

ФОРМЫ КРЕМНИЯ В РАСТЕНИЯХ

© 2001 г.

М. П. КОЛЕСНИКОВ

Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва

I. Введение. II. Кремний в организме животных и человека. III. Методы определения кремния в биологических объектах. IV. Содержание различных форм кремния в растениях. V. Распределение форм кремния по основным компонентам растительной ткани. VI. Кремний в пыльце растений. VII. Заключение.

I. ВВЕДЕНИЕ

Кремний — наиболее распространенный элемент в природе. Достаточно сказать, что в коре Земли на 1 атом углерода приходится 133 атома кремния [11]. В природе минеральный кремний встречается в четырехвалентном состоянии (Si^{4+}) и входит в состав двуокиси кремния, кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), олиго- и поликремниевых кислот, а также в структуру кристаллических решеток глинистых минералов, кварца, опала, кристобалита и тридимита. В анионной форме Si присутствует в силикатах — солях метакремниевой кислоты (H_2SiO_3). В растительных и животных тканях Si находится в виде водорастворимых соединений типа ортокремниевой кислоты, ортокремниевых эфиров, а также в форме нерастворимых минеральных полимеров (поликремниевые кислоты и аморфный кремнезем, из которых состоят растительные опалы — фитолиты) и кристаллических примесей [7, 9, 10]. В составе органического вещества растительных тканей Si образует ортокремниевые эфиры оксиаминокислот, оксикарбоновых кислот, полифенолов, углеводов, стеридов, а также Si-N-производные аминокислот, аминокислот и пептидов [9]. В организме животных и человека Si обнаружен практически во всех тканях и органах и на этом основании давно уже отнесен к группе биофильных элементов [9].

Не вызывает сомнений, что соединения кремния могли принимать участие и в процессах возникновения жизни. Во всяком случае об этом убедительно свидетельствуют результаты модельных экспери-

Принятые сокращения: КМК — кремниемолибденовая кислота; КМС — кремниемолибденовая соль; ФМК — фосформолибденовая кислота; ФМС — фосформолибденовая соль; ГОС — гидрофильные органические соединения; ВОС — высокомолекулярные органические соединения.

ментов — адсорбция на кремнийсодержащих минералах биологически важных молекул, асимметрические синтезы, образование белково-подобных полимеров. Каталитическая способность кремнийсодержащих минералов, вероятно, сыграла свою роль в добиологическом синтезе первичных полипептидов и полинуклеотидов.

Кремний является обязательным элементом тканей современных растений и животных. Естественно, что поэтому он присутствует во всех пищевых продуктах растительного происхождения, в том числе в муке, виноградном соке, вине и пиве, а также в зернах проса, овса, риса и в некоторых корнеплодах, например, в земляной груше [10]. Организм человека должен усваивать до 20 г кремния ежедневно. Снижение количества кремния, поступающего в организм с пищевыми продуктами и питьевой водой, приводит к атеросклерозу. Обнаружена зависимость между концентрацией Si в питьевой воде и сердечно-сосудистыми заболеваниями [9, 10]. Кремнезем используется в гомеопатической практике в целях восстановления нарушенного кремниевого обмена и функции соединительных тканей.

Биохимические аспекты метаболизма кремния до сих пор не изучены. Полагают, что в силикатных бактериях имеются ферменты — силиказы, ответственные за разрушение связей Si—O в кристаллических решетках глинистых минералов, а также связей Si—C в кремнийорганических соединениях. Однако, в чистом виде эти ферменты не выделены. В клетках *Proteus mirabilis* Si конкурирует с фосфором. Если эти бактерии культивировать в кремнийсодержащей среде в отсутствие фосфора, то фосфор, входящий в их состав, постепенно замещается кремнием. Кремний поступает в клетки этих бактерий в виде аниона силиката или в форме соединения с фосфоглицериновым альдегидом и частично связывается через атом азота с белками, аминокислотами и аминсахарами, а также с углеводами посредством образования связи Si—O—C [51—55].

В растительных тканях кремний входит в состав полиуронидов (пектиновой и альгиновой кислот). На одну молекулу пектина цитрусовых (мол. масса 100—200 кДа) приходится от 10 до 20 атомов Si. Ферментативный гидролиз пектинов и гиалуроновой кислоты показывает, что Si связан в них с органическим веществом ковалентными связями, выполняя роль «сшивающего» элемента. Обнаружен Si и в мукополисахаридах, входящих в состав соединительных тканей. Полагают, что Si может служить «сшивающим» агентом элементов микротрубочек клеток, а также в микротельцах митохондрий, присутствующих в участках кальцификации костной ткани. Гепарин, являющийся компонентом противосвертывающей системы крови, содержит более 0,1% Si [9—11].

Возможно, Si участвует и в иммунных реакциях (гемагглютирование). Фермент, освобождающий кремний из его соединений, был обнаружен Клаусом Шварцем в поджелудочной железе, желудке и почках животных. Фермент присутствует в мембранно-связанной форме в митохондриях и микросомах [10].

Рассматривая биологическое значение кремния, следует сказать о создании кремниевых аналогов лекарственных препаратов путем замены одного или нескольких атомов углерода кремнием. Полагают, что такая замена (образование «сила-производных») не приводит к заметному изменению физических и химических свойств соединения. Например, ацетаты 2-(триметилметил)этанола и 2-(триметилсиллил)этанола обладают одинаковым холинэргическим и спазмолитическим действием. Соответствующие соединения Si легче синтезируются и поэтому более доступны [9]. Транквилизатор мепробамат $C_3H_7(CH_3)C(CH_2OCONH_2)_2$ и его сила-производное $C_3H_7(CH_3)Si(CH_2OCONH_2)_2$ также одинаково влияют на двигательную активность животных и ингибируют NADH-оксидазу. В отличие от углерода Si имеет значительно меньшую электроотрицательность, в полтора раза больший ковалентный радиус атома и содержит вакантные 3d-орбитали. Эти свойства позволяют ожидать от сила-аналогов физиологически активных соединений особого, специфического действия на организм [10].

В медицине применяется препарат силистрен (silistren) — тетрагликолевый эфир ортокремниевой кислоты: $Si(OCH_2COOH)_4$. Модификация биологически активных органических соединений введением в их молекулы кремнийсодержащих групп повышает их растворимость в липидах, способствует лучшей проницаемости лекарственных препаратов через клеточные мембраны, а в отдельных случаях — даже пролонгирует их действие и усиливает фармакологический эффект [9].

