T., Yournon J.* (1971). *J. Biol. Chem.*, **246**, 2203.
1026. *Kok B.* (1967) in: *San Pietro et al.* (1967).
1027. *Kok B., Chenaie G. M.* (1966). *Current Topics Bioenerget.*, **1**, 2.
1028. *Kok B., Jagendorf A.* (1963). *Photosynthetic Mechanisms in Green Plants*, Publ. 1145, U. S. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council.
1029. *Kok B., Malkin S., Owens O., Forbush B.* (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 446.
1030. *Kok B., Rurainski H. J., Owens O. V.* (1965). *Biochim. Biophys. Acta*, **109**, 347.
1031. *Kondratieva E. N.* (1963). *Photosynthetic Bacteria* (Russ.), Moscow.
1032. *Konings A. W. T.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **223**, 398.
1033. *Korman E. F., Addink A. D. F., Wakabayashi T., Green D. E.* (1970). *J. Bioenerget.*, **1**, 9.
1034. *Korn E. D.* (1969) in: *Cole* (1968), Vol. 2.
1035. *Kornberg H. L.* (1959). *Ann. Rev. Microbiol.*, **13**, 49.
1036. *Kornberg H. L.* (1966). *Essays in Biochem.*, **2**, 1.
1037. *Kornberg H. L., Krebs H. A.* (1957). *Nature*, **179**, 988.
1038. *Kornberg H. L., Quayle J. R.* (1970) in: *Bartley et al.* (1970).
1039. *Kortschak H. P., Hartt C. E., Burr G. O.* (1965). *Plant Physiol.*, **40**, 209.
1040. *Krampitz L. O.* (1961) in: *Gunsalus and Stanier* (1960), Vol. 2.
1041. *Krasnovsky A. A.* (1960). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **11**, 363.
1042. *Krasnovsky A. A.* (1972). *Biophys. J.*, **12**, 749.
1043. *Krasnovsky A. A., Voinovskaya K. K.* (1952). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **67**, 325.
1044. *Krebs H. A.* (1972). *Essays in Biochemistry*, **8**, 1.
1045. *Krebs H. A., Gurin S., Eggleston L. V.* (1952). *Biochem. J.*, **51**, 614.
1046. *Krebs H. A., Johnson W. A.* (1937). *Enzymologia*, **4**, 148.
1047. *Krebs H. A., Kornberg H. L.* (1957). *Energy Transformations in Living Matter*, Berlin.
1048. *Krebs H. A., Lowenstein J. M.* (1960) in: *Greenberg* (1960), Vol. 1.

1049. Krebs H. A., Veech R. L. (1970) in: Sund H., Ed. (1970). Pyridine Nucleotide-dependent Dehydrogenases, Berlin.
1050. Kreisel H. (1969). Grundzüge eines natürlichen Systems des Pilze, Jena.
1051. Krinsky N. I. (1967) in: Goodwin (1967).
1052. Krinsky N. I. (1968) in: Giese (1964), Vol. 3.
1053. Krogh A. (1941). The Comparative Physiology of Respiratory Mechanisms, Philadelphia.
1054. Krogmann D. W. (1973) in: Carr and Whitton (1973).
1055. Kroon A. M., Saccone C., Eds. (1974). The Biogenesis of Mitochondria, New York.
1056. Kubitschek H. E. (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
1057. Künzler A., Pfennig N. (1973). Arch. Mikrobiol., 91, 83.
1058. Kuntzel H. (1969). Nature, 222, 142.
1059. Kuntzel H., Noll H. (1967). Nature, 215, 1340.
1060. Kuhn H. (1972). Angew. Chem., 80, 838.
1061. Kuiper G. P., Ed. (1952). The Atmosphere of the Earth and Planets, Chicago.
1062. Kuiper G. P. (1952) in: Kuiper (1952).
1063. Kuiper G. P., Ed. (1954). The Earth as a Planet, Chicago.
1064. Kulaev I. S. (1971) in: Buvet and Ponnamperna (1971).
1065. Kulaev I. S., Bobyk M. A. (1971). Biokhimiya, 36, 426.
1066. Kushner D. J. (1969). Bact. Rev., 33, 302.
1067. Kuenzolden K. A. (1974). Origin of Life, 5, 71.
1068. Kuenzolden K. A., Hodgson G. W. (1969). Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1195.
1069. Kuenzolden K. A., Lawless J. G., Pering K., Peterson E., Flores J., Ponnamperna C., Kaplan I. R., Moore C. (1970). Nature, 228, 923.
1070. Kuenzolden K. A., Lawless J. G., Ponnamperna C. (1971). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 68, 486.
1071. Kuenzolden K. A., Peterson E., Brown F. S. (1970). Science, 169, 1079.
1072. Kuenzolden K. A., Peterson E., Pollock G. E. (1969). Nature, 221, 141.
1073. La Berge G. L. (1967). Bull. Geol. Soc. Am., 78, 331.
1074. Laetsch W. M. (1969). Science Prog., 57, 323.
1075. Laetsch W. M. (1971) in: Hatch (1971).
1076. Laetsch W. M. (1974). Ann. Rev. Plant Physiol., 25, 27.
1077. Lampe H. H., Drews G. (1972). Arch. Mikrobiol., 84, 1.
1078. Lance C., Bonner W. D. (1968). Plant Physiol., 43, 756.
1079. Lang N. J. (1968). Ann. Rev. Microbiol., 22, 15.
1080. Lang N. J., Whitton B. A. (1973) in: Carr and Whitton (1973).
1081. Lapan E. A., Morowitz H. J. (1972). Scient. Amer., 227 (6), 94.
1082. Lardy H. A., Ferguson S. M. (1969). Ann. Rev. Biochem., 38, 991.
1083. Larimer J. W. (1973). Space Science Rev., 15, 103.
1084. Larimer J. W., Anders E. (1970). Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1239.
1085. La Rivière J. W. M. (1959). Jan Albert Kluyver, Amsterdam.
1086. Larsen H. (1954). Symp. Soc. Gen. Microbiol., 4, 186.
1087. Larsen H. (1960) in: Ruhland (1960), Vol. 5/2.
1088. Larsen H., Yocum C. S., Van Niel C. B. (1952). J. Gen. Physiol., 36, 161.
1089. Lasaga A. C., Holland H. D., Dwyer M. J. (1971). Science, 174, 53.
1090. Lascelles J. (1960). J. Gen. Microbiol., 23, 499.
1091. Lascelles J. (1962) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 3.

1092. *Lascelles J.* (1964). *Tetrapyrrole Biosynthesis and its Regulation*, New York.
1093. *Lascelles J.* (1964) in: *Dickens and Neil* (1964).
1094. *Lascelles J.* (1968). *Adv. Microb. Physiol.*, 2, 1.
1095. *Lascelles J., Wertlieb D.* (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, 226, 328.
1096. *Lauterborn R.* (1895). *Z. wiss. Zool.*, 59, 537.
1097. *Lawless J. G.* (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2207.
1098. *Lawless J. G., Folsom C. E., Kuenvolden K. A.* (1972). *Scient. Amer.*, 226 (6), 38.
1099. *Lawless J. G., Kuenvolden K. A., Peterson E., Ponnampertuma C.* (1972). *Nature*, 236, 66.
1100. *Lawless J. G., Kuenvolden K. A., Peterson E., Ponnampertuma C., Moore C.* (1971). *Science*, 173, 626.
1101. *Lawless J. G., Peterson E.* (1975). *Origin of Life*, 6, 3.
1102. *Lawrence A. J., Quayle J. R.* (1970). *J. Gen. Microbiol.*, 63, 371.
1103. *Lebedeff A. F.* (1908). *Biochem. Z.*, 7, 1, quoted by Kluyver and Van Niel (1956).
1104. *Lebedeff A. F.* (1921), quoted by Arnon (1961).
1105. *Lederberg J.* (1952). *Physiol. Rev.*, 32, 403.
1106. *Lederberg J., Cowie D. B.* (1958). *Science*, 127, 1473.
1107. *Lee R. E.* (1972). *Nature*, 237, 44.
1108. *Leech R. M.* (1968) in: *Pridham* (1968).
1109. *Leedale G. F.* (1970). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 175, 429.
1110. *Leedale G. F.* (1971). *The Euglenoids*, Oxford.
1111. *Leedale G. F.* (1974). *Taxon*, 23, 225.
1112. *Lees H.* (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, 4, 84.
1113. *Lees H.* (1960). *Ann. Rev. Microbiol.*, 14, 83.
1114. *Lees H.* (1962). *Bact. Rev.*, 26, 165.
1115. *LeGall J., Postgate J. R.* (1973). *Adv. Microb. Physiol.*, 10, 82.
1116. *Lehninger A. L.* (1964). *The Mitochondrion*, New York.
1117. *Lehninger A. L.* (1970). *Biochemistry*, New York.
1118. *Lehninger A. L.* (1971). *Bioenergetics*, New York.
1119. *Léjohn H. B.* (1971). *Nature*, 231, 164.
1120. *Lemberg R.* (1969). *Physiol. Rev.*, 49, 48.
1121. *Lemberg R., Barrett J.* (1973). *Cytochromes*, London.
1122. *Lemmon R. M.* (1970). *Chem. Rev.*, 70, 95.
1123. *Lemmon R. M.* (1973). *Contemp. Phys.*, 14, 463.
1124. *Lemmon R. M.* (1973). *Environment Biol. Med.*, 2, 1.
1125. *Lemoigne M.* (1925). *Ann. Inst. Pasteur*, 39, 144.
1126. *Lenfant C.* (1969) in: *Andersen* (1969).
1127. *Leone C. A., Ed.* (1964). *Taxonomic Biochemistry, Physiology and Serology*, New York.
1128. *Lepp H., Goldich S. S.* (1964). *Econ. Geol.*, 59, 1025.
1129. *Levine N. D.* (1972) in: *Chen* (1967), Vol. 4.
1130. *Levine R. P.* (1968). *Science*, 162, 768.
1131. *Levine R. P.* (1969). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 20, 523.
1132. *Levitt L. S.* (1953). *Science*, 118, 696.
1133. *Levy R. L., Grayson M. A., Wolf C. J.* (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 467.
1134. *Lewin R. A., Ed.* (1962). *Physiology and Biochemistry of Algae*, New York.
1135. *Lewin R. A.* (1969). *J. Gen. Microbiol.*, 58, 189.
1136. *Lewin R. A., Lounsbery D. M.* (1969). *J. Gen. Microbiol.*, 58, 145.
1137. *Lewis D.* (1970) in: *Miller* (1970).
1138. *Lewis E. B.* (1951). *Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol.*, 16, 159.
1139. *Lewis G. N., Lipkin D.* (1942). *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2801.

1140. Lewis G. N., Randall M. (1923). Chemical Thermodynamics, New York, quoted after the German edition, Vienna 1927.
1141. Lewis J. S. (1971). Amer. Scient., 59, 557.
1142. Lewis J. S. (1973). Space Science Rev., 14, 401.
1143. Liaaen-Jensen S., Andrewes A. G. (1972). Ann. Rev. Microbiol., 26, 225.
1144. Licari G. R., Cloud P. E. (1968). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 59, 1053.
1145. Licari G. R., Cloud P. E. (1972). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 69, 2500.
1146. Lieberman M., Baker J. E. (1965). Ann. Rev. Plant Physiol., 16, 343.
1147. Lien S., Gest H. (1973). J. Bioenerget., 4, 423.
1148. Lien S., Gest H. (1973). Arch. Biochem. Biophys., 159, 730.
1149. Lindberg O., Ed. (1970). Brown Adipose Tissue, New York.
1150. Lindenmayer A. (1965) in: Ainsworth and Sussman (1965).
1151. Lindenmayer A., Smith L. (1964). Biochim. Biophys. Acta, 93, 445.
1152. Lindmark D. G., Müller M. (1973). J. Biol. Chem., 248, 7724.
1153. Linke H. A. B. (1969). Arch. Microbiol., 64, 203.
1154. Linnane A. W., Haslam J. M., Lukins H. B., Nagley P. (1972). Ann. Rev. Microbiol., 26, 163.
1155. Lipmann F. (1941). Adv. Enzymol., 1, 99.
1156. Lipmann F. (1946) in: Green (1946).
1157. Lipmann F. (1951) in: McElroy and Glass (1951).
1158. Lipmann F. (1965) in: Fox (1965).
1159. Lipmann F. (1971). Wanderings of a Biochemist, New York.
1160. Lipmann F. (1972). Science, 173, 875.
1161. Liu A. Y., Black C. C. (1972). Arch. Biochem. Biophys., 149, 269.
1162. Ljungdahl L. G., Wood H. G. (1969). Ann. Rev. Biochem., 23, 515.
1163. Lloyd D. (1974). The Mitochondria of Microorganisms, New York.
1164. Locke M., Ed. (1964). Cellular Membranes in Development, New York.
1165. Löb W. (1913). Ber. Deutsch. Chem. Ges., 46, 684.
1166. Löw H., Alm B. (1964). First Meet. Europ. Biochem. Soc.
1167. Lohrmann R., Orgel L. E. (1968). Science, 161, 64.
1168. Lohrmann R., Orgel L. E. (1973). Nature, 244, 418.
1169. Loomis R. S., Williams W. A., Hall A. E. (1971). Ann. Rev. Plant Physiol., 22, 431.
1170. Lopuchin A. S. (1975). Origin of Life, 6, 45.
1171. Loquin M. (1972). Synopsis Generalis Fungorum, Paris.
1172. Lorimer G. H., Andrews T. J. (1973). Nature, 243, 369.
1173. Losada M., Trebst L. V., Ogata S., Arnon D. I. (1960). Nature, 186, 753.
1174. Losada M., Whatley F. R., Arnon D. I. (1961). Nature, 190, 606.
1175. Lovelock J. E., Margulis L. (1974). Origins of Life, 5, 93.
1176. Lovenberg W., Ed. (1973). Iron-Sulfur Proteins, New York.
1177. Lowenstein J. M. (1967) in: Greenberg (1967, etc.), Vol. 1.
1178. Lowenstein J. M., Ed. (1969). Citric Acid Cycle: Control and Compartmentation, New York.
1179. Lowenstein O., Ed. (1962, etc.). Adv. Compar. Physiol. Biochem., New York.
1180. Luck D. J. (1963). J. Cell Biol., 16, 783.
1181. Luck D. J., Rich E. (1969). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 52, 931.
1182. Lundegardh H. (1961). Nature, 192, 243.
1183. Lundsgaard E. (1930). Biochem. Z., 217, 162.

