

Tlen — dar i źródło życia

Prof. dr

Władysław J. H. KUNICKI-GOLDFINGER,

Członek korespondent PAN

Tytuł artykułu jest pozornie paradoksalny — jeśli coś jest darem czegokolwiek, nie może być jego źródłem i vice versa. Ale paradoks jest tylko pozorny — tlen jest darem życia, jakie powstało trzy miliardy lat temu na Ziemi; jest też źródłem życia, jakie znamy teraz.

Ziemia powstała przeszło $4,5 \cdot 10^9$ lat temu. Pierwotna atmosfera utraciła wodór i hel, a w miarę wyzwalania gazów ze stygnącej skorupy ziemskiej i obniżania się temperatury, skład jej ulegał zmianie. Gdzieś $3,5-4,0 \cdot 10^9$ lat temu ustaliła się wtórna atmosfera, bogata w parę wodną (H_2O), metan (CH_4), amoniak (NH_3) z pewnymi ilościami CO_2 , N_2 oraz śladami wodoru i tlenu. Tlen jest wprawdzie po wodorze i helu najobficiej występującym we wszechświecie pierwiastkiem, ale ilość jego nie sięga nawet 1/10 procenta. Jest to pierwiastek chemicznie bardzo aktywny, a kowalencyjne wiązania tworzy łatwiej z wieloma innymi pierwiastkami, niż z drugim atomem O. Toteż tlen w atmosferze tworzył wiązania z wodorem i węglem.

W postaci związku z wodorem — wody — po dalszym ochłodzeniu Ziemi dał początek hydrosferze. W litosferze występuje w postaci tlenków metali i związków pochodnych. Praatmosfera Ziemi była więc mieszaniną gazową, beztlenową. W takiej beztlenowej atmosferze i hydrosferze przed $3,5-4,0 \cdot 10^9$ laty abiogenicznie powstawały związki organiczne. O słuszności tej hipotezy, wysuniętej przez amerykańskiego astronoma Ureya, angielskiego genetyka Haldane'a i rosyjskiego biochemika Oparina, świadczą liczne pośrednie obserwacje. Związki organiczne, z pewnością abiogenicznego pochodzenia, wykrywa się na sąsiadujących z nami planetach (Mars, Wenus, Jowisz), w kometach i meteoroidach, a także w pyłe międzygwiazdny. Powstawanie licznych związków organicznych, również takich jak aminokwasy, nukleotydy, porfiryny itp., udowodniono eksperymentalnie in *redu* ującej

Nukleotydy — podstawowe składniki enzymów, zbudowane z cukru prostego, kwasu fosforowego i pewnej zasady.

Porfiryny — bardzo złożone układy, decydujące m.in. o działaniu hemoglobiny i chlorofilu. Odpowiedzialne za czerwony kolor krwi i zielony liści.

mieszaninie CH_4 , NH_3 , H_2O , CO_2 , N_2 , H_2 , przy dopływie energii promieniowania ultrafioletowego, wyładowań elektrycznych, rozpadu izotopów lub energii termicznej. Zgodnie też z poglądem Ureya przyjmuje się, iż pierwotna hydrosfera, stosunkowo bogata w CO_2 , lecz uboższa w fosforany, krzemiany, siarczany i gliniany niż dzisiejsza, gromadziła duże ilości związków organicznych. Ukuto też dla niej w żargonie naukowym termin „zupa Ureya”, o zawartości ponad 1%, a jak przypuszczają inni, nawet 10% związków organicznych.

W takiej „zupie Ureya” powstały prawdopodobnie pierwsze istoty żywe, a wśród nich już ponad 3 miliardy lat temu rozpleniły się formy podobne do dzisiejszych bakterii. Były to heterotroficzne beztlenowce, czerpiące pokarm w postaci gotowych, uprzednio abiogenicznie zsyntezowanych związków organicznych, a energię uzyskujące z mało wydajnego energetycznie procesu fermentacji. Elektrony, oderwane od utlenianego związku organicznego, są tam przenoszone na inny związek organiczny o zaledwie nieznacznie

wyższym potencjale redoks, wskutek czego ilość wyzwolonej energii jest mała.

Utlennianie — odrywanie elektronów od substancji chemicznej. Towarzyszy mu redukcja, czyli przyjmowanie elektronów przez inną substancję (np. tlen, ale niekoniecznie). Za towarzyszący tym procesom przepływ prądu odpowiedzialna jest pewna różnica potencjałów między substancją utlenianą i redukowaną. Odpowiednie potencjały, zwane potencjałami redoks, charakteryzują własności utleniająco-redukcyjne substancji.

