

Член-корреспондент АН СССР И. В. БЕРЕЗИН, С. Д. ВАРФОЛОМЕЕВ, С. В. ЗАЙЦЕВ

БИОФОТОЛИЗ ВОДЫ

Современная энергетика в своей основе является топливной энергетикой. Роль топлива как источника и удобного «аккумулятора» энергии будет, по-видимому, непрерывно возрастать. В связи с прогрессирующим дефицитом ископаемых топлив в настоящее время в литературе довольно подробно обсуждается вопрос о возможных их заменителях. Речь идет о синтезе с затратой энергии веществ, которые можно было бы эффективно использовать в качестве топлива для нужд промышленности, автомобильного и авиационного транспорта. Согласно оценкам ряда экспертов, наиболее перспективным синтетическим топливом является водород (¹, ²).

Принципиальным вопросом водородной экономики является вопрос об источнике первоначальной энергии, необходимой для синтеза топлива. Водород достаточно просто может быть получен с помощью электроэнергии (электролиз воды), в настоящее время разрабатывается проект преобразования ядерной энергии в энергию водорода (²). Однако наиболее заманчивой, с нашей точки зрения, является идея получения водорода из воды с помощью световой энергии и создание на этой основе систем, аккумулирующих солнечную энергию.

Разложение воды на водород и кислород с помощью световой энергии может быть осуществлено различными путями. Можно думать, что принципиально возможным является сенсibilизированный органическими пигментами фотолиз воды. Энергия кванта красного видимого света (1,7 эв) достаточна для переноса электрона против термодинамического потенциала от воды на уровень водорода (1,2 эв). Возможно, что окажется целесообразным получение водорода в комплексных системах фотоэлектрического и электрохимического характера. В настоящее время известны, например, системы, осуществляющие фотоэлектролиз воды под действием ближнего ультрафиолетового света (кванты ~3 эв) (³, ⁴).

Принципиально новую возможность открывает использование для целей разложения воды на водород и кислород биологических систем. Речь идет о применении для получения водорода природного фотосинтеза, при соответствующем направлении механизма реакций, имеющих место в фотосинтетическом аппарате растений, микроскопических водорослей или фототрофных бактерий на преимущественное выделение молекулярного водорода. Водород является одним из продуктов фотосинтеза ряда микроорганизмов (⁵, ⁶), известны модельные системы, осуществляющие биофотолиз воды (⁷, ⁸).

Целью настоящей работы было обсуждение некоторых общих проблем, возникающих при решении задачи биофотолиза воды и анализ конкретной модельной системы, использующей акцептирование электронов из электроно-транспортной цепи фотосинтеза с помощью экзогенно-добавленных акцепторов электрона.

Теоретический коэффициент преобразования энергии путем фотосинтетического получения водорода. В настоящее время на основе известных сведений о механизме и эффективности фотосинтеза можно сделать оценки максимально возможных значений к.п.д. преобразователей солнечной энергии, основанных на фотосинтетическом получении водорода.

Характерной особенностью фотосинтеза растений и микроскопических водорослей является эффективный процесс окисления воды под действием света с образованием молекулярного кислорода



При условии, что все четыре электрона, отданных по реакции (1) в цепь электронного транспорта фотосинтетического аппарата на конечной стадии фотосинтеза, удастся перевести на протоны с образованием молекулярного водорода. К.п.д. систем фотосинтетического получения водорода могут быть оценены по уравнениям

$$\eta_1 = \eta' \Delta H / nE_0, \quad (2)$$

$$\eta_2 = \eta' \Delta G / nE_0, \quad (3)$$

где η_1, η_2 — коэффициент полезного действия по теплоте и свободной энергии соответственно, η' — доля солнечной энергии, поглощаемая фотосинтезирующими системами, ΔH — теплота реакции водорода с кислородом, ΔG — свободная энергия реакции водорода с кислородом, n — квантовый расход на образование одного моля кислорода (или двух молей водорода), E_0 — энергия квантов с максимальной эффективностью фотосинтеза.

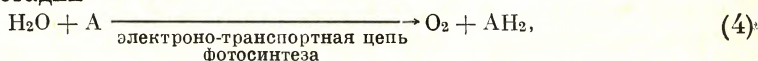
В литературе существуют довольно противоречивые сведения о минимальном квантовом расходе n образования молекулярного кислорода в фотосинтезе. Найденные величины квантовых расходов имеют диапазон изменений от 2 до 18 квантов света на молекулу кислорода. В работе ⁽⁹⁾ собраны данные по определению квантовых расходов на образование кислорода, выполненные в 9 различных лабораториях в период с 1939 по 1957 гг. Всего в указанных лабораториях было сделано около 270 измерений квантовых расходов образования O_2 . В предположении, что каждое из этих измерений независимо, проведенный нами анализ дает среднее значение 8,7 со среднеквадратичным отклонением 2,6.

Полученная величина квантового расхода $8,7 \pm 2,6$ согласуется с изложенной выше двухквантовой гипотезой переноса электрона ⁽¹⁰⁾ и характеризует эффективность первичных стадий механизмов фотосинтеза.