1184. Luria S. E., Darnell J. E. (1967). General Virology, New York.
1185. Lwoff A. (1944). L'évolution physiologique, Paris.
1186. Lwoff A. (1951) in: Lwoff (1951).
1187. Lwoff A., Ed. (1951). Biochemistry and Physiology of Protozoa, New York, Vol. 1.
1189. Lwoff A. (1957). J. Gen. Microbiol., 17, 239.
1190. Lwoff A., Tournier P. (1966). Ann. Rev. Microbiol., 20, 45.
1191. Lwoff M. (1951) in: Lwoff (1951).
1192. MacGregor A. M. (1940). Trans. Geol. Soc. S., Africa, 43, 9.
1193. Machta L., Hughes E. (1970). Science, 168, 1582.
1194. Mägdefrau K. (1967). in: Heberer (1967).
1195. Mahler H. R., Bastos R. N. (1974). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 71, 2241.
1196. Malkin R. (1971). Biochim. Biophys. Acta, 253, 421.
1197. Malkin R., Aparicio P. J., Arnon D. I. (1962). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 71, 2362.
1198. Malkin R., Bearden A. J. (1971). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 68, 16.
1199. Malkin R., Bearden A. J. (1973). Biochim. Biophys. Acta, 292, 169.
1200. Malkin R., Rabinowitz J. C. (1967). Ann. Rev. Biochem., 36, 113.
1201. Malmström B. G. (1973). Quart. Rev. Biophys., 6, 389.
1202. Mamikunian G., Briggs M. H., Eds. (1965). Current Aspects of Exobiology, London.
1203. Mandel M. (1969). Ann. Rev. Microbiol., 23, 239.
1204. Mandeles S. (1972). Nucleic Acid Sequence Analysis, New York.
1205. Margoliash E. (1963). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 50, 672.
1206. Margoliash E. (1964) in: Dickens and Neil (1964).
1207. Margoliash E., Barlow G. H., Byers V. (1970). Nature, 228, 773.
1208. Margoliash E., Fitch W. M., Dickerson R. E. (1971) in: Schoffeniels (1971).
1209. Margulis L. (1968). Science, 161, 1020 (=L. Sagan).
1210. Margulis L. (1969). J. Geol., 77, 606.
1211. Margulis L. (1970). Origin of Eukaryotic Cells, New Haven.
1212. Margulis L. (1971). Evolution, 25, 242.
1213. Marmur J. (1962). Bull. New York Acad. Med., 38, 364.
1214. Marmur J., Falkow S., Mandel M. (1963). Ann. Rev. Microbiol., 17, 329.
1215. Marmur J., Lane D. (1970). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 46, 453.
1216. Maroc J., Azerad R., Kamen M. D., LeGall J. (1970). Biochim. Biophys. Acta, 197, 87.
1217. Marrs B., Stahl C. L., Lien S., Gest H. (1972). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 69, 916.
1218. Marsh H. V., Galmiche J. M., Gibbs M. (1965). Plant. Physiol., 40, 1013.
1219. Martin G. W. (1968) in: Ainsworth and Sussman (1965), Vol. 3.
1220. Mason H. S. (1965). Ann. Rev. Biochem., 34, 595.
1221. Mathews F. S., Levine M., Argos P. (1971). Nature New Biol., 233, 15.
1222. Matthews C. N. (1971) in: Buvet and Ponnampertuma (1971).
1223. Matthews C. N. (1975). Origin of Life, 6, 155.
1224. Matthews C. N., Moser R. E. (1966). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 56, 1087.
1225. Matthews C. N., Moser R. E. (1967). Nature, 215, 1230.
1226. Maxwell J. R., Pillinger C. T., Eglinton G. (1971). Quart. Rev. Chem. Soc., 25, 571.

1227. Mayer J. F. (1845). *Mechanik der Wärme*, Stuttgart, quoted by Stanier (1961).
1228. McElhinny M. W. (1971). *Science*, **172**, 157.
1229. McElroy M. B., Donahue T. D. (1972). *Science*, **177**, 987.
1230. McElroy W. D., Glass B. H., Eds. (1951). *Phosphorus Metabolism*, Baltimore, Vol. 1.
1231. McElroy W. D., Glass B. H., Eds. (1956). *Inorganic Nitrogen Metabolism*, Baltimore.
1232. McElroy W. D., Seliger H. H. (1962) in: Kasha and Pullman (1962).
1233. McElroy W. D., Seliger H. H. (1963). *Adv. Enzymol.*, **25**, 119.
1234. McEwen B., Allfrey V., Mirsky A. (1963). *J. Biol. Chem.*, **238**, 758, 2571, 2579.
1235. McEwen B., Allfrey V., Mirsky A. (1964). *Biochim. Biophys. Acta*, **91**, 23.
1236. McFadden B. A. (1973). *Bact. Rev.*, **37**, 289.
1237. McLaughlin P. J., Dayhoff M. O. (1970). *Science*, **168**, 1469.
1238. McLaughlin P. J., Dayhoff M. O. (1973). *J. Molec. Evol.*, **2**, 99.
1239. McReynolds J. H., Furlong N. B., Birrell J. B., Kimball A. P., Oró J. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1240. McSwain B. D., Arnon D. I. (1968). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **61**, 989.
1241. Mechas B. J., Rittenberg S. C. (1960). *J. Bact.*, **80**, 501.
1242. Mehler A. H. (1951). *Arch. Biochem. Biophys.*, **33**, 65.
1243. Meinschein W. G. (1965). *Science*, **150**, 601.
1244. Meinschein W. G. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
1245. Melandri B., Baccarini-Melandri A., San Pietro A., Gest H. (1971). *Science*, **174**, 514.
1246. Mendelsohn E. (1964). *Heat and Life*, Cambridge, Mass.
1247. Menke W. (1961). *Z. Naturforsch.*, **16b**, 543.
1248. Menke W. (1962). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **13**, 27.
1249. Menke W. (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**.
1250. Menke W. (1966) in: Goodwin (1966).
1251. Mereschowsky C. (1905). *Biol. Centralb.*, **25**, 593.
1252. Metzner H., Ed. (1966). *Die Zelle-Struktur und Funktion*, Stuttgart.
1253. Metzner H., Ed. (1969). *Progress in Photosynthesis Research*, Tübingen.
1254. Metzner H. (1973). *Naturwiss.*, **60**, 507.
1255. Meyer D. J., Jones C. W. (1973). *Eur. J. Biochem.*, **36**, 144.
1256. Meyer R. E. (1973). *J. Theoret. Biol.*, **38**, 647.
1257. Meyerhof O. (1930). *Die chemischen Vorgänge im Muskel*, Berlin.
1258. Meyerhof O. (1937). *Ergebn. Physiol.*, **39**, 10.
1259. Metzner P. H. (1973). *The Cosmology of Giordano Bruno*, London.
1260. Middlehurst B. M., Kuiper G. P. (1963). *The Moon, Meteorites and Planets*, Chicago.
1261. Milhaud G., Aubert J. P., Millet J. (1958). *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **246**, 1766.
1262. Millbank J. W. (1969). *Arch. Mikrobiol.*, **68**, 32.
1263. Miller P. L., Ed. (1970). *Control of Organelle Development*, Symp. 24, Soc. Exp. Biol., London.
1264. Miller S. L. (1953). *Science*, **117**, 528.
1265. Miller S. L. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2351.
1266. Miller S. L. (1957). *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 480.
1267. Miller S. L. (1957). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **69**, 260.
1268. Miller S. L. (1974). *Origin of Life*, **5**, 139.
1269. Miller S. L., Horowitz N. H. (1966) in: Pittendrigh (1966).
1270. Miller S. L., Orgel L. E. (1974). *The Origins of life on the Earth*, Englewood Cliffs.

1271. Miller S. L., Parris M. (1964). *Nature*, **204**, 1248.
1272. Miller S. L., Parris M. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1273. Miller S. L., Urey H. C. (1959). *Science*, **130**, 245.
1274. Mills D. R., Kramer F. R., Spielgelman S. (1973). *Science*. **180**, 916.
1275. Milton D. J. (1974). *Science*, **183**, 880.
1276. Mircha C. J., DeVay J. E. (1971). *Can. J. Bot.*, **17**, 1353.
1277. Mitchell P. (1961). *Nature*, **191**, 144.
1278. Mitchell P. (1966). *Biol. Rev.*, **41**, 445.
1279. Mitchell P. (1967) in: Florkin and Stotz (1962), Vol. 22.
1280. Mitchell P. (1968). *Chemiosmotic Coupling and Energy Transduction*, Bodmin, England.
1281. Mitchell P. (1969) in: Cole (1968), Vol. 2.
1282. Mitchell P. (1970). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **20**, 121.
1283. Mitchell P. (1972). *J. Bioenerget.*, **3**, 5.
1284. Mitchell P. (1973). *J. Bioenerget.*, **4**, 63.
1285. Molisch H. (1907). *Die Purpurbakterien nach neuen Untersuchungen*, Jena.
1286. Monod J. (1942). *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*, Paris.
1287. Moorbath S., O'Nions R. K., Pankhurst R. J. (1973). *Nature*, **245**, 138.
1288. Moore L. R. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
1289. Moriarty D. J. W., Nicholas D. J. D. (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **216**, 130.
1290. Morita S. (1968). *Biochim. Biophys. Acta*, **153**, 241.
1291. Morpurgo G., Serlupi-Crescenzi G., Tecce G., Valente F., Venetacci D. (1964). *Nature*, **201**, 897.
1292. Morris I. (1974). *Science Prog.*, **61**, 99.
1293. Mortenson L. E. (1963). *Ann. Rev. Microbiol.*, **17**, 115.
1294. Mortenson L. E., Valentine R. C., Carnahan J. E. (1962). *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **7**, 448.
1295. Mühlethaler K. (1967) in: Goodwin (1967).
1296. Mühlethaler K. (1971) in: Gibbs (1971).
1297. Mueller G. (1967) in: Bernal (1967).
1298. Müller M. (1969). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **168**, 292.
1299. Müller M., Hogg J. F., DeDuve C. (1968). *J. Biol. Chem.*, **243**, 5385.
1300. Münnich K. O. (1963). *Naturwiss.*, **50**, 211.
1301. Muir M. D., Hall D. O. (1974). *Nature*, **252**, 376.
1302. Muller H. J. (1929). *Proc. Int. Congr. Plant Sci.*, **1**, 897.
1303. Muller H. J. (1955). *Science*, **121**, 1.
1304. Murray B. C. A. (1973). *Scient. Amer.*, **228** (1), 48.
1305. Murray R. G. E. (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **12**, 119.
1306. Myers J. (1971). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **22**, 289.
1307. Nagy B. (1970). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 525.
1308. Nagy B., Nagy L. A. (1969). *Nature*, **223**, 1226.
1309. Nagy L. A. (1975). *Science*, **183**, 514.
1310. Nakamura H. (1939). *Acta Biochem. (Japan)*, **11**, 109.
1311. Nason A. (1962). *Bact. Rev.*, **26**, 16.
1312. Nason A. (1963) in: Boyer et al. (1959), Vol. 7.
1313. Nason A., Takahashi H. (1958). *Ann. Rev. Microbiol.*, **12**, 203.
1314. Nass M. M. K. (1967) in: Vogel et al. (1967).
1315. Nass M. M. K. (1969). *Science*, **165**, 25.
1316. Nass M. M. K. (1969). *Science*, **165**, 1128.
1317. Nass M. M. K., Nass S. (1963). *J. Roy. Microsc. Soc.*, **81**, 209.
1318. Nass M. M. K., Nass S., Afzelius B. A. (1965). *Exptl Cell Res.*, **37**, 516.

