



## **Ключевая роль устойчиво неравновесного состояния водных систем в биоэнергетике.**

**В.Л. Воейков**

*ВЛАДИМИР ЛЕОНИДОВИЧ ВОЕЙКОВ – доктор биологических наук, профессор кафедры биоорганической химии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: биологические функции воды, биофотоника, законы биологической эволюции. 119995, Москва, Ленинские горы, ГСП-2, МГУ им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, каф. биоорганической химии, тел./факс (495)939-12-68, E-mail: [v109028v1@yandex.ru](mailto:v109028v1@yandex.ru).*

### ***Собственная активность живых систем.***

Уже многие десятилетия в биологии доминирует концепция, согласно которой живые организмы представляют собой «чрезвычайно сложно устроенные машины» [1]. А если так, то для объяснения принципов их функционирования достаточно свести сам организм и все его отправления к законам физики и химии, установленным при изучении косной материи и законов ее движения. Считается, что выяснение точного состава, структурной организации живых тел, характера и последовательности протекающих в них элементарных процессов позволит не только «раскрыть сущность жизни», но и обрести власть над живой природой.

Физико-химическая биология в XX столетии успешно двигалась по этому пути. Установлены интимные детали строения наследственного материала — ДНК, стали известны структура и свойства белков, участвующих в тонких химических превращениях, расшифрована последовательность этапов многих запутанных процессов в живой клетке, выяснены элементы их регуляции. Руками человека удается создавать точные копии сложнейших биополимеров, способных выполнять те же функции, что и их природные оригиналы. Но в полной мере искусственные аналоги проявляют свою активность лишь после встраивания в живые тела, в которых уже протекают загадочные процессы жизни.

Несмотря на все успехи современной биологии, немало биологов отмечают, что процессы жизнедеятельности протекают не так, как следовало бы ожидать, исходя только из физико-химических принципов. По мнению В.И. Вернадского, существует «какое-то *коренное различие* живого от мертвого. Это различие должно свестись к какому-то различию материи или энергии, находящихся в живом организме, по сравнению с теми их формами, которые изучаются в физике и

химии, т. е. в обычной косной, безжизненной материи, или оно указывает на недостаточность наших обычных представлений о материи и энергии, выведенных из изучения косной природы, для объяснения всех процессов живого” [2].

В сущности, дискуссия, которая продолжается с момента возникновения биологии, как самостоятельной науки, в значительной мере сводится к вопросу о том, обладают ли живые системы *собственной* активностью или их жизнедеятельность в конечном итоге обусловлена действием на них внешних сил. Проблеме источника жизненной активности посвящена обширная литература. Одной из последних важных работ является труд Ю.В. Чайковского «Активный связанный мир. Опыт теории эволюции жизни» [3]. Активность живых систем по аналогии с немецким *Wirksamkeit* понимается здесь как действующая сила и одновременно деятельное свойство (с. 220).

Хотя интуиция подсказывает, что живые системы обладают *собственной* активностью, из современных учебников биологии следует, что это не так. Считается, что возникновение «кирпичиков» жизни на земле произошло при действии на неорганические соединения интенсивных факторов внешней среды – потоков УФ-фотонов, электрических разрядов, высоких температур. Всю дальнейшую прогрессивную эволюцию живого на Земле и существование современной биосферы объясняют тем, что Земля непрерывно получает энергию от Солнца. Фотосинтезирующие организмы используют энергию солнечного света для синтеза из  $\text{CO}_2$  и воды сложных органических веществ, служащих источниками энергии для других организмов экосистемы, которые в конечном итоге превращают их вновь в неорганические вещества. Те снова используются зелеными растениями, и круг замыкается. Подчеркивается, что прекращение поступления солнечной энергии приведет к исчезновению жизни на Земле. Эта концепция, казалось бы, базируется на строгом фундаменте термодинамики открытых систем, доказавшей, что в открытых системах за счет протока через них энергии может снижаться энтропия, возрастать неравновесность, повышаться уровень организации — из “хаоса” может возникать “порядок” [4]. Эти процессы называют “самоорганизацией”, хотя первопричиной всех протекающих в системе изменений фактически является действие внешней силы.

Между тем, если “самоорганизация” в физико-химической открытой системе протекает благодаря *поступлению* в нее вещества и энергии, то реальные живые системы сами *черпают, извлекают* из среды и вещество, и энергию, используя собственные энергетические ресурсы, т.е. проявляя собственную активность.

Один из создателей физиологии растений Юлиус фон Сакс выступил в 1892 г. с жесткой критикой уже общепринятой тогда клеточной теории, которая базировалась на исследованиях

*мертвых* тканей растений. Сакс предложил заменить понятие «клетка» понятием «Энергида». По Саксу, «...энергида представляет собой ядро, ассоциированное с его протоплазмой так, что ядро и окружающая его протоплазма образуют органическое целое, как морфологически, так и физиологически. Название «Энергида» должно подчеркнуть основное свойство этой структуры – наделенность внутренней действующей силой, если желательно, жизненной силой. ... Индивидуальная энергида способна жить свободно, не будучи окруженной клеточной «кожей», или может быть заключенной в «клетку», но каждая индивидуальная энергида способна строить себе внешнюю оболочку, или же несколько энергид способны вместе окружать себя общей оболочкой» [5].

