

УДК 547.963.3+546.28+57.022

БИОХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ, В. И. СКОРОБОГАТОВА,
Е. К. ВУТМЕЙСТЕР, В. В. МАКАРСКИЙ

КРЕМНИЙ В НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТАХ

Развивая исследования в области биокремнеорганической химии (¹⁻³) и анализируя роль кремния в биологических системах, мы обратили внимание на способность почвенных бактерий *Proteus mirabilis* замещать фосфор в своих организмах на кремний (³). При исчезновении кремния из среды обитания синтез нуклеиновых кислот в клетках диатомей (цитоплазма которых содержит этот микроэлемент) прекращается (³). Кремний способен частично или даже полностью вытеснить фосфор из некоторых растений, т. е. выполнять функцию последнего. Наконец, имеются указания на наличие кремния в вирусах (³) *. Эти и многие другие аналогичные данные привели нас к гипотезе о принципиальной возможности существования «бесфосфорной жизни» (^{1, 2}), при которой наследственная информация кодируется и реализуется с помощью кремниевых аналогов ДНК и РНК. При этом указывалось на большую вероятность того, что кремневая кислота способна частично замещать фосфорную в нуклеиновых кислотах, играя, тем самым, определенную роль при биосинтезе белка и при передаче наследственных признаков (^{1, 2}). С целью проверки последнего предположения и было предпринято настоящее исследование.

Данные о возможности присутствия кремния в ДНК и РНК в литературе отсутствуют (⁴⁻⁷). Скорее всего, это связано с тем, что кремний в нуклеиновых кислотах до сих пор не искали, так как никто не подозревал, что они могут содержать этот элемент. В проведенных же анализах кремний, присутствующий в ДНК и РНК, по-видимому, принимался за фосфор ввиду сходства аналитического поведения этих элементов.

В то же время в высокоочищенных препаратах нуклеиновых кислот найдено более десятка микроэлементов (Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и др.), содержание которых составляет $(2-200) \cdot 10^{-3}\%$ (⁷). Методом эмиссионной спектроскопии нами установлено наличие в ДНК и РНК, кроме указанных микроэлементов, олова $(3-10) \cdot 10^{-2}\%$ и свинца $(5-15) \cdot 10^{-2}\%$. Обнаружить при помощи этого метода (в пределах его чувствительности, $10^{-2}-10^{-3}\%$) содержание в изученных образцах ДНК и РНК Li, K, Be, B, Ga, In, Tl, Ge, As, Sb, Bi, Se, Te, Ag, Cd, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, U, Pt нам не удалось. В ряде образцов также не были найдены Ba, Sr, Zn, Cd и Co. Микроэлементы, постоянно входящие в состав нуклеиновых кислот, по-видимому, играют существенную роль в стабилизации и дестабилизации пространственной конфигурации нуклеиновых кислот и функционально связаны с биосинтезом белка и передачей генетической информации (⁷⁻¹¹).

Нами определено содержание кремния и фосфора в выделенных из различных биологических объектов и очищенных препаратов ДНК и РНК (табл. 1), часть из которых любезно предоставлена проф. Р. И. Салгашиком, которому авторы выражают свою искреннюю признательность.

Суммарное содержание кремния и фосфора определялось сжиганием в пустой трубке в токе кислорода. Раздельное определение кремния и фос-

* Полная библиография по всем затронутым вопросам приведена в монографии (³).

фора проводилось независимым методом. Для этого навеску нуклеиновой кислоты (5–10 мг) сплавляли с КОН в никелевой бомбе ⁽¹³⁾. Плав растворяли в воде, нейтрализовали 10N серной кислотой (индикатор — фенолфталени) и переносили в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть раствора, содержащую 15–100 мкг фосфора или кремния, помещали в мерные колбы на 50 мл и проводили параллельное определение этих элементов по следующим методикам.

Таблица 1

Содержание кремния и фосфора в нуклеиновых кислотах

Нуклеиновая кислота	Найдено, %			Атомное отношение Si : P
	Si (±0,05%) *	P (±0,15%) **	Si+P (±0,2%)	
ДНК (из селезенки коровы)	0,31 (0,33)	6,51	8,64	1:20
ДНК (из молока горбуши)	0,26 (0,29)	7,00	8,05	1:26
ДНК (из молока сельди)	0,26 (0,24)	8,25	4,28	1:34
РНК (сумма)	0,16 (0,07)	6,75	7,84	1:42
pРНК ($M \approx 10^6$)	0,16 (0,11)	7,27	8,34	1:45
pРНК ($M \approx 5 \cdot 10^5$)	0,28 (0,29)	6,55	8,64	1:23

* В скобках приведены значения, полученные методом эмиссионного спектрального анализа.

** По литературным данным ⁽¹³⁾, ДНК содержит в среднем 8,2% фосфора.

Для определения кремния к аликвотной части раствора прибавляли 4 мл 10% раствора молибдата аммония в 1N H₂SO₄, оставляли на 10 мин., прибавляли 3 мл 10% раствора щавелевой кислоты (для устранения влияния фосфора на определение кремния), через 1–2 мин. добавляли 1 мл восстановителя — двухлористого олова и через 20 мин. измеряли оптическую плотность полученного раствора по отношению к раствору холостого опыта.