1319. Nass S. (1969). *Int. Rev. Cytol.*, 25, 55.
1320. Nass S., Nass M. M. K. (1963). *J. Cell Biol.*, 19, 593, 613.
1321. Nealson K. H., Eberhard A., Hastings J. W. (1972). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 69, 1073.
1322. Nelson E. B., Tolbert N. E., Hess J. L. (1969). *Plant Physiol.*, 44, 55.
1323. Newburn R. L., Gulkis S. (1973). *Space Science Rev.*, 14, 179.
1324. Newcomb E. H., Frederick S. E. (1971) in: Hatch et al. (1971).
1325. Newton J. W., Kamen M. D. (1961) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 2.
1326. Nicholas D. J. D. (1963) in: Steward (1960), Vol. 3.
1327. Nicol J. A. C. (1962). *Proc. Roy. Soc. A*, 265, 355.
1328. Niederpruem D. J. (1965) in: Ainsworth and Sussman (1965), Vol. 1.
1329. Niklowitz W., Drews G. (1956). *Arch. Mikrobiol.*, 24, 134.
1330. Niklowitz W., Drews G. (1957). *Arch. Mikrobiol.*, 27, 150.
1331. Nishimura M., Chance B. (1963). *Biochim. Biophys. Acta*, 66.
1332. Nobel P. S. (1970). *Plant Cell Physiology*, San Francisco.
1333. Noddack W. (1937). *Angew. Chem.*, 30, 505.
1334. Nolan C., Margoliash E. (1968). *Ann. Rev. Biochem.*, 37, 727.
1335. Noll H. (1970) in: Miller (1970).
1336. Novikoff A. B. (1961) in: Brachet and Mirsky (1961), Vol. 2.
1337. Nozaki M., Tagawa K., Arnon D. I. (1961). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 47, 1334.
1338. Nozaki M., Tagawa K., Arnon D. I. (1963) in: Gest et al. (1963).
1339. Nührenberg B., Lesemann D., Pirson A. (1968). *Planta* 79, 162.
1340. Nursall J. R. (1959). *Nature*, 183, 1170.
1341. Oberlies F., Prashnowsky A. A. (1968). *Naturwiss.*, 55, 25.
1342. O'Brien R. W., Morris J. G. (1971). *J. Gen. Microbiol.*, 68, 307.
1343. Oehler J. H., Schopf J. W. (1971). *Science*, 174, 1229.
1344. Oelze J., Drews G. (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, 203, 189.
1345. Oelze J., Drews G. (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, 265, 209.
1346. Opik H. (1968) in: Pridham (1968).
1347. Oesper R. (1951) in: McElroy and Glass (1951).
1348. Österberg R., Orgel L. E. (1972). *J. Molec. Evol.*, 1, 241.
1349. Oesterhelt D., Stoeckenius W. (1971). *Nature New Biol.*, 233, 152.
1350. Oesterhelt D., Stoeckenius W. (1973). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 60, 2833.
1351. Oginsky E. L., Umbrett W. W. (1959). *An Introduction to Bacterial Physiology*, San Francisco.
1352. Ogston A. G., Smithies O. (1948). *Physiol. Rev.*, 28, 283.
1353. Ohno S. (1970). *Evolution by Gene Duplication*, London.
1354. Olson J. M. (1970). *Science*, 168, 438.
1355. O'Nions R. K., Pankhurst R. J. (1972). *Nature*, 237, 446.
1356. Oparin A. I. (1924). *The Origin of Life* (Russian), Moscow, translated in Bernal (1967).
1357. Oparin A. I. (1938). *The Origin of Life*, London.
1358. Oparin A. I., Ed. (1959). *Origin of Life on Earth*, Oxford.
1359. Oparin A. I. (1961). *Life: Its Nature, Origin and Development*, New York.
1360. Oparin A. I. (1964). *The Chemical Origin of Life*, Springfield.
1361. Oparin A. I. (1965) in: Fox (1965a).
1362. Oparin A. I. (1965). *Adv. Enzymol.*, 27, 347.
1363. Oparin A. I. (1968). *Genesis and Evolutionary Development of Life*, New York.
1364. Oparin A. I. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1365. Orgel L. E. (1968). *J. Molec. Biol.*, 38, 381.
1366. Orgel L. E. (1973). *The Origins of Life*, London.

1367. Orgel L. E., Sulston J. E. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1368. Orme T. W., Revsin B., Broodie A. F. (1969). Arch. Biochem. Biophys., 134, 172.
1369. Ormerod J. G. (1956). Biochem. J., 64, 373.
1370. Ormerod J. G., Gest H. (1962). Bact. Rev., 26, 51.
1371. Ornston L. N. (1974). Bact. Rev., 35, 87.
1372. Oró J. (1961). Nature, 190, 389.
1373. Oró J. (1965) in: Fox (1965).
1374. Oró J. (1965) in: Mamikunian and Briggs (1965).
1375. Oró J. (1972). Space Life Sciences, 3, 507.
1376. Oró J., Stephen-Sherwood E. (1974). Origins of Life, 5, 159.
1377. Oró J., Gibert J., Lichtenstein H., Wirkström S., Flory D. A. (1971). Nature, 230, 105.
1378. Oró J., Kamat S. S. (1961). Nature, 190, 442.
1379. Oró J., Kimball A. P. (1962). Arch. Biochem. Biophys., 96, 293.
1380. Oró J., Nakaparksin S., Lichtenstein H., Gil-Av E. (1971). Nature, 230, 107.
1381. Oró J., Nooner D. W. (1967). Nature, 213, 1082.
1382. Oró J., Nooner D. W., Zlatkin A., Wikström S. A., Barghoorn E. S. (1965). Science, 148, 77.
1383. Osawa S., Allfrey V. G., Mirsky A. E. (1957). J. Gen. Physiol., 40, 491.
1384. Osmond C. B. (1971) in: Hatch et al. (1971).
1385. Osmond C. B., Harris B. (1971). Biochim. Biophys. Acta, 234, 270.
1386. Ottow J. C. G., Glathe H. (1971). Soil Biol. Biochem., 3, 43.
1387. Oversby V. M., Ringwood A. E. (1971). Nature, 234, 463.
1388. Pace D. M., Ireland R. L. (1945). J. Gen. Physiol., 28, 547.
1389. Paecht-Horowitz M. (1971) in: Buvel and Ponnamperna (1971).
1390. Paecht-Horowitz M. (1973). Angew. Chem., 85, 422.
1391. Paecht-Horowitz M. (1974). Origin of Life, 5, 173.
1392. Paecht-Horowitz M., Berger J., Katchalsky A. (1970). Nature, 228, 636.
1393. Paecht-Horowitz M., Katchalsky A. (1973). J. Molec. Evol., 2, 91.
1394. Painter R. B. (1970) in: Giese (1964), Vol. 5.
1395. Pallade G. E. (1964). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 52, 613.
1396. Palmer J. M., Hall D. O. (1972). Prog. Biophys. Molec. Biol., 24, 127.
1397. Pangborn J., Marr A. G., Robrish S. A. (1962). J. Bact., 84, 669.
1398. Park R. B. (1966) in: Vernon and Seely (1966).
1399. Park R. B., Sane P. V. (1971). Ann. Rev. Plant Physiol., 22, 395.
1400. Parson W. W. (1974). Ann. Rev. Microbiol., 28, 41.
1401. Parson W. W., Codgell R. J. (1975). Biochim. Biophys. Acta, 416, 105.
1402. Pascher A. (1929). Z. wiss. Bot., 71, 386.
1403. Paschinger H., Paschinger J., Gaffron H. (1974). Arch. Microbiol., 96, 341.
1404. Pasteur L. (1862). See, for example, Oparin (1961).
1405. Pasteur L. (1875). C. R. Acad. Sci., Paris, 80, 452; quoted after Krebs (1972).
1406. Pasteur L. (1876). Etudes sur la bière, Paris.
1407. Patt T. E., Cole G. C., Bland J., Hanson R. S. (1974). J. Bact., 120, 955.
1408. Pattee H. H. (1965). Adv. Enzymol., 27, 381.
1409. Patterson C. (1956). Geochim. Cosmochim. Acta, 10, 230.

1410. Patterson C., Tilton G., Inghram M. (1953). Bull. Geol. Soc. Amer., **64**, 1461.
1411. Patterson C., Tilton G., Inghram M. (1955). Science, **121**, 69.
1412. Pauling L. (1970). Chem. in Brit., **6**, 468.
1413. Pavlovskaya T. E. (1971). Int. Symp. Origin of Life and Evolutionary Biochemistry, Varna.
1414. Pavlovskaya T. E., Passynsky A. G. (1957) in: Oparin et al. (1957).
1415. Payne W. J. (1970). Ann. Rev. Microbiol., **24**, 17.
1416. Payne W. J. (1973). Bact. Rev., **37**, 409.
1417. Peck H. D. (1962). Bact. Rev., **26**, 67.
1418. Peck H. D. (1966). Some Evolutionary Aspects of Inorganic Sulfur Metabolism, Lecture, University of Maryland.
1419. Peck H. D. (1968). Ann. Rev. Microbiol., **22**, 489.
1420. Peck H. D. (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
1421. Peeters T., Aleem M. I. H. (1970). Arch. Mikrobiol., **71**, 319.
1422. Peeters T., Liu M. S., Aleem M. I. H. (1970). J. Gen. Microbiol., **64**, 29.
1423. Pelroy R. A., Rippka R., Stanier R. Y. (1972). Arch. Mikrobiol., **87**, 303.
1424. Penniall R., Saunders J. P., Liu S. M. (1964). Biochemistry, **3**, 1454, 1459.
1425. Peschek G. A. (1975). Thesis, Vienna.
1426. Pfennig N. (1967). Ann. Rev. Microbiol., **21**, 285.
1427. Pfennig N. (1969). Personal communication.
1428. Pfennig N. (1970). J. Gen. Microbiol., **61**, II.
1429. Pflug H. D. (1965). Palaeontographica, Abt. A., **125**, 46.
1430. Pflug H. D. (1967). Naturwiss., **54**, 236.
1431. Pflug H. D. (1967). Rev. Palaeobot. Palynol., **5**, 9.
1432. Pflug H. D. (1971). Naturwiss., **58**, 348.
1433. Pflugger U. N., Bachofen R. (1971). Arch. Mikrobiol., **77**, 36.
1434. Phillips P. G., Revsin B., Drell E. G., Brodie A. F. (1970). Arch. Biochem. Biophys., **139**, 59.
1435. Phillips R. C., George P., Rutman R. J. (1969). J. Biol. Chem., **244**, 3330.
1436. Pichinoty F., Azoulay E., Couchoud-Beaumont P., DeMinor L. (1969). Ann. Inst. Pasteur., **116**, 27.
1437. Pichinoty F., Chippaux M. (1969). Ann. Inst. Pasteur, **117**, 145.
1438. Pierson B. K., Castenholz R. W. (1971). Nature New Biol., **233**, 25.
1439. Pierson B. K., Castenholz R. W. (1974). Arch. Microbiol., **100**, 5.
1440. Pirie N. W. (1953). Discovery, **14**, 238.
1441. Pirozynski K. A., Malloch D. W. (1975), to be published.
1442. Pirt S. J. (1965). Proc. Roy. Soc., B, **163**, 224.
1443. Pittendrigh C. S. (1958) in: Roe A., Simpson G. G., Eds. (1958). Behavior and Evolution, New Haven.
1444. Pittendrigh C. S., Vishniac W., Pearman J. P. T., Eds. (1966). Biology and the Exploration of Mars, Publ. 1296, Nat. Acad. Sci. (NRC), Washington, D. C.
1445. Plattner H., Salpeter M. M., Saltzgaber J., Schatz G. (1970). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., **66**, 1252.
1446. Plattner H., Schatz G. (1969). Biochemistry, **8**, 339.
1447. Podosek F. A. (1970). Geochim. Cosmochim. Acta, **34**, 341.
1448. Podosek F. A., Huneke J. C. (1971). Earth Planet. Sci. Lett., **12**, 74.
1449. Pollock M. R. (1969). Prog. Biophys. Molec. Biol., **19**, 273.
1450. Pon N. G. (1964) in: Florkin and Mason (1960), Vol. 7.
1451. Ponnampetuma C. (1968) in: Giese (1964), Vol. 3.
1452. Ponnampetuma C. (1971). Quart. Rev. Biophys., **4**, 77.