Старые и забытые представления Сакса оказались сейчас вновь востребованы, поскольку классическая клеточная теория вошла в глубокое противоречие со всем объемом накопившихся знаний о строении и жизнедеятельности как одноклеточных, так и многоклеточных организмов, как прокариот, так и эукариот. Уже наметились контуры новой концепции, идущей на смену клеточной теории [6]. Согласно этой концепции, свойства элементарной живой системы совпадают, по существу, со свойствами энергиды Сакса. По современным представлениям, энергида – это содержащее хроматин ядро с протуберанцами из микротрубочек; она включает в себя центросомы, эндоплазматический ретикулум и аппарат Гольджи. Энергида организует вокруг себя клеточные органеллы и строит содержащую актин и митохондрии клеточную периферию, обеспечивающую ее защиту от внешних факторов и обмен со средой веществом и информацией. Энергида способна к автономному делению, как вместе со своей периферией, так и без нее. В последнем случае образуются многоядерные «клетки», размеры которых могут достигать метровых размеров, как у некоторых одноклеточных многоядерных водорослей. У растений отдельные клетки соединены с соседями каналами, через которые они обмениваются молекулами, органеллами и даже энергидами [7]. То же может происходить и у животных [8]. Выяснилось, что и протоплазма прокариотических клеток устроена совсем не столь просто, как считалось ранее. Кольцевая ДНК бактерий, не оформленная в виде ядра, тем не менее тесно ассоциирована с актино- и тубулино-подобными белками, которые, как и у ядерных клеток, составляют основу цитоскелета и активно участвуют в расхождении ДНК между дочерними клетками при делении микроорганизма. Таким образом, энергида, а не клетка в традиционном понимании этого термина является минимальным живым организмом [9].

Если энергида способна формировать свою периферию, управлять ей, т.е. совершать над ней работу, значит, она обладает запасом энергии, которая, во-первых, легко трансформируется в свободную энергию и, во вторых, потенциал которой превышает потенциал тех тел на периферии,

на которые направлена ее активность. Что это за энергия? В какой форме она заключена в энергиде? Откуда она берется и как возобновляется после совершения определенной работы?

### ***Устойчиво возбужденное состояние живой материи***

В биологической литературе есть немало фактов, позволяющих высказать обоснованные гипотезы о природе энергии, обеспечивающей активность энергид. В 1932 г. В.В. Лепешкин сообщил об открытии «Некробиотического излучения»[10]. При отравлении дрожжей, бактерий, листьев растений различными токсинами возникало слабое излучение (180-260 нм), которое регистрировали по засвечиванию фотоэмульсии. Аналогичное явление наблюдал и А.Г. Гурвич, первооткрыватель сверх-слабого излучения в УФ-области спектра живых клеток и тканей, которое стимулировало митозы других клеток и было названо «митогенетическое излучение». Далеко не все органы и ткани животных обнаруживают спонтанное митогенетическое излучение, но даже у спонтанно не излучающих органов в ответ на самые разные раздражители (резкое охлаждение, наркоз, пропускание слабых импульсов электрического тока) возникает постепенно затухающая волна излучения. После рефрактерного периода продолжительностью от нескольких десятков секунд до нескольких минут ткань вновь реагирует раздражением излучением. Гурвич назвал такое излучение деградационным. [11].

Поскольку такие раздражители, как охлаждение и наркоз должны тормозить, а не ускорять протекание метаболических реакций, Гурвич считает, что «...наряду с равновесными структурами необходимо допустить существование и чрезвычайно неравновесных молекулярных объединений — молекулярных констелляций по своему существу, т. е. поддерживаемых притоком энергии... Очевидно, что неравновесные молекулярные объединения обладают свободной энергией, т. е. возбуждены... Неравновесность молекулярной системы характеризуется высоким энергетическим уровнем, соответствующим затрате энергии на ее поддержание. Очевидно, что при остановке притока энергии энергетический уровень молекулярной системы понизится, т. е. освободится часть ее энергии». [11].

Вспышки излучения в ответ на действие раздражителей на живые системы, наблюдали и другие исследователи. Д.Н. Насонов, отметил, что при темнопольной микроскопии живых клеток «в ответ на раздражение сначала вся протоплазма начинает светиться бледно-голубым цветом, а затем в ней появляются ярко светящиеся белые структуры» [12]. Б.Н. Тарусов и сотр. обнаружили, что при охлаждении растений их сверх-слабое излучение в видимой области спектра, регистрируемое с использованием фотоумножителей, сначала снижается, а при дальнейшем понижении температуры резко возрастает. Критическая температура, при которой происходит эта вспышка, зависит от холодоустойчивости каждого вида растений [13]. Ф.А. Попп наблюдал

вспышки излучения при действии на проростки огурца разбавленного токсического газа или гербицида [14]. Белоусов и Лучинская обнаружили, что при механических воздействиях на развивающуюся икру вьюна происходят вспышки сверх-слабого излучения в диапазоне от <300 нм (УФ-фотоны) до 400-500 нм, т.е. эмбрионы способны удерживать энергию, эквивалентную энергии фотонов видимого и УФ-света [15]. Исследуя динамику длительного излучения из цельной крови человека, мы также отметили, что в ответ на понижение температуры часто вместо снижения интенсивности излучения крови, наблюдалось его усиление [16].

Если материальный субстрат живых клеток находится в возбужденном состоянии, то его оптические свойства должны отличаться от свойств той же материи в основном, квази-равновесном состоянии. Действительно, еще в 1928 г. было обнаружено, что оптическая плотность живых яйцеклеток морских ежей при 254 нм (длина волны, характерная для поглощения нуклеиновых кислот) возрастает после их гибели [17]. Д.Н. Насонов пишет: «...при обычной микроскопии в проходящем свете в нормальных клетках практически не видно ядер, которые обнаруживаются лишь с трудом по ограничивающему их легкому контуру. Остальная часть ядра является бесструктурной, «оптически пустой». При действии любого раздражителя в ядре иногда даже раньше, чем в цитоплазме, возникают невидимые ранее структуры. Появляются ядерный остов и глыбки хроматина, и ядро делается таким, как мы его знаем по фиксированным препаратам» [12].

