

研究简报

叶绿素-希土的光谱与酸度影响

魏笑梅 张雅丽[✓] 朱建国

(中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放实验室, 南京 210008)

以希土空白作对比, 改变不同试液的酸度, 发现不管溶液中是否存在希土离子, 叶绿素吸收峰的改变只在溶液 pH 小于 1.5 时出现, pH 大于等于 1.5 时不发生, 说明叶绿素紫外可见吸收谱峰的改变是由酸度引起, 而希土离子的作用与此无关。

稀土离子

关键词: 叶绿素 希土离子 酸度 吸收光谱

希土元素在农业上大面积推广使用后, 许多学者从多方面研究其增产作用的机理。有报道希土使离体叶绿素的光谱发生变化, 有希土-叶绿素配合物的形成^[1]。本工作在重复前人实验过程时, 发现离体叶绿素与希土离子作用后, 其吸收光谱的变化是由于溶液 pH 值的影响, 而希土离子的作用与此无关。本文是有关这一实验的讨论。

1 实验方法

1.1 反应液制备

1.1.1 叶绿素溶液制备: 按照文献[2]的方法, 制备叶绿素(a+b)的备用液。

1.1.2 希土溶液的配制: 以 6 mol/l HCl 溶解光谱纯希土氧化物, 配制成 1 g/l 的各希土离子溶液, 以盐酸或氢氧化钠调制 pH。以不含希土离子对应 pH 值的溶液为对比溶液。

1.2 吸收光谱测定

分别取一定量叶绿素备用液, 加入 pH 值一定的希土溶液或对比溶液 0.1 ml, 以无水乙醇稀释至 5.0 ml, 混合均匀。溶液中叶绿素含量保持在 24 g/l。在混合同时, 记录反应时间, 一小时左右后测定各反应液的吸收光谱。所用光谱仪为上海第三分析仪器厂的 756MC 型紫外-可见自动光谱仪。

其他试剂均为分析纯试剂, 水为双蒸水。

2 结果和讨论

2.1 希土、叶绿素溶液的吸收光谱

在本实验浓度(20 mg/l)条件下, 十四个希土离子溶液在波长 350 nm-710 nm 测定范围

收稿日期: 1996-11-12。 收修改稿日期: 1997-01-06。

• 通讯联系人。

第一作者: 魏笑梅, 女, 40 岁, 讲师, 现在江苏省大丰市教师进修学校。

内无显著吸收峰。

叶绿素的乙醇溶液吸收光谱如图1(a)所示,光谱中有两个特征吸收峰,分别在435 nm和665 nm处,表明本实验所提取的叶绿素是以叶绿素a为主。

2.2 希土叶绿素溶液的光谱与酸度影响

往叶绿素溶液分别加入pH为1.10的希土离子溶液后,每隔一定时间测定其吸收光谱,反应液在435 nm处的吸收峰逐渐紫移,强度逐渐增强;665 nm处吸收峰会逐渐下降。一般在70分钟后达到稳定。所试验的十四种希土离子与叶绿素作用后的情况一致。作用后的吸收光谱如图1(b,c)所示。

以往的研究在解释有希土离子存在条件下叶绿素可见光谱发生变化时,认为希土离子可能取代了镁离子,占据镁离子的位置^[1],考虑到 Ln^{3+} 离子半径大于镁离子,而认为可能形成1:2夹心式螯合物^[2]。由于在理论上这种可能性的存在,假设有叶绿素-希土的形成。

我们应注意到,在酸性环境中,卟啉环中的镁可被氢取代,生成去镁叶绿素^[3],后者颜色带褐色。反应液中如有去镁叶绿素,溶液的吸收光谱就必定发生紫移。因此本实验只有在排除了氢取代作用后,才可将叶绿素吸收峰的变化与希土离子的作用联系起来,考虑是否有叶绿素-希土的生成。为此,本设计将相同pH的希土空白溶液作对比,分别测定各反应液的吸收光谱。选择了文献中所用的 La^{3+} , Y^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} 和 Gd^{3+} ,测定的部分结果见图2,希土用 Ln^{3+} 示之。

每图中曲线a为叶绿素吸收光谱图线,b为含希土离子的叶绿素溶液的吸收光谱曲线,c为不含希土离子但pH相对应的叶绿素溶液的吸收光谱曲线。各图中曲线b和曲线c一致重合,清楚地表明叶绿素溶液吸收光谱中谱峰的位移和强度的变化与希土的存在无关,而只与溶液的pH变化有关。pH 1.5可作为分界线,溶液pH小于1.5时,两组溶液都能使叶绿素光谱在峰高和位移上发生变化,且pH越低,变化的幅度越大,即光谱左边的特征峰紫移就越大,右边665 nm处的峰高就越低(图2),当 $\text{pH} > 1.5$ 时,两组溶液都不能使叶绿素光谱发生变化,即三条光谱线基本重合。由此可见,酸度影响是叶绿素光谱变化的决定因素。