1453. *Ponnamperuma C.* (1972). The Origins of Life, London.
1454. *Ponnamperuma C.*, Ed. (1972). Exobiology, Amsterdam.
1455. *Ponnamperuma C., Klein H. P.* (1970). *Quart. Rev. Biol.*, **45**, 235.
1456. *Ponnamperuma C., Mack R.* (1965). *Science*, **148**, 1221.
1457. *Ponnamperuma C., Peterson E.* (1965), **147**, 1572.
1458. *Ponnamperuma C., Sagan C., Mariner R.* (1963). *Nature*, **199**, 222.
1459. *Poole J. H. J.* (1951). *Sci. Proc. Roy. Dub. Acad.*, **25**, 201.
1460. *Porfirev V. B.* (1971). Problem of the Inorganic Origin of Oil (Russ.), Kiev.
1461. *Postgate J. R.* (1952). *Research*, **6**, 189.
1462. *Postgate J. R.* (1959). *Ann. Rev. Microbiol.*, **13**, 505.
1463. *Postgate J. R.* (1963). *J. Bact.*, **85**, 1450.
1464. *Postgate J. R.* (1965). *Bact. Rev.*, **29**, 425.
1465. *Postgate J. R.* (1968). *Science J.*, **4** (3), 69.
1466. *Postgate J. R.* (1968). *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **B**, **171**, 67.
1467. *Postgate J. R.* (1969) in: *Nickless G.* (Ed.). *Inorganic Sulphur Chemistry*, Amsterdam.
1468. *Postgate J. R.* (1970). *Nature*, **226**, 25.
1469. *Postgate J. R.*, Ed. (1971). *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, London.
1470. *Postgate J. R.* (1974) in: *Carlile and Skehel* (1974).
1471. *Pridham J. B.*, Ed. (1968). *Plant Cell Organelles*, London.
1472. *Prigogine I., Glansdorff P.* (1971). *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, London.
1473. *Prigogine I., Nicolis G.* (1971). *Quart. Rev. Biophys.*, **4**, 107.
1474. *Prigogine I., Nicolis G., Babloyantz A.* (1972). *Physics Today*, **25** (11), 23; (12), 38.
1475. *Pringsheim E. G.* (1949). *Bact. Rev.*, **13**, 47.
1476. *Pringsheim E. G.* (1958) in: *S. Prat*, Ed., *Studies in Plant Physiology*, Prague.
1477. *Pringsheim E. G.* (1963). *Naturwiss.*, **50**, 146.
1478. *Pringsheim E. G.* (1963). *Farblose Algen*, Stuttgart.
1479. *Pringsheim E. G.* (1964). *Naturwiss.*, **51**, 154.
1480. *Pringsheim E. G., Wiessner W.* (1960). *Nature*, **188**, 919.
1481. *Pringsheim E. G., Wiessner W.* (1961). *Arch. Mikrobiol.*, **40**, 231.
1482. *Provasoli L., Hutner S. H., Schatz A.* (1948). *Proc. Soc. Exp. Biol.*, **69**, 279.
1483. *Prusiner S., Poe M.* (1968). *Nature*, **220**, 235.
1484. *Pullman A., Pullman B.* (1967) in: *Florkin and Stotz* (1962), Vol. **22**.
1485. *Pullman B., Pullman A.* (1960). *Radiation Res. Suppl.*, **2**, 160.
1486. *Pullman B., Pullman A.* (1962). *Nature*, **196**, 1137.
1487. *Pullman B., Pullman A.* (1963). *Quantum Biochemistry*, New York.
1488. *Pullman M. E., Schatz G.* (1967). *Ann. Rev. Biochem.*, **36**, 539.
1489. *Punnett T.* (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 375.
1490. *Punnett T.* (1971). *Science*, **171**, 284.
1491. *Punnett T., Derrenbacker E. C.* (1966). *J. Gen. Microbiol.*, **44**, 105.
1492. *Quayle J. R.* (1961). *Ann. Rev. Microbiol.*, **15**, 119.
1493. *Quayle J. R.* (1972). *Adv. Microb. Physiol.*, **7**, 119.
1494. *Quayle J. R., Keech D. B.* (1959). *Biochem. J.*, **72**, 623, 631.
1495. *Rabinowitch E.* (1945, etc.). *Photosynthesis and Related Processes*, New York, Vol. **1**.
1496. *Rabinowitch E.* (1959). *Disc. Faraday Soc.*, **27**, 161.
1497. *Rabinowitch E.* (1961). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **47**, 1296.
1498. *Rabinowitch E., Govindjee* (1969). *Photosynthesis*, New York.
1499. *Rabinowitch E., Weiss J.* (1937). *Proc. Roy. Soc., A*, **162**, 251.
1500. *Rabinowitch J., Chang C., Ponnamperuma C.* (1968). *Nature*, **218**, 442.

1501. *Rabinowitch J., Chang C., Ponnampereuma C.* (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1502. *Racker E.* (1965). Mechanisms in Bioenergetics, New York.
1503. *Racker E.* (1973). Conference on the Historical Development of Bioenergetics, American Academy of Arts and Sciences.
1504. *Racker E.* (1970). Essays in Bioenerget., 6, 1.
1505. *Racker E., Stoerkenius W.* (1974). J. Biol. Chem., 249, 662.
1506. *Radcliffe B. C., Nicholas D. J. D.* (1970). Biochim. Biophys. Acta, 205, 273.
1507. *Raff R. A., Mahler H. R.* (1972). Science, 177, 575.
1508. *Raff R. A., Mahler H. R.* (1973). Science, 180, 517.
1509. *Raff R. A., Raff E. C.* (1970). Nature, 228, 1003.
1510. *Rahe J.* (1974). Naturwiss., 61, 45.
1511. *Ramdohr P.* (1958). Abh. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. Biol., p. 35.
1512. *Ramirez J. M., Del Campo F. F., Arnon D. I.* (1968). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 59, 606.
1513. *Ramirez J., Smith L.* (1968). Biochim. Biophys. Acta, 153, 466.
1514. *Ramsay J. G.* (1963). Trans. Geol. Soc., S., Afr., 66, 353.
1515. *Rasool S. I.* (1968). Astronautics and Aeronautics, October issue.
1516. *Rasool S. I.* (1972) in: Ponnampereuma (1972).
1517. *Rasool S. I., McGovern W. E.* (1966). Nature, 212, 1225.
1518. *Rasool S. I., deBergh C.* (1970). Nature, 226, 1037.
1519. *Raven J. A.* (1970). J. Exptl. Bot., 21, 1.
1520. *Raven P. H.* (1970). Science, 169, 641.
1521. *Ravin A. W.* (1960). Bact. Rev., 24, 201.
1522. *Razin S.* (1973). Adv. Microb. Physiol., 10, 2.
1523. *Reanney D. C.* (1974). J. Theor. Biol., 48, 243.
1524. *Rechler M. M., Bruni C. B.* (1971). J. Biol. Chem., 246, 1802.
1525. *Reddy C. A., Bryant M. P., Wolin M. J.* (1972). J. Bact., 109, 539.
1526. *Reeves R. B.* (1963). Amer. J. Physiol., 205, 33.
1527. *Reeves S. G., Hall D. O.* (1973). Biochim. Biophys. Acta, 314, 66.
1528. *Reid C., Orgel L., Ponnampereuma C.* (1967). Nature, 216, 939.
1529. *Reinert J., Ursprung H., Eds.* (1971). Origin and Continuity of Cell Organelles, Berlin.
1530. *Remane K.* (1967) in: Heberer (1967).
1531. *Renner O.* (1929). Handb. d. Vererbungswissenschaften, Vol. 2A, Berlin.
1532. *Revelle R., Fairbridge R. W.* (1957), quoted in Fairbridge (1972).
1533. *Revelle R., Suess H. E.* (1957). Tellus, 9, 18.
1534. *Ribbons D. W., Harrison J. E., Wadzinski A. M.* (1970). Ann. Rev. Microbiol., 24, 135.
1535. *Ribbons D. W., Norris J. R., Eds.* (1969, etc.). Methods in Microbiology, London.
1536. *Rich A.* (1962) in: Kasha and Pullman (1962).
1537. *Richardson K. E., Tolbert N. E.* (1961). J. Biol. Chem., 236, 1285.
1538. *Richardson M.* (1974). Science Prog., 61, 41.
1539. *Richmond M. H., Wiederman B.* (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
1540. *Richmond R. C.* (1970). Nature, 225, 1025.
1541. *Ridley S. M., Leech R. M.* (1970). Nature, 227, 463.
1542. *Rienits K. G., Hardt H., Avron M.* (1974). Eur. J. Biochem., 43, 291.
1543. *Rieske J. S.* (1967) in: Gottlieb and Shaw (1967).
1544. *Rigby P. W., Burleigh B. D., Hartley B. S.* (1974). Nature, 251, 200.
1545. *Ringwood A. E.* (1959). Geochim. Cosmochim. Acta, 15, 257.
1546. *Ringwood A. E.* (1960). Geochim. Cosmochim. Acta, 20, 241.

1547. Ringwood A. E. (1966). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 41.
1548. Ringwood A. E. (1966). *Rev. Geophys.*, 4, 113.
1549. Rippka R., Waterbury J., Cohn-Bazire G. (1974). *Arch. Microbiol.*, 100, 419.
1550. Ris H. (1961). *Can. J. Genet. Cytol.*, 3, 95.
1551. Ris H., Plaut W. (1962). *J. Cell. Biol.*, 13, 383.
1552. Rittenberg S. C. (1969). *Adv. Microb. Physiol.*, 3, 159.
1553. Rittenberg S. C. (1971). *J. Gen. Microbiol.*, 69, III.
1554. Robbins P. W., Lipmann F. (1958). *J. Biol. Chem.*, 233, 686.
1555. Robertson J. D. (1960). *J. Physiol.*, 153, 58.
1556. Robertson J. D. (1964) in: Locke (1964).
1557. Robertson J. D. (1967) in: Allen (1967).
1558. Robinson G. W. (1964). *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15, 311.
1559. Robinson N., Ed. (1966). *Solar Radiation*, Amsterdam.
1560. Robinson R. (1964). in: Colombo J., Hobson G. D., Eds. (1964). *Advances in Organic Geochemistry*.
1561. Robinson R. (1956). *Nature*, 212, 1291.
1562. Robinson W. E. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
1563. Rochleder F. (1854). *Phytochemie*, Leipzig.
1564. Roelofsen P. A. (1955). Thesis, Utrecht.
1565. Rogers H. J., Perkins H. R. (1968). *Cell Walls and Membranes*, London.
1566. Rohlff D. L., Fox S. W. (1969). *Adv. Catalysis*, 20, 373.
1567. Ronov A. B. (1968). *Sedimentology*, 10, 40.
1568. Roodyn D. B., Wilkie D. (1968). *The Biogenesis of Mitochondria*, London.
1569. Rose A. H. (1968). *Chemical Microbiology*, London.
1570. Rossignol-Strick M., Barghoorn E. S. (1971). *Space Life Sciences*, 2, 144.
1571. Roy A. B., Trudinger P. A. (1970). *The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur*, Cambridge.
1572. Ruben S. (1943). *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 279.
1573. Rubey W. W. (1951). *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 62, 1124.
1574. Rubey W. W. (1955) in: A. Poldervaart, Ed., *The Crust of the Earth*, Geological Society of America Special Paper No. 62.
1575. Rubey W. W. (1964) in: Brancazio and Cameron (1964).
1576. Rubey W. W. (1974), quoted by Cloud (1974).
1577. Ruderman M. A. (1974). *Science*, 184, 1079.
1578. Rueda A. (1973). *Space Life Sciences*, 4, 469.
1579. Ruhland W., Ed. (1960, etc.). *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, Berlin.
1580. Rupert C. S. (1964) in: Giese (1964), Vol. 2.
1581. Russell D., Tucker W. (1971). *Nature*, 229, 553.
1582. Russell G. K., Gibbs M. (1968). *Plant Physiol.*, 43, 649.
1583. Russell N., Menzel H. (1933). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 19, 997.
1584. Rutten M. G. (1962). *The Geological Aspects of the Origin of Life on Earth*, Amsterdam.
1585. Rutten M. G. (1969). *Proc 15th Int. Inter-Univ. Geol. Congr., Leicester*.
1586. Rutten M. G. (1970). *Space Life Sciences*, 1, 1.
1587. Rutten M. G. (1971). *The Origin of Life by Natural Causes*, Amsterdam.
1588. Ruud J. T. (1954). *Nature*, 173, 848.
1589. Ryley J. F. (1967) in: Florkin and Scheer (1967), Vol. 1.
1590. Ryther J. H. (1969). *Science*, 116, 72.
1591. Ryther J. H. (1970). *Nature*, 227, 374.
1592. Sagan C. (1957). *Evolution*, 11, 40.
1593. Sagan C. (1961). *Radiation Research*, 15, 174.