Реакция использования топлива характеризуется следующими термодинамическими параметрами: $\Delta H = -136,5$ ккал/моль, $\Delta G = -113,4$ ккал/моль (в расчете на два моля водорода или один моль кислорода, 25° , 1 атм. водорода и кислорода, вода в жидком состоянии). Если принять, что оптимальная пороговая длина волны λ_0 , для которой энергетическая эффективность максимальна, у зеленых растений равна 700 нм ⁽⁹⁾, то в соответствии с уравнениями (2) и (3), максимальное значение к.п.д. преобразования энергии при освещении светом 700 нм с энергией квантов 40,8 ккал/эйнштейн, по аккумуляции внутренней энергии равно 41,8%, по аккумуляции свободной энергии 34,7%.

Согласно ⁽⁹⁾, зеленые растения способны поглощать 40–45% солнечной радиации. С учетом этого теоретическая величина к.п.д. преобразования солнечной энергии при фотосинтетическом получении водорода составляет 17% по внутренней энергии и 14% по свободной энергии. Эти величины являются, по-видимому, предельными коэффициентами преобразования энергии путем биофототолза воды.

Биофототолз воды с использованием экзогенных акцепторов электроно-транспортной цепи фотосинтеза. Один из подходов к разработке систем биофототолза воды заключается, на наш взгляд, в использовании возможности фотовосстановления экзогенно добавленных веществ с помощью электроно-транспортной цепи фотосинтеза и выделения молекулярного водорода из этих соединений на темновой каталитической стадии



Создание таких систем нам представляется перспективным по двум причинам. 1) При условии, что перенос электронов из электроно-транспортной цепи фотосинтеза на медиатор А протекает по бимолекулярному механизму, концентрацией медиатора можно регулировать скорость элек-

троно-транспортных процессов и, в предельном случае, направлять весь электронный поток на восстановление медиатора. Это может служить одним из подходов к достижению предельно возможного к.п.д. систем.

2) Реализация двухстадийных в макроскопическом смысле процессов (4),

(5) позволяет в принципе осуществить разделение водорода и кислорода, поскольку газы выделяются на различных стадиях.

Переносчик электронов А должен удовлетворять ряду кинетических и термодинамических требований. Он должен быть акцептором электронов из электроно-транспортной цепи фотосинтеза, окислительно-восстановительный потенциал пары окисленный/восстановленный медиатор должен быть близок к окислительно-восстановительному потенциалу водорода, должна существовать возможность каталитического выделения водорода из восстановленной формы медиатора. Возможность осуществления такого рода реакций и процесса биофотоллиза воды в целом иллюстрируется в данной работе на приме-

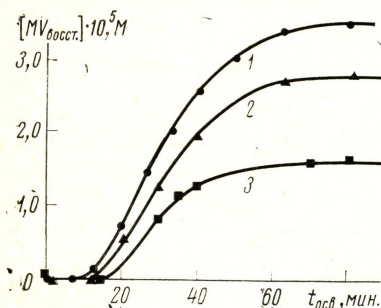


Рис. 1. Кинетика фотовосстановления метилвиологена при различных начальных концентрациях. 1 — 0,40 мМ, 2 — 0,26 мМ, 3 — 0,11 мМ метилвиологенхлорид

мере системы изолированные хлоропласты высших растений — медиатор 4,4-диметилдипиридил (метилвиологен) — бактериальные гидрогеназы.

На рис. 1 приведены кинетические кривые фотовосстановления метилвиологена (MV) при освещении раствора медиатора в присутствии суспензии хлоропластов гороха. Вакуумированную кювету освещали лазером ЛГ-56 (2 мвт), $\lambda=632,8$ нм. Концентрации веществ в кювете: изолированные хлоропласты гороха, содержание хлорофилла 18 мг/л; 3,2% глицерин; 34 мМ фосфат натрия; 9 мМ NaCl 0,3 мг/мл бычьего сывороточного альбумина: рН 7,8; 25,6°; характерной особенностью является переход системы в фотостационарное состояние, в котором скорость восстановления медиатора равна скорости его темнового окисления. Положение фотостационара зависит от начальной концентрации метилвиологена. Фотовосстановление метилвиологена осуществляется с участием электроно-транспортной цепи фотосинтеза и механизма разложения воды. Это следует из опытов по ингибированию процесса диуроном — классическим ингибитором первичных процессов фотосинтеза.

Степень фотовосстановления метилвиологена при низких концентрациях медиатора может достигать 70—90%. Квантовая эффективность процесса около 15%. Окислительно-восстановительный потенциал метилвиологена при рН 7,0 близок к таковому для водорода (¹⁴).

Эффективными катализаторами образования молекулярного водорода из органических соединений являются бактериальные гидрогеназы (¹², ¹³). Рис. 2 иллюстрирует кинетику накопления в газовой фазе молекулярного водорода из восстановленной формы метилвиологена в присутствии гидрогеназы из фототрофных бактерий *Thiocapsa roseopersicina*. Концентрации веществ в ячейке: 4 мМ метилвиологенхлорид; 10 мМ дитионит натрия; 60 мМ фосфат калия; рН 7,8; 21°. Катализ этой реакции также может быть осуществлен классическим катализатором гидрирования-дегидрирования — металлической платиной (рис. 2, 2).