Кремний является обязательным компонентом препаратов мумие, некоторые фармакологические свойства которых (например, ускорение сроков заживления переломов костей), вероятно, связаны с присутствием этого элемента [25]. Трисиликат магния используется в медицине как адсорбирующее и противокислотное средство при повышенной кислотности желудочного сока и для лечения язвенной болезни. Силикат алюминия и тальк служат составной частью паст и мазей при лечении кожных заболеваний, ожогов и язв. В народной медицине отвары из кремнефильных растений (хвоща, тысячелистника) используются при нарушениях свертываемости крови. Полученные из хвоща препараты применяются при лечении заболеваний верхних дыхательных путей, туберкулеза и рекомендуются также для активирования процессов жизнедеятельности кожи [9—10].

Кремниевая кислота в щелочных растворах ($\text{pH} > 8,0$) существует в форме силиката (аниона метакремниевой кислоты — SiO_3^{2-}). При $\text{pH} 1-8$ в разбавленных растворах ($\sim 0,1$ мг Si/мл) устойчива растворимая в воде мономерная форма ортокремниевой кислоты — H_4SiO_4 [3, 23]. При увеличении концентрации (в том же диапазоне pH) ортокремниевая кислота полимеризуется, образуя олиго- и поликремниевые кислоты, и, наконец, переходит в коллоидное состояние. Аналогичный процесс наблюдается, в частности, в клеточном соке растений по мере увеличения в нем содержания кремния. Концентрация SiO_2 в почвенных растворах в среднем составляет 30—40 мг/л, а в клеточном соке «кремнефильных» растений — значительно выше. Например, в хвое в первые три дня весеннего роста содержится насыщенный раствор (0,015—0,024%) кремниевой кислоты [82]. В клеточном соке мономерная ортокремниевая кислота превращается в гели $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые откладываются на поверхности клеточных стенок, связываясь с полисахаридами и протеинами [49, 62, 66]. Вероятные формы соединений кремния с органическим веществом растительных тканей приведены на рис. 1. Количество доступного растениям кремния оценивают, извлекая его из почвы экстракцией CH_3COOH . Полагают, что эта фракция почвенного кремния обеспечивает потребность растений в указанном элементе [80].

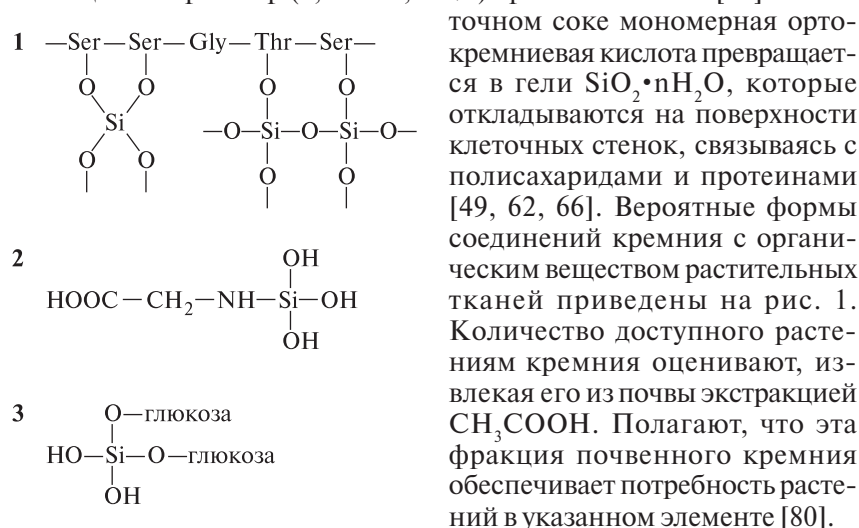


Рис. 1. Вероятные формы соединений кремния с органическим веществом растительных тканей.

1. «Силиконовая оболочка» белкового слоя клеточной мембраны, образованная ортокремниевой и олигокремниевой кислотами (связи Si—O с оксигруппами аминокислот).

2. Образование Si—N связи с аминогруппой аминокислоты.

3. Si как «сшивающий мостик» в полисахаридах (Si—O—C связи с сахарными остатками).

В предлагаемом обзоре приводятся данные о содержании кремния в организме животных и человека и в растениях различных географических зон, обобщены методические приемы анализа Si в растениях. Описан метод количественного определения органического (связанного с органическим веществом растительных тканей) кремния, на основе которого разработана схема анализа

форм этого элемента в растениях. Отдельно рассмотрены формы Si, связанные с основными компонентами растительной ткани (белками, липидами и пектинами), а также формы Si, входящие в состав растительной пыльцы и перги.

II. КРЕМНИЙ В ОРГАНИЗМЕ ЖИВОТНЫХ И ЧЕЛОВЕКА

В результате многолетних исследований, обзор которых приводится в монографиях М.Г.Воронкова с соавт., кремний уже не считается только инертным элементом, а совершенно справедливо отнесен к группе элементов, необходимых для нормального роста и развития организма животных и человека [9–11]. Экспериментальные данные позволяют уверенно говорить о явлении «силикотропизма» (живые ткани проявляют определенное сродство к SiO_2). Кремний содержится в гипофизе ($3,8 \cdot 10^{-2} \%$), в твердой мозговой оболочке и в белом веществе головного мозга ($5,3 \cdot 10^{-5} \%$), в спинномозговой жидкости, в хрусталике глаза и щитовидной железе ($1,9 \cdot 10^{-2} \%$), а также в тканях почек, сердца и других органов [8, 12, 13, 21, 28, 32, 33, 61]. В стенках артерий у новорожденных обнаружено $7,3 \cdot 10^{-3} \%$ кремния. Среднее содержание SiO_2 в организме человека имеет величину $n \cdot 10^{-3} \%$ [9, 34]. Кремний активно участвует в процессе роста волос, где его содержание достигает 0,02–0,36% в сухом веществе [9, 21], поэтому в народной медицине и гомеопатии для укрепления волос и улучшения их роста применяются отвары из «кремниевых» растений.