1594. Sagan C. (1965) in: Fox (1965).
1595. Sagan C. (1972). *Nature*, **238**, 77.
1596. Sagan C. (1973). *J. Theor. Biol.*, **39**, 195.
1597. Sagan C. (1973). *The Cosmic Connection*, New York.
1598. Sagan C. (1974). *Origin of Life*, **5**, 497.
1599. Sagan C., Khare B. N. (1971). *Science*, **173**, 417.
1600. Sagan L. (1967). *J. Theor. Biol.*, **14**, 225 (=L. Margulis).
1601. Sager R. (1972). *Cytoplasmic Genes and Organelles*, New York.
1602. Salser W. A. (1974). *Ann. Rev. Biochem.*, **43**, 923.
1603. Salton M. R. J. (1960) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 1.
1604. Salton M. R. J. (1964). *The Bacterial Cell Wall*, Amsterdam.
1605. Salton M. R. J. (1967). *Ann. Rev. Microbiol.*, **21**, 417.
1606. Sanchez R. A., Ferris J. P., Orgel L. E. (1966). *Science*, **154**, 784.
1607. Sanchez R. A., Ferris J. P., Orgel L. E. (1967). *J. Molec. Biol.*, **30**, 223.
1608. San Pietro A. (1967) in: San Pietro et al. (1967).
1609. San Pietro A., Greer F. A., Army T. J., Eds. (1967). *Harvesting the Sun*, New York.
1610. Sanyal S. K., Kvenvolden K. A., Marsden S. S. (1971). *Nature*, **232**, 325.
1611. Sapshead L. M., Wimpenny J. W. T. (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **267**, 388.
1612. Sato R. (1956) in: McElroy and Glass (1956).
1613. Sato T., Tamiya H. (1937). *Cytologia*, Fujii Jubilee Volume, p. 1133, Tokyo.
1614. Savile D. B. O. (1968) in: Ainsworth and Sussman (1965, etc.), Vol. 3.
1615. Sawyer J. S. (1972). *Nature*, **239**, 23.
1616. Saxena J., Aleem M. I. H. (1972). *Arch. Mikrobiol.*, **84**, 317.
1617. Schachman H. K., Pardee A. B., Stanier R. Y. (1952). *Arch. Biochem. Biophys.*, **38**, 245.
1618. Schatz G. (1965). *Biochim. Biophys. Acta*, **96**, 342.
1619. Schatz G. (1967). *Angew. Chem.*, **79**, 1088.
1620. Schatz G., Mason T. L. (1974). *Ann. Rev. Biochem.*, **43**, 51.
1621. Scheibel L. W., Saz H. J., Bueding E. J. (1968). *J. Biol. Chem.*, **243**, 2229.
1622. Schidlowski M. (1965). *Nature*, **205**, 895.
1623. Schidlowski M. (1966). *N. Jahrb. Mineral. Abh.*, **105**, 183.
1624. Schidlowski M. (1970). *Paläontol. Z.*, **44**, 128.
1625. Schiff J. A., Epstein H. T. (1966) in: Goodwin (1966).
1626. Schiff J. A., Epstein H. T. (1967) in: Locke (1967).
1627. Schiff J. A., Hodson R. C. (1973). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **23**, 381.
1628. Schildkraut C., Marmur J., Doty P. (1961). *J. Molec. Biol.*, **5**, 595.
1629. Schimper A. F. W. (1885). *Jb. wiss. Botan.*, **16**, 1.
1630. Schimpl A., Lemmon R. M., Calvin M. (1965). *Science*, **147**, 149.
1631. Schlegel H. G. (1966) in: Lowenstein (1962), Vol. 2.
1632. Schlegel H. G. (1969) in: Perlman D., Ed., *Fermentation Advances*, New York.
1633. Schlegel H. G. (1972). *Allgemeine Mikrobiologie*, Stuttgart.
1634. Schlegel H. G. (1974). *Tellus*, **26**, 1.
1635. Schlegel H. G., Eberhardt U. (1972). *Adv. Microb. Physiol.*, **7**, 205.
1636. Schlegel H. G., Gottschalk G. (1962). *Angew. Chem.*, **74**, 342.
1637. Schlegel H. G., Lafferty R. M. (1971). *Adv. Biochem. Eng.*, **1**, 143.
1638. Schlegel H. G., Lafferty R., Krauss I. (1970). *Arch. Mikrobiol.*, **71**, 283.
1639. Schmid G. H., Gaffron H. (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 380.

1640. Schmid G. H., Gaffron H. (1969). *Prog. Photosynthesis Res.*, **2**, 857.
1641. Schmid G. H., Gaffron H. (1971). *Photochem. and Photobiol.*, **14**, 451.
1642. Schmidt L. S., Yen H. C., Gest H. (1974). *Arch. Biochem. Biophys.*, **165**, 229.
1643. Schnepf E., Brown R. M. (1971) in: Reinert and Ursprung (1971).
1644. Schoberth S., Gottschalk G. (1969). *Arch. Mikrobiol.*, **65**, 318.
1645. Schön G., Drews G. (1966). *Arch. Mikrobiol.*, **54**, 199.
1646. Schoenheimer R. (1942). *The Dynamic State of Body Constituents*, Boston.
1647. Schoffeniels E. (1964) in: Florkin and Mason (1969), Vol. 7.
1648. Schoffeniels E. (1967). *Cellular Aspects of Membrane Permeability*, Oxford.
1649. Schoffeniels E., Ed. (1971). *Biochemical Evolution and the Origin of Life (Molecular Evolution II)*, Amsterdam.
1650. Scholander P. F. (1940). *Hvalråd Skrift.*, **22**, 1, quoted by Steen (1971).
1651. Scholes P. B., Smith L. (1968). *Biochim. Biophys. Acta*, **163**, 363.
1652. Schopf J. W. (1967). *McGraw-Hill Yearbook of Science and Technology*, New York.
1653. Schopf J. W. (1968). *J. Paleontol.*, **42**, 651.
1654. Schopf J. W. (1969). *Grana Palynologica*, **9**, 147.
1655. Schopf J. W. (1970). *J. Paleontol.*, **44**, 1.
1656. Schopf J. W. (1970). *Biol. Rev.*, **45**, 319.
1657. Schopf J. W. (1974). *Origin of Life*, **5**, 119.
1658. Schopf J. W., Barghoorn E. S. (1967). *Science*, **156**, 508.
1659. Schopf J. W., Barghoorn E. S. (1969). *J. Paleontol.*, **43**, 111.
1660. Schopf J. W., Barghoorn E. S., Maser M. D., Gordon R. O. (1965). *Science*, **149**, 1365.
1661. Schopf J. W., Blacic J. M. (1971). *J. Paleontol.*, **45**, 925.
1662. Schopf J. W., Haugh B. N., Molnar R. E., Satterthwait D. F. (1973). *J. Paleontol.*, **47**, 1.
1663. Schopf J. W., Kvenvolden K. A., Barghoorn E. S. (1968). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **59**, 639.
1664. Schopf J. W., Oehler D. Z., Horodyski R. J., Kvenvolden K. A. (1971). *J. Paleontol.*, **45**, 477.
1665. Schrödinger E. (1938). Public lecture, Vienna.
1666. Schrödinger E. (1945). *What is Life?*, Cambridge.
1667. Schürmann P., Buchanan B. B., Arnon D. I. (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, **267**, 111.
1668. Schulman M., Ghambeer R. K., Ljungdahl L. G., Wood H. G. (1973). *J. Biol. Chem.*, **248**, 6255.
1669. Schulman M., Parker D., Ljungdahl L. G., Wood H. G. (1972). *J. Bact.*, **109**, 633.
1670. Schuster P. (1972). *Chemie in uns. Zeit*, **6**, 1.
1671. Schwartz A. (1971) in: Buvet and Ponnampereuma (1971).
1672. Schwartz A. (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **281**, 477.
1673. Schwartz A., Ponnampereuma C. (1968). *Nature*, **218**, 443.
1674. Schwartz A., Ponnampereuma C. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1675. Schwartz A. C., Sporkenbach J. (1975). *Arch. Microbiol.*, **102**, 261.
1676. Schwartz A. W., Van der Veen M., Bisseling T., Chittenden G. J. F. (1975). *Origin of Life*, **6**, 163.
1677. Schwartzman D. W. (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2479.
1678. Schwendinger R. B. (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
1679. Scott W. M., Modzeleski V. E., Nagy B. (1970). *Nature*, **225**, 1129.
1680. Scotten H. L., Stokes J. L. (1962). *Ann. Rev. Microbiol.*, **42**, 353.

1681. Seely G. R. (1973). *J. Theoret. Biol.*, **40**, 189.
1682. Senez J. (1962). *Bact. Rev.*, **26**, 95.
1683. Seliger H. H., McElroy W. D. (1965). *Light: Physical and Biological Action*, New York.
1684. Sewell D. L., Alleem M. I. H. (1969). *Biochim. Biophys. Acta*, **172**, 467.
1685. Shafia F., Brinson K. B., Heinzman M. W., Brady J. M. (1972). *J. Bact.*, **111**, 56.
1686. Shanmugam K. T., Arnon D. I. (1972). *Biochim. Biophys. Acta*, **256**, 487.
1687. Shanmugam K. T., Valentine R. C. (1975). *Science*, **187**, 919.
1688. Shapiro J. (1973). *Science*, **179**, 383.
1689. Shapiro L., Agabian-Keshishian N., Bendis I. (1971). *Science*, **173**, 884.
1690. Shapley H. (1958). *Of Stars and Men*, Boston.
1691. Shaw G. (1970) in: Harborne (1970).
1692. Shin M., Tagawa K., Arnon D. I. (1963). *Biochem. Z.*, **338**, 84.
1693. Shklovsky I. S., Sagan C. (1966). *Intelligent Life in the Universe*, San Francisco.
1694. Siebert G. (1968) in: Florkin and Stotz (1962), Vol. 23.
1695. Siedow J. N., Yocum C. F., San Pietro A. (1973). *Curr. Topics Bioenerget.*, **5**, 107.
1696. Siedow J. N., Curtis V. A., San Pietro A. (1973). *Arch. Biochem. Biophys.*, **158**, 889, 898.
1697. Siegel B. Z., Siegel S. M. (1970). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **67**, 1005.
1698. Siegel S. M., Renwick G., Daly O., Giumarro C., Davis G., Halpern L., (1965) in: Mamikunian and Briggs (1965).
1699. Siekevitz P. (1957). *Scient. Amer.*, **197** (1), 57.
1700. Sies H. (1974). *Angew. Chem.*, **86**, 789.
1701. Sillén L. G. (1965). *Ark. Kemi.*, **24**, 431.
1702. Sillén L. G. (1966). *Ark. Kemi.*, **25**, 159.
1703. Sillén L. G. (1967). *Science*, **156**, 1189.
1704. Silver L. T. (1963), quoted by Cloud (1968).
1705. Silver W. S., Postgate J. R. (1973). *J. Theoret. Biol.*, **40**, 1.
1706. Simmonds P. G., Shulman G. P., Stenbridge C. H. (1969). *J. Chrom. Sci.*, **7**, 36.
1707. Simonis W., Urbach W. (1973). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **24**, 89.
1708. Simpson G. G. (1964). *Science*, **146**, 1535.
1709. Simpson G. G. (1968). *Science*, **162**, 140.
1710. Singer C. E., Ames B. N. (1970). *Science*, **170**, 822.
1711. Singer R. (1973). *Mycologia*, **65**, 1378.
1712. Singer R. (1975). *The Agaricales in Modern Taxonomy*, Lehre (Germany).
1713. Singer S. F. (1968). *Geophys. J. Roy. Astr. Soc.*, **15**, 205.
1714. Singer T. P. (1968). *Biological Oxidations*, New York.
1715. Singer T. P. (1971) in: Schoffeniels (1971).
1716. Sinha K. S., Tilton G. R. (1973). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1823.
1717. Sirevag R. (1974). *Arch. Microbiol.*, **98**, 3.
1718. Sirevag R., Ormerod J. G. (1970). *Science*, **169**, 186.
1719. Sirevag R., Ormerod J. G. (1970). *Biochem. J.*, **120**, 399.
1720. Sistrom W. E., Griffiths M., Stanier R. Y. (1956). *J. Cell. Comp. Physiol.*, **48**, 473.
1721. Sitte P. (1965). *Bau und Feinbau der Pflanzenzelle*, Stuttgart.
1722. Skulachev V. P. (1971). *Current Topics in Bioenergetics*, **4**, 127.
1723. Skulachev V. P. (1972). *J. Bioenerget.*, **3**, 25.

