

# Na tropach życia, czyli jak przebiegała ewolucja materii we Wszechświecie

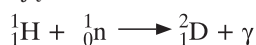
■ MAREK K. KALINOWSKI

Reguły i prawa, według których funkcjonuje Wszechświat oraz opis jego rozwoju – to podstawowe zagadnienia filozofii i nauk przyrodniczych. Możliwe scenariusze ewolucji materii, wiodącej do powstania życia na Ziemi, fascynują badaczy reprezentujących różne specjalności. Wystarczy powiedzieć, że co rok ukazuje się kilkaset publikacji chemików, fizyków i biologów, przynoszących nowe, ważne informacje i koncepcje. Zarysowują one konsekwentny, jakby logiczny ciąg zdarzeń, wydający się potwierdzać słuszność poglądu Alberta Einsteina wypowiedzianego w liście do Maxa Borna, znanym z okresu sporu uczonych na temat probabilistycznej interpretacji rodzącej się wówczas mechaniki kwantowej: „... mój głos wewnętrzny mówi mi, że Bóg [stwarzając Wszechświat – przyp. mój, MKK] nie rzucał kostką”. Przyjrzyjmy się zatem choćby niektórym faktom.

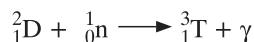
Otóż aktualne badania informują, że Wszechświat zaistniał  $(13,7 \pm 0,2) \cdot 10^9$  lat temu, a jego początkiem – zgodnie z tzw. modelem standardowym – był Wielki Wybuch. Nie wiemy, co spowodowało ów akt, a pewien, jedynie hipotetyczny obraz Wszechświata, w którym zapewne panują niezbrane dotąd kwantowe prawa grawitacji, zarysowuje się dopiero w epoce Plancka, czyli w czasie rzędu  $10^{-44}$  s po Wielkim Wybuchu. A jest to obraz doprawdy egzotyczny [1]: oto ówczesny Wszechświat, gdyby był rozpatrywany w przestrzeni kartezyjskiej, miałby promień  $\sim 10^{-33}$  cm, gęstość rzędu  $10^{93}$  g  $\text{cm}^{-3}$  i temperaturę  $10^{32}$  K, która odpowiada energii rzędu  $10^{19}$  GeV. Nie istnia-

ły wtedy galaktyki i gwiazdy, nie istniały nawet atomy oraz ich podstawowe składniki (protony, neutrony, elektrony), nie mogły istnieć nawet kwarki... Wielki Wybuch był przyczyną sprawczą ekspansji Wszechświata, którego rozmiary stopniowo wzrastały, malała gęstość i temperatura. Potem nadeszła era hadronowa. Pomińmy domniemane drogi oraz szczegóły przebiegających zjawisk, informując tylko, że powstały wtedy między innymi protony i neutrony. A po upływie mniej więcej 0,001 s nastąpiła era leptonowa. Trwała około 10 s; obok innych cząstek elementarnych zaliczanych do kategorii leptonów zaistniały wówczas elektrony.

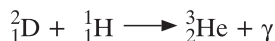
Na początku kolejnego stadium rozwoju, określanego jako era promieniowania, Wszechświat był więc mieszaniną obejmującą między innymi protony, neutrony, elektrony oraz promieniowanie elektromagnetyczne i neutrinowe. Już po kilku pierwszych sekundach, po zakończeniu fazy inflacyjnej (przyspieszonej ekspansji), zaistniały warunki umożliwiające wychwytywanie neutronów przez protony; w ten sposób powstawały najprostsze jądra złożone – deuterony:



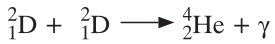
Wychwytywały one kolejne neutrony i protony, przekształcając się w promieniotwórcze jądra trytu:



oraz lekkiego izotopu helu:

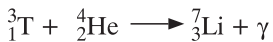


Skutkiem kolejnych przemian:



były szczególnie trwałe jądra  ${}^4_2\text{He}$ .

Takimi zapewne drogami przebiegała nukleosynteza pierwotna [2,3]. Jej zakończeniem, zgodnie z tzw. hipotezą  $\alpha\beta\gamma$  (od nazwisk Alpher, Bethego i Gamova), mogły być przemiana:

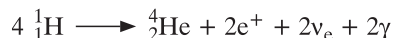


co wskazuje, że w ciągu mniej więcej pierwszej godziny zaistniały izotopowe jądra wodoru i helu oraz jądra litu o liczbie masowej 7. Czy w podobnych warunkach mogły powstać nuklidy jeszcze bardziej złożone?

