

Топливный элемент и клетка

Балаховский И.С.

Так уж сложилась история техники, что сейчас большую часть потребляемой человечеством энергии получают, сжигая уголь, нефть и газ в малоэффективных тепловых машинах. В силу "неумолимых" физических законов основной способ повышения коэффициента полезного действия (КПД) таких машин - это увеличение температуры. А чтобы температура сгорания была высокой, нужны калорийные виды топлива - такие, в состав которых входят лишь окисляемые элементы - углерод и водород, а балласта - кислорода, азота и других негорючих элементов - должно быть как можно меньше. По этой причине дешевые и, главное, возобновляемые виды топлива - дрова и торф - находят мало применения.

Можно радикально повысить КПД процесса окисления, если отказаться от тепловых машин и перейти к топливным элементам, которые непосредственно преобразуют химическую энергию органических соединений в электрическую.

Формально живые организмы решают ту же задачу, что и топливные элементы, - окисляют органические соединения (то есть пищу), а освободившаяся энергия преобразуется в механическую (движение) или электрическую (нервный импульс). Интересно, что в процессе обмена веществ из пищи получают более ценные в энергетическом отношении продукты (происходит обогащение биологического "топлива"), и энергетическая фабрика клетки получает приспособленный к ее нуждам высококалорийный продукт.

Постараемся разобраться, действительно ли можно провести аналогию между биологическим окислением и подобными процессами в топливных элементах, и если эта аналогия существует, то может ли большая энергетика чему-либо научиться у маленькой клетки?

При этом заметим, что с позиций энергетика КПД мышечной работы совсем неплохой - около 30 процентов, стало быть, учиться есть чему. И учтем, что во всех клетках главные биохимические реакции, в том числе биологического окисления, очень схожи. Это объясняется тем, что они сложились очень давно - еще на заре эволюции, более миллиарда лет тому назад, и хорошо отшлифованы временем.

Кроме того, проводя параллель между биологическим окислением и окислением водорода в топливном элементе, мы будем иметь в виду элемент Грова. Это наиболее разработанный вид топливного элемента, можно сказать, классический. В нем на одном из электродов газообразный водород превращается в ионы водорода и переходит в раствор, а электроны остаются на электроде, сообщая ему отрицательный заряд. На другом электроде в раствор переходит газообразный кислород, при этом он реагирует с водой и превращается в ионы гидроксила, а электрод приобретает положительный заряд. В целом идет химическая реакция между кислородом и водородом с образованием воды, при этом от одного электрода к другому течет электрический ток.

Итак, и живая клетка и топливный элемент могут работать, только если извне поступают два вещества: окислитель (как правило, газообразный кислород) и окисляемое вещество (топливо, биохимики его обычно называют субстратом окисления или просто субстратом). Разумеется, для того, чтобы пища стала субстратом, обычно нужны промежуточные этапы, которые в сумме составляют промежуточный обмен веществ, в том числе процесс пищеварения.

Окисление субстрата кислородом воздуха в клетке это не одноэтапный процесс, а несколько последовательных химических реакций. Все вместе их часто называют дыхательной цепью. У "ее, как у всякой цепи, два конца-один называется кислородным, другой субстратным. Это позволяет сопоставить процессы на кислородном электроде топливного элемента с кислородным концом цепи, а события на водородном электроде - с субстратным концом дыхательной цепи.

Познакомимся с устройством кислородного конца дыхательной цепи. Как в живой клетке, так и в топливном элементе все химические реакции происходят либо в водной фазе, либо "а границе жидкой и твердой фаз, поэтому участвовать в реакции может только кислород, растворенный в воде. Но как и все газы, кислород плохо растворим, поэтому возникают "транспортные трудности", а значит, и многочисленные способы их преодоления. Самое простое транспортное средство - это система тонких трубочек-трахей, по которым газ поступает непосредственно в зону реакции. Для этого в кислородных электродах устраивают два типа пор: одни смачивающиеся (гидрофильные) - по ним проникает водный раствор, другие не смачивающиеся (гидрофобные) - по ним внутрь электрода проникает газ.