1724. *Skulachev V. P.* et al. (1963). *Biokhimiya*, 28, 70.
1725. *Slack C. R.* (1968). *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 30, 438.
1726. *Slater E. C.* (1953). *Nature*, 178, 975.
1727. *Slater E. C.* (1968) in: *Florkin and Stoltz* (1962), Vol. 14.
1728. *Slater E. C.* (1971). *Quart. Rev. Biophys.*, 4, 35.
1729. *Slater J. H., Morris I.* (1973). *Arch. Mikrobiol.*, 92, 235.
1730. *Slatyer R. O., Tolbert N. E.* (1971). *Science*, 173, 1162.
1731. *Sleigh M.* (1973). *The Biology of Protozoa*, New York.
1732. *Slonimski P. P.* (1953). *La formation des enzymes respiratoires chez la levure*, Paris.
1733. *Slonimski P. P.* (1974). *Symp. Brit. Soc. Cell Biol.*, see *Nature*, 249, 13.
1734. *Smillie R. M., Evans W. R.* (1963) in: *Gest et al.* (1963).
1735. *Smillie R. M., Rigopoulos N., Kelly H.* (1962). *Biochim. Biophys. Acta*, 56, 612.
1736. *Smillie R. M., Scott N. S.* (1969) in: *Hahn* (1969), Vol. 1.
1737. *Smith A. J.* (1973) in: *Carr and Whitton* (1973).
1738. *Smith A. J., Hoare D. S.* (1968). *J. Bact.*, 95, 844.
1739. *Smith A. J., London L., Stanier R. Y.* (1967). *J. Bact.*, 94, 972.
1740. *Smith D. C.* (1973). *Symbiosis of Algae with Invertebrates*, Oxford.
1741. *Smith D. C.* (1973). *The Lichen Symbiosis*, Oxford.
1742. *Smith G.* (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, 12, 111.
1743. *Smith J. E., Galbraith J. C.* (1971). *Adv. Microb. Physiol.*, 5, 41.
1744. *Smith J. H. C., French C. S.* (1963). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 14, 181.
1745. *Smith J. W., Schopf J. W., Kaplan I. R.* (1970). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 659.
1746. *Smith L.* (1954). *Bact. Rev.*, 18, 106.
1747. *Smith L.* (1961) in: *Gunsalus and Stanier* (1960), Vol. 2.
1748. *Smith L.* (1968) in: *Singer* (1968).
1749. *Smith L., Baltscheffsky M.* (1959). *J. Biol. Chem.*, 234, 1575.
1750. *Smith L., Ramirez J.* (1959). *Arch. Biochem. Biophys.*, 79, 233.
1751. *Smith M. H.* (1969). *Nature*, 223, 1129.
1752. *Smith P. F., Ed.* (1971). *The Biology of Mycoplasmas*, New York.
1753. *Smoly J., Kuylenstierna B., Ernster L.* (1970). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 66, 125.
1754. *Sneath P. H. A.* (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, 12, 289.
1755. *Sneath P. H. A.* (1964) in: *Leone* (1964).
1756. *Sneath P. H. A.* (1974) in: *Carlile and Skehel* (1974).
1757. *Sneath P. H. A., Sokal R. R.* (1973). *Numerical Taxonomy*, San Francisco.
1758. *Söhnngen N. L.* (1910). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 29, 238.
1759. *Sojka G. A., Din G. A., Gest H.* (1967). *Nature*, 216, 1021.
1760. *Soriano S.* (1973). *Ann. Rev. Microbiol.*, 27, 155.
1761. *Soriano S., Lewin R. A.* (1965). *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.*, 31, 66.
1762. *Sorokin Y. I.* (1957) in: *Oparin et al.* (1957).
1763. *Sorokin Y. I.* (1961). *Mikrobiologiya*, 49, 307.
1764. *Sorokin Y. I.* (1966). *Nature*, 210, 551.
1765. *Sorokin Y. I.* (1966). *Z. Allg. Mikrobiol.*, 6, 69.
1766. *Spampanato V.* (1921). *Vita di Giordano Bruno*, Messina.
1767. *Spanner D. C.* (1964). *Introduction to Thermodynamics*, London.
1768. *Spencer G.* (1844). *Phil. Mag.*, 3rd ser., 24, 90; quoted by *Pirie* (1953) and *Blum* (1955).
1769. *Spiegelman S.* (1971). *Quart. Rev. Biophys.*, 4, 213.
1770. *Sprigg R. C.* (1949). *Trans. Roy. Soc. South Australia*, 73, 72.
1771. *Spruit C. J. P.* (1962) in: *Lewin* (1962).

1772. Stadtman E. R. (1966) in: Kaplan and Kennedy (1966).
1773. Stadtman R. C. (1967). *Ann. Rev. Microbiol.*, **21**, 121.
1774. Stadtman T. C., Barker H. A. (1951). *J. Bact.*, **61**, 67.
1775. Stanier R. Y. (1961). *Bact. Rev.*, **25**, 1.
1776. Stanier R. Y. (1964) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 5.
1777. Stanier R. Y. (1970) in: Charles and Knight (1970).
1778. Stanier R. Y. (1973) in: Carr and Whitton (1973).
1779. Stanier R. Y. (1974) in: Carlile and Skehel (1974).
1780. Stanier R. Y., Wachter D., Gasser C., Wilson A. C. (1970). *J. Bact.*, **102**, 351.
1781. Stanier R. Y., Cohen-Bazire G. (1957). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **7**, 56.
1782. Stanier R. Y., Doudoroff M., Adelberg E. (1966). *General Microbiology*, London (2nd ed. 1970).
1783. Stanier R. Y., Doudoroff M., Kunisawa R., Contopoulou R. (1959). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **45**, 1246.
1784. Stanier R. Y., Kunisawa R., Mandel M., Cohen-Bazire G. (1971). *Bact. Rev.*, **35**, 176.
1785. Stanier R. Y., Van Niel C. B. (1941). *J. Bact.*, **42**, 437.
1786. Stanier R. Y., Van Niel C. B. (1962). *Arch. Mikrobiol.*, **42**, 17.
1787. Stanley S. M. (1973). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **70**, 1486.
1788. Steemann-Nielsen A. (1960). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **11**, 341.
1789. Steen J. B. (1971). *Comparative Physiology of Respiratory Mechanisms*, London.
1790. Stein W. D. (1967). *The Movement of Molecules Across Cell Membranes*, New York.
1791. Steinböck O. (1937). *Arch. exp. Zellforsch.*, **19**, 343.
1792. Steinman G. (1971) in: Kimball and Oró (1971).
1793. Steinman G., Kenyon D. H., Calvin M. (1966). *Biochim. Biophys. Acta*, **124**, 339.
1794. Steinman G., Lemmon R. M., Calvin M. (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **52**, 27.
1795. Steinman G., Lemmon R. M., Calvin M. (1965). *Science*, **147**, 1574.
1796. Stephenson M. (1949). *Bacterial Metabolism*, London.
1797. Stern K. (1933). *Pflanzenphysiologie*, Berlin.
1798. Stevens E. D. (1973). *J. Theoret. Biol.*, **38**, 597.
1799. Steward F. C., Ed. (1960, etc.). *Plant Physiology*, New York.
1800. Stewart W. D. P. (1973). *Ann. Rev. Microbiol.*, **27**, 283.
1801. Stewart W. D. P., Pearson H. W. (1970). *Proc. Roy. Soc. B.*, **175**, 293.
1802. Stokes J. E., Hoare D. S. (1969). *J. Bact.*, **100**, 890.
1803. Stoppani A. O. M., DeBoiso J. F. (1973). *Experientia*, **29**, 1495.
1804. Stoppani A. O. M., Fuller R. C., Calvin M. (1955). *J. Bact.*, **69**, 491.
1805. Storey B. T. (1970). *J. Theoret. Biol.*, **28**, 233.
1806. Storey B. T. (1972). *Plant Physiol.*, **49**, 314.
1807. Storey B. T., Bahr J. T. (1969). *Plant Physiol.*, **44**, 115.
1808. Storey K. B., Hochachka P. W. (1974). *J. Biol. Chem.*, **249**, 1417, 1423.
1809. Stouthamer A. H. (1969) in: Ribbons and Norris (1969), Vol. 1.
1810. Stouthamer A. H., Bettenhausen C. (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **301**, 53.
1811. Streicher S. L., Valentine R. C. (1973). *Ann. Rev. Biochem.*, **42**, 279.
1812. Strøm T., Ferenci T., Quayle J. R. (1974). *Biochem. J.*, **144**, 465.
1813. Stuart T. S., Gaffron H. (1971). *Planta*, **100**, 228.
1814. Stuart T. S., Gaffron H. (1972). *Plant Physiol.*, **50**, 136.

1815. *Stubbe W.* (1971) in: Reinert and Ursprung (1971).
1816. *Studier M. H., Hayatsu R., Anders E.* (1965). Science, 149, 1455 (1965).
1817. *Studier M. H., Hayatsu R., Anders E.* (1966). Science, 152, 102 (1966).
1818. *Studier M. H., Hayatsu R., Anders E.* (1972). Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 189.
1819. *Stutz E., Noll H.* (1967). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 57, 774.
1820. *Suess H. E.* (1949). J. Geol., 57, 600.
1821. *Suess H. E.* (1962). J. Geophys. Res., 67, 2029.
1822. *Sulston J., Lohrmann R., Orgel L. E., Miles H. T.* (1968). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 59, 726; 60, 409.
1823. *Sussman A. S.* (1974). Taxon, 23, 301.
1824. *Swazi I.* (1974). Ann. Rev. Microbiol., 28, 85.
1825. *Swain F. M.* (1969). Ann. Rev. Microbiol., 23, 455.
1826. *Swain F. M.* (1969) in: Eglinton and Murphy (1969).
1827. *Swain T.*, Ed. (1963). Chemical Plant Taxonomy, London.
1828. *Swain T.*, Ed. (1966). Comparative Phytochemistry, London.
1829. *Swain T.* (1971) in: Schoffeniels (1971).
1830. *Swain T.*, Ed. (1973). Chemistry in Evolution and Systematics, London.
1831. *Swain T.* (1974) in: Florkin and Stotz (1962), Vol. 29A.
1832. *Sweetman A. J., Griffiths D. E.* (1971). Biochem. J., 121, 117.
1833. *Sybesma C.* (1969). Biochim. Biophys. Acta, 172, 177.
1834. *Szabo A. S., Avers C. J.* (1969). Ann. N. Y. Acad. Sci., 168, 302.
1835. *Tagawa K., Arnon D. I.* (1962). Nature, 195, 537.
1836. *Tagawa K., Tsujimoto H. Y., Arnon D. I.* (1963). Proc. Nat. Acad. Sci., Wash., 49, 567.
1837. *Takahashi H., Taniguchi S., Egami F.* (1963) in: Florkin and Mason (1960), Vol. 5.
1838. *Talling J. F.* (1961). Ann. Rev. Plant Physiol., 12, 133.
1839. *Taniguchi S., Itagaki E.* (1960). Biochim. Biophys. Acta, 44, 263.
1840. *Taniguchi S., Kamen M. D.* (1964). Arch. Biochem. Biophys., 105, 367.
1841. *Taniguchi S., Sato R., Egami F.* (1956) in: McElroy and Glass (1956).
1842. *Tanner W., Löffler M., Kandler O.* (1969). Plant Physiol., 44, 422.
1843. *Tarvin D., Buswell A. M.* (1934). J. Amer. Chem. Soc., 56, 1751.
1844. *Tasker P. W. G.* (1961). Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg., 55, 36.
1845. *Tatsumoto M., Knight J. R., Doe B. R.* (1972). Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl., 2, 1521.
1846. *Taylor D. L.* (1970). Int. Rev. Cytol., 27, 29.
1847. *Taylor D. L.* (1973). Ann. Rev. Microbiol., 27, 171.
1848. *Taylor F. J. R.* (1974). Taxon, 23, 229.
1849. *Teorell T.* (1967). Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem., 71, 814.
1850. *Terenin A. N.* (1959) in: Oparin (1959).
1851. *Tewari K. K.* (1971). Ann. Rev. Plant Physiol., 22, 141.
1852. *Thauer R. K., Jungermann K., Henninger H., Wenning J., Decker K.* (1968). Eur. J. Biochem., 4, 173.
1853. *Thiele H. H.* (1968). Arch. Mikrobiol., 60, 124.
1854. *Thiemann W.*, Ed. (1974). Symposium on Generation and Amplification of Assymetry in Chemical Systems. J. Mol. Evol., 4, 1.
1855. *Thomson W.* (1852) see Kelvin, Lord (1882).
1856. *Thore A., Keister D. L., San Pietro A.* (1969). Arch. Mikrobiol., 67, 378.
1857. *Ting I. P.* (1971) in: Hatch et al. (1971).
1858. *Todd A. R.* (1968). Chemie in unserer Zeit, 2, 1.