В организме животных и человека кремний присутствует в трех основных формах [9, 29, 38]. К первой группе относятся неорганические водорастворимые соединения Si, которые способны мигрировать сквозь клеточные мембраны и легко выводятся из организма. Эти соединения, проникающие внутрь клеток, накапливаются в ядрах и митохондриях [30, 67, 84, 85], и, в частности, в митохондриях клеток почек [71]. Вторую группу (как и в растительных тканях) составляют соединения Si, растворимые в органических растворителях (орто- и олигокремниевые эфиры углеводов, стероидов, холина и фосфолипидов). Сюда же относятся ортокремниевые эфиры соединений белковой природы. В составе третьей группы обнаруживаются нерастворимые полимерные соединения Si (поликремниевые кислоты и аморфный кремнезем). Эти соединения имеют вторичное происхождение (аналогично «фитолитам» растительных тканей), а их отложения в организме ассоциированы с органическими молекулами, содержащими гидроксильные и аминокислотные группы. Примером могут служить кремниепротеиновые образования («камни») почек и желчного пузыря.

По современным представлениям Si необходим организму для обеспечения защитных функций, процессов обмена и дезинтоксикации [68]. Кремний вносит существенный вклад в функционирование соединительных тканей [50, 62], придает прочность, эластичность и непроницаемость стенкам кровеносных сосудов и препятствует проникновению липидов в плазму крови. Кремний входит в состав эластина кровеносных сосудов, и при атеросклерозе, когда содержание SiO_2 в соединительных тканях резко падает, наблюдается снижение эластичности стенок артерий одновременно с возрастанием их проницаемости [70]. Последнее свойство приводит к проникновению липидов в плазму крови и к их отложению внутри кровеносных сосудов. Кремний рассматривается как биологический «сшивающий» агент, участвующий в образовании молекулярной «архитектуры» полисахаридов и их комплексов с белками. Эта фракция Si придает эластичность соединительным тканям [75]. Кремний способствует биосинтезу коллагена [40], образованию и кальцификации костных тканей, а в шерсти и рогах животных связывает поперечными мостиками молекулы кератина, обеспечивая им прочность и гидрофобные свойства. Кремний участвует в метаболизме фосфора и в липидном обмене [47, 72], а также в поддержании своего равновесия с кальцием, которое тесно связано с процессами старения организма [36]. Участие кремния в метаболизме фосфолипидов проявляется, например, в том, что в их составе он может частично заменять фосфор. Установлено, что метаболизм Si регулируется гормональной системой [31, 39]. Вместе с тем избыток кремния может приводить и к неблагоприятным последствиям (силикозы, связанные с вдыханием силикатной пыли, и образование камней в почках).

Экспериментально показано, что на бескремниевой диете животные отстают в росте; у них ухудшается состояние шерсти и костей; при добавлении Si к пище указанные нарушения исчезают [37, 69, 78]. Введение кремния в пищевой рацион животных ускоряет рост молодых костей, способствует кальцификации и сращиванию поврежденных костных тканей [48, 78, 79, 74, 76].

Растительная пища (в частности, пшеничные отруби) несет в себе не только набор витаминов и незаменимых аминокислот, но и биофильный кремний, физиологическая потребность в котором несомненна. Ежедневно человеку требуется не менее 20–30 мг SiO_2 , которая поступает с водой, овощами и фруктами; уменьшение этой дозы может приводить к лимфатическим заболеваниям, рахиту, туберкулезу и злокачественным опухолям [9]. Подчеркивается, что физиологически активным (в отличие от неорганических силикатов) в первую очередь является «растительный» кремний, поэтому Si рассматривается как

важный компонент растительных кормов и продуктов питания [9]. Ниже рассматриваются различные методы определения кремния в биологических объектах и приводятся новые данные по содержанию форм этого элемента в растениях.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

Современные методы определения Si в растительных и животных тканях основаны на переводе всех форм этого элемента в мономерную форму ортокремниевой кислоты (H_4SiO_4) озолением материала, сплавлением золы с содой и выщелачиванием сплава [90]. Монокремниевая кислота реагирует с молибденовой кислотой, образуя кремниевомолибденовую кислоту (КМК), которая далее восстанавливается до интенсивно окрашенной кремниевомолибденовой сини (КМС). На этом основан известный фотометрический метод определения Si в растворе [6, 23, 24, 26, 83]. Предложен также полярографический метод определения КМК [42, 43].

Фотометрическому определению Si мешают ионы фосфора (V), мышьяка (V) и германия, которые тоже образуют желтые гетерополиокислоты с молибдатом. Для разделения Si и фосфора прибегают к осаждению последнего хлоридом железа и ацетатом натрия в присутствии NaOH [64]. Применяется также избирательная экстракция фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) из кислого раствора этилацетатом и изоамилацетатом [42, 43]. В этом случае, варьируя нормальность серной кислоты, можно достичь таких условий, при которых ФМК разрушается, а КМК сохраняется [64, 86]. Используют также различную скорость образования КМС и фосфорномолибденовой сини (ФМС), позволяющую определять фосфор и кремний в их смеси [77]. От фосфора (V), мышьяка (V), железа (III) и алюминия Si отделяют путем осаждения его с ниобием в качестве носителя [23, 59]. На колонках с анионитами можно изолировать Si от фосфатов и арсенатов. Способность Si образовывать летучие галогениды (например, SiF_4) позволяет отделить его, а также мышьяк и германий, от фосфора методом отгонки [3]. Из морской воды растворимый Si извлекают с помощью ионообменной хроматографии с последующим определением его масспектрометрическим методом [56].

Многие биологические и экологические исследования требуют определения только той фракции Si, которая химически связана с органическим веществом, например, при изучении ассимиляции соединений кремния в организме, при исследовании биологического круговорота кремния и при использовании этого элемента в качестве

индикатора переваримости кормов у растительноядных животных. Вместе с тем, растительный материал часто бывает загрязнен примесями минерального Si, в нем содержатся и другие формы кремния, не входящего в состав органического вещества. Кремний, химически связанный с органическим веществом растительной ткани, мы будем в дальнейшем называть органогенным. Методы экстракции и определения органогенного Si в настоящее время отсутствуют, и при оценке его содержания пользуются стандартными методами анализа общего кремния [23, 90]. Однако данный метод позволяет оценить лишь общее содержание Si — сумму растворимого, органогенного и полимерного. При сухом озолении весь органогенный Si попадает в состав золы в виде SiO_2 , т.е. переходит в нерастворимое состояние и его невозможно отделить от других форм кремния.

