

植生 3

植物的 微量元素

吴兆明

中国植物生理学会全国学术讨论会

一九七九年八月 河北保定

植物学

显微世界

第 1 期



中国科学院植物研究所图书馆
— 北京 100871 —

前言

自1922年以后相继发现了锰、硼、锌、铜、钼、氯和钠为植物所必需的营养元素。有关这些微量元素生理作用的研究已有50多年的历史，对阐明植物生命活动的基本规律起了很重要的作用。近年来对微量元素的生理作用问题已有很多的综述和评论。

植物必需的营养元素发现年代

微量元素	发现年代	首先报导者
锰	1922	J. S. Mchargue
硼	1923	K. Warington
锌	1926	A. L. Sommer C. B. Lipman &
铜	1932	C. B. Lipman & G. Mckinney
钼	1939	D. I. Arnon & P. R. Stout
氯	1954	T. C. Broxer et al.
钠	1957	P. F. Brownell & J. G. Wood

在不同植物体内发现的化学元素大约有70多种，元素周期表中的大部分元素存在于植物体内（见元素周期表）。在这这么多的元素中，目前我们知道的只有16个元素是植物必需的，

而其他元素与植物生命活动是什么关系？当前还不清楚。某些元素在植物体内的存在，可能是因为这些地区富含某些元素，迫使植物吸收了那些元素。例如在稀有金属矿区生长的植物就含有大量的稀土或稀有元素。但有些植物“主动”的累积了一些元素，如烟草植物体内能累积大量的砷，而一般植物在同一地区含砷量是很低的。过去有人研究了海藻中某些微量金属的含量，发现海藻也有累积某些微量金属的作用。能累积某些元素的植物往往把这些植物称作“浓缩体”。植物为什么能吸收

新鲜海藻中某些金属含量

元素	相当海水中含量的倍数
银	20 - 70
钛	900 - 3000
钒	200
锰	700
铜	400 - 3000

和浓缩某一种或多种元素，这些元素与植物的生命活动是什么关系，尚缺乏研究。

我们今天研究植物矿质营养，不单纯是了解在植物的生命活动中需要那些矿物元素作为营养；那些是它必需的营养元素以及这些元素的生理功能，必需认识到植物的矿质营养也直接涉及到我们人类的生活和动物的生活。人体所需的矿质是由食物链获得，因此食物中的元素成分也就直接影响人体的健康。除了有益的矿质元素外，人们也往往从食物中吸取了一些有害的元素，由于水利不足，在农业上常利用污水灌溉，污水净化

制不好或未经处理而流入灌溉的渠道，造成粮食的污染，影响人体和动物的健康。在医学上怀疑烟草中含有过多的砷，认为这一元素可能是引起肺癌的物质。

当前国际上很重视微量元素在农业上应用的研究，已出版有“农业中的微量元素 (Trace elements in agriculture Microelements in agriculture)”方面的书刊。在农业上从防治缺素引起的生理病害的研究，进而应用微量元素来提高农业产量；取得显著效果。农业上应用微量元素肥料，也存在着合理施用的问题。在我国有些地区由于施用微量元素肥料不当引起减产，这主要是由于元素不平衡造成的。在农业生产上往往利用某一微量元素的生理特性达到增产的目的，例如施用甜菜根外喷硼可促进块根的生长并促进糖分向块根中运输。

土壤普查及元素分布规律的研究；有助于微量元素研究工作的开展。在国际上一些先进国家每三、五年就要进行一次土壤中元素含量的普查，在我国这样的工作尚未进行一次，但是个别微量元素分布图已初步制成，对指导农业生产有重要作用。

微量元素的研究已跳出研究它们的生理作用的范畴，已深入到其他植物学分支学科。它的重要性不但引起生理学家、土壤学家们的重视，生物化学家和生态学家也给予了足够的重视，并从事这方面的研究工作。例如研究了微量元素与植物界的发见和植物分类学的关系；微量元素与植物地理学、地植物学和生态学的关系；微量元素与形态学和胚胎学的关系；微量元素和遗传学的关系；微量元素和植物资源的关系和微量元素与植物的引种驯化和绿化建设的关系等。