Odpowiedź na to pytanie jest zdecydowanie negatywna. Zauważmy bowiem, że przebieg każdej następnej reakcji rozpocznie się wtedy, gdy w określonej przestrzeni nagromadzi się dostatecznie duża liczba wytworzonych wcześniej jąder; jąder, dodajmy, obdarzonych energią kinetyczną wystarczającą do pokonania coraz wyższych barier kulombowskich. A przecież Wszechświat nieustannie rozszerzał się, wychłodził, czyli rosły odległości między oddziaływającymi obiektami, malała ich energia... Decydującą rolę odgrywał więc czas; do dlatego mniemamy, że w warunkach nukleosyntezy pierwotnej nie było żadnych szans na wytworzenie jąder o liczbach masowych przekraczających 7. Jakie jest zatem pochodzenie pozostałych pierwiastków?

Otóż w końcowym stadium ery promieniowania (a trwała ona, powiedzmy, kilkaset tysięcy do miliona lat) nuklidy, o których mówiliśmy dotąd, wychwytywały elektrony

błądzące w przestrzeni kosmicznej. Powstały atomy wodoru o liczbach masowych 1 i 2, helu o liczbach masowych 3 i 4, wreszcie litu o liczbie masowej 7. W największej obfitości występowały pierwsze z wymienionych; obfitość  ${}^7_3\text{Li}$  była mniejsza o kilka rzędów wielkości. Z takim wianem Wszechświat wkroczył w kolejną fazę rozwoju – erę kondensacji, nazywaną także gwiazdno-galaktyczną lub współczesną, bowiem trwa ona do naszych czasów. Informacje przekazane przez satelitę COBE (Cosmic Background Explorer) wykazały istnienie mierzalnych fluktuacji temperatury promieniowania tła, a więc lokalnych zagęszczeń materii w różnych obszarach wczesnego Wszechświata [4,5]. Stopniowo narastające siły grawitacji powodowały ich kondensację i przyciąganie produktów nukleosyntezy pierwotnej z bardziej odległych obszarów przestrzeni. Materia obłoku stawała się coraz gęstsza, rosła przy tym jej temperatura. Niekiedy obłok rozpadał się na części, a gdy temperatura przekraczała milion stopni, rozdziły się protogwiazdy. Rozbłyskiwały, potem traciły swój blask, jaśniały ponownie, by po pewnej liczbie takich przemian rozpocząć swój zwykły, gwiazdny żywot. Żywot związany z przemianą protonów w jądra  ${}^4_2\text{He}$ :

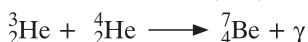


Niestabilność grawitacyjna, wspomagana zapewne przez inne procesy, dobrze wyjaśnia powstawanie gwiazd. Na fotografiach zarejestrowanych przez aparaturę próbnika WMAP (*Wilkinson Microwave Anisotropy Probe*) można zidentyfikować dokładne obrazy przyszłych galaktyk i ich gromad; wiek Wszechświata wynosił wówczas zaledwie 380 tysięcy lat [6].

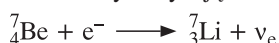
## LITERATURA

- [1]. M. Heller, *Ewolucja Kosmosu i kosmologii*, PWN, Warszawa, 1985.
- [2]. B. Kuchowicz, *Kosmochemia*, PWN, Warszawa, 1979.
- [3]. Г.В. Войткевич, *Проблемы космохимии*, Изд. Ростовского универ-ситета, 1987.
- [4]. D.J. Fixsen, E.S. Cheng, M. Gales, J.C. Mather, R.A. Shafer, E.L. Wright, *Astrophys. J.*, **473**, 576 (1996).
- [5]. E.F. Bunn, P.G. Ferreira, J. Silk, *Phys. Rev. Letters*, **77**, 2883 (1996).
- [6]. C.L. Bennett, M. Halpern, G. Hinshaw, N. Jarosik, A. Kogut, M. Limon, S.S. Meyer, L. Page, D.N. Spergel, G.S. Tucker, E. Wollack, E.L. Wright, C. Barnes, M.R. Greason, R.S. Hill, E. Komatsu, M.R. Nolte, N. Odegard, H.V. Peiris, L. Verde, J.L. Weiland, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **148**, 1 (2003)

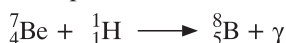
Proces przemiany czterech protonów w jądra  ${}^4_2\text{He}$  przebiegający w kilku stadiach, który – nawiasem mówiąc – jest źródłem energii słonecznej, określa się zazwyczaj mianem gałęzi głównej cyklu protonowego. Znane są także dwie gałęzie boczne; szczególnie rolę odgrywają w nich jądra izotopowe helu wytworzone w nukleosyntezie pierwotnej, bądź w wyniku „spalania” protonów we wnętrzu gwiazdy. Wymienię tutaj reakcję prowadzącą do nietrwałych jąder berylu:



które wprawdzie wychwytyują elektrony:

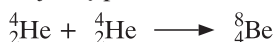


ale również, w czasie swego istnienia, mogą oddziaływać z protonami:

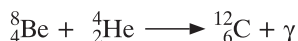


Gdy w wyniku kondensacji wodoru i helu powstały najstarsze gwiazdy, wydzielanie energii w ich wnętrzach było związane właśnie z cyklem protonowym. A co działo się po wypaleniu wodoru?