Нами [16] разработан метод избирательной экстракции органогенного кремния, обеспечивающий отдельное определение минеральных и органогенных форм этого элемента, не прибегая к озолению растительного материала. Для этого были подобраны такие условия обработки растительного материала, при которых освобождается только Si, связанный с органическим веществом, тогда как аморфный кремнезем и поликремниевые кислоты остаются в нерастворимом состоянии и не мешают анализу. Основываясь на этом методе, мы разработали две схемы анализа форм кремния в растениях.

Краткая схема [16] использует три отдельные навески растительного материала. В первой навеске путем озоления и сплавления золы с Na_2CO_3 или прямым определением на рентгенфлуоресцентном анализаторе устанавливается общее содержание Si. Вторая навеска обрабатывается 25%-ным водным аммиаком (30 мин. при 80 °C) и в этом экстракте методом КМС определяется растворимый минеральный Si (мономерная форма ортокремниевой кислоты и силикаты — соли метакремниевой кислоты). Третья навеска подвергается кислотному гидролизу (конц. HNO_3 , 10 мин. при 110 °C) для извлечения суммы органогенного и растворимого минерального Si. В полученном гидролизате определяется количество HNO_3 -гидролизуемого Si, а при необходимости — фосфора и алюминия. По разности между количеством HNO_3 -гидролизуемого и NH_4OH -растворимого кремния рассчитывается содержание органогенного Si, а по разности между содержанием общего Si (первая навеска) и HNO_3 -гидролизуемого Si (третья навеска) — количество нерастворимого (полимерного) кремния — поликремниевых кислот, аморфного кремнезема, опала растительных фитолитов и примесей почвенных частиц и пыли.

Развернутая схема, включающая анализ пяти форм кремния [17], предполагает обработку двух отдельных навесок исследуемого мате-

риала. В первой (путем озоления и спекания золы с Na_2CO_3) устанавливается общее содержание всех форм кремния. Вторая навеска последовательно обрабатывается спирто-бензольной смесью, 25%-ным водным аммиаком (10 мин. при 80 °С) и конц. HNO_3 (10 мин. при 110 °С). Спирто-бензольный экстракт извлекает липиды, а связанный с ними Si освобождается кислотным гидролизом (2 М CF_3COOH). Аммиачная обработка извлекает растворимый (минеральный) кремний и кремний, связанный с гидрофильными органическими соединениями (ГОС). Сумма этих форм Si определяется после кислотного гидролиза экстракта. Содержание Si фракции ГОС рассчитывается по разности между этой величиной и количеством растворимого Si (последний определяется непосредственно в аммиачном экстракте без его гидролиза). Кремний фракции ГОС представлен ортокремневыми эфирами углеводов, оксикарбоновых и оксibenзойных кислот и *o*-дифенолов. Азотная кислота извлекает Si, связанный с высокомолекулярными органическими соединениями (ВОС), составляющими органический «скелет» растительной ткани (белками, лигнином и полисахаридами — пектином и клетчаткой). Количество полимерного минерального Si рассчитывается по разности между общим содержанием этого элемента и суммой всех других его форм.

Кремний в препаратах из растительной ткани — в липидах, фосфолипидах и фракциях пектина — определяется специально разработанным микрометодом (экстракция 2М трифторуксусной кислотой, 10–20 мин. при 120 °С в закрытых тефлоновых пробирках). В модифицированном варианте используется фотохимическое восстановление Mo(VI) в составе КМК с применением рибофлавина в качестве фотосенсибилизатора. К 2,0 мл раствора, содержащего КМК, добавляют 0,5 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М рибофлавина и 0,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$. Раствор 10 мин. освещают синим светом лампы накаливания через комбинацию светофильтров ЖС-12 и СЗС-22 (освещенность в фокусе конденсора не менее $1,5 \cdot 10^5$ эрг/см²·сек). Фотометрические измерения с помощью спектрального хроматографического детектора (СКБ АМН) в микрокювете объемом 15 мкл и длиной оптического слоя 1,0 см позволяют определять оптическую плотность растворов в диапазоне 0–0,1 с точностью $\pm 0,001$ о.е. Точность определения кремния составляет в этом случае $\pm 0,005\%$ [18].

По данным К.Шварца [75] щелочной гидролиз (0,1 н. NaOH , 2 часа при 100 °С) извлекает почти весь связанный Si из препаратов гиалуроновой кислоты, в то же время из пектина цитрусовых при такой обработке отщепляется лишь 29% кремния; и только 1 н. NaOH (2 ч при 100 °С) извлекает 77% связанного кремния. 0,2 н. HCl (рН 1,2) за 18 часов при 24 °С извлекает 58% связанного Si из гиалуроновой

кислоты, а из пектина при тех же условиях освобождается лишь 9% этого элемента. Энзиматический гидролиз пектинов и гиалуроновой кислоты не освобождает связанный Si, а приводит лишь к образованию низкомолекулярных продуктов, содержащих этот элемент в ковалентно связанном состоянии [75]. По нашим данным щелочной гидролиз (даже в том варианте, когда он полностью извлекает Si из пектинов и других полисахаридов) оказывается непригодным для анализа растительных тканей в целом, так как связанный Si экстрагируется из них лишь частично. Поэтому, необходимо использовать гидролитическое расщепление растительных тканей с помощью кислот [16].

Было испытано несколько вариантов кислотного гидролиза [16], однако, оптимальной оказалась 10 мин. обработка конц. HNO_3 при 110°C . В этом случае из растительных тканей освобождалось максимальное количество Si и в то же время практически не растворялся минеральный кремний из кремнезема. В принятом нами варианте экстракции количество Si, попадающего в раствор из частичек почвы, незначительно и им можно пренебречь.