Итак, протоплазма живой клетки («энергиды») находится в состоянии чрезвычайно далеко от равновесия, а такая система может осуществлять работу. Суть этой работы раскрыл Э.С. Бауэр [18]. Сформулированный им Принцип устойчивого неравновесия гласит: «Все и только живые системы никогда не бывают в равновесии и исполняют за счет своей свободной энергии работу против равновесия, требуемого законами физики и химии при существующих внешних условиях». Другими словами, живые системы обеспечивают как самосохранение, так и увеличение способности выполнять работу на всех уровнях их организации, начиная с надмолекулярного (с уровня «энергиды»), за счет *собственной* активности. Для поддержания структур живых систем в неравновесном состоянии необходимо их постоянно возобновлять, и, согласно Бауэру, «...химическая энергия пищи употребляется в организме для создания свободной энергии структуры (структурной энергии), для построения, возобновления, сохранения этой структуры, а не непосредственно превращается в работу».

В каком-то отношении заряженные структурной энергией энергиды сходны с рабочим телом лазера, находящегося в неравновесном, возбужденном состоянии (состоянии инверсии заселенностей). Энергия, которая может быть использована для выполнения полезной работы,

освобождается при переходе рабочего тела из возбужденного в основное состояние. Но если накачка обычного лазера осуществляется извне, т.е. фактически за счет действия внешней «силы», то живые системы должны извлекать из среды и энергию, и вещество, затрачивая на это собственные энергетические ресурсы. Как они это делают? Что представляет собой та живая материя, которая, согласно принципу устойчивого равновесия Бауэра, «никогда не бывает в равновесии»?

Ниже будет представлена гипотеза, которая, как нам кажется, позволяет наметить путь для ответа на оба этих вопроса. Эта гипотеза основана на объединении как старых и забытых, так и вновь открытых свойств воды и водных систем, говорящих о том, что эта субстанция, составляющая, как по молям, так и по массе материальную основу любой живой материи, играет ключевую роль в биоэнергетических процессах.

### *Аэробное дыхание и горение.*

Постоянный приток энергии, необходимый для поддержания неравновесного, активного состояния живой материи, обеспечивается у всех живых систем за счет реакций переноса электронов от доноров к акцепторам. Наибольший объем энергии можно получить, если акцептором служит кислород, восстанавливающийся, в конечном итоге, до воды. Поэтому подавляющее большинство живых организмов обеспечивают себя энергией при аэробном дыхании. Но как быть с теми микроорганизмами, которые относят к строго анаэробным? Сейчас существуют убедительные доказательства того, что все изученные микроорганизмы, которые считали строгими и даже облигатными анаэробами содержат ферменты, отвечающие за кислородный обмен – каталазу, супероксиддисмутазу, NADH-оксидазу, аналоги электрон-транспортных цепей, в которых конечным акцептором электронов служит кислород [19]. Оказалось, что в присутствии низких концентраций кислорода в среде анаэробы растут интенсивнее, т.е. и они способны к аэробному дыханию, обеспечивающему их энергией [20]. Таким образом, понятие анаэробности – относительное, а не абсолютное: так называемые анаэробные организмы просто приспособлены к выживанию в условиях, в которых аэробы погибают.

По определению Антуана де Лавуазье дыхание – это «медленное горение углерода и водорода, сходное во всех отношениях с тем, что происходит в горящей свече. Дышащие животные – активные горючие тела, которые сгорают и выделяют продукты горения» [21]. В настоящее время аэробное дыхание сводят к митохондриальному дыханию. Здесь кислород играет роль конечного акцептора электронов, отдавших свою энергию в электрон-транспортной цепи для синтеза молекул АТФ [22]. Поскольку порции энергии, освобождающиеся по ходу этого процесса,

эквивалентны квантам ИК-области спектра ( $\leq 0,5$  eV), митохондриальное дыхание аналогично не горению, а тлению.

Истинное горение представляет собой последовательное восстановление кислорода до воды четырьмя электронами («одно-электронное восстановление»). При нем освобождаются порции энергии, эквивалентные квантам света в видимой и даже УФ-областях спектра ( $>1$  eV). Роль истинного горения в биоэнергетике не рассматривается, хотя известно, что в организмах кислород может восстанавливаться по одно-электронному пути. Распространено мнение, что этот процесс побочный и вредный, поскольку в ходе его образуются активные формы кислорода (АФК), которые считают опасными патогенными агентами.

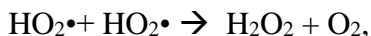
Лишь недавно стало очевидно, что АФК играют фундаментальную роль во всех процессах жизнедеятельности [23, 24]. Однако реальное значение одно-электронного восстановления кислорода недооценивается, так как до сих пор считается, что по этому пути потребляется лишь небольшая его часть. В действительности, имеются данные, что даже в условиях покоя у животных прямо восстанавливается (т.е. участвует в горении) до 20% от всего потребленного кислорода, а при повышенной физиологической активности – до 70% [25, 26].

В организме одноэлектронное восстановление кислорода катализируют, как правило, ферменты. Основным ферментом, прямо восстанавливающим кислород, является NADPH-оксидаза, катализирующая реакцию:

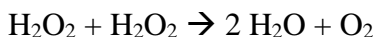


NADPH-оксидазы – широко распространенное семейство ферментов, одна из форм которого обнаружена даже у анаэробных бактерий.

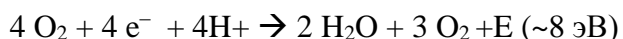
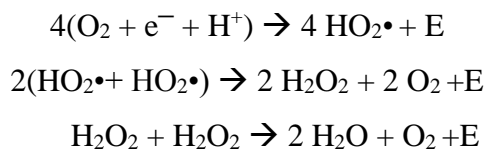
Супероксидные анион-радикалы, продуцируемые NADPH-оксидазами, после их нейтрализации протонами немедленно устраниают супероксиддисмутазы:



Перекись водорода разлагает каталаза:



Вся последовательность реакций восстановления кислорода выглядит так:



Из такой записи одноэлектронного восстановления кислорода видно, что для полного восстановления одной молекулы  $O_2$  в реакцию должно вступить не менее 4-х молекул кислорода, иначе горение не идет до конца. Не устраненные промежуточные продукты горения (АФК) атакуют биоорганические молекулы и инициируют цепные реакции, при которых накапливаются повреждения биомолекул. С этим и связано участие АФК в патогенетических процессах. Но при достаточном поступлении кислорода и наличии достаточного фонда доступных для его восстановления электронов последовательное восстановление кислорода протекает быстро, и содержание АФК поддерживается на низком уровне [27], хотя значительная часть потребляемого организмами кислорода восстанавливается одноэлектронно. При интенсивном «горении», накапливающиеся в организме при гипоксии недоокисленные продукты, представляющие собой эндогенные токсины, сгорают до простых неорганических соединений.