Для определения фосфора к аликвотной части раствора прибавляли 8 мл 2N H₂SO₄, 4 мл 1% раствора молибдата аммония в 2N H₂SO₄, 2,5 мл 0,15% раствора гидразинсульфата. Смесь доводили до метки водой и кипятили 5 мин. на водяной бане ⁽¹⁴⁾. После охлаждения измеряли оптическую плотность раствора с помощью спектрофотометра СФ-16 при λ 812–835 нм. Содержание фосфора и кремния вычислялось по калибровочному графику. Методика была проверена на стандартных кремнефосфорорганических соединениях.

Прямое спектрографическое определение содержания кремния и других микроэлементов в нуклеиновых кислотах проводилось испарением из канала угольного электрода в дуговой разряд по методу твердого графика с контрольным эталоном.

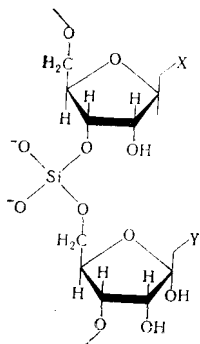
Исследуемые нуклеиновые кислоты или эталоны смешивались с буфером в соотношении 1:19:20 (10 мг пробы или эталона, 190 мг CuO и 200 мг графита). Медь являлась внутренним стандартом.

Полученные таким образом смеси набивались в канал угольного электрода (диаметр отверстия 2,5 мм, глубина 3 мм). Подставной электрод — графитовый стержень, заточенный на конус. Спектры возбуждались в дуге переменного тока, полученной с помощью генератора ДГ-2 ($d_p=0,7$ мм, $d_{оп}=1,5$ мм, $S=4$ а, $V=220$ в), экспозиция 30 сек., спектрограф ИСП-22 с трехлинзовой системой освещения при ширине щели 0,015 мм. Применялись спектрографические пластинки типа П, чувствительность 13 ед. ГОСТ.

Содержание кремния принималось средним из трех измерений. Ошибка определения ±5%.

Полученные данные (табл. 1) показывают, что в состав нуклеиновых кислот входит кремний, содержание которого в ДНК и РНК составляет 0,15–0,35 %. Эта величина сопоставима с содержанием в нуклеиновых кислотах железа и цинка (⁷). В ДНК один атом кремния приходится в среднем на 20–30 атомов фосфора, а в РНК на 25–45 атомов.

Надо полагать, что кремний в нуклеиновых клетках изоморфен фосфору и входит в их состав в виде фрагментов.



Ортокремневые эфиры моносахаридов, близкие по структуре к этим фрагментам, встречаются в природе (³) и получены нами синтетически (¹⁵).

Наши данные, по-видимому, находятся в прямой связи с эффективным стимулирующим действием некоторых кремнеорганических соединений на рост соединительной ткани, волос и шерсти (¹⁻³, ¹²). Наличие кремния в ДНК и РНК может в известной степени сказаться на существующих представлениях о механизме биосинтеза белка и передачи наследственной информации, а также о структуре нуклеиновых кислот вообще.

Результаты этой работы убедительно подтверждают пропагандируемую нами идею о существенной роли кремния в жизненных процессах и необходимости широких исследований возможностей использования соединений этого элемента в химиотерапии, в борьбе со старением и в сельском хозяйстве (¹⁻³).

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
15 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Воронков, Вестн. АН СССР, т. 41, № 11, 58 (1972); Химия и жизнь, т. 2, № 6, 69 (1966); т. 9, № 2, 16 (1973); Усп. хим., т. 38, 2173 (1969). ² М. G. Voronkov, Pure Appl. Chem., v. 13, 35 (1966); v. 19, 399 (1969); Chem. in Britain, v. 9, 9 (1973); Kagaku (Japan), v. 28, 213 (1973). ³ М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевич, Кремний и жизнь, Рига, 1971; М. G. Woronkow, G. I. Seltshan, E. J. Bukewitz, Silizium und Leben, Berlin, 1974. ⁴ Н. К. Кочетков, Э. И. Будовойской и др., Органическая химия нуклеиновых кислот, М., 1970. ⁵ Химия нуклеиновых кислот, под ред. Э. Чартаффа и Дж. Дэвидсона, 1957. ⁶ H. J. M. Bowen, Trace Elements in Biochemistry, London - N. Y., 1965, p. 84. ⁷ W. E. C. Wacker, B. L. Vallee, J. Biol. Chem., v. 234, 3257 (1959); Nature, v. 184, 1399 (1959). ⁸ G. L. Eichorn, Nature, v. 194, 474 (1962). ⁹ A. S. Hershko, J. A. Mager, Biochem. Biophys. Res. Commun., v. 5, 963 (1961). ¹⁰ M. Staehlin, Experientia, v. 15, 413 (1959). ¹¹ J. Eisinger, R. G. Shulman, W. E. Blumberg, Nature, v. 192, 963 (1961). ¹² М. Г. Воронков, Г. И. Григалинович, Г. И. Зелчан, ДАН, т. 200, 967 (1971). ¹³ В. А. Климова, М. Д. Виталина, Тр. Комиссии по анал. хим., т. 13, 7 (1963). ¹⁴ Т. М. Шанина, Н. Э. Гельман и др., ЖАХ, т. 27, 1853 (1972). ¹⁵ М. Г. Воронков, Г. П. Васянович, А. И. Поляков, ЖОХ, т. 44, в. 2 (1975).