Ранее отмечалось [6], что сжигание органического вещества с помощью HNO_3 не позволяет получить белую золу (черные частицы угля мешают анализу). В предложенном варианте метода [16] полное сжигание материала не требуется, а способ извлечения органогенного Si является начальной стадией «мокрого озоления», где в результате окислительной деструкции тканей наблюдается гидролитическое отщепление связанного с органическим веществом Si. Извлеченный кислотой Si в экстракте быстро переходит в коллоидное состояние и может частично выпадать в осадок. На этот факт обращалось внимание и в работах К.Шварца [75]. Указанный эффект усиливается при увеличении температуры и времени обработки. Чтобы сохранить освобожденный Si в растворимом состоянии, экстракт (вместе с остатком растительной ткани) после нейтрализации азотной кислоты необходимо выдерживать 5 мин. при pH 8,0 и 80°C . Указанная предосторожность необходима, чтобы избежать потерь, которые вероятны, если кремниекислота в анализируемом растворе частично находится в коллоидном состоянии, особенно при содержании кремния в образце $< 0,5\%$.

Основным конкурентом Si в реакции образования гетерополи-кислот с молибденовой кислотой является фосфор, который переходит в раствор при всех способах кислотной экстракции. При этом извлекается практически одинаковое количество ортофосфата в отличие от кремния, количество которого зависит от условий экстракции. Эксперименты с добавкой ортофосфата к образцу растительного материала показали, что разделение кремния и фосфора возможно даже в том случае, если количество добавленного ортофосфата превышает содержание Si в 4 раза [16].

IV. СОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ КРЕМНИЯ В РАСТЕНИЯХ

Данные табл. 1 показывают, что при достаточно близком содержании общего Si растения могут существенно различаться по соотношению отдельных форм этого элемента. В рассматриваемой табл. в столбцах под цифрой 1 указано содержание Si на абс. сухой вес, а под цифрой 2 — доля каждой формы Si от общего содержания элемента в растении. Для травянистых растений приводится количество Si в их надземных органах, а для кустарников и деревьев — содержание этого элемента в листьях.

В луговых и степных фитоценозах максимальное содержание органогенного Si наблюдается в злаках, осоках и представителях семейства ситниковых. В лесных сообществах много Si содержат листья папоротников, а самыми крупными его накопителями на подмосковных лугах являются представители семейства хвощей. За редким исключением содержание органогенного Si составляет более 50% от общего его количества в растении. В растениях пойменного Звенигородского луга общее содержание Si колеблется от 0,6% (клевер, *Trifolium pratense*) до 4,2% (хвощ, *Equisetum sylvaticum*). Содержание органогенного Si составляет соответственно 0,3–2,3% от абс. сух. массы. Доля органогенного Si от суммы всех форм кремния колеблется в пределах от 47,4% (клевер) до 89,1% (молодые листья пырея ползучего, *Elytrigia repens*). Растворимый кремний находится в пределах от 3,3% (ситник, *Juncus articulatus*) до 11,2% (хвощ лесной) от общего содержания Si; полимерные формы Si — от 6,0% (пырей) до 33,8% (хвощ лесной). По-разному аккумулируют кремний листья деревьев. Если в листьях двух видов ольхи (*Alnus incana*, *A. glutinosa*) содержится 0,9% кремния, то в листьях ивы (*Salix viminalis*) его значительно больше — 2,1%.

Высоким общим содержанием кремния характеризуются надземные части растений сухой степи Северного Прикаспия: 1,6% (полынь австрийская, *Artemisia austriaca*) — 2,9% (полынь черная, *Artemisia pauciflora*). Исключение составляют листья вяза (*Ulmus pumila*), где обнаружено только 0,8% общего Si на сухую массу листа. Основными накопителями Si, кроме полыней, являются типчак (*Festuca sulcata*) и житняк (*Agropyron desertorum*). Содержание органогенного Si лежит в пределах от 0,6% (солянка, *Salsola laricina*) до 2,6% (*Artemisia pauciflora*), а его доля от общего суммарного кремния составляет 43,5% (грудница, *Linosyris villosa*) — 88,1% (*Artemisia pauciflora*). Единственным исключением являются представители семейства солянок (например, *Salsola laricina*), где отмечен самый низкий процент органо-

Таблица 1
Содержание различных форм Si в листьях и надземных
органах некоторых растений, в % на абс. сух. массу

Растения	Формы кремния						
	общий	органо- генный		раство- римый		нераство- римый	
		1	2	1	2	1	2
1	2	3	4	5	6	7	8
Московская обл., Звенигород							
<i>Achillea millefolium</i> , тысячелистник	2,4	1,8	74,3	0,2	9,5	0,4	16,2
<i>Alnus glutinosa</i> , ольха клейкая	0,9	0,5	61,4	0,1	8,0	0,3	30,7
<i>Alnus incana</i> , ольха серая	0,9	0,7	72,0	0,1	7,5	0,1	20,4
<i>Bidens tripartita</i> , череда	1,5	0,9	60,4	0,1	5,8	0,5	33,8
<i>Bromus inermis</i> , костёр	1,9	1,6	84,5	0,1	5,7	0,2	9,8
<i>Carex hirta</i> , осока	1,6	1,4	87,7	0,1	5,5	0,1	6,8
<i>Dactylis glomerata</i> , ежа	2,2	1,8	84,8	0,1	5,5	0,3	9,7
<i>Driopteris filix-mas</i> , папоротник	2,9	1,9	67,3	0,1	5,2	0,9	27,5
<i>Echinochloa crus-galli</i> , ежовник	2,9	2,1	72,3	0,3	10,9	0,5	16,8
<i>Elytrigia repens</i> , пырей	2,0	1,8	89,1	0,1	5,0	0,1	6,0
<i>Equisetum arvense</i> , хвощ	2,7	2,2	80,6	0,2	7,7	0,3	11,7
<i>Festuca pratensis</i> , овсяница	1,7	1,4	83,9	0,1	7,2	0,2	8,9
<i>Hypericum maculatum</i> , зверобой	2,0	1,4	73,1	0,1	6,1	0,5	20,8
<i>Juncus articulatus</i> , ситник	2,2	1,6	72,7	0,1	4,6	0,5	22,7
<i>Lusula pilosa</i> , ожика	2,1	1,5	72,0	0,1	4,8	0,5	23,2
<i>Phleum pratense</i> , тимopheевка	1,8	1,3	74,3	0,1	7,8	0,4	17,9
<i>Poa pratense</i> , мятлик	1,7	1,4	84,3	0,2	9,9	0,1	5,8
<i>Polygonum aviculare</i> , горец	2,0	1,4	70,6	0,1	5,6	0,5	23,8
<i>Primula veris</i> , первоцвет	1,0	0,7	75,3	0,1	4,1	0,2	20,6
<i>Tanacetum vulgare</i> , пижма	2,6	1,8	71,2	0,2	8,2	0,6	20,6
<i>Trifolium pratense</i> , клевер	0,6	0,3	47,4	0,1	7,0	0,2	45,6
Северный Прикаспий							
<i>Agropyron desertorum</i> , житняк	2,3	1,7	71,8	0,2	6,4	0,4	21,8
<i>Artemisia austriaca</i> , полынь	1,6	0,9	59,6	0,1	3,9	0,6	36,5
<i>Artemisia pauciflora</i> , полынь	2,9	2,6	88,1	0,1	3,1	0,2	8,8
<i>Ferula varia</i> , ферула	1,0	0,8	80,0	0,1	10,0	0,1	10,0
<i>Kochia prostrata</i> , прутняк	2,0	1,3	64,2	0,1	7,0	0,6	28,9
<i>Limonium</i> sp., кермек	1,8	1,2	66,7	0,1	5,5	0,5	27,8
<i>Linosyris villosa</i> , грудница	1,8	0,8	44,4	0,1	5,5	0,9	50,1
<i>Poa bulbosa</i> , мятлик	2,2	1,5	68,7	0,1	4,2	0,6	27,2
<i>Polygonum patulum</i> , горец	1,8	1,1	61,1	0,1	5,5	0,6	33,4
<i>Salsola laricina</i> , солянка	1,9	0,6	29,6	0,3	12,7	1,0	57,7
<i>Salvia nemorosa</i> , шалфей	1,6	1,2	71,9	0,1	6,1	0,3	22,0
<i>Thymus marschallianus</i> , тимьян	2,2	1,7	81,0	0,1	5,0	0,4	14,0

