

Н. И. ШЕВЯКОВА, Т. Г. ЛЕОНОВА

**О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ СЕРЫ У РАСТЕНИЙ
В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком М. Х. Чайлахяном 26 V 1971)

Ранее было показано, что высокие концентрации сульфата натрия стимулируют образование у растений в различной степени окисленных S-метаболитов: сульфоксид, сульфон и сульфат (¹⁻⁵).

Некоторые из этих метаболитов (сульфоксиды), возникающие на первой стадии окисления серы, оказались токсичными для растений. Накопление более высоко окисленных промежуточных продуктов типа сульфонов, метаболически менее активных чем сульфоксид, менее вредно для растений.

Интенсивное образование неорганического сульфата из серусодержащих аминокислот в присутствии в клетках экзогенного Na₂SO₄ можно рассматривать как защитную реакцию против накопления токсических недоокисленных продуктов. Иначе говоря, образующиеся в клетках в условиях засоления промежуточные вещества при окислении органической серы резко различаются по своему действию на жизнедеятельность растений. Вполне возможно, это отражает ту роль, которую эти соединения играют в процессах нарушения метаболизма серы у растений в присутствии солей.

Для понимания механизма окисления серы в растительной клетке необходимо было исследовать их роль в осуществлении данной окислительной реакции. Кроме того, важно было знать, зависит ли интенсивность протекания окислительного превращения серы от качества засоления.

В нашей работе моделью при изучении последовательного окисления серы мы выбрали одну из самых распространенных у растений серусодержащих аминокислот — метионин. Интенсивность окисления S³⁵-метионина и его производных (S³⁵-сульфоксид и S³⁵-сульфон) оценивалась по содержанию радиоактивного сульфата в листьях капусты (*Brassica oleracea* var. *acephala* L.) и бобов (*Vicia faba* L., сорт русские черные). Сульфоксид и сульфон получали при окислении S³⁵-метионина перекисью водорода (⁶).

Растения выращивали в почве в условиях оранжереи в течение 18 дней (бобы) и 40 дней (капуста). 1,2% Na₂SO₄ и 0,6% NaCl вносились в почву порциями по 0,1—0,2% (при набивке сосудов, во время всходов и в фазу 1—2 листа). Контролем служили растения, выращенные в отсутствие солей. Меченый метионин и продукты его окисления вводили в срезанные листья растений (3—4-й лист сверху) через черешок. Предварительно срезанные листья погружали черешком в воду (контроль) и в водные растворы 1,2% Na₂SO₄ или 0,6% NaCl. Через 2 часа отбирали тургесцентные листья и в каждый вводили по 0,2 мл водного раствора метионина с общей активностью 6 мкС или по 0,1 мл сульфоксида или сульфона (общая активность 10 мкС). S³⁵O₄²⁻ определялся в листьях через 12 и 24 часа пребывания их на радиоактивном растворе аминокислот способом, описанным нами ранее (⁵).

Результаты исследования (табл. 1) показали, что в листьях контрольных растений сульфоксид и сульфон метионина окисляются до неорга-

Образование сульфата из метионина и его окисленных производных в листьях растений в присутствии Na_2SO_4 и NaCl (в тыс. имп/мин в 100 г сырых листьев) *

Вариант опыта	Число дней на радиоактивном растворе	Бобы			Капуста	
		метионин	сульфоксид	сульфон	сульфоксид	сульфон
Контроль	12	10,5 ± 0,3	—	—	—	—
NaCl	—	0	—	—	—	—
Контроль	24	4,2 ± 0,4	6,5 ± 3,0	14,4 ± 12	116,1 ± 13,7	17,3 ± 1,3
NaCl	—	2,2 ± 0,2	3,4 ± 0,7 **	4,3 ± 0,2	9,6 ± 2,4	8,1 ± 1,4
Na_2SO_4	—	—	258,6 ± 48,1	183,2 ± 6,5	155,1 ± 5,5	303,5 ± 6,8

* Различия с контролем достоверны с вероятностью 0,99.

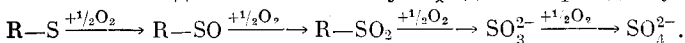
** Различия не достоверны.

нического сульфата практически с такой же интенсивностью, как и метионин. В присутствии в клетках экзогенного Na_2SO_4 образование сульфата из этих производных метионина возрастает во много раз по сравнению с контролем. Более того, в этих условиях окисление сульфоксида и сульфона до конечного продукта было гораздо выше, чем для метионина (5). Это подтверждает, что последовательное окисление метионина в растениях до SO_4^{2-} в нормальных условиях и особенно при избыточном содержании в среде сернокислого натрия включает образование этих метаболитов. Активирование экзогенным сульфатом реакции окисления серы свидетельствует о том, что сульфат выполняет определенную роль в развитии этого процесса.