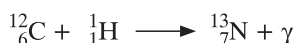
Mówiąc najprościej, dalsze losy gwiazdy zależą od jej masy. Przy masach dostatecznie dużych, grawitacyjne kurczenie się gwiazdowego jądra, zawierającego teraz przede wszystkim hel może doprowadzić do wzrostu temperatury nawet do stu milionów stopni. W tych warunkach prawdopodobna staje się przemiana:



a powstające w niej jądro  ${}^8_4\text{Be}$ , chociaż skrajnie nietrwałe, wychwytyuje radiacyjnie  ${}^4_2\text{He}$ :

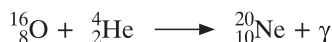
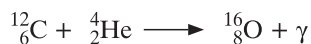


Nuklid  ${}^{12}_6\text{C}$  jest jednym z ogniów tzw. cyklu węglowo-azotowego; w tym wypadku ograniczymy się do wskazania tylko jednej wybranej reakcji, prowadzącej do zaistnienia jąder azotu:

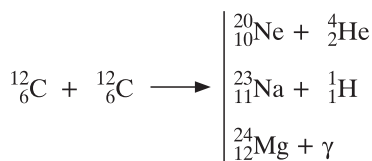


Proces spalania helu i związane z nim nagromadzanie się coraz cięższych jąder

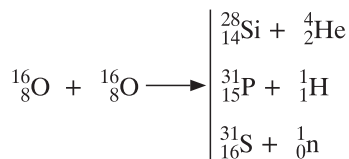
prowadzi, oczywiście, do stopniowego wzrostu temperatury gwiazdy. Wraz z powstawaniem węgla coraz większą rolę odgrywają radiacyjne wychwyty  ${}^4_2\text{He}$ :



Po wyczerpaniu helu we wnętrzu gwiazdy pozostaje w zasadzie mieszanina nuklidów węgla i tlenu z niewielką domieszką neonu. Jeśli masa gwiazdy jest wystarczająco duża, dalsze jej kurczenie się doprowadza do temperatury rzędu 500 milionów stopni, a wtedy zaczynają oddziaływać ze sobą (spalać się) atomy się węgla:



Wreszcie w temperaturze około miliard stopni następuje spalanie tlenu:



a szczególnie rozpowszechnionym „popiołem” staje się krzem. Ogromna bariera kulombowska związana z procesem  ${}^{28}_{14}\text{Si} + {}^{28}_{14}\text{Si}$  sprawia, że zmieniają się drogi syntezy cięższych pierwiastków. W ogólnym zarysie mamy o nich pewne wyobrażenie; wiemy również, że istnieją mniej lub bardziej uzasadnione doniesienia o identyfikacji w gwiazdach nawet pierwiastków transuranowych [2, 3].

Od osobliwego stanu Plancka, poprzez cząstki elementarne, potem jądra atomowe i atomy pierwiastków – tak postępowała **ewolucja fizyczna** materii we Wszechświecie. Ale to wcale nie koniec opowieści: pamiętamy bowiem, że stadium kończące przebieg reakcji jądrowych w gwiazdzie zależy od jej masy. Szczególnie spektakularny

jest kres życia gwiazd ciężkich, o masach co najmniej czterdziestokrotnie przekraczających masę Słońca. W wyniku gwałtownego kurczenia się pod wpływem sił grawitacyjnych, gwiazda taka zapada się sama w sobie, a towarzyszy temu wyzwolenie ogromnej ilości energii. Obserwujemy wówczas wybuch supernowej o jasności przewyższającej nawet sto milionów razy jasność Słońca oraz wyrzucenie części gwiazdnej materii w przestrzeń Kosmosu. Pozostałością po takim wybuchu w naszej Galaktyce (rok 1054) jest przepiękna Mgławica Krab. Materia odrzucona przez umierającą gwiazdę wchodzi później w skład nowopowstałych gwiazd, gwiazd młodszego pokolenia, do których należy również nasze Słońce.

Tak więc źródłem pierwiastków chemicznych są gwiazdy. W tym aspekcie jakże ciekawie wygląda ich względne rozpowszechnienie (odpowiednie wartości podane są w nawiasach) w Galaktyce. Wśród pięciu występujących w największej obfitości znajdujemy, oprócz helu (0,07), wodór (1), tlen (0,0007), węgiel (0,0004) i azot (0,0001) [7]. Czy to przypadek, że na tych pierwiastkach opiera się życie? Od rozważań o życiu jesteśmy wprawdzie daleko, ale wspomnijmy właśnie teraz, że wystarczy, aby w reakcjach jądrowych zachodzących w gwiazdach pierwszego pokolenia powstało choćby kilka pierwiastków, a ich atomy trafiły w przestrzeń kosmiczną, by mogła zacząć się i rozwinąć **ewolucja chemiczna** materii. Od prostych jonów i molekuł dwuatomowych, takich jak, np.  $C_2$ , CO,  $CO^+$ ,  $CH^+$ , CH, CN, CS, OH, NS, SiO, później zbudowanych z trzech atomów ( $H_2O$ , HCN, HCO, CCH,  $N_2H^+$ ,  $H_2S$ ), prowadzi ona do układów coraz bardziej złożonych, również tych, którym przypisujemy znaczenie biologiczne. Wzory wybranych znajdujemy w tabeli 1; wybranych, bowiem do czasów obecnych, w różnych obszarach Ko-