У некоторых живых организмов, например, бабочек и пауков, существует аналогичная система дыхательных трубочек-трахей, по которым кислород поступает непосредственно к органам дыхания. Если бы на нашей планете атмосфера состояла из чистого кислорода, то дыхательные трубочки-трахеи могли бы удовлетворить потребности и более крупных организмов (по мере расходования кислорода в трахеи поступали бы его новые порции). Однако кислород занимает лишь пятую часть воздуха нашей планеты, а остальные приходятся на азот. По этой причине, если дыхание интенсивное, а трубка длинная, весь кислород расходуется, и трахея оказывается заполненной азотом. Нужен какой-то более эффективный механизм. У более высокоорганизованных животных кислород поступает к тканям с гемоглобином, это в десятки раз увеличивает транспортные возможности жидкости. Например, в крови человека с гемоглобином связано примерно в 100 раз больше кислорода, нежели растворено в самой жидкости. Несмотря на это, возможности гемоглобина как транспортного средства большинству техников должны показаться очень скромными. Так, 1 молекула гемоглобина при самых благоприятных обстоятельствах может перенести 4 молекулы кислорода, но поскольку гемоглобин - это белок с молекулярной массой 64000 даль-тон, а молекулярная масса кислорода всего 32 дальтона, то оказывается, что полезная нагрузка составляет всего одну пятисотую. Ситуация примерно такая же, как если бы человек, весящий 80 килограммов, поехал в гости на сорокатонном паровозе! Обычно же ситуация еще хуже - в реальных условиях полезная нагрузка составляет одну тысячную или еще меньше. Выручает лишь быстрая оборачиваемость - в организме человека эритроцит в среднем за одну минуту успевает три раза загрузиться кислородом в легких и отдать его тканям.

Гемоглобин, как известно, не просто растворен в крови, ко находится в красных кровяных тельцах - эритроцитах. Для этого есть определенные основания. Дело в том, что кровь содержит 14-16 процентов гемоглобина, и если бы это был обычный раствор, то образовалась бы густая вязкая масса, которую очень трудно было бы протолкнуть по кровеносным сосудам. Благодаря же красным кровяным шарикам, каждый из которых представляет собой как бы каплю сгущенного гемоглобина, кровь сохраняет и достаточную подвижность и высокую способность связывать кислород.

Кровеносные капилляры образуют очень густую сеть, такую, что расстояние между ними в наиболее активных зонах дыхания измеряется всего десятками микрометров. Тем не менее между капиллярами и теми частями клеток, которые непосредственно потребляют кислород, всегда остается

определенный участок, который молекулы газа преодолевают путем диффузии, чья скорость, в общем, пропорциональна растворимости, которая, как мы уже отмечали, у кислорода очень мала. В тканях есть специальные вещества, способные обратимо связывать кислород, увеличивая тем самым его растворимость и ускоряя диффузию. Эти вещества по своей природе близки к гемоглобину.

Таким образом, непосредственная доставка кислорода клеткам через дыхательные трубочки-трахеи оказалась не очень эффективной и в процессе эволюции была вытеснена системой из двух переносчиков кислорода - один движется с током крови, другой облегчает проникновение кислорода из крови в клетки. Поскольку известны не только природные, но и искусственные вещества, обратимо связывающие кислород (его синтетические переносчики), можно думать, что некоторые из них могут быть использованы в кислородных электродах топливных элементов для облегчения транспорта газа.

Многообразие биохимических реакций, которые идут на субстратном конце дыхательной цепи, делает его устройство значительно более сложным по сравнению с кислородным. По существу, это комплекс химических процессов, с помощью которого достигается всеядность клеток - их способность сжигать самые разнообразные пищевые вещества и утилизировать выделяющуюся при этом энергию.

Какие бы вещества ни поступали с пищей, способ их биологического окисления (то есть функционирования дыхательной цепи) одинаков, это возможно благодаря предварительному этапу, на котором образуются те соединения, которые могут быть окислены.