1859. Tolbert N. E. (1963) in: *Photosynthetic Mechanisms of Green Plants*, Nat. Acad. Sci. — Nat. Res. Council Publ., 1145, 648.
1860. Tolbert N. E. (1971). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 22, 45.
1861. Tolbert N. E. (1971) in: Hatch et al. (1971).
1862. Tolbert N. E., Nelson E. B., Bruin W. J. (1971) in: Hatch et al. (1971).
1863. Tolbert N. E., Oeser A., Yamazaki R. K., Hageman R. H., Kisaki T. (1969). *Plant Physiol.*, 44, 135.
1864. Tolbert N. E., Zill L. P. (1956). *J. Biol. Chem.*, 222, 895.
1865. Tomlinson N., Barker H. A. (1954). *J. Biol. Chem.*, 209, 585.
1866. Tosteson D. C. (1971) in: Schoffeniels (1971).
1867. Towe K. M. (1970). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 65, 781.
1868. Trager W. (1934). *Biol. Bull.*, 66, 182.
1869. Trager W. (1974). *Science*, 183, 269.
1870. Trebst A. (1974). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 25, 423.
1871. Trebst A., Hauska G. (1974). *Naturwiss.*, 61, 308.
1872. Trench R. K. (1971). *Proc. Roy. Soc. B*, 177, 225.
1873. Trudinger P. A. (1956). *Biochem. J.*, 64, 274.
1874. Trudinger P. A. (1961). *Biochem. J.*, 78, 673, 680.
1875. Trudinger P. A. (1967). *Rev. Pure Appl. Chem.*, 17, 1.
1876. Trudinger P. A. (1969). *Adv. Microb. Physiol.*, 3, 111.
1877. Trüper H. G. (1964). *Arch. Mikrobiol.*, 49, 23.
1878. Trüper H. G., Peck H. D. (1970). *Arch. Mikrobiol.*, 73, 125.
1879. Trüper H. G., Rogers L. A. (1971). *J. Bact.*, 108, 1112.
1880. Tuppy H., Berkemayer G. D. (1969). *Eur. J. Biochem.*, 8, 237.
1881. Turcotte D. L., Nordmann J. C., Cisne J. L. (1974). *Nature*, 251, 124.
1882. Tuttle J. H., Jannasch H. W. (1973). *J. Bact.*, 115, 732.
1883. Tyler S. A., Barghoorn E. S. (1954). *Science*, 119, 606.
1884. Tyndall J. (1874), quoted by Pirie (1953) and Bernal (1967).
1885. Uffen R. L. (1973). *J. Bact.*, 116, 874, 1086.
1886. Uffen R. L., Sybesma C., Wolfe R. S. (1971). *J. Bact.*, 108, 1348.
1887. Umbreit W. W. (1962). *Bact. Rev.*, 26, 145.
1888. Urey H. C. (1952). *The Planets: Their Origin and Development*, New Haven.
1889. Urey H. C. (1952). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 38, 351.
1890. Urey H. C. (1953). *Proc. Roy. Soc., A*, 219, 281.
1891. Urey H. C. (1953), quoted by Anders et al. (1973).
1892. Urey H. C. (1957) in: Ahrens et al. (1957), Vol. 2.
1893. Urey H. C. (1959). *Handbuch der Physik*, Berlin, 52, 363.
1894. Urey H. C. (1962). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1.
1895. Urey H. C., Lewis J. S. (1966). *Science*, 152, 106.
1896. Ussing H. H. (1954). *Symp. Soc. Exptl. Biol.*, 8, 407.
1897. Ussing H. H. (1960). *Hdb. exptl. Pharmakol. Erg.-Werk.*, Berlin, Vol. 13.
1898. Ussing H. H. (1967). *Ber. Bunsen-Ges. physik. Chem.*, 71, 807.
1899. Utter M. F., Wood H. G. (1951). *Adv. Enzymol.*, 12, 41.
1900. Uzzell T., Spolsky C. (1974). *Amer. Scient.*, 62, 334.
1901. Valentine R. C. (1964). *Bact. Rev.*, 28, 497.
1902. Van Dam K., Meyer A. J. (1971). *Ann. Rev. Biochem.*, 40, 115.
1903. Van Demark P. J., Smith P. F. (1964). *J. Bact.*, 88, 121.
1904. Van der Beek E. G., Stouthamer A. H. (1973). *Arch. Mikrobiol.*, 89, 327.
1905. Van Gernerden H. (1967). *Thesis*, Leiden.
1906. Van Gernerden H. (1968). *Arch. Mikrobiol.*, 64, 118.
1907. Van Gernerden H. (1971). *J. Gen. Microbiol.*, 69, VII.
1908. Van Houten F. B. (1973). *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1, 39.
1909. Van Niel C. B. (1936). *Arch. Mikrobiol.*, 7, 373.

1910. *Van Niel C. B.* (1941). *Adv. Enzymol.*, 1, 263.
1911. *Van Niel C. B.* (1944). *Bact. Rev.*, 8, 1.
1912. *Van Niel C. B.* (1946). *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, Vol. 11.
1913. *Van Niel C. B.* (1949). *Bact. Rev.*, 13, 161.
1914. *Van Niel C. B.* (1949) in: *Franck and Loomis* (1949).
1915. *Van Niel C. B.* (1953). *J. Cell Comp. Physiol.*, 41, Suppl. p. 9.
1916. *Van Niel C. B.* (1955) in: *A Century of Progress in the Natural Sciences*, California Academy of Sciences, San Francisco.
1917. *Van Niel C. B.* (1962). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 13, 1.
1918. *Van Niel C. B.* (1963) in: *Gest et al.* (1963).
1919. *Van Niel C. B.* (1966) in: *Kaplan and Kennedy* (1966).
1920. *Van Niel C. B.* (1969). Personal communication.
1921. *Van Valen L.* (1971). *Science*, 171, 439.
1922. *Verhoeven W.* (1956) in: *McElroy and Glass* (1956).
1923. *Vernadsky W.* (1929). *La Biosphère*, Paris.
1924. *Vernon L. P.* (1964). *Ann. Rev. Plant. Physiol.*, 15, 73.
1925. *Vernon L. P.* (1967) in: *San Pietro et al.* (1967).
1926. *Vernon L. P.* (1968). *Bact. Rev.*, 32, 243.
1927. *Vernon L. P., Avron M.* (1965). *Ann. Rev. Plant Biochem.*, 34, 269.
1928. *Vernon L. P., Seely G. R.*, Eds. (1966). *The Chlorophylls*, New York.
1929. *Vernon M., Falcoz-Kelly F., Cohen G. N.* (1972). *Eur. J. Biochem.*, 28, 520.
1930. *Vinogradov A. P.* (1961). *Geochemistry*, London.
1931. *Vishniac W.* (1971). *Soc. Gen. Microbiol. Symp.*, 21, 355.
1932. *Vishniac W., Santer M.* (1957). *Bact. Rev.*, 21, 195.
1933. *Vishniac W., Trudinger P.* (1962). *Bact. Rev.*, 26, 168.
1934. *Vogel H. J., Lampen J. O., Bryson V.*, Eds. (1967). *Organizational Biosynthesis*, New York.
1935. *Vose J. R., Spencer M.* (1969). *Can. J. Biochem.*, 47, 443.
1936. *Waehneltdt T. V., Fox S. W.* (1967). *Biochim. Biophys. Acta*, 134, 1.
1937. *Wänke H., König H.* (1959). *Z. Naturforsch., A*, 14, 860.
1938. *Wagner R. P.* (1969). *Science*, 163, 1026.
1939. *Wald G.* (1957). *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 69, 352.
1940. *Wald G.* (1964). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 52, 595.
1941. *Wald G.* (1965) in: *Bowen* (1965).
1942. *Wald G.* (1966) in: *Kaplan and Kennedy* (1966).
1943. *Walker D. A.* (1962). *Biol. Rev.*, 37, 215.
1944. *Walker D. A.* (1966). *Endeavour*, 25, 21.
1945. *Wallace W., Nicholas D. J. D.* (1969). *Biol. Rev.*, 44, 359.
1946. *Wallis B.* (1971) in: *Gibbs* (1971).
1947. *Wallin J. E.* (1927). *Symbiogenesis and the Origin of Species*, Baltimore.
1948. *Walter M. R., Bauld J., Brock T. D.* (1972). *Science*, 178, 402.
1949. *Wanless R. K., Loveridge W. D., Stevens R. D.* (1970). *Geochim. Cosmochim. Acta*, Suppl. 1, p. 1729.
1950. *Warburg O.* (1920). *Biochem. Z.*, 103, 188.
1951. *Warburg O.* (1966) in: *Kaplan and Kennedy* (1966).
1952. *Warburg O., Krippahl G., Gewitz H. S., Völker W.* (1959). *Z. Naturforsch.*, 14b, 712.
1953. *Warren K. D.*, Ed. (1967). *Formation and Fate of Cell Organelles*, New York.
1954. *Wasserburg G. J.* (1964) in: *Brancazio and Cameron* (1964).
1955. *Wassink E. C.* (1963) in: *Florkin and Mason* (1960), Vol. 5.
1956. *Watts R. L.* (1970) in: *Harborne* (1970).
1957. *Watts R. L., Watts D. C.* (1968). *J. Theor. Biol.*, 20, 227.

1958. *Weier T. E.* (1963). *Amer. J. Bot.*, **50**, 604.
1959. *Weier T. E., Stocking C. R., Shumway L. K.* (1966). *Brookhaven Symp. Biol.*, **19**, 353.
1960. *Weinberg A.* (1972). *Science*, **177**, 27.
1961. *Weiss E.* (1973). *Bact. Rev.*, **37**, 359.
1962. *Weizsäcker von C. F.* (1937). *Phys. Z.*, **38**, 623.
1963. *Welte D. H.* (1967). *Naturwiss.*, **54**, 325.
1964. *West K. R., Wiskich J. T.* (1968). *Biochem. J.*, **109**, 527.
1965. *West K. R., Wiskich J. T.* (1973). *Biochim. Biophys. Acta*, **292**, 197.
1966. *West M. W., Gill E. D., Kvenvolden K. A.* (1975). *Origin of Life*, **6**, 285.
1967. *West M. W., Gill E. D., Ponnamperuma C.* (1972). *Space Life Sciences*, **3**, 293.
1968. *West M. W., Gill E. D., Sherwood B. R.* (1973). *Space Life Sciences*, **4**, 309.
1969. *West M. W., Gill E. D., Sherwood B., Kvenvolden K. A.* (1974). *Origin of Life*, **5**, 507.
1970. *West M. W., Ponnamperuma C.* (1970). *Space Life Sciences*, **2**, 225.
1971. *Wettstein R. von* (1935). *Handbuch der Systematischen Botanik*, Vienna.
1972. *Whalley F. R., Tagawa K., Arnon D. I.* (1963). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **49**, 266.
1973. *Whipple F. L.* (1974). *Scient. Amer.*, **230**, (2), 48.
1974. *White C. D., Sinclair P. R.* (1971). *Adv. Microb. Physiol.*, **5**, 173.
1975. *Whittaker R. H.* (1959). *Quart. Rev. Biol.*, **34**, 210.
1976. *Whittaker R. H.* (1969). *Science*, **163**, 150.
1977. *Whittaker R. H.* (1970). *Communities and Ecosystems*, New York.
1978. *Whittam R.* (1964) in: *Hoffman J. F., Ed.* (1964). *The Cellular Functions of Membrane Transport*, New Jersey, quoted by Ismail-Beigi and Edelman (1970).
1979. *Whittenbury R.* (1963). *J. Gen. Microbiol.*, **32**, 375.
1980. *Whittenbury R.* (1964). *J. Gen. Microbiol.*, **35**, 13.
1981. *Whittenbury R.* (1971). *J. Gen. Microbiol.*, **69**, V.
1982. *Whittenbury R., Davies S. L., Davey J. F.* (1970). *J. Gen. Microbiol.*, **61**, 219.
1983. *Whittenbury R., Phillips K. C., Wilkinson J. F.* (1970). *J. Gen. Microbiol.*, **61**, 205.
1984. *Whittingham C. P.* (1970). *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **21**, 125.
1985. *Whittingham C. P., Coombs J., Marker A. F.* (1966) in: *Goodwin* (1966), Vol. 2.
1986. *Whitton B. A.* (1973) in: *Carr and Whitton* (1973).
1987. *Whittow G. C., Ed.* (1970, 1971). *Comparative Physiology of Thermoregulation*, New York.
1988. *Wickramasinghe R. H.* (1973). *Space Life Sciences*, **4**, 341.
1989. *Wieland H.* (1922). *Ergebn. Physiol.*, **20**, 477.
1990. *Wieringa K. T.* (1940). *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.*, **6**, 251, quoted by Kluver and Van Niel (1956).
1991. *Wiessner W.* (1963). *Arch. Mikrobiol.*, **45**, 33.
1992. *Wiessner W.* (1965). *Nature*, **205**, 56.
1993. *Wiessner W., Gaffron H.* (1964). *Nature*, **201**, 725.
1994. *Wigglesworth V.* (1972). *Insect Respiration*, Oxford.
1995. *Wildt R.* (1937, 1942). *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 157.
1996. *Wildy P.* (1962). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **12**, 145.
1997. *Wilkie D.* (1968) in: *Pridham* (1968).
1998. *Wilkie D.* (1970). *Chem. in Brit.*, **6**, 11.
1999. *Wilkie D.* (1970) in: *Charles and Knight* (1970).