极谱法研究结果表明,希土离子与卟啉环的结合能力比较弱,在有其他离子如 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 等少量存在下,干扰较大^[4]。 Ln^{3+} 可与四吡啶基卟啉和乙酰丙酮生成1:1的混配配合物,希土的配位数为6^[5]。Horrocks等在研究希土卟啉配合物时,顺磁法的结果表明希土离子并不在卟啉环平面上^[6]。这些研究都表明叶绿素中的镁离子不会被希土离子简单地取代。在本实验中,氢离子取代镁的位置是可能的,因为酸化法是制备去镁叶绿素的基本方法。

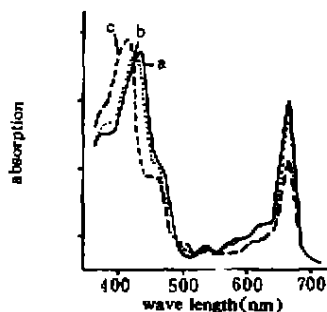


图1 叶绿素和希土离子作用后的光谱曲线
Fig. 1 Absorption spectrum of chlorophyll mixed with rare earth ions

- a. standard spectrum of chlorophyll
- b. mixed with rare earth ions for 40 min
- c. mixed with rare earth ions for 70 min

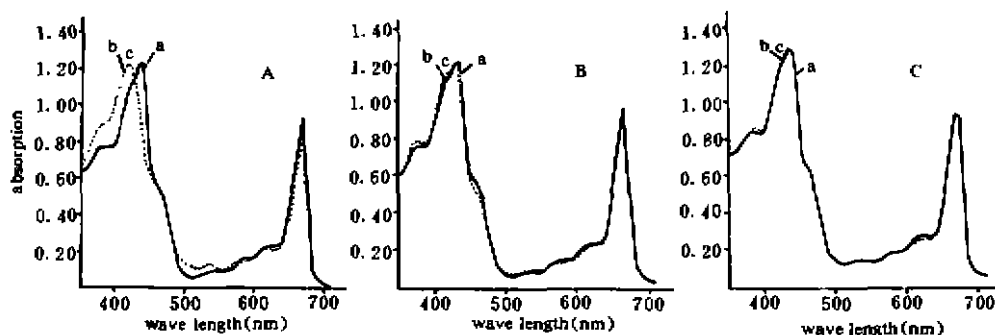


图2 (A,B,C)对比试验中叶绿素的吸收光谱曲线(70分钟)

Fig. 2 (A,B,C) absorption spectrum of chlorophyll in contrast test (70 min)

- a. standard spectrum of chlorophyll
 b. mixed with acidic solution (pH, A: 1.0, B: 1.5, C: 2.1)
 c. mixed with Ln^{3+} solution (pH, A: 1.0, B: 1.5, C: 2.1)

参 考 文 献

- [1] 杨俊林、李汉杰、闫宏涛, 中国稀土学报, 1991, 10(1), 86.
 [2] X. H. 波钦诺克著, 荆家海、丁钟荣译, 植物生物化学分析方法, 北京: 科学出版社, 1981.
 [3] 李杰芬主编, 植物生理, 北京: 北京师范大学出版社, 1988.
 [4] 高小霞、孙 芑, 科学通报, 1966, 31(22), 1702.
 [5] 刘国发等, 化学学报, 1993, 51, 579.
 [6] Horrocks, W. DeW. *Advances in Inorg. Biochem.*, 1982, 4, 201.

EFFECT OF ACIDITY ON ABSORPTION SPECTRUM OF CHLOROPHYLL SOLUTION CONTAIN RARE EARTH IONS

Wei Xiaomei Zhang Yali Zhu Jianguo

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing 210008)

The ultraviolet-visible absorption spectrum of extracted chlorophyll mixing with rare earth ion solution were observed. When the blank solution without rare earth ion was taken as contrast, it was found that whether rare earth ion existed in solution or not, the change on the absorption peaks of chlorophyll occurred when the pH value of rare earth ion solution was lower than 1.5, and the change did not occur when the pH value was higher than 1.6. Results demonstrated that rare earth ion could not make the change of absorption spectrum of chlorophyll. It was acidity of the solution that changed the absorption peaks of chlorophyll.

Keywords: chlorophyll rare earth ion absorption spectrum acidity