В любой клетке, как и в топливном элементе, основным субстратом служит водород. Однако в клетке он находится не в свободном, газообразном состоянии, а связан с переносчиком (газообразный водород, выделяющийся в атмосферу, образуют лишь некоторые виды бактерий). Переносчики водорода - целая группа химических соединений, среди которых наибольшее значение имеет никотинамидаде-ниндинуклеотид (НАД). Это сложное соединение с молекулярной массой 633 дальтона способно переносить всего два атома водорода с общей массой равной двум. Эффективность почти такая же низкая, как у гемоглобина, однако фактически НАД работает значительно эффективнее, так как оборачиваемость у него очень высока - до нескольких тысяч в минуту. Это ведь внутриклеточный переносчик, и

расстояния, на которые он транспортирует водород, измеряются микрометрами или их долями.

Закономерен вопрос: а нужен ли переносчик на такие микроскопические расстояния? Транспортировать водород так же, как гемоглобин переносит кислород, действительно нет необходимости, поскольку он образуется тут же в клетке, но дело в том, что НАД переносчик совсем в другом смысле. Ведь гемоглобин транспортирует молекулярный кислород, поступающий из воздуха, и в такой же форме отдает его тканям. Молекулярного же водорода в клетках нет, поэтому НАД - это те клещи или щипцы, которые "выдирают" атомы водорода из окисляемых молекул пищи. За каждый заход молекула НАД забирает по два атома водорода, одновременно способствуя тому, чтобы один из них распался на две заряженные частицы - протон и электрон, причем отрицательный электрон остается присоединенным к молекуле переносчика, а положительный протон (ион водорода) переходит в раствор. В дальнейшем движении по дыхательной цепи распадается и другой атом водорода. В процессе движения электронов по дыхательной цепи происходит накопление энергии в форме веществ, которые называются макроэргами. Дальше организм использует их по мере потребности для удовлетворения конкретных нужд - мышечного сокращения, накопления ионов в клетках и т. д.

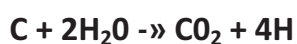
Итак, между топливным элементом и дыхательной цепью, как мы видим, существует определенная аналогия-и там и тут электроны передаются от водорода к кислороду, при этом выделяется энергия в такой форме, которая может быть использована потребителем. Однако эта аналогия не слишком глубокая: в элементе Грова водород газообразный - в клетке он присоединен к переносчику, в топливном элементе генерируется электрический ток - в клетке синтезируются макроэрги, но имеется ли в ней нечто аналогичное электрическому току, точно неизвестно.

Другое сопоставление, правда, внешнее, подчеркивает интересную и важную закономерность. Единственный топливный элемент, который нашел реальное применение в технике, использует в качестве окисляемого вещества водород. В клетках за миллионы лет эволюции прочно укрепился биохимический механизм, в котором непосредственным субстратом (топливом) служит также водород, но присоединенный к НАД. Он по физическим и химическим свойствам заметно отличается от газообразного водорода, в частности уступает по теплотворной способности, но все же это две формы одного и того же вещества, которое является самым богатым в природе концентратом энергии. Очевидно, поэтому водород оказался самым

подходящим топливом и для клеток и для топливных элементов. Проблема (для техники) заключается в том, где взять его в достаточном количестве и как транспортировать.

В лаборатории вопрос решается просто: пишут заявку в отдел снабжения, и дюжие молодцы приносят тяжелый стальной баллон, к которому остается только присоединить редуктор. В цехе или в живой клетке дело, конечно, сложнее. Там должен существовать вспомогательный механизм, который позволил бы получать водород из доступных природных продуктов (для клетки это пища). Этот вспомогательный механизм и есть первый, подготовительный этап биологического окисления. Биологический способ получения водорода, доступного окислению, - очень важная особенность, которая отличает живую клетку от топливного элемента. Очень похоже, что именно ее и не хватает химическим источникам тока, чтобы они могли навсегда вытеснить тепловые машины. Итак, в результате каких же химических процессов возникают подлежащие окислению атомы водорода? Ведь в пищевых веществах на водород приходится всего лишь половина атомов молекулы и 1/15 ее массы. Примерно такая же картина и в других биологических соединениях. Неужели остальные 14/15 это балласт?