**Tabela 1.**  
Niektóre związki organiczne wykryte w przestrzeni międzygwiazdnej

<i>zidentyfikowane na podstawie widm rotacyjnych</i>	
aldehyd mrówkowy	HCHO
aldehyd octowy	CH <sub>3</sub> CHO
tioaldehyd mrówkowy	HCHS
kwas mrówkowy	HCOOH
alkohol metylowy	CH <sub>3</sub> OH
alkohol etylowy	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
mrówczan metylu	HCOOCH <sub>3</sub>
cyjanoacetylen	H-C≡C-CN
cyjanodiacytylen	H-(C≡C) <sub>2</sub> -CN
cyjanopentaacetylen	H-(C≡C) <sub>5</sub> -CN
metylenoimina	H <sub>2</sub> C=NH
metyloamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>
eter dimetylowy	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
glicyna	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH
acetonitryl	CH <sub>3</sub> CN
formamid	NH <sub>2</sub> CHO
<i>zidentyfikowane na podstawie widm oscylacyjnych</i>	
nasycone węglowodory alifatyczne (metan, etan, propan), acetylen, węglowodory aromatyczne (benzen, naftalen, antracen i pochodne)	

smosu wykryto ponad 300 połączeń organicznych. Jest wśród nich formaldehyd, pierwszy zidentyfikowany, silnie rozpowszechniony w przestrzeni pozaziemskiej, związek organiczny (1969 rok), jest najprostszy aminokwas białkowy, glicyna, jest wreszcie cyjanopentaacetylen, bodajże najcięższa wykryta dotąd molekula o budowie łańcuchowej...

Cząsteczki łańcuchowe o trwałym niezerowym momencie dipolowym identyfikuje się zazwyczaj na podstawie widmowych przejść rotacyjnych w zakresie mikrofalowym; widma oscylacyjne, rejestrowane w podczerwieni z wykorzystaniem okien przezroczystości atmosfery ziemskiej lub

## LITERATURA

- [7]. R. Huffman, *Adv. Phys.*, **26**, 1129 (1977).

**Tabela 2.**  
**Związki organiczne zidentyfikowane w me-**  
**teorycie Murchison**

68 węglowodorów alifatycznych i aromatycznych  
 kwasy karboksylowe o długości łańcucha  $C_2-C_{20}$   
 17 kwasów dikarboksylowych  
 7  $\alpha$ -hydroksykwasów  
 10 amin alifatycznych  
 alkohole, aldehydy, ketony

*związki o znaczeniu biologicznym:*  
 52 aminokwasy, wśród nich 19 aminokwasów białkowych  
 związki heterocykliczne, wśród nich pochodne pirymidyny, adenina, guanina, porfiryny

w warunkach pozaatmosferycznych, są z kolei użyteczne przy identyfikacji, np. molekuł pierścieniowych.

Wiele połączeń organicznych wykryto także w materii meteorytów. Przykładem niechaj będzie meteoryt Murchison, odnaleziony w Australii w roku 1969; (tabela 2) dobrze ilustruje ogromne bogactwo wspomnianego obiektu. Jest wśród nich 19 aminokwasów białkowych, są pochodne pirymidyny, zasady nukleinowe... A przecież Murchison nie jest wcale szczególnym wyjątkiem; w meteorytach Murray (USA, Kansas, 1950 rok) i Tagish Lake (Kanada, 2001) także zidentyfikowano po kilkadziesiąt związków organicznych [8]. Analiza pyłu kometarnego zbieranego w stratosferze przyniosła równie wartościowe wyniki [9] świadczące o tym, że nawet stosunkowo złożone cząsteczki powstają w przestrzeni międzygwiazdnej.