Рекомбинация неспаренных электронов сопровождается генерацией порций энергии, эквивалентных энергии электронного возбуждения ( $>1$  эВ). Так, энергетический выход акта дисмутации двух супероксидных радикалов эквивалентен энергии фотона с  $\lambda \sim 1269$  нм, достаточного для перевода молекулы кислорода из его основного (триплетного) состояния в возбужденное синглетное. А если две молекулы кислорода переходят в синглетное состояние одновременно, энергия электронного возбуждения может суммироваться, и при релаксации в основное состояние освобождается удвоенный квант энергии, эквивалентный  $\lambda \sim 635$  нм (красный свет) [28]. При разложении двух молекул  $H_2O_2$  освобождается порция энергии, эквивалентная 2 эВ ( $\lambda < 610$  нм). Супероксиддимутаза, как и каталаза имеют «число оборотов» достигающее нескольких мегагерц. Освобождение энергии с такой частотой затрудняет ее рассеивание в тепло и благоприятно для суммирования порций энергии до квантов, эквивалентных квантам энергии УФ-области спектра.

О прямом восстановлении кислорода для получения энергии, питающей процессы жизнедеятельности, размышлял почти полвека назад Альберт Сент-Дьерди. Он обратил внимание на то, что цианид, блокирующий активацию кислорода, вызывает мгновенную смерть, хотя запас АТФ в тканях остается достаточно большим еще длительное время. Однако удивительная скорость, с которой отравленный цианидом организм переходит из живого в мертвое состояние, свидетельствует не только о метастабильности живого состояния, но и о том, что для его поддержания требуется непрерывная активация кислорода, что не может не сопровождаться протеканием реакций указанного выше типа. Сент-Дьерди задает вопрос: «Не говорит ли это о том, что существуют две независимых системы генерации энергии, обе использующие  $O_2$  в качестве



акцептора электронов, но одна из них локализована в митохондриях и отвечает за синтез АТФ, а другая локализована в тех основных клеточных структурах, которые должны пребывать в их особом возбужденном состоянии?...Почему высокоэнергетичные электроны NADH и NADPH не могут прямо отдаваться кислороду (а не только сначала совершить путешествие по электрон-транспортной цепи окислительного фосфорилирования) для более прямого использования их энергии живыми структурами?» [29]. Интересно, что когда была открыта NADPH-оксидаза, о гипотезе Сент-Дьерди об альтернативном и дополнительном митохондриальном биоэнергетическом процессе не вспомнили.

Итак, если принять во внимание, что от всего потребленного организмами кислорода на одноэлектронное восстановление может расходоваться доля, достигающая десятков процентов, высказывание Лавуазье, что «дышащие животные – это активные горючие тела» уже не кажется метафорой. Но как горение может идти в воде, которая представляет собой основную субстанцию любой живой материи?

#### *Горение в воде и горение воды.*

В 1794 г.английский химик Элизабет Фулхейм сообщила, что вода выступает в роли катализатора горения угля. «Вода является единственным источником кислорода, который окисляет горючие тела, тогда как водород воды связываются с кислородом воздуха, образуя количество воды, равное израсходованному» [30]:



Из этой схемы видно, что горит здесь именно восстанавливающая кислород вода. Открытие Фулхейм было забыто, но в 1877 г. английский химик Диксон сообщил о необходимости присутствия паров воды или воды, адсорбированной на стенках сосуда, для горения угарного газа [31]. Оказалось, что сухая смесь CO и O<sub>2</sub> в тщательно высушенном сосуде не поджигается искрой. Добавление капли воды и даже наличие следов воды, адсорбированной стенками сосуда, достаточно, чтобы поджечь газовую смесь. К исследованию этой реакции подключились такие химики, как Д.И. Менделеев, М. Траубе, а работы продолжались более полувека, но механизм этого явления так и не был раскрыт.

А может ли гореть вода в живой материи? В 2000 г. американскими иммунологами было обнаружено, что антитела (иммуноглобулины), а также некоторые другие белки (бета-галактозидаза, бета-лактальбумин, овальбумин) катализируют окисление воды синглетным (возбужденным) кислородом до перекиси водорода, что равноценно горению воды [32]. Было выяснено, что донором электронов является вода, особым образом упорядоченная этими белками

[33]. Значит, вода может образовывать такие структуры, в которых она приобретает свойства восстановителя.

Прежде, чем двигаться дальше, стоит подвести промежуточный итог. Во-первых, дыхание – основной источник энергии для живых систем. Во-вторых, существенная часть потребляемого организмами кислорода восстанавливается до воды по одноэлектронному пути, что эквивалентно горению. В третьих, вода выступает в роли необходимого катализатора процесса горения. Наконец, вода представляет собой основной молекулярный компонент всех живых систем. Может ли вода участвовать в процессе горения в живых системах подобно тому, как она обеспечивает горение в неорганических системах? Прежде чем отвечать на эти вопросы, следует выяснить, насколько отличается вода, входящая в состав живой материи, от «обычной» объемной воды.