近年来，有关微量元素生理作用的研究有一定的进展，这与某些研究领域的发展有密切关系。生物固氮的研究对氮的生

理功能有了进一步的认识；锰在光合作用中的地位也初步得到阐明。但是，有些元素的生理机制至今尚未弄清楚，象硼对碳水化合物运输的作用机理问题，目前仍然停留在假想阶段。微量元素在生物体内的作用虽然给予了一定的重视，但总起来看它的进展是缓慢的，原因是多方面的。很重要一点是受实验技术的限制，而使这项研究只停留在一般生理认识上，为了更进一步探讨元素的生理功能在实验技术上应该有所突破。

铁：一

有关在植物中铁的作用研究已有100多年的历史。铁在植物生理上的重要性，大致可分为两个方面：首先铁与植物体内的氧化还原过程有密切的关系。在植物和动物中发现的大量的铁蛋白是与尿卟啉相结合的，在动物中铁尿卟啉是血红素分子，而在植物中细胞色素类物质结合了大量的铁尿卟啉。含铁的化合物和酶有：细胞色素 b, b₆, c, c₂, 和 f；细胞色素氧化酶复合体；过氧化物酶和过氧化物酶；铁氧还蛋白；羟高铁血红素 (hematin)；血红素和豆血红蛋白。细胞色素在植物的呼吸作用和光合作用系统中的作用是与氧化还原过程相联系的，在这些过程中铁的状态是成亚铁和正铁之间转换。铁在血红蛋白上是处在电子转移链上，在催化氧化还原反应中铁可成为氧化或还原的形式，传递电子。

缺铁植物的重要症状就是失绿。早在1844年 Gris 应用供给植物营养液的方法研究了植物生长时对铁的需要。他发现缺乏铁时植物形成白化的叶子，当涂无机铁盐浓液在白化的叶子上后，叶子转绿。从此认识到铁对绿色植物转绿是必需的，与叶绿素的形成有关。但是铁不是叶绿素的成分。在植物体内叶绿素的含量是与铁的含量成正相关。铁的作用是影响叶绿素合成还是维持叶绿素的问题，作了研究。如用暇出实验证明：

当这个藻生长在低铁水平的基质中粪卟啉 (coproporphyrinogen) 转换成尿卟啉时必须要有铁。Carell 等 (1965) 认为在卟啉合成中涉及的酶如 γ -氨基乙酰丙酸盐脱水酶 (γ -aminolevulinato (AL) dehydratase)、胆色素尿脱氢酶和从胆色素尿合成粪卟啉与尿卟啉是必需有铁的, 但他们没有证明。Schneider (1970) 发现从莢芽叶子分离出的 γ -AL 脱水酶是需铁的。

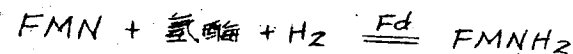
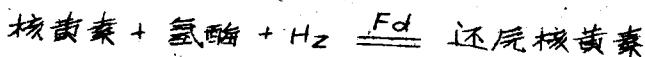
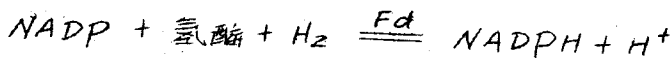
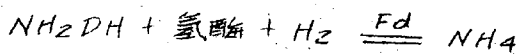
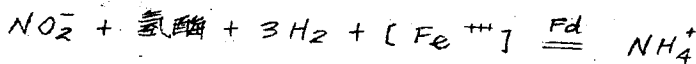
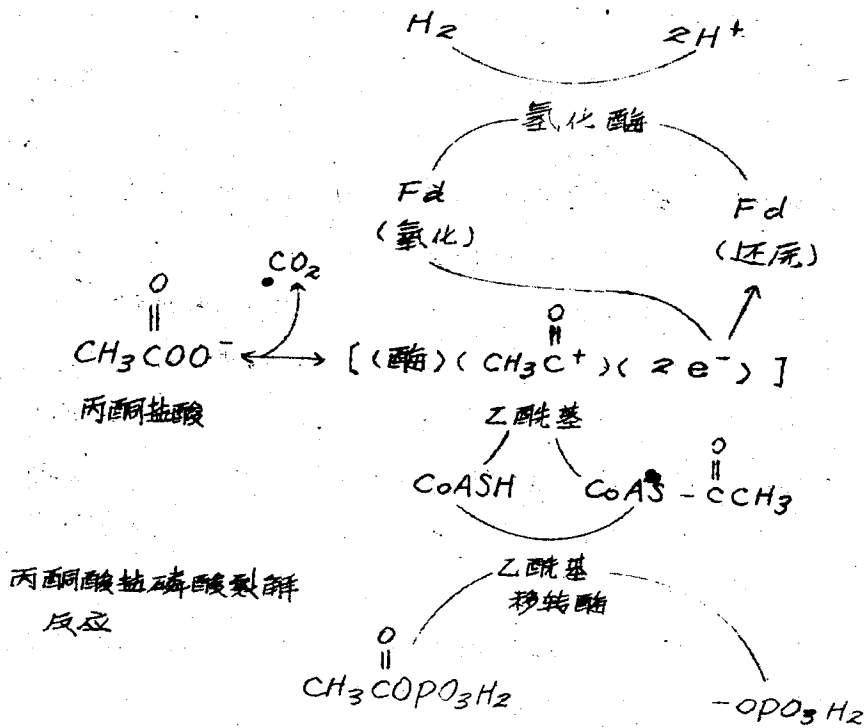
在缺铁的植物中叶绿体的结构受干扰, 表明铁的作用是对维持叶绿体功能的物理形状是必需的。