Słońce powstało około 4,567 miliarda lat temu. W ciągu następnych 100 tysięcy lat uformowały się pierwsze zarodki planet; po 10 milionach lat istniała już proto-

-Ziemia, której narastanie zakończyło się mniej więcej 20 milionów lat później [10]. Układ planetarny powstawał z materii wytworzonej w starszych gwiazdach; w skład Słońca weszły przede wszystkim wodór i hel, ale także domieszki cięższych pierwiastków. Minęło zadziwiająco mało czasu, gdy na Ziemi zaistniało życie: jego pierwsze ślady, odnalezione na Grenlandii, pochodzą prawdopodobnie sprzed 3,9 miliarda lat, zaś zidentyfikowane w Afryce – sprzed 3,4 miliarda lat. **Ewolucja biologiczna**, którą można traktować jako naturalne przedłużenie ewolucji chemicznej, prowadziła do organizmów coraz bardziej złożonych, a jej ukoronowaniem stał się gatunek *Homo Sapiens*; jego początki sięgają mniej więcej 160 tysięcy lat [11].

Jak jednak powstawało życie na Ziemi? Pomimo usilnych dociekań, nauki przyrodnicze nie dały dotąd zadowalającej odpowiedzi na to pytanie. Domyślamy się, jak w warunkach ziemskich mogły przebiegać kolejne stadia ewolucji chemicznej materii. Przypomnijmy zapoczątkowane w latach pięćdziesiątych minionego stulecia słynne doświadczenia Stanleya Millera, który poddawał wyładowaniom elektrycznym, imitującym burzowe błyskawice, mieszaninę metanu, amoniaku i pary wodnej (gazy te wchodziły zapewne w skład pierwotnej atmosfery ziemskiej). Już po upływie jednej doby powstały trzy kwasy karboksylowe (mrówkowy, octowy i propionowy), po kilku następnych – mocznik i kilka aminokwasów. Formaldehyd, prawdopodobnie występujący w dużej obfitości na powierzchni formującej się Ziemi, poddany naświetlaniu nadfioletem przekształcał się w rybozę i dezoksyrybozę, czyli cukry wchodzące w skład kwasów nukleinowych.

Dwie zasady nukleinowe, guanina i adenina, powstały zapewne z tetrameru cyja-

## LITERATURA

- [8]. J. Llorca, *Intern. Microbiol.*, **7**, 239 (2004).
- [9]. J. Llorca, *Intern. Microbiol.*, **8**, 5 (2005).

- [10]. S.B. Jacobsen, *Science*, **300**, 13 (2003).
- [11]. A. Gibbons, *Science*, **300**, 1641 (2003).

nowodoru pod działaniem wody i promieniowania nadfioletowego; mogły one reagować z wymienionymi ostatnio cukrami i grupą fosforanową przekształcając się w mononukleotydy, elementy strukturalne kwasów nukleinowych.

Hydrolyza bardziej złożonych oligomerów cyjanowodoru, zależnie od długości łańcucha, prowadzi z kolei nawet do 14 aminokwasów białkowych [2]. Wiemy zatem, przynajmniej w zarysie, jak w warunkach prebiotycznych mogły zaistnieć związki kojarzone zazwyczaj z organizmami żywymi. Mimo to, od wyjaśnienia powstawania choćby najbardziej prymitywnych form życia jesteśmy nadal daleko.

Zgodnie z popularną hipotezą, związki organiczne, wśród nich aminokwasy i mononukleotydy, rozpuszczone lub zawieszone w wodzie mórz, jezior oraz innych zbiorników stanowiły tzw. bulion pierwotny. To właśnie w owym bulionie miały powstawać niezbędne do zaistnienia życia polimery, liczące co najmniej 30–60 jednostek monomerycznych.

Rzecz jednak w tym, że samorzutne tworzenie się owych polimerów w fazie wodnej nie jest praktycznie możliwe: z jednej strony procesy takie przebiegają bardzo wolno, z drugiej zaś konkurują z nimi zjawiska hydrolyzy. Ale już stosunkowo dawno wiadano, że kontakt aminokwasów z powierzchnią niektórych minerałów (np. montmorylonitu, jednego z podstawowych składników gliny) katalizuje powstawanie polipeptydów. Ostatnio wykazano, że montmorylonit w środowisku wodnym o pH 8 zawierającym jony magnezu umożliwia stosunkowo szybkie tworzenie się struktury typu RNA, zbudowanych z ponad 40 nukleotydów [12]. Wspom-

nijmy, że RNA może przejawiać właściwości enzymatyczne, dlatego wymieniony ostatnio oligomer bywa traktowany jako model pierwszego enzymu prebiotycznego [13, 14].

Inne pospolite minerały, illit i hydroksyapatyt, znacznie ułatwiają kondensację aminokwasów; na ich powierzchniach powstają polipeptydy zbudowane z ponad 55 molekuł wyjściowych [15]. Przemianę katalizuje również mieszanina siarczka żelaza i niklu (Fe, Ni)<sub>2</sub>S, piryt FeS<sub>2</sub> oraz tlenek żelaza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [16], lecz, co ciekawe, szczególnie aktywnym katalizatorem okazał się tlenosiarek węgla COS zawarty między innymi w wyziewach wulkanicznych [17].