Разумеется, нет, но все же подавляющая часть тех атомов водорода, которые переносит НАД, происходит не из пищевых веществ, а из... молекул воды. На предварительном этапе биологического окисления происходит суммарная реакция:



в которой каждый окисляемый атом углерода реагирует с двумя молекулами воды, при этом образуется углекислый газ, а четыре освободившихся атома водорода идут к переносчикам и далее на дыхательную цепь.

Это очень важный этап биологического окисления. Здесь химическая энергия самых разнообразных органических соединений почти без потерь передается водороду, то есть превращается в такую форму, которая может утилизироваться как энергетической системой клетки, так и топливным элементом. Если знание каких-либо механизмов биологического окисления может принести пользу большой энергетике, то это относится прежде всего к тому, как всю химическую энергию топлива передать водороду.

Таким образом, мы видим, что дыхательная цепь клетки окисляет водород подобно топливному элементу, но у нее имеется еще и дополнительный механизм, добывающий водород. Спрашивается, можно ли топливному

элементу приделать аналогичную "приставку", которая также будет вырабатывать водород, используя самое разнообразное "местное" сырье?

В принципе можно, ведь химики-технологи давно уже и разными способами получают водород, расходуя энергию, запасенную в органическом топливе. Однако для этого нужны высокие температуры, в то время как в клетках та же цель достигается совершенными катализаторами - ферментами. Вряд ли можно рассчитывать на то, что в обозримом будущем удастся искусственно создать такую же систему катализаторов, какая существует в клетке. Иное дело, если бы удалось живые клетки пристроить к топливному элементу. Тогда в нем можно было бы сжигать самые разнообразные органические продукты растительного происхождения - дрова, торф, сапрпель и так далее. Какие же на пути к этому возникают препятствия, и можно ли их преодолеть?

Известно, что из клеток можно извлекать отдельные ферменты и использовать их в технологических процессах, это давно делается, например, в виноделии, хлебопечении, сыроварении... Однако извлечь комплексно несколько десятков ферментов, чтобы перерабатывать глюкозу в водород, связанный с переносчиком, практически невозможно. С другой стороны, также невозможно извлекать связанный водород из клеток, так как клеточные оболочки для него непроницаемы. Остается одно: подобрать какое-либо вещество, способное проходить через клеточные оболочки и выносить вместе с собой атомы водорода. Подобные транспортные вещества известны биохимикам, их часто называют "челноками", и они участвуют во многих жизненных процессах.

Таким образом, задача заключается в том, чтобы атомы водорода, которые образуются внутри клеток, не расходовались (не окислялись) там для собственных нужд, а выводились "челноком" наружу для окисления в топливном элементе. Первую часть задачи выполнить относительно просто - надо либо поместить клетку в бескислородные (анаэробные) условия, либо разрушить кислородный конец дыхательной цепи сильнодействующим средством, например, окисью углерода или цианистой кислотой. Подобрать подходящий "челнок" значительно труднее. Пожалуй, лучше всего для этого подходит система из молочной и пировиноградной кислот, которые относительно хорошо проникают через большинство клеточных мембран.

Схема такого устройства показана на цветной вкладке. Взвесь каких-то одноклеточных организмов, например, дрожжей, находится в жидкости, содержащей питательные вещества, в герметичном сосуде. Само по себе

пребывание в анаэробных условиях резко активизирует обмен веществ, клетка активно поглощает пищу, превращая ее в угольную кислоту и водород, присоединенный к переносчику. А тот, взаимодействуя с пировиноградной кислотой, передает ей два атома водорода. Образуется молочная кислота, которая тут же проникает из клетки наружу и окисляется на электроде, превращаясь обратно в пировиноградную кислоту. При этом остаются на электроде два иона водорода и два электрона, сообщая ему отрицательный электрический заряд. Пировиноградная кислота возвращается в клетку, где снова участвует в том же цикле превращений.