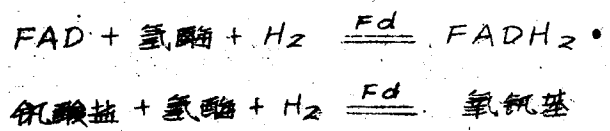
铁蛋白的研究

Davenport (1952) 首先从叶绿体中分离出一个极重要的含铁非血红蛋白, 他把这个物质称为氧化血红蛋白—还原因子 (methemoglobin-reducing factor)。随后不同的研究者也从叶绿体分离出这个蛋白质, 根据它的作用给予了不同的命名: TPN 还原因子、光合吡啶核武酸还原酶 (PPNR; Photosynthetic pyridine nucleotide reductase)、正铁血红素—还原因素 (Heme-reducing factor) 和“红”酶 (“red” enzyme) Arnon (1965) 指出所有这些名词都是同义词。这个铁蛋白的发现经过 10 年的历史, 最后定名称为铁氧还原蛋白 (ferredoxine)。

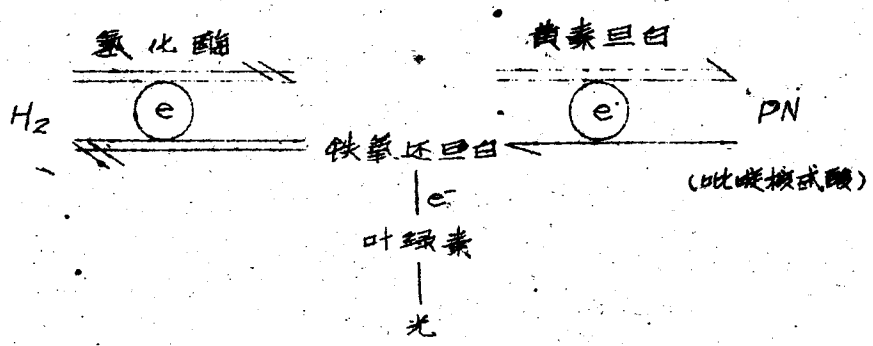
铁氧还原蛋白 (简称 Fd) 是一个含铁的电子转移蛋白。这个 Fd 蛋白在 1962 年也被 Mortensen 等的发现, 随后 Smillie (1963) 证明铁氧还原蛋白是与叶绿体相结合的, 铁氧还原蛋白在植物体内参与了光合作用、 NO_3^- 和 NO_2^- 的还原和固氮作用。Cheniae 和 Evans (1960) 曾指出缺铁显著降低硝酸还原酶活性; 并减少了在大豆根瘤中血红蛋白的浓度。1962 年 Mortensen 在研究固氮与丙酮酸代谢间

的关系时发现了 Fd。并指出 Fd 能从丙酮酸脱氢酶那里将电子传递给氢化酶而放氢（见 Mortensen 1963 的图解），铁氧还蛋白、也可以将电子传递给固氮酶系统而导致氮的固定。由于 Fd 催化在巴氏核菌的提取物中自丙酮酸脱氢酶的电子转移，Fd 也可催化以氢作为电子供给体的氢酶媒介的还原作用。研究者们又发现了几种需要 Fd 作为一个中间电子载体的系统：