Pomiędzy takimi beztlenowcami pojawiły się jednak z czasem formy, które nauczyły się, uzyskując nowe enzymy, przenosić elektrony z utlenianego substratu na związek mineralny o stosunkowo wysokim potencjale redoks, na węglany. Możliwe to było dzięki wytworzeniu przez nie takich przenośników elektronów, jak nukleotydy flawinowe, chinony i cytochromy. Przeniesienie elektronów pomiędzy związkami

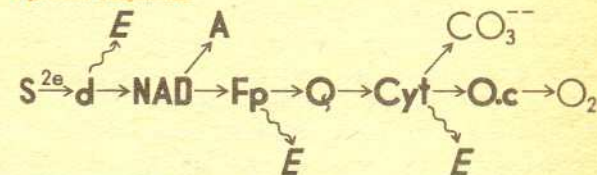
Nukleotydy flawinowe, chinony, cytochromy — złożone związki organiczne zawierające z reguły kilka pierścieni, spełniają rolę enzymów (np. ryboflawina — witamina B_2), przenosząc elektrony z jednej substancji na drugą. Działają specyficznie pośrednicząc między określonymi substancjami, co powoduje, że gwałtowny charakter spalania wodoru na wodę przebiega powolnymi etapami.

o dużej różnicy potencjałów redoks wyzwalają znacznie więcej energii. Był to nadal proces beztlenowy, tlenu bowiem ani w atmosferze, ani w wodach nie było, a raczej były tylko jego ślady.

Tlen powstawać może i abiogenicznie w procesie nazywanym fotolizą wody. Przy naświetlaniu pary wodnej promieniami ultrafioletowymi o długości fali mniejszej niż 250 nm, cząsteczka wody ulega rozpiciu na tlen i wodór. W epoce historii Ziemi, o jakiej mówimy, promienie ultrafioletowe takiej długości docierały do powierzchni Ziemi bez przeszkód, bowiem składniki praatmosfery, np. H_2O i CO_2 , pochłaniają jedynie promieniowanie krótsze, o fali poniżej 180–200 nm. Pewne ilości tlenu powstawały zatem abiogenicznie. Gdy jednak stężenie tlenu w atmosferze sięgnęło 1/100 obecnej jego zawartości (ca 0,2%), wytwarzał on dostatecznie grubą warstwę ochronną, odcinając promienie o długości fali poniżej 280 nm. Tlen nie dopuszczał zatem promieni, które mogły powodować fotolizę wody, a w konsekwencji proces ten ulegał zahamowaniu. Tlen, jak wspominaliśmy, jest bardzo czynny chemicznie — łączył się z metalami skorupy ziemskiej tworząc tlenki, w wyniku czego ilość jego spadała. Gdy spadła poniżej 0,2%, ponownie rozpoczynała się fotoliza wody, trwająca tak długo, dopóki stężenie jego nie osiągnęło znowu granicznej wartości. Pewne ilości tlenu znajdowały się więc wtedy w atmosferze i wodach, ale były minimalne, wahając się poniżej 0,2%.

Beztlenowe bakteriopodobne heterotrofy wyczerpywały jednak stałe zapas związków organicznych, zgromadzonych w wyniku abiogenicznej syntezy. Dalsza kontynuacja życia zależała więc od uruchomienia nowego szlaku metabolicznego, opierającego się na wykorzystaniu zawsze dostępnego nieorganicznego źródła węgla — dwutlenku węgla. Heterotroficzne beztlenowce wyżyły już jednowęglowe związki organiczne, jak metan, metanol, formol.

Metanol, formol — alkohole, substancje pokarmowe ulegające utlenieniu w procesie oddychania.



S — substrat oddechowy (związek organiczny)

d — enzym odłączający elektrony (dehydrogenaza)

NAD, Fp, Q, Cyt, O.c — przenośniki elektronów (nukleotyd adeninowy, flawoproteina, chinon, cytochrom, oksydaza cytochromowa)

A — związek organiczny będący akceptorem elektronów (np. CH_3CH_2CHO w fermentacji alkoholowej)

