

Д. М. МИХЛИН и К. В. ПШЕНОВА

## О СОЕДИНЕНИЯХ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 III 1953)

Работами советских исследователей (1-3) была доказана роль меди в росте и развитии ряда сельскохозяйственных культур. Однако существует еще мало данных для суждения о биохимических функциях этого микроэлемента.

Нет сомнений, что роль меди в растениях не ограничивается только вхождением в состав ферментов, активирующих молекулярный кислород. В экспериментальных условиях ионы меди оказывают тормозящее или инактивирующее действие на растительные дегидразы, так же как и на животные. Между тем известно, что растения способны накапливать медь из окружающей среды. По данным А. П. Виноградова (4), из 0,01% общего содержания меди в почве лишь  $2 \cdot 10^{-3}\%$  находится в растворимой форме. В растениях, по этим же данным, среднее содержание растворенной меди доходит до  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , т. е. в 10 раз больше, чем в почве.

Если принять во внимание, что распределение меди, как и других микроэлементов, в растениях неравномерно и что микроэлементы могут в той или иной форме концентрироваться в определенных органах или структурах растительного организма, то влияние меди на различные ферменты может проявляться не только в экспериментальных условиях, где клеточная структура оказывается нарушенной, но и в физиологических. Регуляторная и направляющая роль меди, таким образом, будет обуславливаться не только участием в окислительных системах, но и при действии дегидрирующих, декарбоксилирующих, дезаминирующих, гидролитических и других ферментов.

С большими или меньшими ограничениями этот вывод может относиться к железу и к другим тяжелым металлам, биохимическая роль которых изучалась до сих пор лишь с точки зрения окислительного или пероксидативного катализа.

Возможное разностороннее влияние тяжелых металлов на обмен веществ заслуживает особого внимания при изучении узловых пунктов специализированных биохимических функций растительных организмов, в том числе и функции каучукообразования.

Работами С. М. Маштакова (5) с полной убедительностью доказана связь каучуконакопления в корневых каучуконосах с содержанием меди в этих растениях. Но в этих работах отсутствуют методические подробности, которые, как мы убедились, имеют большое значение при исследовании корней кок-сагыза, чрезвычайно богатых редуцирующими веществами. Кроме того, казалось интересным определение различных соединений микроэлементов.

Известно, что окислительная каталитическая способность меди сильно зависит от формы ее соединения. Так, некоторые комплексные соединения меди по своей каталитической способности значительно превосхо-

дят ионогенную медь (6). С другой стороны, инактивирующее действие меди на другие ферменты проявляется только в ионном состоянии.

Каталитическая способность геминного железа также во много раз превышает активность ионного железа. Суммарное определение меди или железа в животной или растительной ткани, таким образом, не дает еще представления о степени активности микроэлементов в биологических условиях или при обработке материала биологического происхождения.

В настоящей работе определялось после озоления общее содержание меди в 7-дневных проростках кок-сагыза, не проявляющих, как известно, заметной полифенолазной активности (7), в корнях, в латексе, в серуме, полученном из латекса, и, наконец, в сгустке. Так как полифенолазная активность корней кок-сагыза сосредоточена в латексе (7), то здесь, кроме того, определялось содержание как связанной меди, так и диализируемой. Определение меди проводилось в фотоэлектроколориметре в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом натрия. Прямое озоление при этом дает раствор, который по своему оттенку не может быть сравним со стандартом. Необходимо поэтому озоление производить путем повторного сжигания в смеси концентрированной серной и азотной кислот, затем обработкой сернистым натрием и бисульфитом, прежде чем получить комплекс с диэтилдитиокарбаматом натрия (8).

Найдено меди в корнях кок-сагыза (в  $\gamma$  на 1 г сухого вещества): 7-дневные проростки — 10,4  $\gamma$ ; июль, 1-й год — 3,45  $\gamma$ ; сентябрь, 2-й год — 7,9  $\gamma$ ; июнь, 2-й год — 7,94  $\gamma$ .

Для сравнения были взяты корни одуванчика и хрена. Найдено, соответственно, 9,1 и 4,28  $\gamma$  меди в 1 г сухого вещества.

Для определения меди в латексе он коагулировался посредством добавления уксусной кислоты (0,15 мл 10% кислоты на 10 мл латекса) и оставлялся на 15 час. в холодильнике. Затем сгусток отделялся, тщательно отжимался, обмывался небольшим количеством бидистиллята, сушился фильтровальной бумагой, взвешивался и сжигался. Зола обрабатывалась концентрированной серной и азотной кислотами, затем сульфидом и бисульфитом натрия для определения в ней меди.