Хлористый натрий, напротив, снижает интенсивность окисления метионина и, особенно, сульфоксида и сульфона. Такое тормозящее действие NaCl согласуется с литературными данными о том, что небольшие добавки хлора к реакции окисления серы (H_2S) молекулярным кислородом полностью останавливают процесс (7).

Таким образом, различия в действии NaCl и Na_2SO_4 несомненно отражают разнокачественный характер влияния этих солей на окислительный путь превращения серы у растений.

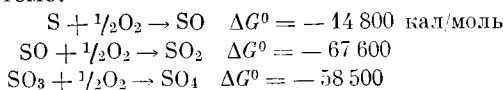
На основании наших исследований можно представить в наиболее общем виде основные стадии окисления сульфидной серы до сульфата:



Для определения возможности протекания окислительной реакции в этом направлении мы провели термодинамический анализ некоторых последовательных стадий окисления способом, рекомендованным Клотцем (8). О глубине и направлении реакции окисления серы мы судили по изменению свободной энергии Гиббса (ΔG) на различных этапах этого процесса. Расчет ΔG производился по изменению энтальпии ΔH и энтропии (ΔS) при 25° по формуле $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (8). Для расчета свободных энергий использовали термодинамические данные для соответствующих окислов серы, взятые из справочной литературы (9, 10).

Для нас важно было знать, как термодинамически выглядит этот процесс в идеальной форме, когда все метаболиты имеют одномольные концентрации, и в реальной системе, которая имеется в клетках растений в присутствии избытка сульфата.

Изменение стандартной свободной энергии в реакциях окисления серы в идеальной системе:



Как видно из этих данных, на всех этапах окисления серы в идеальной системе имеется отрицательное значение ΔG^0 , что свидетельствует о том, что процесс окисления серы экзотермичен и может иметь спонтанный характер.

В клетках растений, как показали наши расчеты, для физиологических концентраций метионина и S-метилцистеина (¹, ²) на стадии окисления серы до сульфоксида ΔG также имеет отрицательный знак (табл. 2). Однако величина свободной энергии в контроле практически равна нулю, а в присутствии сульфата натрия она возрастает в несколько раз.

Поскольку в контроле ΔG , хотя и имеет отрицательный знак, но приближается к нулю, мы вправе говорить о том, что окислительная реакция превращения метионина в сульфоксид у растений в отсутствие солей находится в равновесии. При засолении среды сульфатом натрия этот процесс сдвигается в сторону произвольного, чисто химического процесса.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в присутствии сульфата у растений в большой степени проявляется спонтанный характер окисления серы, свойственный идеальной системе.

Развитие этого процесса в живой системе свидетельствует о том, что регуляция обмена серы может осуществляться не только за счет действия избытка сульфата на соответствующие ферментные системы по типу обратных связей, но сульфат, очевидно, выступает здесь как химический катализатор окислительных реакций рассмотренного нами вида.

Повышение роли спонтанного окисления серы в условиях сульфатного засоления дает возможность растениям более простым способом обезвреживать S-метаболиты типа сульфоксидов, повышение содержания которых в клетках отрицательно сказывается на их жизнедеятельности.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Шевякова, Б. П. Строгонов, *Физиол. раст.*, **15**, № 3, 530 (1968).
² Н. И. Шевякова, *Физиол. раст.*, **16**, в. 6, 1042 (1969). ³ Б. П. Строгонов, В. В. Кабанов и др., *Структура и функции клеток растений при засолении*, «Наука», 1970. ⁴ Н. И. Шевякова, Т. Г. Леонова, *ДАН*, **175**, № 6, 1410 (1967).
⁵ Н. И. Шевякова, М. Н. Попова, *ДАН*, **182**, № 4, 975 (1968). ⁶ R. L. M. Syngge, J. C. Wood, *Biochem. J.*, **64**, 252 (1956). ⁷ Н. М. Эмануэль, *Сборн. работ. Кинетика цепных реакций окисления*, Изд. АН СССР, 1950, стр. 79. ⁸ И. Клотц, *Энергетика биохимических реакций*, М., 1970. ⁹ Н. М. Бароц, Э. И. Квят и др., *Краткий справочник физико-химических величин*, Л., 1967. ¹⁰ Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкуров и др., *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, **1**, Вычисление термодинамических свойств, Изд. АН СССР, 1962.

Таблица 2

Изменение свободной энергии (кал/моль в 1000 г сухих листьев) при окислении метионина и S-метилцистеина до сульфоксидов в листьях конских бобов и капусты при засолении Na_2SO_4

Растение	Аминокислота	ΔG	
		контроль	засоление
Бобы	Метионин	-0,498	-3,97
Капуста	»	-0,133	-0,254
	S-Метилцистеин	-34,44	-77,57