2000. *Wilkinson J. F.* (1971). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **21**, 15.
2001. *Wilson A. C., Kaplan N. O.* (1964) in: Leone (1964).
2002. *Wilson D. F., Dutton P. L., Wagner M.* (1973). *Current Topics Bioenergetics*, **5**, 234.
2003. *Wilson E. B.* (1925). *The Cell in Development and Heredity*, New York.
2004. *Wilson L. G.* (1962). *Ann. Rev. Microbiol.*, **13**, 201.
2005. *Wilson L. G., Bandurski R. W.* (1958). *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5576.
2006. *Wilson M. A., Cascarano J.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **216**, 54.
2007. *Wilson S. B.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **223**, 383.
2008. *Wimpenny J. W. T., Necklen D. K.* (1971). *Biochim. Biophys. Acta*, **253**, 352.
2009. *Winogradsky S. N.* (1888). *Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Bakterien*, Leipzig.
2010. *Winogradsky S.* (1949). *Microbiologie du sol*, Paris.
2011. *Winter H. D., Arnon D. I.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **263**, 352.
2012. *Witt H. T.* (1971). *Quart. Rev. Biophys.*, **4**, 365.
2013. *Witt H. T.* (1972). *J. Bioenerget.*, **3**, 47.
2014. *Witt H. T., Müller A., Rumbert B.* (1961). *Nature*, **191**, 170.
2015. *Witt H. T., Rumberg B., Schmidt-Mende P., Siggel U., Skerra B., Vater J., Weikard J.* (1965). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 799.
2016. *Woese C.* (1967). *The Genetic Code*, New York.
2017. *Woese C. R.* (1969) in: Hahn (1969), Vol. 1.
2018. *Woese C. R.* (1973). *Naturwiss.*, **60**, 447.
2019. *Woese C. R.* (1973). *J. Molec. Evol.*, **2**, 205.
2020. *Wolfe R. S.* (1971). *Adv. Microb. Physiol.*, **6**, 107.
2021. *Wolk P.* (1973). *Bact. Rev.*, **37**, 32.
2022. *Wood H. G., Katz J., Landau B. R.* (1963). *Biochem. Z.*, **338**, 809.
2023. *Wood H. G., Stjernholm R. L.* (1962) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 3.
2024. *Wood H. G., Utter M. F.* (1965) in: Campbell and Greville (1965), Vol. 1.
2025. *Wood H. G., Werkman C. H.* (1942). *Adv. Enzymol.*, **3**, 135.
2026. *Wood J. A.* (1968). *Meteorites and the Origin of Planets*, New York.
2027. *Wood W. A.* (1961) in: Gunsalus and Stanier (1960), Vol. 2.
2028. *Woodcock C. L. F., Bogorad L.* (1971) in: Gibbs (1971).
2029. *Woods D. D.* (1938). *Biochem. J.*, **32**, 2000.
2030. *Woods D. D., Lascelles J.* (1954). *Symp. Soc. Gen. Microbiol.*, **4**, 1.
2031. *Wright B.*, Ed. (1963). *Control Mechanisms in Respiration and Fermentation*, New York.
2032. *Wu T. T., Fitch W. M., Margoliash E.* (1974). *Ann. Rev. Biochem.*, **43**, 539.
2033. *Wu T. T., Liu E. C., Tanaka S.* (1968). *J. Bact.*, **96**, 447.
2034. *Yamanaka T.* (1964). *Nature*, **204**, 253.
2035. *Yamanaka T.* (1967). *Nature*, **213**, 1183.
2036. *Yamanaka T.* (1972). *Adv. Biophys.*, **3**, 227.
2037. *Yamanaka T.* (1973). *Space Life Sciences*, **4**, 490.
2038. *Yamanaka T., Okunuki K.* (1964). *J. Biol. Chem.*, **239**, 1813.
2039. *Yamazaki R. K., Tolbert N. E.* (1970). *J. Biol. Chem.*, **245**, 5137.
2040. *Yang C. C., Oró J.* (1971) in: Buvet and Ponnamperna (1971).
2041. *Ycas M.* (1969). *The Biological Code*, Amsterdam.
2042. *Vcas M.* (1972). *Nature*, **238**, 163.
2043. *Yoch D. C., Arnon D. I.* (1970). *Biochim. Biophys. Acta*, **196**, 180.
2044. *Yoch D. C., Valentine R. C.* (1972). *Ann. Rev. Microbiol.*, **26**, 139.

2045. Yocum C. F., San Pietro A. (1969). *Biochim. Biophys. Res. Commun.*, 36, 614.
2046. York D., Farquhar R. M. (1972). *The Earth's Age and Geochronology*, Oxford.
2047. Yotsuyanagi Y. (1962). *J. Ultrastruct. Res.*, 7, 121, 141.
2048. Young A. T. (1974). *Science*, 183, 407.
2049. Young R. S. (1973). *Space Life Sciences*, 4, 505.
2050. Yourno J., Kohno T., Roth J. R. (1970). *Nature*, 228, 820.
2051. Yu C. A., Gunsalus I. C., Katagiri M., Suhara K., Takemori S. (1974). *J. Biol. Chem.*, 249, 94.
2052. Zamenhof S., Eichhorn H. H. (1967). *Nature*, 206, 456.
2053. Zeikus J. G., Wolfe R. S. (1973). *J. Bact.*, 113, 461.
2054. Zeikus J. G., Wolin R. S. (1972). *J. Bact.*, 109, 707.
2055. Zelitch I. (1964). *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 15, 121.
2056. Zelitch I. (1967) in: San Pietro et al. (1967).
2057. Zelitch I. (1968). *Plant Physiol.*, 43, 1829.
2058. Zelitch I. (1971). *Photosynthesis, Photorespiration and Plant Productivity*, New York.
2059. Zimen K. E., Altenhein F. K. (1973). *Z. Naturforsch.*, 28a, 1747.
2060. Zuckerkandl E. (1963) in: Washburn S. L., Ed. (1963). *Perspectives in Molecular Anthropology*.
2061. Zuckerkandl E., Jones R. T., Pauling L. (1960). *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, 46, 1349.
2062. Zuckerkandl E., Pauling L. (1962) in: Kasha and Pullman (1962).
2063. Zuckerkandl E., Pauling L. (1965). *J. Theoret. Biol.*, 8, 357.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	9
Глава 1. Энергия в биосфере	11
А. Жизнь и работа	11
Б. Энергия и энтропия в биосфере	12
В. Теплота как источник работы?	15
Г. Организмы как хемодинамические машины	17
Д. Динамические состояния организмов	19
Е. Активный транспорт	21
Глава 2. Биоэнергетика и эволюция	24
А. Классы биоэнергетических процессов	24
Б. Генотип и фенотип	25
В. Перенос генов и эволюция	27
Г. Процессы и вещества	29
Д. Биоэнергетика и классификация	32
Глава 3. Ранние условия на Земле	36
А. Образование планет	36
Б. Определение возраста	37
В. Вторичная атмосфера Земли	39
Г. Условия на планетах земной группы	41
Глава 4. Происхождение жизни	43
А. Концепции Опарина и Холдейна	43
Б. Органическое вещество в космосе и в метеоритах	44
В. Абиосинтез на ранней Земле	46
Г. Первичный бульон	49
Д. Образование макромолекул	50
Глава 5. Эобионты и организмы	53
А. От эобионтов к клеткам	53
Б. Коацерваты и микросферы	55
В. Происхождение генетического кода	56
Г. Некоторые соображения по поводу самоорганизации	58
Д. Приобретение ферментов	60
Е. Утрата функций	61
Ж. Происхождение оптической активности	62
Глава 6. Высокоэнергетические соединения	66
А. Система адениловой кислоты	66
Б. Энергетическое сопряжение	70
В. Происхождение высокоэнергетических соединений	71

Глава 7. Брожение	74
А. Простейшие из существующих организмов	74
Б. Клостридии	77
В. Гликолиз	78
Г. Водородные брожения	81
Д. Метанобразующие бактерии	82
Е. Пентозофосфатный путь	83
Ж. Запасные вещества	86
Глава 8. Общие аспекты бактериального фотосинтеза	87
А. Критическая стадия развития жизни	87
Б. Общая роль фототрофии	89
В. Роль хлорофилла	90
Г. Фотосинтетическая единица	93
Д. Циклическое фотофосфорилирование. Поток электронов	94
Е. Нециклическое фотофосфорилирование	96
Ж. Происхождение фотосинтеза	99
З. Ранние механизмы	101
Глава 9. Фотоорганотрофия	105
А. Несерные пурпурные бактерии	105
Б. Восстановительная сила и АТФ	106
Глава 10. Ассимиляция двуокиси углерода	108
А. Доступность CO_2	108
Б. Поглощение CO_2 обрабатывающими организмами	108
В. Анаэробная ассимиляция CO_2 в темноте	110
Г. Восстановительный цикл карбоновых кислот	111
Д. Восстановительный пентозофосфатный цикл	113
Глава 11. Фотолитотрофия	116
А. Восстановительная сила при использовании неорганических веществ	116
Б. Пурпурные и зеленые серные бактерии	118
Глава 12. Фотосинтез у растений	121
А. Вода как источник электронов	121
Б. Z-схема	122
В. Происхождение двойного процесса	125
Г. Нециклическое и циклическое фотофосфорилирование	126
Д. Абсолютные квантовые выходы	129
Е. Сине-зеленые и другие водоросли	130
Ж. Возврат к более древним процессам	132
Глава 13. Общие сведения о дыхании	134
А. Использование кислорода	134
Б. Концепция дыхания	135
В. Цикл лимонной кислоты	136
Г. Дыхательная цепь	138
Глава 14. Аэробное дыхание прокариотов	141
А. Дыхание сине-зеленых водорослей	141
Б. Защита от кислорода	142
В. Кислород в бактериальном энергетическом метаболизме	143
Г. Происхождение бактериального дыхания	146
Д. Гипотеза конверсии	147
Е. Происхождение аэробов	148
Ж. Скользящие «бактерии»	150

Глава 15. Хемолитотрофия	152
А. Общие особенности	152
Б. Бесцветные серные бактерии	154
В. Нитрификаторы	155
Г. Водородные бактерии и водоросли	155
Д. Окислители S_1 -соединений	156
Е. Происхождение хемолитотрофов	158
Глава 16. Бактериальное анаэробное дыхание	160
А. Организмы, использующие для дыхания нитрат и сульфат	160
Б. Сообщества серных бактерий	163
В. Происхождение организмов, дышащих нитратом	164
Г. Происхождение сульфатного дыхания	166
Д. Организмы, дышащие карбонатом?	168
Глава 17. Схема эволюции прокариотов	170
А. Общие черты	170
Б. Некоторые частные детали	172
Глава 18. Эукариоты и их органеллы	174
А. Прокариоты и эукариоты	174
Б. Внутриклеточные органеллы	176
В. Митохондрии	178
Г. Аэробные и анаэробные дрожжи	180
Д. Ядра	180
Е. Пероксисомы	181
Ж. Хлоропласты	182
Глава 19. Происхождение митохондрий и хлоропластов	184
А. Митохондрии как полуавтономные генетические структуры	184
Б. Митохондрии как эндосимбионты	185
В. Хлоропласты как полуавтономные генетические системы	188
Г. Хлоропласты как эндосимбионты	188
Д. Возникновение симбиоза	190
Е. Роль пероксином	193
Ж. Хлоропласты в эволюции	195
З. Некоторые возражения против эндосимбиотической гипотезы	197
Глава 20. Энергетический базис простейших и грибов	201
А. Protozoa	201
Б. Грибы	202
Глава 21. Связь биоэнергетических процессов у растений, животных и грибов	205
А. Растения и животные	205
Б. Положение грибов	207
Глава 22. Биоэнергетика тканей	210
А. Дифференцировка и энергетика	210
Б. Переход к жизни на суше	213
В. Энергетика растительной ткани	216
Г. Фотодыхание	218
Д. Энергетика животных тканей	222
Е. Эффекты анаэробноза	226
Глава 23. Палеонтологические данные	228
А. Микроископаемые и строматолиты	228
Б. Макроископаемые	234

Глава 24. Геологические данные	237
А. Неорганическая палеохимия	237
Б. Органическая палеохимия	238
Глава 25. История атмосферного кислорода	241
А. Кислород во вторичной атмосфере	241
Б. Появление фотосинтеза и дыхания	243
В. Стационарные концентрации кислорода и двуокиси углерода	244
Г. Баланс углерода и кислорода в биосфере	245
Д. Влияние деятельности человека	250
Список литературы	254

ИБ № 1020

Э. Брода

ЭВОЛЮЦИЯ БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор М. Б. Николаева, Художник В. К. Бисенгалев, Технический редактор Г. Б. Алюлина, Корректор В. И. Постнова.

Сдано в набор 26.12.77. Подписано к печати 07.04.78. Формат 60X90¹/₁₆. Бумага книжно-журнальная. Латинская гарнитура. Высокая печать. Объем 9,5 бум. л., 19 печ. л. Уч.-изд. л. 19,8. Тираж 5600 экз. Заказ 2423. Цена 2 р. 10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Москва, 113105, Нагатинская ул. д. 1.