Chłodny bulion pierwotny, czy raczej gorąca zupa? To pytanie stawia przed nami możliwość innej drogi ewolucji chemicznej, wiodącej do zaistnienia pierwotnych form życia; oto według koncepcji Golda [18] odpowiednie procesy nie przebiegały w tych środowiskach, o których mówiliśmy dotąd, lecz w warunkach hydrotermalnych, pod powierzchnią naszej planety. Badania laboratoryjne wskazują na pewne prawdopodobieństwo takiej hipotezy. Już w jednej z pierwszych prac stwierdzono, że w temperaturze 350°C pod ciśnieniem ok. 10 atm. z dwutlenku węgla i wody w obecności magnezytu jako katalizatora już po 3 godzinach powstają z dobrą wydajnością aldehyd octowy, kwas octowy i alkohol etylowy [19].

Z wodnych roztworów kwasu szczawowego i dwusiarczku węgla, wywiązującego się, np. podczas erupcji wulkanów, w temperaturze 175°C otrzymano kilkanaście organicznych związków siarki o budowie łańcuchowej i cyklicznej; były wśród nich pochodne o znaczeniu biologicznym [20].

## LITERATURA

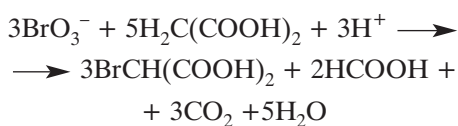
- [12]. J.P. Ferris, P.C. Joshi, K.J. Wang, S. Miyakawa, W. Huang, *Adv. Space Res.*, **33**, 100 (2004).
- [13]. J.F. Orgel, *Crit. Rev. Biochem. Molec. Biol.*, **39**, 99 (2004).
- [14]. G. Ertem, *Orig. Life & Evol. Biosph.*, **34**, 549 (2004).
- [15]. J.P. Ferris, A.R. Hill, R.H. Liu, L.E. Orgel, *Nature*, **381**, 59 (1996).
- [16]. Q.W. Chen, C.L. Chen, *Curr. Org. Chem.*, **9**, 989 (2005).
- [17]. L. Ceman, L. Orgel, M.R. Ghadiri, *Science*, **306**, 283 (2004).
- [18]. T. Gold, *Gorąca podziemna biosfera*, Adamantan, Warszawa, 1999.
- [19]. Q.W. Chen, D.W. Bahnemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 970 (2000).
- [20]. A.I. Rushdi, B.R.T. Simoneit, *Astrobiol.*, **5**, 749 (2005).

W warunkach hydrotermalnych tworzą się również aminokwasy [21, 22]; otrzymano je na przykład po poddaniu wyładowaniom elektrycznym mieszaniny dwutlenku węgla, azotu i gorącej wody [23]. Wykazano, że aminokwasy w gorącej wodzie zawierającej tlenek węgla CO przekształcają się w polipeptydy, z udziałem koloidalnego (Fe, Ni)S jako katalizatora. Podlegają one kilku następczym przemianom, prowadzącym do prekursora ureazy niklowej, enzymu przyspieszającego rozkład mocznika w organizmach żywych [24].

Wprawdzie jeszcze nie do końca rozumiemy zagadnienie ewolucji chemicznej materii we Wszechświecie, ale rozsądny wydaje się wniosek, że jej przedłużeniem, jak już wspomniano, powinna być ewolucja biologiczna. W czym zatem upatrujemy jej początku? Wiemy, że w ramach kanonów klasycznej kinetyki chemicznej każda reakcja zmierza monotonicznie do stanu równowagi: stężenie substratów jest ciągłą, malejącą funkcją czasu, stężenie produktów – odpowiednią funkcją rosnącą. Kinetyka klasyczna nie wyjaśnia natomiast periodycznych przebiegów reakcji w układach jednofazowych, a tymczasem...

Wiele procesów biochemicznych, na przykład niektóre reakcje enzymatyczne i biosynteza pewnych białek, przebiega z wyraźnymi oscylacjami stężeń w czasie [25]. Przemiana glukozy w kwas pirogronowy, jakże istotna dla oddychania komórkowego, zachodzi z udziałem dinukleotydu nikotynamidu-adeninowego  $\text{NAD}^+$ . Podlega on redukcji do NADH, po czym odzwierca się forma wyjściowa, dlatego zmiany stężenia NADH w czasie wykazują wyraźne oscylacje. Rozkład nadtlenu wodoru w obecności kwasu jodowego(V), czy-

li tzw. reakcja Braya, charakteryzuje się z kolei stopniowo gasnącymi oscylacjami stężenia HIO, jednego z produktów pośrednich. Od mniej więcej czterdziestu lat wielu badaczy fascynuje reakcja Biefousowa i Żabotyńskiego, przeprowadzana w kilku modyfikacjach metodycznych. W jednej z nich, utlenienie i redukcję składników układu  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  prowadzi się w wodnym roztworze siarczanu ceru,  $\text{KBrO}_3$ , kwasu malonowego i kwasu siarkowego, do którego wprowadzono ferroinę jako wskaźnik redox. Proces sumaryczny:



przebiega w wielu stadiach, tylko w niektórych uczestniczą jony ceru na obydwu stopniach utlenienia. W obecności nadmiaru kationów  $\text{Ce}^{4+}$  ferroina przyjmuje barwę niebieską; przechodzi ona w czerwoną po redukcji do  $\text{Ce}^{3+}$ , dlatego w czasie postępu reakcji obserwujemy periodyczne przejścia między tymi zabarwieniami roztworów. Efektownym trójbarwnym oscylatorem chemicznym jest układ Briggsa-Rauschera. Po zmieszaniu roztworów:  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kwasu malonowego, skrobi i  $\text{MnSO}_4$  początkowo bezbarwna ciecz staje się nagle żółta, po kilku sekundach przyjmuje zabarwienie ciemnoniebieskie (skrobia + jod), po czym odbarwia się, znów żółknie, niebieszczeje itd. Oscylacje stosunkowo szybko gasną, mimo to są naprawdę piękne [25].

W języku termodynamiki reakcje oscylacyjne są uznawane za tzw. chemiczne struktury dyssypatywne; w tym formalizmie każdy proces nieodwracalny związany jest z dyssypacją (rozpraszaniem) energii swo-

## LITERATURA

- [21]. K. Severin, *Angew. Chem., Intern. Ed.*, **39**, 589 (2000).
- [22]. B.R.T. Simoneit, *Adv. Space Res.*, **33**, 88 (2004).
- [23]. K. Plankensteiner, H. Reiner, B.A. Rode, *Molec. Divers.*, **10**, 3 (2006).
- [24]. C. Huber, W. Eisenreich, S. Hecht, G. Wächtershäuser, *Science*, **301**, 938 (2003).
- [25]. M. Orlik, *Reakcje oscylacyjne. Porządek i chaos*, WNT, Warszawa, 1996

bodnej, czyli z utratą możliwości wykonywania pracy użytecznej. Dzięki badaniom Prigogine'a wiemy, że struktury takie mogą zaistnieć tylko w układach otwartych, a więc przy nieustannej wymianie masy i energii z otoczeniem; elementem niezbędnym jest przy tym autokatalityczny charakter przynajmniej jednego ze stadiów przejściowych. Wydaje się, że wszystkie układy biologiczne spełniają te warunki; można je zatem traktować jako struktury dyssypatywne, tworzące się na Ziemi w ciągłym strumieniu energii słonecznej [26]. Mówiąc prościej, organizmy żywe funkcjonują w stabilnych stanach odległych od równowagi, natomiast śmierć jest równoznaczna z osiągnięciem przez wszystkie reakcje przebiegające w tych organizmach stanów równowagowych. Sprawą istotną jest zatem poszukiwanie konkretnych przykładów, na podstawie których koncepcja struktur dyssypatywnych umożliwi wyjaśnienie powstawania życia za pomocą nauk przyrodniczych.

W latach siedemdziesiątych minionego stulecia dużym zainteresowaniem cieszyła się teoria samoorganizacji materii sformułowana przez Manfreda Eigena. Jej model matematyczny opisywał zasady doboru i ewolucji cząsteczek chemicznych na podstawie kinetycznej analizy wzrostu populacji jednych, kosztem drugich; niektóre z nich wykazywały zdolność do „reprodukcji”, czyli – mówiąc prościej – uczestniczyły w reakcjach autokatalitycznych. Konkurencję wygrywały układy reprodukcujące się możliwie szybko i wiernie, a ciekawym osiągnięciem modelowania było stwierdzenie, że owa sprawność wzrasta z długością łańcucha molekuł. Okazało się zarazem, że mechanizm reprodukcji coraz bardziej przypomina funkcjonowanie kodu genetycznego, że wreszcie oddziaływanie kwasów nukleinowych z nie-

którymi białkami (zespoły takie nazwano *hypercyklami*) umożliwia szczególnie wzmoczoną reprodukcję i zdolność do dalszej ewolucji [27]. Czy takie układy mogły zaistnieć w warunkach prebiotycznych? Jednoznaczna odpowiedź nie jest raczej możliwa; wiadomo natomiast, o czym wspomniano wyżej, że powstawały wówczas przynajmniej fragmenty molekuł kwasów nukleinowych i dosyć złożone polipeptydy. Dlatego hypercykle mogły odegrać rzeczywistą rolę w ewolucyjnych przemianach materii.