Серум подвергался диализу против раствора ацетатного буфера, не содержащего меди, в продолжение 5 суток. Затем сгущался и сжигался таким же образом, как и сгусток.

Найдено меди (в  $\gamma$  на 1 г сухого вещества): латекс 2,35  $\gamma$ , сгусток 1,5  $\gamma$ , серум после диализа 0,92  $\gamma$ .

Таким образом, оказалось, что проростки кок-сагыза отличаются наибольшим содержанием меди (10,4  $\gamma$  на 1 г сухого веса). В корнях наименьшее содержание приходится на период, предшествующий цветению, в 1-й год вегетации. Затем содержание меди возрастает и остается постоянным до конца 2-го года вегетации. При этом содержание меди в корнях кок-сагыза почти в 2 раза превышает содержание ее в корнях хрена и приблизительно равно содержанию ее в корнях одуванчика.

В латексе медь находится как в диализируемой, так, главным образом, в недиализируемой связанной форме. Это вполне согласуется с очень большой полифенолазной активностью латекса, хотя общее содержание меди в нем незначительно.

Что касается железа, то суммарное содержание его в корнях кок-сагыза как в конце цветения 1-го года вегетации, так и 2-го года составляет 120—163  $\gamma$  на 1 г сухого вещества. Это в 1½—2 раза превышает содержание железа в корнях хрена (91,0  $\gamma$ ) и одуванчика (76,3  $\gamma$ ). Однако содержание железа в латексе не превышает 9,65 на 1 г сухого веса.

Определение железа производилось по методу, описанному А. Н. Белозерским и Н. И. Проскураковым (9).

Особое внимание в наших исследованиях было уделено железосодержащим геминовым соединениям ввиду их большой биологической активности. При этом мы исходили из того общеизвестного факта, что в незеленых частях растений преобладающей, если не исключительной, формой геминовых соединений является протогематин. Были приготовлены из корней кок-сагыза по методу, описанному Эллиотом и Кейлином<sup>(10)</sup>, пиридиновые гемохромогены, количество которых определялось в спектрофотометре Бекмана путем сравнения экстинкции при 555 м $\mu$  с экстинкцией гемохромогена, полученного из чистого кровавого протогемина.

В корнях кок-сагыза найдено геминовых соединений, дающих спектр поглощения при 555 м $\mu$  (в  $\gamma$  гематина на 1 г сухого веса растений): июль, 1-й год — 9,2  $\gamma$ , октябрь, 1-й год — 13,2  $\gamma$ ; июнь, 2-й год — 28,1  $\gamma$ .

Определение этим же методом содержания соответствующих геминов в хрене дало 13,4 и 16,4  $\gamma$  на 1 г сухого веса.

Таким образом, содержание геминов в корнях кок-сагыза повышается на протяжении вегетации и на 2-м году вегетации значительно превышает содержание их в кок-сагызе 1-го года вегетации и в корнях хрена, богатых, как известно, геминовыми соединениями.

Но главная масса железа в растениях приходится на негеминовые соединения, главным образом, на комплексы железа с различными другими органическими соединениями. Среди таких комплексов у животных, как известно, особое место по своему удельному весу среди негеминовых соединений железа и по разнообразным физиологическим функциям занимает ферритин. Мы попытались выделить из корней кок-сагыза белковое соединение железа, которое по своим химическим свойствам было бы близко к ферритину. Для этого мы пользовались методом фракционированного осаждения серноокислым аммонием<sup>(11)</sup>. И действительно, из корней кок-сагыза получено вещество, которое давало кристаллический осадок с серноокислым кадмием, подобно ферритину, и содержало 10,2% Fe и 8,17% N на сухой вес. Дальнейшей очистке это вещество не подвергалось.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
19 II 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. И. Лашкевич, Сборн. Микроэлементы в жизни растений и животных, 1952, стр. 302. <sup>2</sup> М. Д. Бахулин, там же, стр. 324. <sup>3</sup> М. М. Окунцов, там же, стр. 371. <sup>4</sup> А. П. Виноградов, там же, стр. 7. <sup>5</sup> С. М. Маштаков, ДАН, 73, 1077 (1952); Изв. АН БССР, № 2 (1952). <sup>6</sup> Л. А. Николаев, Вестн. МГУ, 1, 71 (1947). <sup>7</sup> Д. М. Михлин, К. В. Пшенова, Биохимия, 16, в. 1 (1951). <sup>8</sup> G. A. van der Bil, Rubber Age, 69, 309 (1951). <sup>9</sup> А. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1952. <sup>10</sup> K. A. C. Elliot, D. Keilin, Proc. Roy. Soc., B, 114, 210 (1934). <sup>11</sup> H. Theorell et al., Acta Chem. Scand., 5, 445 (1951).