#### ***Особые свойства воды живых систем.***

Традиционно воду – доминирующий компонент живой материи рассматривают лишь как растворитель, в котором протекают биохимические реакции и считают, что она не отличается от обычной воды. Однако возьмем такое живое существо, как медуза. Более 99% массы медузы приходится на долю воды, а массовая доля белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, солей и т.д. в ее теле ничтожна. Вода медузы представлена теми же молекулами, что и вода, в которой медуза обитает, но эта «живая вода» принципиально отличается от «обычной» хотя бы потому, что в нее не проникают соли из морской воды, несмотря на отсутствие каких-либо полупроницаемых пленок на границе между медузой и ее средой. Очевидно, что состояние воды медузы определяется смачиваемыми ею биополимерами, хотя они составляют ничтожную часть ее массы.

Одним из первых, кто стал утверждать, что вода живых систем кардинально отличается по своим свойствам от обычной «объемной» воды, был немецкий физиолог и химик Мартин Фишер [34]. Еще в начале прошлого века он обосновывал взгляд на протоплазму как на "соединение белка, соли и воды в гигантскую молекулу". Близкой позиции придерживался и В.В. Лепешкин, который предположил, что вода протоплазмы, образуя слабые связи с «липоидами» и белками, формирует комплексы, названные им «Витаидами» [35].

Значительный вклад в формирование представлений об особом состоянии воды в клетках внесли Д.Н. Насонов, А.С. Трошин и американский физиолог Гилберт Линг [36]. Д.Н. Насонов рассматривал протоплазму как коллоидную фазу, состояние воды в которой отличается от состояния ее вне живой клетки. Различное состояние воды в клеточной и внеклеточной фазах и обеспечивает неперемешиваемость этих двух фаз (поэтому это направление получило название фазовой теории). Вода протоплазмы отличается по растворяющей способности от внешней воды, и неравномерное распределение веществ между клеткой и средой следует объяснять не наличием

особых насосов и каналов в гипотетической полупроницаемой мембране, отделяющей клетку от среды, а их разными коэффициентами распределения между двумя водными фазами. С этих позиций Д.Н. Насонов дал объяснение многих проблем клеточной физиологии [12].

Наиболее глубоко фазовая теория протоплазмы была разработана Гилбертом Лингом, выдвинувшим теорию «ассоциации-индукции». Слово *ассоциация* указывает на тесное взаимодействие и взаимосвязанность белков, воды и ионов калия. Слово, *индукция*, отражает идею, что живая клетка и ее компоненты вплоть до белковых молекул являются *электронными* машинами, благодаря которым внутриклеточная и межклеточная передача информации и энергии реализуется через повторяющиеся во времени детерминированные изменения (индукцию) степени электрической поляризации/деполяризации отдельных функциональных групп и распространение этих изменений в субмолекулярном, молекулярном и надмолекулярном масштабе. Теория Линга позволяет объяснить такие проявления клеточной активности как электрические потенциалы, окислительное фосфорилирование, мышечное сокращение, активный транспорт, предлагает новые подходы к механизмам синтеза белка, роста и развития, канцерогенеза [37].

Об особом состоянии воды протоплазмы размышлял и Сент-Дьерди [38]. Из многочисленных работ, опубликованных в предвоенные годы, следовало, что толщина пограничной воды у смачиваемой водой поверхности соответствует сотням и тысячам слоев молекул воды, а не одному-двум, как обычно считается [39]. Такая вода отличается от «объемной» по многим физическим свойствам, в частности, по диэлектрической проницаемости, температуре замерзания и кипения, имеет свойства жидко-кристалличности, что подразумевает дальний порядок, при котором молекулы ведут себя коллективно. Важным следствием жидко-кристаллического состояния пограничной воды Сент-Дьерди считал снижение ее «структурной» температуры, что должно сказаться на точности и эффективности протекающих в присутствии такой воды биохимических процессов.

До сих пор роль пограничной воды в цитологии и физиологии явно недоучитывается, хотя на простых примерах можно показать, насколько значительна та часть воды живых систем, что должна быть представлена пограничной водой. Так, в эритроците на 7000 молекул воды приходится одна молекула гемоглобина. Если сопоставить размеры молекул гемоглобина и размеры молекул воды, то окажется, что при условии равномерного распределения молекул гемоглобина в эритроците, между двумя их молекулами может расположиться всего от двух до 18 молекул воды. К.С. Тринчер и А.М. Кузин заключили, что вода в таких тонких пленках должна находиться в особом состоянии, которое не характерно ни для объемной жидкой воды, ни для льда. Она обладает квази-кристаллической структурой и образует сложную пространственную сеть, в

петлях которой находятся молекулы гемоглобина [40]. Если обратиться к крови, то расчет показывает, что и там чуть ли не вся вода является пограничной. В 6 литрах крови человека около 3 литров приходится на плазму крови. А площадь поверхности только эритроцитов достигает 5000 м<sup>2</sup>. Тогда даже без учета площади поверхности всех других форменных элементов крови и белков плазмы, которые также адсорбируют воду, толщина слоя воды на поверхности эритроцитов не может превышать 0,6 мкм [49].

Почему же фазовая теория протоплазмы, теория ассоциации-индукции, обоснованные громадным экспериментальным материалом, никем не опровергнутые, мало кому известны? Может быть, потому что они вошли в резкое противоречие с общепринятой мембранной теорией проницаемости, которую резко критиковали и Насонов, и Линг [12, 37]? Эта коллизия обсуждается в недавно вышедшей книге биофизика Дж. Поллака, где он рассматривает проблему состояния клеточной воды с точки зрения новейших открытий в области химии и физики гидрогелей [42], и приходит к выводу, что различные варианты фазовой теории лучше объясняют распределение веществ между клеткой и средой, чем мембранная теория.

Какую же роль может играть особое состояние воды, организованной поверхностями биополимеров и их надмолекулярных комплексов, в биоэнергетике?