CO_3^{--} , O_2 — akceptory w oddychaniu odpowiednio beztlenowym i tlenowym

e — elektron

E — energia

Istniały więc szlaki włączania do przemian komórkowych jednowęglowych związków. Komórki zawierały też już porfiry i różne przenośniki elektronów. Jakaś mutacja, przez szczęśliwy przypadek, doprowadziła do włączenia magnezu w porfiry, do wytworzenia chlorofilu. Z chlorofilu pod wpływem światła wybijane są elektrony. Przeniesienie tych elektronów na jakiś akceptor przez już istniejące w komórce przenośniki pozwala na uzyskanie dużych ilości energii. Część tych elektronów poprzez przenośniki wraca do chlorofilu w procesie cyklicznym. Część jest jednak zużywana na redukcję produktu, jaki powstaje przez włączenie do przemian komórkowych utlenionego związku węglowego, CO_2 . Ponieważ tylko część elektronów wraca do chlorofilu, pozostaje on w stanie utlenionym, nieczynnym. Do jego redukcji pierwsze bakteryjne fotoautotrofy wykorzystywały znajdujące w środowisku substancje redukujące: wodór, siarkowodór i inne zredukowane związki siarki. Około 3 miliardy lat temu pojawiły się na Ziemi te pierwsze, beztlenowe fotoautotrofy bakteryjne, zależne od obecności substancji redukujących w otoczeniu. Stało się możliwe życie bez zaopatrzenia w związki organiczne, ale jedynie przy dopływie niezbyt powszechnie spotykanych reduktorów, jak H_2 , H_2S , S itp.

Wtedy doszło w historii życia do największego przełomu — kilka nowych mutacji umożliwiło fotoautotrofom wykorzystanie jako substancji redukującej wszędzie dostępnej wody. Substancje redukujące chlorofil same przy tym ulegają utlenieniu — H_2 utlenił się na wodę, zredukowane związki siarki — na kwas siarkowy. Woda, utleniając się, wytwarza wodę utlenioną, jaka pod wpływem katalazy rozpada się na wodę i tlen. Uzyskanie

Katalaza — enzym katalizujący rozpad trującej wody utlenionej.

zdolności do korzystania z wody jako reducenta nie tylko uniezależniło fotoautotrofy od wyjątkowo jedynie spotykanych reduktorów, ale stało się źródłem produkcji tlenu. Tymi pierwszymi tworzącymi tlen fotoautotrofami były pewnie prasinice. Skamieliny ich znajduje się w szlifach skał sprzed $2,5 \cdot 10^9$ lat i nieco starszych.

Do powierzchni Ziemi docierały wtedy jednak bez przeszkód promienie ultrafioletowe, zabójcze dla istot żywych. Przenikały one również w głąb wody i, jak sądzą Berkner i Marshall, dopiero 10 m poniżej powierzchni wody możliwe było życie.

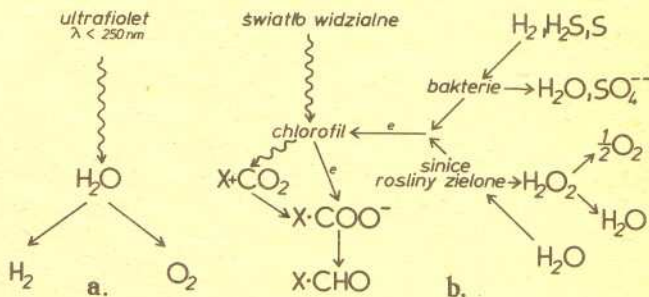
Ukształtowanie powierzchni Ziemi w owych epokach nie jest dla nas w pełni jasne. Niektórzy sądzą, że istniały wtedy lądy, przybrzeżne płytkie szelfy, zalewiska i śródlądowe płytkie zbiorniki. Inni, mniej liczni, jak np. Hargraves, sądzą, że powierzchnia Ziemi pokryta była wówczas oceanem. Warunki sprzyjające rozwojowi życia, a zwłaszcza fotoautotrofów, istniały wtedy tylko w płytkich zbiornikach wodnych. Otwarty ocean, wskutek silnej turbulencji wody, stwarzał znacznie gorsze warunki rozwoju życia. Toteż proces rozwoju tworzących tlen fotoautotrofów był powolny. Powoli też gromadził się tlen w atmosferze. Pierwsze pokłady siarczanów pochodzą sprzed około $2 \cdot 10^9$ lat, osady utlenionych związków żelaza nawet z nieco późniejszego okresu. Szacuje się, że 1/100 obecnego stężenia tlenu, tj. ca 0,2%, zgromadziło się nieco przed 2 miliardami lat. Mniej więcej na tym poziomie zawartość tlenu utrzymywała się przez następne pół miliarda lat, zachodziło bowiem wtedy silne utlenianie składników lito- i hydrosfery.