Kilka lat później pojawiła się oryginalna koncepcja węgierskiego badacza Tibora Gántiego [28]. Jej autor przedstawił analizę kinetyczną pięciu reakcji składających się na samoreprodukujący się układ cykliczny, w którym każdy z procesów realizuje tylko jedną, ściśle określoną funkcję. I tak, w pierwszym z nich, substancja  $A_1$ , kosztem pobieranego z otoczenia połączenia X (analogia do odżywiania się komórki), przekształca się w  $A_2$ :



z którego, w kolejnym stadium, powstaje  $A_3$  oraz produkt uboczny Y; ten ostatni odpowiada wydalaniu do otoczenia metabolitowi:



Produktem kolejnej przemiany:



jest cząsteczka-znak V, która, w wyniku polimeryzacji, staje się podwaliną kodu genetycznego. Czwarty proces prowadzi do molekuł T; mogą one otoczyć cały układ tworem przypominającym błonę komórkową



W końcu ostatnia reakcja

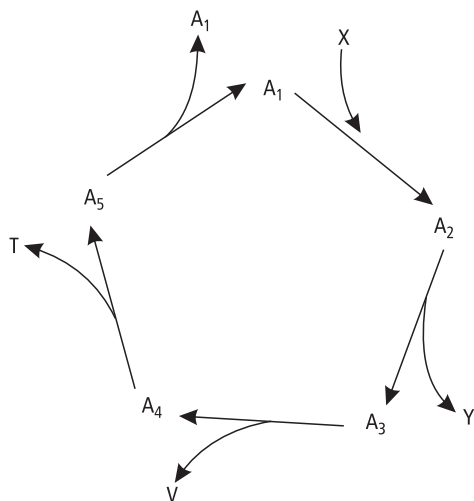


## LITERATURA

- [26]. B. Baranowski, *Viva Origino*, 9, 49 (1981).
- [27]. M. Eigen, P. Shuster, *The Hypercycle. A Principle of Natural Self-Organization*, Springer Verlag, Berlin, 1979.
- [28]. T. Gánti, *Podstawy życia*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1984.



ilustruje reprodukcję substancji  $A_1$ , od której zaczęliśmy przytoczoną analizę. Przemiany te są etapami procesu cyklicznego przedstawionego na Rys. 1, którego działanie opisuje równanie sumaryczne:



**Rys. 1.** Schemat chemotonu. Z substancji wyjściowej ( $A_1$ ), kosztem pobieranego „pokarmu” ( $X$ ), powstaje wydalany do otoczenia „metabolit” ( $Y$ ), cząsteczki systemu informacyjnego ( $V$ ), cząsteczki tworzące błonę ( $T$ ) oraz budulec własny ( $A_1$ ).

Układ ten, nazwany **chemotonem**, wykazuje zadziwiające właściwości: spełnia on wszystkie kryteria wymagane przez Gántiego, uznane za charakterystyczne dla wszystkich organizmów żywych, lecz nie spełniane przez jakiegokolwiek układ nieożywiony. Są to:

- niepodzielna całość, a to znaczy, że żadna część składowa chemotonu nie wykazuje cech życia; przejawia je tylko cały chemoton,
- metabolizm; chemoton pobiera od otoczenia „pokarm”  $X$  i metabolizuje go, z wydzieleniem energii, do zbędnego

produktu przemiany materii  $Y$ . Wytwarza przy tym składnik błony komórkowej  $T$  oraz monomer materiału genetycznego  $V$ ,

- stabilność, co znaczy, że cykl reakcji może się odtworzyć z każdego składnika; działa on przy tym tylko w jednym kierunku, wskazanym strzałką w równaniu sumarycznym. Wynika to z ciągłego dostarczania  $X$  oraz oddawania do otoczenia  $Y$ . Powstające molekule  $T$  są wbudowywane w otoczkę chemotonu, która wywiera decydujący wpływ na stabilność układu, chroniąc go przed niekorzystnymi wpływami zewnętrznymi,
- wytwarzanie systemu przenoszącego informację genetyczną oraz wynikająca stąd zdolność do samoreprodukcji.

Czym zatem jest chemoton? Czy to on zapoczątkował ewolucję biologiczną materii? Na pewno możemy tylko powiedzieć, że jest on abstrakcyjnym (a więc nie istniejącym realnie) modelem chemicznym minimalnego systemu wykazującego cechy tworów żywego. Co więcej, bywa on utożsamiany z podstawową jednostką życia; tym samym Gánti zarysował nowe granice komplikacji układów chemicznych, od których zaczyna się życie. Nie mamy jednak nadal konkretnych informacji o tym, jak otrzymać sztuczną żywą komórkę w laboratorium, najlepiej identyczną z tą pierwotną, sprzed niespełna czterech miliardów lat. Czy kiedykolwiek dowiemy się, jak powstała, jak wyglądała, jaki miała metabolizm i materiał genetyczny? A czy w ogóle musimy to wiedzieć? No cóż, byłaby to wiedza na pewno fascynująca.

**MAREK K. KALINOWSKI**

Jest profesorem w Wydziale Chemii  
Uniwersytetu Warszawskiego.