#### ***Вода как источник свободной энергии.***

Исходным источником энергии для осуществления всех процессов жизнедеятельности является перенос электронов от доноров к акцепторам. Воду в условиях, характерных для внутренней среды живых организмов, в качестве донора электронов, казалось бы, можно и не рассматривать – энергия ионизации молекулы воды составляет 12,6 эВ, что соответствует температуре порядка 145 000 °С. Однако, как отмечалось выше, существенная часть этой воды должна быть представлена имеющей особые свойства пограничной водой. Но и целые клетки и внеклеточный матрикс – системы очень сложного состава, вода в которых, можно полагать, одновременно представлена разными формами. К тому же в живых клетках, как следует из исследований и Насонова, и Линга, разные формы воды постоянно переходят из одного состояния в другое. Получить однозначные данные об особых свойствах пограничной воды, изучая столь сложные системы, очень трудно. Прорыв в исследованиях свойств пограничной воды произошел совсем недавно, после того, как Дж. Поллак предложил простую экспериментальную модель, позволяющую изучать пограничную воду, как устойчивую и почти макроскопическую фазу.

Если в воде, граничащей с гидрофильными поверхностями суспендировать, заряженные микросферы диаметром от 0,5 до 2 мкм, то независимо от природы геля и от знака заряда микросфер они быстро вытесняются из пограничной воды. Ширина слоя воды, свободного от

микросфер, достигает сотен микрон [43]. Пограничная вода, которая формируется у гидрофильных поверхностей самой разной природы, исключает из себя не только микрочастицы, но и белки, и низкомолекулярные вещества (например, красители). Поэтому Поллак назвал воду, прилегающую к гидрофильным поверхностям, “Exclusion Zone Water (EZ-water)” (вода зоны исключения) [44]. Она отличается от объемной по вязкости, плотности, температуре замерзания, диэлектрическим свойствам.

Для дальнейшего обсуждения роли EZ-воды в (био)энергетике, наиболее важны следующие ее неожиданные свойства. 1) EZ-вода заряжена отрицательно (потенциал достигает— 150 мВ) относительно контактирующей с ней объемной воды. По проводнику, соединяющему электрод, помещенный в EZ-воду, и электрод в объемной воде течет слабый, но постоянный ток. 2) При освещении EZ-воды сила тока нарастает, а в спектре действия выделяется  $\lambda=3100$  нм. При этом растет и толщина слоя EZ-воды (при освещении ИК-светом с  $\lambda=3100$  нм наблюдается 4-кратное увеличение его толщины). 3) На границе между EZ-водой и объемной водой концентрируются протоны. Таким образом, водная система, в которой сосуществуют EZ-вода и объемная вода, представляет собой систему с разделением зарядов, нечто вроде конденсатора, отрицательная обкладка которого представлена EZ-водой, а положительная – объемной водой с избытком протонов, а лучистая энергия существенно увеличивает емкость этого «конденсатора».

Еще одно неожиданное свойство EZ-воды – поглощение ей УФ-света с максимумом при  $\lambda=270$  нм. При освещении EZ-воды УФ- светом с  $\lambda=270$  нм она флуоресцирует [45].

Все эти свойства EZ-воды свидетельствуют, что электроны в ней находятся на гораздо более высоком уровне возбуждения, чем в обычной воде, т.е. она может быть донором электронов. Предпочтительным акцептором электронов служит кислород, который всегда присутствует в реальной воде. Действительно, вода может расщепляться на водород и кислород (гидроксил-радикал) в весьма мягких условиях. Г.А. Домрачевым и сотр. установлено, что при замораживании-оттаивании, испарении-конденсации воды, при действии на нее звука в диапазоне слышимых частот, при пропускании через тонкие капилляры (в которых существенная часть воды должна быть представлена EZ-водой) в воде возрастает содержание  $H_2O_2$ . Это может происходить только при расщеплении молекул воды и рекомбинации гидроксил-радикалов [46]. Японские авторы сообщили, что при перемешивании воды с пудрой из оксидов металлов ( $NiO$ ,  $Cu_2O$ ,  $Fe_3O_4$ ) из нее даже в темноте освобождается водород и кислород [47]. Наконец, было обнаружено, что при действии на водный раствор  $NaCl$  микроволнового облучения (13,56 МГц, 300 Вт) вода расщепляется, и водород выделяется из нее столь интенсивно, что его можно поджечь и наблюдать пламя, пока на воду действует облучение [48].

Таким образом, в водной системе, в которой сосуществуют EZ-вода и объемная вода, достаточно небольшой энергии активации, чтобы стал осуществляться перенос электронов на кислород и реализовалась вся цепочка одноэлектронного восстановления кислорода. Крайне упрощенно такую реакцию можно записать так:



Такая реакция может осуществляться только в системе, в которой сосуществуют служащая донором электронов организованная водная фаза – EZ-вода ( $\mathbf{H_2O}$  в левой части уравнения), и служащая растворителем для кислорода и протонов (нейтрализаторов электронов) менее организованная «объемная» вода ( $\mathbf{H_2O}$  в правой части уравнения). Структурная температура EZ-воды ниже, чем объемной воды [49] и EZ-вода постоянно «черпает» тепловую энергию из окружающей среды, поддерживая свою электронно-донорную емкость. Такая водная система – не генератор, а трансформатор энергии низкой плотности (тепла) в энергию высокой плотности, в энергию электронного возбуждения, что не противоречит закону сохранения энергии.

Не нарушается и второй закон термодинамики, поскольку к рассматриваемой здесь системе он напрямую не приложим. EZ-вода трансформирует в энергию возбуждения всю теплоту, что поступает в нее по температурному градиенту из объемной воды.

Приведенная выше схема не отражает важной особенности реакций горения – их разветвлено-цепного характера. Процесс может быть инициирован внешним импульсом, но только если и концентрация кислорода, и фонд электронов (электронная емкость EZ-воды) превышают некие пороговые значения [50]. Освобождающаяся при горении энергия способствует дополнительному возбуждению как EZ-воды, так и кислорода, способствуя более легкому его восстановлению и «обострению» процесса горения. Когда электронная емкость EZ-воды падает ниже порогового значения, волна горения затухает, пока не восстанавливается достаточный слой EZ-воды за счет рекрутирования в него воды из объема. Процесс становится колебательным, а его ритм может обеспечить ритмичное протекание сопряженных реакций [51].