以上反应都是需要以氢酶促氢活化。然后将电子传递给 Fd。很早就发现 Fd 作用于光合作用系统。San Pietro (1961) 从菠菜中分离出一种由光活化的；自叶绿体转移电子至 NADP (TPN) 的红棕色蛋白质，他把这一组分系统称为光合吡啶核武酸还原酶 (PPNR)。这个 PPNR 也就是 Fd，Tagawa 和 Arnon (1962) 发现从巴氏梭菌中提出的 Fd。在自叶绿体到 NADP 的光诱导电子流中，也能作为一个电子载体。后来他们又从菠菜中成功地分离出类似铁氧还蛋白的组分，称这种菠菜电子载体为“菠菜 Ferredoxine”。这一组分用 San Pietro 的方法也被制备出来，显然是与 PPNR 是一致的。经分析菠菜的 Fd 含有 2-4 个铁原子。Tagawa 和 Arnon (1962) 用图解表示了 Fd 在光化学吡啶核武酸还原中的作用 (见图)。Arnon (1965) 指出 Fd 类包括非血红蛋白和非黄素蛋白类，它们在细胞代谢中主要“还原”的电子到适当酶系统上，电子是由光合作用产生的。才由或由 H₂ 氢化酶系统释放出来的。Arnon 坚定的认为 Fd 是一个电子携带体。

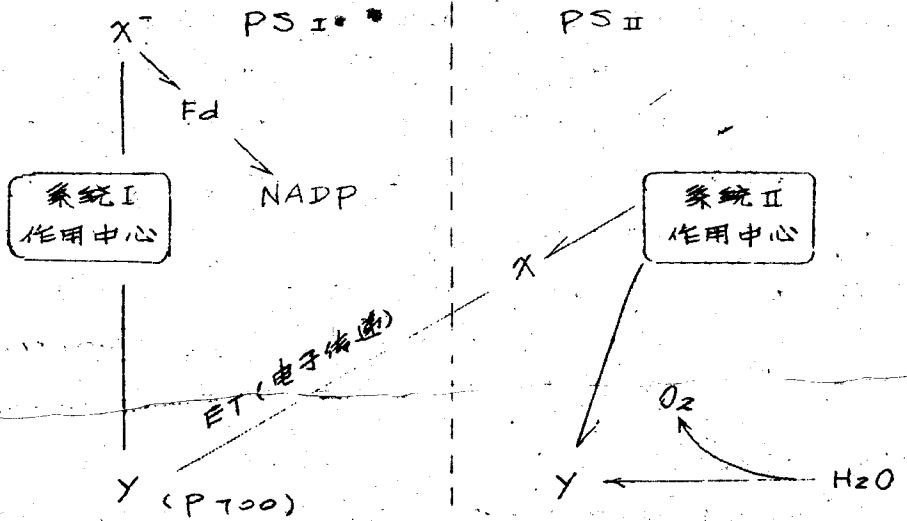


有许多证据指出：在植物光合作用中两个光化学反应之间有一系列电子传递体，它们被光系统 I 氧化，被光系统 II 还原 (Witt 1971)。在光合作用的电子传递系统中，Fd 是在光系统 I 还原侧起传递电子的作用。从光合作用的“Z”方案 (Hill 1963) 图解中可以看见，整个过程电子从水分子传递到辅酶是^经过一系列步骤，包括两个串连的光反应和许多电子传递^体偶联着磷酸化，参与两个光反应的直接电子供体和受体是什么物质目前还不清楚，光系统 I 的电子供体是细胞色素或更质兰素 (Kimimura 等 1972, Knaff 1973)，电子受体是辅酶。Fd 被发现以后一般认为 Fd 是最初受体，因为它的电位比辅酶还原 (约 -0.4 伏) (Arnon 1965)。

Jan Pietro (1972) 从叶绿体中提出含异黄酮类的多肽，称为“铁氧还素还原物质”，电位很高 (-0.4 伏) 被光还原后，可以还原铁氧还蛋白。另一方面，从吸光谱变化的动力学分析，观察到一种物质，主要吸收峰在 430 毫微米 (称为 P430)，它的变化与 P700 密切相关 (Hiyama 和 Ke 1971)。P430 的光反应极快 (< 1 微秒) 与 P700 相当，量子产额也很高 (~1)，对光强的反应也与 P700 一致 (Ke 1972)，因此认为 P430 就是光反应 I 中 P700 的最初电子受体。P430 的化学性质还不清楚，但它是一个很强的还原剂 (-0.77 伏)。从它的紫外线吸收光谱来看，类似铁硫蛋白，与 Fd 相似。