Nawet taka niewielka ilość tlenu umożliwiawała pojawienie się nowego, tlenowego typu oddychania, w jakim elektrony odywane od substratu przenoszone są przez liczne przenośniki aż na tlen, wyzwalając maksymalne możliwe ilości energii.

Wskutek stałej działalności prasinic i sinic tlen wytwarzany jednak był stale i gdzieś około 600 milionów lat temu, może nieco dawniej, stężenie jego wzrosło do około 1%. Miało to dwa dramatyczne skutki. Po pierwsze, warstwa tlenu i powstającego

zeń ozonu zatrzymywała zaczęła już tak dużą część ultrafioletu, iż możliwe stało się życie w powierzchniowych warstwach wody. Po drugie — przy takim stężeniu tlenu mogły już funkcjonować większe tkankowe organizmy tlenowe, a nie tylko bakterie, które z uwagi na swoje nikłe rozmiary i rodzaj metabolizmu mogły się zadawać śladami tlenu. Powstały wtedy glony zielone, wytwarzające także tlen. Gdy zawartość tlenu sięgnęła 10%, warstwa tlenu i ozonu zatrzymywała już tyle promieni ultrafioletowych, iż żywe istoty mogły wyjść na ląd. Zdarzyło się to około 400–500 milionów lat temu. Tlen, którym oddychamy i dzięki któremu zielenią się lasy i pola i rozbrzmiewają życiem zwierząt, zawdzięczamy więc w całości fotosyntezie tlenowej, rozpoczętej kiedyś przez sinice, a kontynuowanej przez rośliny zielone. Co nie oznacza, że zawartość tlenu zawsze utrzymuje się w atmosferze na tym samym poziomie. Fotosynteza tworzy tlen, zużywa CO_2 . Pomiedzy zawartością tych dwóch składników atmosfery istnieje pewna zależność. Silny rozwój fotoautotrofów prowadzi do wzrostu ilości tlenu, ale zuboża środowisko w CO_2 . Otóż CO_2 , poza tym, że jest pokarmem dla roślin, a pośrednio dla wszystkich istot żywych, odgrywa rolę podobną do szklanej szyby lub folii w cieplarni: zapobiega wypromieniowaniu ciepła przez Ziemię. Mówimy dlatego, że dwutlenek węgla wywiera efekt „szklarniowy”, zapobiegając utracie ciepła przez Ziemię i podwyższając temperaturę na jej powierzchni. Zmniejszenie zawartości dwutlenku osłabia ten efekt. W rezultacie obniża się temperatura. Obniżenie temperatury zwalnia procesy życiowe, w tym i fotosyntezę. Zahamowanie fotosyntezy zmniejsza zużycie dwutlenku węgla, a dzięki stałemu jego dopływowi z procesów rozkładu i oddychania zawartość jego ponownie wzrasta. W miarę podnoszenia się ilości CO_2 nasila się efekt szklarniowy, ponownie wzrasta fotosynteza i cały cykl zaczyna się od nowa. Niektórzy badacze powtarzające się w historii Ziemi okresy ochłodzenia i zlodowacenia wiążą z takimi cyklami.

Człowiek, przez swoją działalność techniczną, nie wpływa w zasadzie na zawartość tlenu, którego zapas w atmosferze jest duży, choć może — niewykluczone — zagrozić ochronnej warstwie ozonu. Prawdopodobnie może jednak zmodyfikować zawartość CO_2 . Ewentualne efekty są jednak bardzo niejasne. Spalanie dużych ilości ropy, gazu i węgla zwiększa zawartość CO_2 . Z drugiej jednak strony niszczenie lasów, zwłaszcza tropikalnych, których zwykle nie można zastąpić polami uprawnymi, może zmniejszać zużycie CO_2 w fotosyntezie. Zapylenie atmosfery i stratosfery może zmienić ilości promieniowania docierającego na Ziemię i wpłynąć również na efekt szklarniowy. Przyszły bilans naszych obecnych technicznych poczynań nie jest zatem jasny. Ludzkość ma wiele, bardziej bezpośrednio ważnych problemów, ale dobrze jest uświadomić sobie, że działalność nasza może ewentualnie jakoś zmodyfikować podstawowe warunki naszego życia — przez wpływ na skład atmosfery



Pochodzenie tlenu
a) fotoliza wody b) fotosynteza
X — związek organiczny, do którego przyłączany jest CO_2