см. продолжение табл. 1

продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Тебердинский заповедник, Кавказ, альпийский луг (2800 м)							
<i>Antennaria dioica</i> , кошачья лапка	0,8	0,6	72,2	0,1	12,6	0,1	15,2
<i>Carex umbrosa</i> , осока	1,8	1,1	63,6	0,2	10,8	0,5	25,6
<i>Deschampsia flexuosa</i> , луговик	2,5	1,8	72,5	0,2	9,7	0,5	17,8
<i>Festuca ovina</i> , овсяница	2,2	1,9	83,9	0,2	9,4	0,1	6,7
<i>Gnaphalium supinum</i> , сушеница	1,3	1,0	79,9	0,2	11,2	0,1	8,9
<i>Hedysarum caucasicum</i> , копеечник	1,3	0,9	71,3	0,1	7,8	0,3	20,9
<i>Leontodon hispidus</i> , куль-баба	1,1	0,8	71,9	0,1	10,6	0,2	17,5
<i>Matricaria caucasica</i> , ромашка	1,3	1,1	81,3	0,1	10,5	0,1	8,2
<i>Nardus stricta</i> , белоус	1,7	1,2	71,5	0,2	11,0	0,3	17,5
<i>Phleum alpinum</i> , тимopheевка	1,9	1,5	80,4	0,2	9,0	0,2	10,6
<i>Scorzonera cava</i> , козелец	1,9	1,4	73,2	0,1	5,7	0,4	21,1
<i>Sibbaldia procumbens</i> , сиббальдия	1,3	1,0	73,7	0,1	10,5	0,2	15,8
<i>Taraxacum stevehu</i> , одуванчик	1,6	1,3	80,9	0,1	5,7	0,2	13,4
Ботанический сад МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва							
<i>Achillea filipendulina</i> , тесячелистник	2,0	1,7	83,8	0,1	5,4	0,2	10,8
<i>Armeniaca sibirica</i> , абрикос	1,7	1,1	65,9	0,1	6,9	0,5	27,2
<i>Asparagus officinalis</i> , спаржа	0,8	0,5	66,2	0,1	15,6	0,2	18,2
<i>Betonica foliosa</i> , буквица	1,1	0,7	64,9	0,2	14,9	0,2	20,2
<i>Cercidiphyllum japonicum</i> , багряник	1,9	1,4	73,7	0,2	12,4	0,3	13,9
<i>Eleutherococcus senticosus</i> , элеутерокок	1,3	0,9	69,2	0,2	15,8	0,2	15,0
<i>Festuca inarmata</i> , овсяница	2,1	1,5	69,7	0,2	10,9	0,4	19,4
<i>Gentiana decumbens</i> , горечавка	0,8	0,5	67,1	0,1	13,9	0,2	19,0
<i>Hepatica nobilis</i> , печёночница	1,0	0,7	74,1	0,1	6,7	0,2	19,2
<i>Iberis sempervirens</i> , иберис	2,5	1,5	61,4	0,3	12,7	0,7	25,9
<i>Juglans mandshurica</i> , китайский орех	2,2	1,5	67,7	0,2	11,1	0,5	21,2
<i>Malus mandshurica</i> , яблоня	1,6	0,9	59,5	0,2	10,7	0,5	29,7
<i>Polygonatum maximoviczi</i> , купена	0,6	0,3	59,6	0,2	15,8	0,1	24,6
<i>Rhodiola linearifolia</i> , родиола	2,9	1,5	52,0	0,5	17,4	0,9	30,6
<i>Rhododendron sichotense</i> , рододендрон	0,8	0,5	68,8	0,1	11,7	0,2	19,5
<i>Sasa spiculosa</i> , бамбук колосковый	3,1	1,4	46,9	0,1	4,6	1,6	48,5
<i>Sedum hybridum</i> , очиток	3,6	1,9	53,2	0,5	13,1	1,2	33,7
<i>Taxus cuspidata</i> , тисс	2,4	1,6	67,2	0,2	9,0	0,6	23,8
Южный Алтай, Баян-Чаган (2800 м)							
<i>Astragalus botrioides</i> , астрагал	1,2	0,8	67,0	0,1	8,0	0,3	25,0
<i>Festuca ovina</i> , овсяница	2,5	1,8	71,3	0,1	6,8	0,6	21,9
<i>Gentiana algida</i> , горечавка	0,9	0,6	66,7	0,1	11,1	0,2	22,2
<i>Kobresia myosuriodes</i> , кобрезия	2,6	1,5	57,9	0,3	12,9	0,8	29,2
<i>Potentilla nivea</i> , лапчатка	1,1	0,7	64,0	0,2	18,0	0,2	18,0
<i>Pulsatilla multifida</i> , сон-трава	0,9	0,6	68,1	0,1	9,6	0,2	22,3
Крым, Никитский ботанический сад							
<i>Chamatrops humilis</i> , пальма	3,8	1,8	48,2	0,2	5,5	1,8	46,3
<i>Juniperus communis</i> , можжевельник	2,8	2,1	76,2	0,2	7,6	0,5	16,2
<i>Magnolia grandiflora</i> , магнолия	2,5	1,3	53,0	0,2	9,4	1,0	37,6
<i>Musa basjoo</i> , банан	1,9	0,9	49,2	0,1	4,6	0,9	46,2
<i>Phyllostachys nigra</i> , бамбук	2,7	1,2	47,4	0,2	6,0	1,3	46,6