#### ***Вода – основа роста и развития живых систем.***

В реальных водных системах в объемной воде всегда присутствуют  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . Энергии электронного возбуждения, освобождающейся при восстановлении  $\text{O}_2$ , достаточно для их возбуждения, а благодаря восстановительным свойствам EZ-воды могут идти их восстановление до карбониллов и аминов. Развиваются цепные реакции типа amino-карбонильной, в ходе которых образуются все более сложные органические соединения, включая гетероциклические и ароматические, идут реакции полимеризации и поликонденсации. Возрастает общий объем

структурной энергии системы, о чем свидетельствует рост интенсивности излучения в оптической области спектра по ходу развития этих процессов [52, 53].

Вокруг возникающих в воде гидрофильных полимеров, их ансамблей формируется несущая отрицательный заряд EZ-вода, окруженная объемной водой с повышенным содержанием протонов. Согласно представлениям Поллака, эти своеобразные макро-диполи имеют тенденцию к слиянию в «архипелаги» из одноименно заряженных «островков», разделенных объемной водой с высокой плотностью положительных зарядов. Слияние продолжается до тех пор, пока притяжение не оказывается сбалансированным отталкиванием одноименно заряженных «островков» [54]. Такие представления подтверждаются экспериментально. Почти 30 лет назад было обнаружено явление образования «коллоидных кристаллов». В разбавленных коллоидных растворах одноименно заряженных коллоидных частиц возникает их упорядоченная сетка [55]. А еще в 1930-е годы Бунгенберг де Йонг открыл явление коацервации – спонтанной конденсации в воде гуммиарабика или желатины с образованием желеобразных «капель», состояние воды в которых существенно отличалось от ее состояния в объемной воде [56]. Коацервация легла в основу для гипотезы А.И. Опарина о происхождении жизни на Земле [57] и послужила обоснованием фазовой теории протоплазмы Д.Н. Насонова [12, с. 167-172].

Разветвленные цепные реакции, в основе которых лежит восстановление кислорода, играют ключевую роль в обсуждаемом процессе. В этой связи стоит напомнить высказывание сэра Сириллы Хиншельвуда, удостоенного вместе с Н.Н. Семеновым Нобелевской премии за открытие разветвленных цепных реакций: "... очень может быть, что, начиная с момента первого появления жизни на земле, в мире идет гигантская разветвленная реакция» [58]. Он подчеркивал, что на стадии развития цепной реакции свободная энергия системы спонтанно возрастает. А если цепная реакция развивается в водной системе, в которой сосуществуют EZ-вода и объемная вода, поставляющая строительные материалы для появления новых структурирующих воду поверхностей, то возрастает не только свободная энергия системы, но идет ее рост и усложнение. Такое поведение системы согласуется с еще одним принципом, лежащим в основе общей теории живой материи Э. Бауэра, принципом возрастающей внешней работы, работы по освоению и использованию окружающей среды для повышения устойчивости неравновесного состояния живой системы.

Как следует из работ Поллака и соавт., электрогенные свойства EZ-воды и ее потенциал относительно объемной воды в значительной мере определяются свойствами той поверхности, что формирует EZ-воду. Чем выше плотность фиксированного отрицательного заряда поверхности, чем больше ее площадь, тем больше электронно-донорная емкость формируемой этой

поверхностью EZ-воды [59], т.е. запас ее структурной энергии. Среди биополимеров максимальной плотностью заряда обладают нуклеиновые кислоты, а максимальную площадь поверхности имеет ДНК. Тогда по сравнению с другими биополимерами гидратированная ДНК должна обладать максимальной плотностью структурной энергии и способностью совершать работу, направленную на организацию окружающей среды и на ее управление. Следующими в иерархии организаторов воды стоят элементы цитоскелета, построенные из белков с избытком кислых, т.е. отрицательно заряженных аминокислот. Они формируют и окружающий ядро цитоскелет, и «клеточный центр» - центриоли, необходимые для деления ядра у эукариотических клеток, и ДНК у прокариотических клеток. Именно этот комплекс является и по новейшим представлениям [6], и по представлениям Юлиуса фон Сакса «энергидой» [5] – т.е. минимальным обладающим собственной активностью «живым организмом».

Таким образом, водные системы, в которых сосуществуют устойчиво неравновесная фаза EZ-воды и менее организованная объемная вода, в которой присутствуют кислород и протоны (ионы гидроксония), карбонаты, азот, другие неорганические растворенные вещества отвечает всем принципам Э. Бауэра, характеризующим «живое состояние». На такие системы можно смотреть как на дышащие, активные «прото-организмы». За счет энергии дыхания они не только поддерживают свое неравновесное состояние, но и способны осуществлять работу, направленную на собственное развитие (эволюцию) и превращение на определенном этапе в минимально полноценный живой организм – энергиду.

#### *ЛИТЕРАТУРА*

1. Докинз Р. Эгоистичный ген. М.: Мир, 1993, с. 9.
2. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера. М.: Наука, 1994, с. 282.
3. Чайковский Ю.В. Активный связанный мир. Опыт теории эволюции жизни. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008, 726 с.
4. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Мир, 1986.
5. Sachs J. Flora, 1892, Bd. 75, S. 57-67.
6. Baluska F., Volkmann D., Barlow P.W. Nature, 2004, v. 428, p. 371.
7. Cell-Cell Channels. (Baluška F., Volkmann D., Barlow P.W., eds.), Landes Biosciences & Springer Verlag, 2006, 321 pp.
8. Rustom A., et al. Science, 2004; v. 303, pp. 1007-1110.
9. van den Ent F., et al. Current Opinion in Microbiology, 2001, 4, 634–638
10. Lepeschkin W.W. Science, 1932, v. 76, pp. 168-172.