Malkin 和 Bearden (1971, 1972) 也发现 Fd 在叶绿体中有一部分是结合状态，不易被洗提下来，结合态的 Fd 起着最初电子受体的作用。他们将除掉可溶部分 Fd 的叶绿体进行光照，发现有还原的 Fd 特征的顺磁共振仪号，化学分析证明叶绿体含有高浓度的 Fd 存在，认为是结合态 Fd。

Bearden 等 (1972)、Ke (1973) 认为 P430 是一种特殊的铁氧还素的铁硫蛋白 (可能是结合态 Fd)。在光反应中 P430 再将电子传给 Fd 去还原 NADP (见图)。



在生物固氮中固氮酶的两个组合之一的铁蛋白 (称为固氮铁氧还蛋白, 简称 Azo-Fd) 与在叶绿体内发现的 Fd 相似, 是一电子传递体。有关 Azo-Fd 的问题, 在生物固氮一节中作了简要的叙述。Azo-Fd 在目前还没有被提纯和结晶出来。

锰:

锰的作用通常与光合作用相联系的, 早在 1922 年 Mcharrgue 就指出锰在光合作用中的重要性。然而锰也涉及到氧化还原过程、脱羟作用和水解反应。在很多磷酸化和基团转移反应中锰能代替镁的作用。在柠檬酸循环中很多的酶反应是需要锰的, 在很多酶系统中对这个金属离子不是特别必需的,

系统中对某些酶转变过程^锰与镁有同样的效力 (见表)。一个值得

注意的例外是在天门冬氨酸盐类型的 C_4 植物叶子中的 NAD - 苹果酸酶系统是绝对需要锰的，在这个酶促转变的反应中镁是不能代替锰的。然而在苹果酸类型的 C_4 植物中镁可以很快代替锰的作用。

锰的功能作用

1. 在光系统 II 中进行电子传递
2. 保持叶绿体膜结构
3. 锰蛋白 (Manganiin)
4. 酶系统
 - a. 染色质束缚的 RNA 聚合酶
 - b. t-RNA 的合成
 - c. 磷脂酰肌醇的合成
 - d. IAA 保护剂的纯化
 - e. 天门冬氨酸盐类型 C_4 植物的 NAD - 苹果酸酶

锰与光合作用

由于植物缺锰后引起叶子出现失绿现象，因此在锰与光合作用的关系上，着重研究了锰对叶绿素含量和光合作用强度的影响。随着研究的深入，发现锰在光合作用中的功能位置是在光系统 II 中，直接参与了光系统 II 的电子传递反应。

早期 Gerretsen (1943, 1950) 指出缺锰降低了燕麦光合作用强度，他在研究锰盐对于燕麦叶绿体悬浮液电位的影响时，推测锰可能参与光合作用的放氧阶段，在 Kessler

(1957)的研究中指出缺锰只降低了光合作用速度，未降低利用氧的光还原作用，因此他认为锰是作为放氧过程中的一个辅助因子。这一看法提出后，许多学者研究了锰对希尔反应的影响，指出缺锰时希尔反应活性降低 (Brown 等 1958, Spencer 1960)。Pessinghan 等 (1962) 指出锰是叶绿体的结构成分，锰以结合状态直接参加希尔反应。佐藤和区延云等 (1964) 也研究了锰在希尔反应中的作用，他们指出锰对希尔反应活性高低的影响是与叶片的含锰量，特别是与叶绿体内锰的含量和状态有一定的关系，认为更重要的锰参与了叶绿体的结构成分，是以结合状态参加了希尔反应。在他们的 1966 年的研究报导指出锰对不同途径光合磷酸化活性的影响不同，认为与放氧过程有关。Pearson (1937, 1952) 曾观察到将 Mn^{2+} 加至缺锰的组织中，可引起放氧能力非常迅速的恢复。这种恢复作用表现出对锰是专一性的 (Cheniac 等 1967 Gerhardt 1966)，他们认为放氧能力的恢复是新的活化的产 O_2 中心形成，或是将潜在的产 O_2 中心活化，在强光和弱光下都能导致放氧速率的增加。但是，缺锰组织产 O_2 中心恢复的研究只能在完整细胞中进行，在离体叶绿体的实验，没有得到有任何重大的产 O_2 中心恢复的结果。