В силу некоторых обстоятельств, о которых сейчас речи нет, использование такого "челнока" сопряжено с ухудшением КПД, поэтому оно может оправдать себя лишь в особых обстоятельствах. Так, при некоторых заболеваниях сердца используются кардиостимуляторы, управляющие сокращениями сердечной мышцы. Вместе с кардиостимулятором в тело пациента вживляют и электрическую батарейку - источник тока. Однако в организме, особенно больном, всегда много молочной кислоты, и она могла бы, окисляясь на электроде топливного элемента, приводить в действие кардиостимулятор сердца, который получил бы тем самым неограниченный источник энергии.

Еще заманчивее эта идея выглядит для создания искусственного сердца. Нет сомнения, что для этого нужен электрический двигатель, но где взять для него источник энергии? Гипотетический электрохимический элемент, в котором окисляется молочная кислота, здесь может оказаться очень полезным, так как у сердечных больных образуется много молочной кислоты, но она не может использоваться из-за недостатка кислорода. В этом случае решались бы сразу две задачи - и получения энергии для искусственного сердца и утилизации избытка молочной кислоты.

Топливный элемент, использующий биологический способ получения водорода, может найти применение и на космических кораблях, где сжигание обычного топлива невозможно.

Важное преимущество таких биологических источников энергии состоит также в том, что они не только используют возобновляемые источники сырья, но и не загрязняют окружающую среду, так как включаются в природный кругооборот веществ значительно легче, чем любой другой источник энергии, кроме, может быть, Солнца.