окончание табл. 1							
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Ph. Viridiglaucescens</i> , бамбук	3,9	1,7	43,7	0,2	4,8	2,0	51,5
<i>Quercus pubescens</i> , дуб	2,2	1,2	52,2	0,1	4,9	0,9	42,8
<i>Trachycarpus fortunei</i> , пальма веерная	4,7	2,1	44,8	0,2	4,9	2,4	50,3
Растения, выращенные в условиях оранжереи							
<i>Amaranthus cruentus</i> , амарант	1,7	1,3	75,2	0,1	7,1	0,3	17,7
<i>A. tricolor</i> , амарант	1,8	1,3	74,0	0,1	7,9	0,4	18,1
<i>Chrysanthemum coronarium</i> , хризантема	1,4	1,1	78,5	0,1	7,2	0,2	14,3
<i>Crassula</i> sp., зеленый лист, толстянка	3,7	1,9	50,4	0,5	13,7	1,3	35,9
<i>Crassula</i> sp., сухой лист	21,4	0,0	0,0	1,1	5,3	20,3	94,7
<i>Hippophae rhamnoides</i> , облепиха	2,3	1,8	78,6	0,2	7,7	0,3	13,7
<i>Melissa officinalis</i> , мелисса	1,6	0,8	52,2	0,1	3,1	0,7	44,7
<i>Mentha piperita</i> , мята	1,5	0,8	50,0	0,1	4,6	0,6	45,4
<i>Schisandra chinensis</i> , лимонник	1,5	1,0	70,7	0,1	6,8	0,4	22,4
Гербарные образцы, дендрарий г. Сочи							
<i>Cryptomeria japonica</i> , криптомерия	2,1	1,3	63,5	0,2	11,4	0,6	25,1
<i>Eucalyptus sideroxylon</i> , эвкалипт	2,1	1,3	63,5	0,2	11,4	0,6	25,1
<i>Feijoa sellowiana</i> , фейхоа	0,9	0,6	61,2	0,1	9,7	0,2	29,1
<i>Ficus carica</i> , инжир	1,8	0,9	53,1	0,2	11,8	0,7	35,1
<i>Ginkgo biloba</i> , гинкго	3,2	1,7	53,6	0,2	7,2	1,3	39,2
<i>Liriodendron tulipifera</i> , тюльпанное дерево	1,9	1,1	58,0	0,1	7,3	0,7	34,7
<i>Punica granatum</i> , гранат	1,1	0,7	58,7	0,1	9,7	0,3	31,6

генного Si — 29,6%. Доля растворимого Si колеблется в пределах от 3,1% (полынь черная) до 12,7% (солянка); полимерные формы Si составляют 8,8% (полынь черная) — 57,7% (солянка) от суммы всех форм этого элемента. В среднем для растений зоны сухих степей характерно высокое содержание полимерных форм кремния (20–57,7% от суммы), что существенно отличает их от растительности подмосковных лугов.

В наземной части растений альпийского луга (Теберда, высота 2800 м) общее содержание кремния лежит в пределах от 0,8% (кошачья лапка, *Antennaria dioica*) до 2,5% (луговик, *Deschampsia flexuosa*). Основными накопителями кремния являются луговик, овсяница (*Festuca ovina*), козелец (*Scorzonera cava*) и белоус (*Nardus stricta*). Второе место по накоплению элемента занимают сушеница (*Gnaphalium supinum*), сиббальдия (*Sibbaldia procumbens*) и копеечник (*Hedysarum caucasicum*). Содержание органогенного Si составляет соответственно 0,6% (*Antennaria dioica*) — 1,9% (*Festuca ovina*). При этом доля органогенного Si всегда значительно превышает 50% и колеблется в пределах от 71,3% (*Hedysarum caucasicum*) до 84,3% (*Festuca varia*). Растворимый Si колеблется от 5,7% (одуванчик, *Taraxacum stevehu* и козелец) до 12,6% (кошачья лапка). А доля полимерных форм этого элемента

составляет от 6,5% (*Fistuca varia*) до 25,6% (осока, *Carex umbrosa*), что сближает растения альпийского луга с растительностью пойменных подмосковных лугов.

Растения высокогорных лугов Южного Алтая, где преобладают осоково-злаковые сообщества, накапливают почти столько же Si, как и представители флоры сухой степи. Доминируют несколько видов кобрезии, среди которых *Kobresia myosuriodes* накапливает до 2,6% кремния. *Festuca ovina* (2,5% общего Si) превосходит по этому показателю овсяницу овечью тебердинского альпийского луга (2,2% Si). Содержание полимерных форм Si составляет 21,9–29,2% от его общего количества. В надземной части астрагала (*Astragalus botrioides*) количество Si достигает 1,2%, причем, как и у злаковых, доля полимерных форм кремния составляет 25,0%. Накапливает в надземной части кремний и лапчатка (*Potentilla nivea*) — 1,1%. Прострел (сон-трава, *Pulsatilla multifida*) и горечавка холодная (*Gentiana algida*) известны как растения, используемые тибетской медициной, и содержат в надземной части 0,9% кремния.