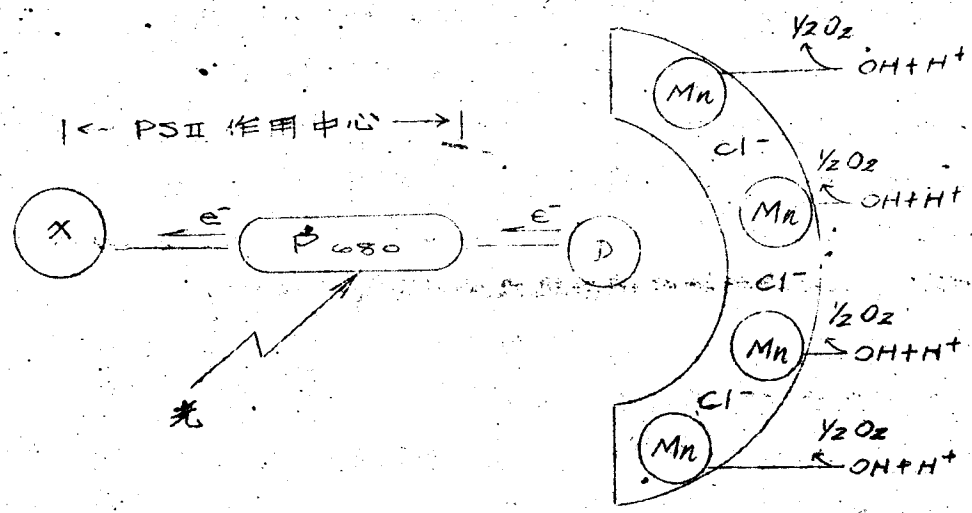
有些研究报导指出叶绿体含有丰富的锰，早期测定认为每克原子 Mn 约 14 和 600 chl 总量，最近的资料，在每 50-100 集中了 1 克原子“束缚” Mn，束缚 Mn 不易从用各种金属络合剂洗过的叶绿体中释放出来 (Cheniac 等 1966 Homann 1967) Anderson 和 Pylotic (1969) 证明在锰缺乏时希尔反应特别受到抑制，而且叶绿体锰的含量显著降低。锰的作用实质，需要进一步的直接证据，因此，Anderson 和 Pylotic (1969) 期望从锰对光系

统 II 的影响而引起的超结构变化中能获得一些论据，他们用刚缺锰的莠芽叶绿体制作薄片进行电子显微镜观察，没有发现任何变化。Teichler-Zallen (1962) 研究了锰对叶绿体结构的影响时，发现在缺锰细胞中叶绿体产生变化，在叶绿体内的基本结构单位—圆盘 (disc) 或类囊体 (thylakoid) 不能形成片层。自由锰是维持叶绿体结构所必需的。Cheniae 等 (1969), Itch 等 (1969) 都观察到用 Tris (三羟甲基氨基甲烷) 处理叶绿体，抑制了放氧，并伴随有锰的释放。Honmann (1968) 指出无论用 Tris 处理，或高浓度的 Tris 处理释放叶绿体中的锰，均降低其荧光产值，而加锰又可以恢复。因此，他认为锰的作用位置是在光系统 II 的氧化侧。Cheniae (1970) 也提出在植物中缺锰的主要部位比较清楚的仍然被确认在光合作用的光系统 II 中。

近年来关于 Mn 作用部位的研究有一定的进展，并初步阐明对水的光氧化反应过程起重要作用。Cheniae 和 Martin (1970) 分析了叶绿体中的 Mn，指出约有 1/3 的锰牢固地束缚在膜上，2/3 是解束缚的，损失的解束缚部分恰好与叶绿体释放氧的能力相关。他们指出不论是用 Tris，还是用羟胺提取莠芽叶绿体，当除去 2/3 的总 Mn 量时，放 O₂ 和可变荧光即消失。Mn 具有高氧化还原电位，如果 Mn 在光系统 II 阶段受到氧化，它就可能成为十分强烈的氧化剂，而且叶绿体具有能使 Mn²⁺ 进行光氧化的活性，因此 Mn 充分具备是系统 II 光化学反应的电子供体。Cheniae 等 (1970) 指出在放氧中心含有四个锰原子。