11. Гурвич А.Г., Гурвич Л.Д. Митогенетическое излучение. Физико-химические основы и приложения в биологии и медицине. М.: Медгиз, 1945, с. 88-110.
12. Насонов Д.Н. Местная реакция протоплазмы и распространяющееся возбуждение. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1959, с. 12.
13. Киталаев Б.Н. и др. В кн.: «Сверхслабые свечения в биологии». М.: Наука, 1972, с 193-195.
14. Popp F.-A. In: *Electromagnetic Bio-Information*. Munchen: Urban & Schwazenberg, 1989, pp. 144-167.
15. Belousov L.V., Louchinskaya N.N. In: *Biophotons*. Dortrecht: Kluver Academic Publishers, 1998, pp. 121-141.
16. Voeikov V.L., et al. *Indian J. Exp. Biol.*, 2003, v. 43, pp. 473-482.
17. Vles F., Gex M., *Archives de Physique Biologique*, 1928, v. 6, pp. 255-286.
18. Бауэр Э.С. Теоретическая биология. М-Л.: ВИЭМ, 1935.
19. Brioukhanov A.L., Netrusov A. I. *Appl. Biochem. Microbiol*, 2007, v. 43, No. 6, pp. 567–582.
20. Baughn A.D., Malamy M.H. *Nature*, 2004, v. 427, pp. 441-444.
21. Lavoisier A. *Oeuvres*, Paris, 1864, v. II, p. 691.
22. Babcock G.T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, v. 96, pp. 12971-12973.
23. Droge W. *Physiol. Rev*, 2002, v. 82, pp. 47-95.
24. Voeikov V.L. *Rivista di Biologia/Biology Forum*, 2001, v. 94, pp. 193-214.
25. Souza H.P., et al. *Am J Physiol Heart Circ Physiol.*, 2002, v. 282, pp. H466-H474.
26. Trimarchi J.R., et al. *Biol. Reprod.*, 2000, v. 62, pp. 1866-1874.
27. Voeikov V.L. *Cell Mol Biol*, 2005, v. 51, pp. 663-675.
28. Cadenas E., Sies H. *Meth Enzymol*, 1984, v. 105, pp. 221-231.
29. Szent-Gyorgyi A. *Introduction to a supramolecular biology*. NY & London: Academic Press, 1960, pp. 128-129.
30. Laidler K.J., Cornish-Bowden A. In: *New Beer in an Old Bottle: Eduard Buchner and the Growth of Biochemical Knowledge*. Valencia: Universitat de Valencia, 1997, pp. 123 – 126.
31. Bon W.A. *J. Chem. Soc. (London)*, 1931, pp. 338-361.
32. Wentworth A.D., et al. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2000, v. 7, pp. 10930 – 10935.
33. Datta D., et al. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2002, v. 99, pp. 2636-2641.
34. Fischer M.H., Hooker M.O. *Science*, 1918, v. 48, pp. 143-148.
35. Lepeschkin W.W. *Biodynamica*, 1936, v. 1, pp. 1-6.
36. Matveev V.V., Wheatley D.N. *Cell Mol Biol.*, 2005, v. 51, pp. 797-801.
37. Линг Г. Физическая теория живой клетки. Незамеченная революция. С-Пб.: "Наука", 2008.

38. Сент-Дьерди А. Биоэнергетика. М.: Физ-мат. ГИЗ, 1960, 155 с.
39. Hennyker J.C. Rev Mod Phys., 1949, v. 21, pp. 322-341.
40. Кузин А.М., Тринчер К.С. Биофизика, 1960, т. 5, №5, с. 533 – 541.
41. Воейков В.Л. Вода и жизнедеятельность. В кн.: «Биологическое образование и общество знаний», М.: МАКС Пресс, 2007, с. 102-120.
42. Pollack G.H. Cells, Gels and Engines of Life. Seattle: Ebner and Sons, 2001.
43. Zheng J.M., Pollack G.H. Phys Rev E., 2003, v. 68, pt. 1, p. 031408.
44. Pollack G. H., Clegg J. In: Phase Transitions in Cell Biology, (Pollack G.H., Chin W.-C., eds.), Springer Science+Business Media B.V., 2008, pp. 143-152.
45. Chai B.-h., et al. J. Phys. Chem. A, 2008, v. 112, pp. 2242-2247.
46. Домрачев Г.А., и др. Ж. Физ. Хим., 1992, т. 66, сс. 851 – 855.
47. Ikeda S., et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, v. 1, pp. 4485 – 4491.
48. Roy R., et al. Materials Res Innov., 2008, v. 12, pp. 3-6.
49. Zheng J.M., et al. Adv Colloid Interface Sci., 2006, v. 23, pp. 19-27.
50. Voeikov V.L., Naletov V.I. In: Biophotons. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1998, pp. 93-108.
51. Воейков В.Л., и др. Ж. физ. химии, 2001, т. 75, с. 1579-1585.
52. Koldunov V.V., Kononov D.S., Voeikov V.L. In: Biophotonics and Coherent Systems. М.: Moscow Univ. Press, 2000, pp. 229-240.
53. Баскаков И.В., Воейков В.Л. Биоорг. химия, 1996, 22, 94-100.
54. Pollack G.H., Figueroa X., Zhao Q. Int J Mol Sci., 2009, v. 10, in press.
55. Ise N., Okubo T. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 303.
56. Bungenberg de Jong J., Kruyt H. Koll.-Ztschr., 1930, 50, 1-39.
57. Опарин А.И. Возникновение жизни на земле. М.-Л., 1941, 268 с.
58. Хиншельвуд С.Н. Возможная роль цепных реакций в жизни клетки. В: «Химическая кинетика и цепные реакции», М.: Наука, 1966, с. 518.
59. Zheng J.M., Pollack G.H. J Colloid Interface Sci., 2009, 332(2), 511-514.