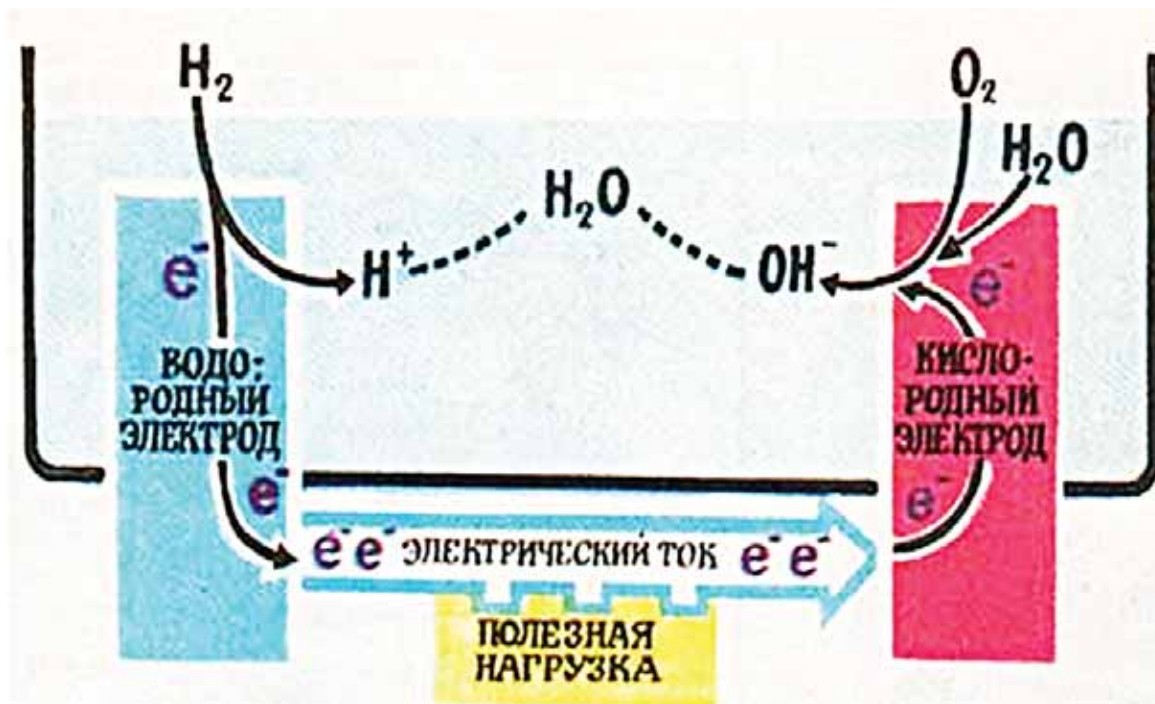


Схема топливного элемента. Молекулы газообразного водорода на водородном электроде распадаются на ионы (H^+) и электроны (e^-), которые сообщают электроду отрицательный заряд. На кислородном электроде молекулы газообразного кислорода, реагируя с водой и забирая электроны от электрода, сообщают ему положительный заряд, при этом образуются ионы гидроксила (OH^-). По проводу, соединяющему оба электрода, течет ток, который используется для выполнения полезной работы.