Renger (1972) 从动力学、抑制剂等实验结果分析，设想光系统 II 的反应中心认为可能是如图；认为叶绿素 II 光激发后从一个原始电子供体 (D, 可能含 Mn) 取得电子，传给

受体，而初级供体再连续从几个次供体取得电子，最终放氧。在这个假说中供体是什么还不清楚，因为从大田没有从叶绿体中提取出任何有活性的含 Mn 物质。



Renger 放氧系统结构假想

- 图中 D = 初级电子供体
- X = 原始电子供体
- P680 = chl a II = 作用 chl a
- Mn - Cl = Mn 离子、Cl 离子
- 半圆形部分为次级电子供体
- → 表示电子 (e⁻) 传递方向

图中的 X 可能为类体醌或 C55- D 可能为 Cy + b559 从 X 到 D 即所谓的 PS II (系统 II) 作用中心。次级电子供体主要由 Mn 组成。

有关 Mn 在光系统 II 中的作用功能问题，还有待作一步的

深入研究。

锰的其他生理影响

在植物组织中锰的影响生长素的水平，最早是从锰毒害对植物生长的影响中发现。棉花植物生长在有过量锰的条件下降低了体内吲哚乙酸的含量。IAA 减少的原因，是因为锰催化破坏了 IAA 氧化酶的抑制剂，促进了 IAA 氧化酶的活性。在牵牛花中锰可钝化生长素的保护剂。锰的钝化是由两种机理造成的：首先是锰离子没有钝化 IAA 保护剂，而是 IAA 被内流过氧化物酶氧化，其次是锰离子引起降低 IAA 保护剂 I 的效力。

Dieckert 等 (1960) 从花生种子中分离一含锰的蛋白质，称之为 Manganin。这个锰蛋白含有一个原子的锰，蛋白质的分子量为 56300。锰蛋白的功能作用目前还不清楚，但它表现与含铜的其蛋白相似。

锌：

在 110 年以前 Raulin 就证明了锌是低等植物黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 生长所必需的，随后又被证实是高、低等植物必需生长所不可缺少的营养元素。缺乏微量锌营养后，植物在外部形态表现出来重要病症是停滞生长，如发生小叶病及簇叶病。由于植物生长受到影响，而联系到锌与生长素的关系，Skoog 最早证明了在缺锌植物体内生长素减少，但他没有提出锌与生长素形成之间的一个直接相互关系。他认为锌可防止激素的氧化，由过氧化物酶形成对激素的氧化能力在缺锌时加强。崔敬 (1948) 提出锌是色氨酸合成时必要的，而这

个化合物影响生长素的水乎。这是一个直接的影响，因为对色氨酸氧化脱氨基形成 IAA 的酶系统反应没有受缺锌的影响。随后一系列的研究又证明了在缺锌的植物体内不能合成色氨酸。当供给缺锌停滞生长的植物愈伤组织色氨酸时可促进生长。

锌影响植物的氮素代谢，在缺锌植物体内氨基酸成分有很大变化，除色氨酸在内的一些氨基酸减少外，总的氨基态氮化合物在缺锌植物体内增加，主要增加了酰胺化合物，如天门冬酰胺和谷胺酰胺等。在缺锌的低等植物黑曲霉内有大量的精氨酸累积。这些都是多氨基的化合物，可能是因为氮代谢受到影响的结果。在缺锌植物体内柠檬酸循环的代谢途径也受到影响，发现有大量的 α -酮戊二酸累积（见图）

锌是许多种酶的必要组成部分，某些脱氢酶对缺乏锌是很敏感的，因此在植物的代谢过程中对缺锌有强烈的反映。

锌的功能作用和锌金属酶

1. 生长素的代谢

a. 色氨酸合成酶

b. 色氨酸代谢

2. 脱氢酶：乙醇脱氢酶、谷氨酸脱氢酶、D-3-磷酸甘油醛脱氢酶、乳酸脱氢酶、苹果酸脱氢酶、葡萄糖-6-磷酸脱氢酶、吡啶核苷酸脱氢酶。

3. 磷酸二脂酶（燕麦）(phosphodiesterase)

4. 碳酸酐酶 (carbonic anhydrase)

5. 促进细胞色素 C 的合成

6. 醛缩酶 (aldolase)