Фотовыделение водорода наблюдается при освещении системы изолированные хлоропласты — метилвиологен — гидрогеназа (рис. 3). Реакцию проводили в условиях: ячейка объемом 16 мл (газовая фаза — аргон, 6 мл); концентрации веществ в ячейке: изолированные хлоропласты гороха с содержанием хлорофилла 8 мг/мл; 0,59 мМ метилвиологенхлорид; 2,8% глицерин; 1% этанол; 30 мМ фосфат натрия; 7 мМ NaCl; 1,8 мг/мл бычьего сывороточного альбумина; 0,2 мг/мл гидрогеназы из *Thiocapsa*

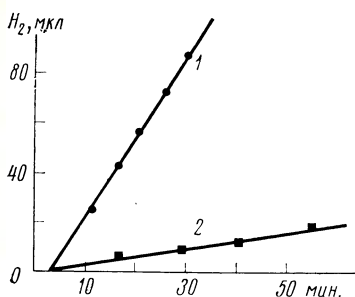


Рис. 2

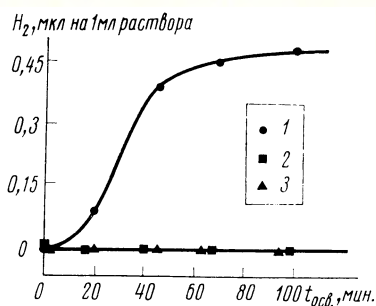
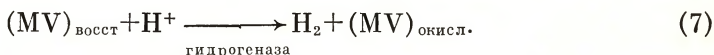
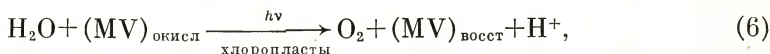


Рис. 3

Рис. 2. Выделение молекулярного водорода из восстановленного дитионитом натрия метилвиологена: 1 — образование водорода, катализируемое гидрогеназой (0,64 мг белка); 2 — образование водорода, катализируемое металлической платиной (0,54 г платины)

Рис. 3. Фотовыделение водорода в системе хлоропласты — метилвиологен — гидрогеназа. 1 — выделение водорода при освещении системы, 2 — при освещении в присутствии $3 \cdot 10^{-6}$ M диурона, 3 — без освещения (ксеноновая лампа 100 в с системой конденсоров на расстоянии 10 см от ячейки)

roseopersicina pH 7,8; 30°. Водород анализировали хроматографически по методике, описанной в (13). Таким образом, общая схема реакции имеет вид



Результатом этих реакций является разложение воды под действием света на водород и кислород. Неблагоприятной особенностью рассмотренной выше системы является процесс окисления восстановленной формы медиатора фотосинтетически образовавшимся кислородом. Этот процесс приводит к циклическому транспорту электрона и конкурирует с реакцией переноса электронов на протоны с образованием водорода. Развитие такого рода систем должно идти либо по пути разработки медиаторов, не окисляющихся образовавшимся кислородом, либо по пути эффективного удаления кислорода из раствора и газовой фазы.

Нам представляется, что существенным преимуществом систем преобразования солнечной энергии на основе биофотолиза воды является потенциально большая доступность и возобновляемость такого рода систем. Эти преимущества будут особенно очевидными, если удастся осуществить биофотолиз воды на основе использования клеток микроскопических водорослей.

Авторы выражают искреннюю благодарность И. Н. Гогову за предоставление образцов бактериальных гидрогеназ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. P. Gregory, Sci. Am., v. 228, 43 (1973). ² W. E. Winsche, K. C. Hoffman, F. Y. Salzano, Science, v. 180, 1325 (1973). ³ A. Fujishima, K. Honda, Nature, v. 238, 37 (1972). ⁴ A. J. Nozik, Nature, v. 257, 383 (1975). ⁵ H. Gaffron, J. Rubin, J. Gen. Physiol., v. 26, 219 (1962). ⁶ J. R. Benemann, N. M. Wearek, Science, v. 184, 174 (1974). ⁷ J. R. Benemann, J. A. Berenson et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., v. 70, 2317 (1973). ⁸ С. Д. Варфоломеев, М. В. Гусев и др., Получение и применение иммобилизованных ферментов, I Всесоюз. симпозиум по иммобилизованным ферментам, Таллин, 1974. ⁹ Л. Н. Белл, Вестн. АН СССР, № 2, 33 (1972). ¹⁰ B. Kok, Chemical Conv. Topics Bioenerg., v. 1, 2 (1966). ¹¹ И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев и др., ДАН, т. 225, 105 (1975). ¹² И. В. Березин, С. Д. Варфоломеев и др., ДАН, т. 220, 237 (1975). ¹³ Ч. Д. Тоай, С. Д. Варфоломеев и др., Мол. биол., т. 10, 451 (1976).