

研究快报

镧离子与微过氧化物酶-11 相互作用的电化学研究

梁氏秋水¹, 姜慧君², 李奚¹, 黄晓华¹, 冯玉英¹, 李邕¹, 陈慧兰³, 陆天虹^{1,2}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

(3. 南京大学配位化学实验室, 南京 210093)

近年来, 我国开始使用稀土微肥并得到很好的增产作用, 但其原因还不清楚. 稀土离子进入植物体后, 与植物体内的蛋白质、酶、核酸等生物分子必然会发生某些作用, 影响或改变其固有的结构和功能, 因此研究稀土离子与生物分子的相互作用对了解稀土微肥使植物增产的机理是很有必要的. 本文首次报道了用电化学和紫外-可见吸收光谱研究微过氧化物酶-11(MP-11)与稀土镧离子的相互作用, 发现镧的加入对 MP-11 自身的氧化还原有较大影响, 同时对过氧化氢的还原有促进作用. 微过氧化物酶-11(MP-11)的结构如图 1^[1].

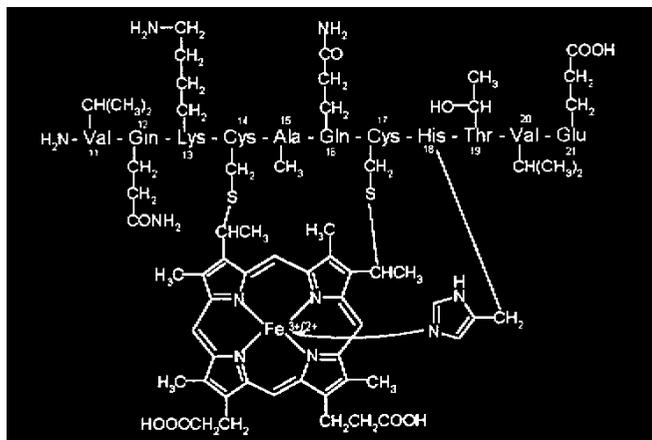


图 1 MP-11 的结构示意图

收稿日期 2001-09-02

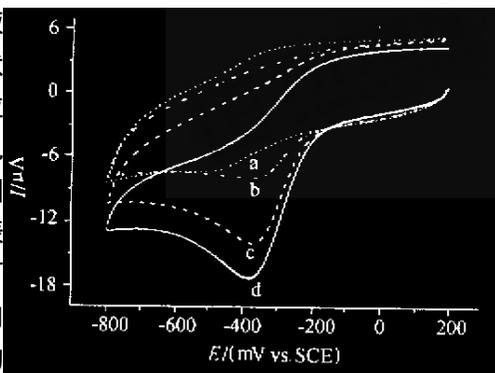
基金项目: 国家自然科学基金(29973015); 国家计划经济委员会基金(JX971205); 江苏省教育厅自然科学基金(2000LHZ0000SJ1); 南京大学配位化学国家开放实验室基金

作者简介: 梁氏秋水, 1976—, 京族, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生(越南籍), 主要从事物理化学的学习与研究.

通讯联系人: 陆天虹, 1943—, 中国科学院长春应用化学研究所研究员, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 主要从事物理化学的研究.

电化学测量采用美国 EG&G PAR 公司的 Model 273A 恒电位仪及常规的三电极体系电化学池,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝,工作电极为玻碳电极,其表观面积为 $7.1 \times 10^{-6} \text{m}^2$ 。电解液为 $3.70 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ MP-11 + 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 7.0$),所有溶液均用二次蒸馏水配制,电化学测试前通高纯氮气 30 min 以除去溶液中的氧。

图 2 中曲线 a 为玻碳电极在不含 La^{3+} 电解液中,在 25°C 扫描速度为 200mV/s 时测得的循环伏安曲线,由图可观察到一对氧化还原峰,其峰电位分别为 -306 和 -456mV ,峰电位差为 150mV ,式电位为 -381mV ,且氧化峰和还原峰的峰电流基本相同,峰电流与电位扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 成正比,表明 MP-11 在玻碳电极上发生了受扩散控制的准可逆的电化学反应,与 Santucci 等的报道^[2]一致。当向上述电解液中加入等体积的 La^{3+} (La^{3+} 与 MP-11 的浓度比为 4.4)后,氧化峰峰电流减小,而还原峰峰电流增加(曲线 b),还原峰峰电位移到 -390mV 。在 10 min 时进行的循环伏安测量中(曲线 c),氧化峰进一步降低,还原峰峰电流进一步增加。在更长一段时间后测量得的峰电位及峰电流不再变化。当提高体系的温度(30°C)时,在相同条件下,峰电位与 25°C 时的基本相同,但还原峰峰电流增加了 40%



(a) 不含 La^{3+} , 25°C 下测量 (b) 加入 1.00mL $1.63 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ La^{3+} , 1 min 时, 25°C 下测量 (c) 10 min 时 25°C 下测量 (d) 10 min 时, 30°C 下测量. 电位扫描速率 200mV/s 。

图 2 玻碳电极在不含和含 La^{3+} 的 $\text{pH} = 7.0$ 的 1mL $3.70 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ MP-11 + 0.1mol/L 磷酸缓冲溶液中的循环伏安图

(曲线 d)。进一步的测量表明,在 pH 从 7.0 到 8.2 的范围内,随 pH 值增大,峰电位逐渐负移而峰电流逐渐增大,表明镧离子与 MP-11 的作用受介质的 pH 值和反应温度的影响。此外,测定了 MP-11 溶液及镧离子与 MP-11 的混合溶液对 H_2O_2 的电催化还原,发现镧离子的加入,促进了 H_2O_2 的还原,在 H_2O_2 浓度相同时,电催化还原电流均有所增加。

紫外-可见吸收光谱测量表明,MP-11 在 $190 \sim 700 \text{nm}$ 范围内有 3 个典型的吸收峰,分别位于 399.8 , 517.8 , 199.8nm ,对应于卟啉环的 Soret 带、 β 带及酰氨基和羧基的羰基特征峰。 La^{3+} 离子加入后, Soret 带峰强度明显减弱, β 带吸收峰消失,羰基特征峰位移到 210nm 处,结果表明 La^{3+} 已配位到卟啉环边羰基上^[3]。

上述的结果都表明 MP-11 与 La^{3+} 发生了相互作用,作用是一个较慢的过程,作用的结果是改变了 MP-11 的氧化还原性质和增加了 MP-11 对 H_2O_2 电催化还原的能力。进一步的研究正在进行中。

[参考文献]

- [1] Harbury H A, Loach P A. Oxidation-linked proton functions in hem octa-and undecapeptides from mammalian cytochrome [J]. J Biol Chem, 1960, 235: 3640—3645.
- [2] Santucci R, Reinhard H, Brunori M. Direct electrochemistry of the undecapeptide from cytochrome c (microperoxidase) at a glassy carbon electrode [J]. J Am Chem Soc, 1988, 110: 8536—8537.
- [3] 黄春辉. 稀土配位化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 249.

[责任编辑 孙德泉]