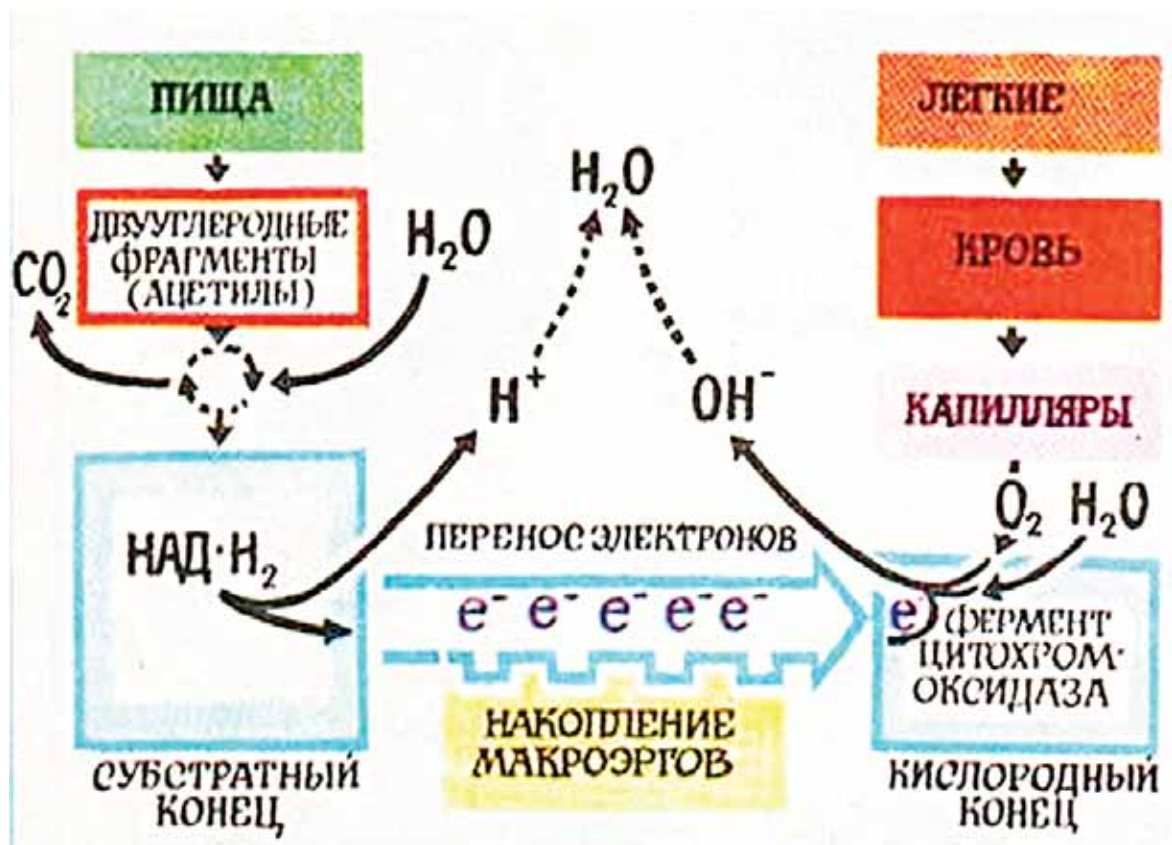


Схема клеточного дыхания. Из пищи (белков, жиров, углеводов) на предварительном этапе образуются двууглеродные фрагменты (ацети́лы), которые, сгорая, превращаются в угольную кислоту и водород, подсоединенный к переносчику (НАД·Н₂). При этом почти вся химическая энергия передается водороду. На следующем этапе (в дыхательной цепи) водород распадается на водородный ион и электрон, который с помощью фермента цитохромоксидазы присоединяется к кислороду с образованием иона гидроксила. При движении электрон е⁻ по дыхательной цепи синтезируются нужные организму богатые энергией вещества - макроэрги, как видим, у клеточного дыхания и топливного элемента немало общего.

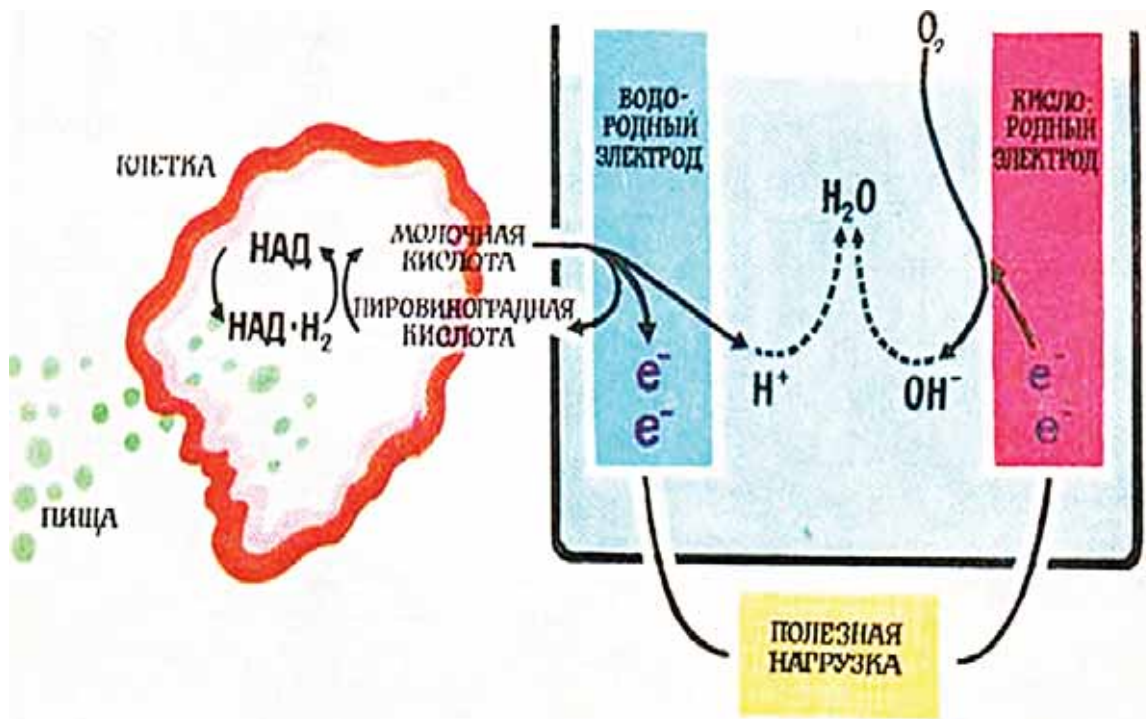


Схема гипотетического устройства, использующего биологический метод получения водорода для топливных элементов. Живая клетка, которая находится в анаэробных (бескислородных) условиях, тем не менее выполняет свою обычную работу - генерирует водород за счет распада пищевых веществ и воды. Специальное вещество (например, молочная кислота), способное проходить через клеточные оболочки, переносит этот водород к водородному электроду топливного элемента. Остальные процессы идут так же, как в классическом водородно-кислородном элементе.