Показать распределение форм Si в растительном царстве можно на примере коллекции ботанического сада МГУ (Москва). Выращенные в одинаковых климатических условиях представители флоры Алтая, Юго-восточной Сибири и Средней Азии подчиняются общим закономерностям, отмеченным нами выше. Максимальными накопителями кремния являются растения семейства толстянковых — очиток, *Sedum hybridum* (3,6% Si) и родиола линейнолистная, *Rhodiola linearifolia* (2,9% Si). Для них характерно и высокое накопление полимерных форм (30,6–33,7% от общего количества кремния). Второе место занимает бамбук колосковый (*Sasa spiculosa*), накапливающий в листьях до 3,1% Si. При этом органогенный кремний и кремний полимерных форм присутствуют в листьях этого растения в близких количествах (46,9 и 48,5% соответственно). Накапливает кремний и хвоя тисса остроконечного, *Taxus cuspidata* (2,4%) с тенденцией к аккумуляции полимерных форм элемента (23,8–25,9% от общего Si).

Среди листопадных деревьев максимальным накопителем Si является китайский орех, *Juglans mandshurica* (2,2% в листьях). Листья багряника японского (*Cercidiphyllum japonicum*) и абрикоса сибирского (*Armeniaca sibirica*) также накапливают кремний (1,9 и 1,7% соответственно). Много Si содержится в листьях лекарственных растений: элеутерококка, *Eleutherococcus senticosus* (1,3%), буквицы олиственной, *Betonica foliosa* (1,1%) и горечавки лежачей, *Gentiana decumbens* (0,8%). Некоторые из этих растений входят в состав тибетских многокомпонентных лекарственных смесей, например, в «Полный сбор граната». Интересно отметить, что в состав этих сборов наряду с

«кремнефильными растениями» входят и кремниесодержащие добавки — «силикат» и «толченный панцирь краба» [5].

Высокое накопление Si отмечено и в субтропической растительности Никитского ботанического сада: 1,9% (листья банана, *Musa basjoo*) — 4,7% (листья веерной пальмы, *Trachycarpus fortunei*). Содержание органогенного Si колеблется в пределах от 1,0% (листья банана) до 2,1% (веерная пальма), при этом наблюдается низкая доля органогенного кремния (не более 53%). Исключение составляет лишь хвоя можжевельника (*Juniperus communis*), где доля органогенного Si составляет 76,2% от общего содержания элемента. Растворимый Si обнаруживается в количестве от 4,6% (листья банана) до 9,4% (листья магнолии, *Magnolia grandiflora*) от общего содержания элемента. Для растений субтропического пояса характерно высокое (до 50% и более) содержание полимерных форм Si. Доля полимерного Si составляет 16,2% (можжевельник) — 51,5% (бамбук, *Phyllostachys viridiglaucescens*).

Указанные закономерности подтверждают гербарные образцы листьев субтропических растений (дендрарий г. Сочи). Максимальное накопление Si отмечено в листьях гинкго, *Ginkgo biloba* (3,2%), причем 39,2% от этого количества приходится на полимерные формы. Второе место занимают эвкалипт (*Eucalyptus sideroxylon*) — 2,1% Si в листьях и криптомерия японская (*Cryptomeria japonica*) — 2,1% Si в хвое. Накапливается Si и в листьях тюльпанного дерева (*Liriodendron tulipifera*), где при общем содержании элемента 1,9% на полимерную форму приходится 34,7% от этого количества.

Относительно высоким содержанием кремния в листьях характеризуются лекарственные растения, выращенные в условиях оранжереи (табл. 1). К этой же группе растений можно отнести и несколько видов амаранта [17, 19]. Общее количество Si лежит в пределах от 1,5 (лимонник китайский, *Schisandra chinensis*) до 2,3% (облепиха, *Hippophae rhamnoides*). Органогенный кремний составляет от 0,8% (мята, *Mentha piperita*) до 1,8% (облепиха), а его доля от общего содержания кремния колеблется в пределах от 50% (мята) до 78,6% (облепиха). Растворимый Si обнаруживается в количестве 3,1% (мелисса, *Melissa officinalis*) — 7,9% (амарант, *Amaranthus tricolor*) от общего содержания элемента. Высокой оказалась и доля полимерных форм кремния: 13,7% (облепиха) — 45,4% (мята) от суммарного содержания Si. В листьях валерианы (*Valeriana officinalis*), выращенной в оранжерее, содержалось 0,6% кремния, а в полевых условиях листья этого растения накапливали 1,0% Si.

Растения семейства толстянковых (*Crassulaceae*) при высокой зольности (11,7%) накапливают много Si в зеленых листьях. В верхних листьях одного из представителей этого семейства общее содержание

Si составило 3,7%, а на долю органогенной формы пришлось 50,4% от общего содержания кремния. Доля растворимого и полимерного кремния составила соответственно 13,7% и 35,9%. Оказалось, что Si концентрируется в нижних (совершенно высохших) листьях растения, которые на 30% состоят из клетчатки, а остальные 70% представлены зольными элементами, причем около 60% приходится на долю кальция и около 30% — на Si. При зольности 69,4% в этих листьях практически отсутствовал органогенный Si, хотя общее количество элемента составляло 21,4%. Этот кремний на 94,7% был представлен нерастворимой формой, вероятно, поликремниевыми кислотами в сочетании с силикатом кальция.

Особый интерес представляет CO_2 - и N_2 -ассимилирующая симбиотическая культура водного папоротника азоллы (*Azolla pinnata*) и сине-зеленой водоросли *Anabaena azollae*, выращенная на искусственной питательной среде (использованы 18-ти дневные растения, освещенность составляла 10.000–12.000 лк). Искусственная питательная среда, как правило, не содержит связанного азота и кремния (среды Ольсена или Хогланда), и папоротник усваивает Si, содержащийся в качестве примеси в солях, используемых для приготовления сред (в нашем случае такая минерализация среды составляла 0,5 мг/л SiO_2). Азоллу выращивали в кюветах размером 40×25×4 см, и за 8–10 дней папоротник покрывал всю поверхность кюветы. Среда менялась через каждые 4 дня, поэтому количество Si в ней периодически восполнялось. В питательную среду вносили раствор кремниевых кислот, полученный по методу Роуселла и Леонарда [72]. SiO_2 сплавляли с Na_2CO_3 , выщелачивали сплав водой и пропускали водный раствор через катионит Дауэкс-50. В результате имели раствор кремниевых кислот, содержащий 15% моно- и дикремниевой кислот и 75% олиго- и поликремниевых кислот, который доводили до нужной концентрации.

При выращивании в обычной среде азолла усваивала немного кремния (до 0,3%), но когда вносили дополнительное количество Si, ассимиляция этого элемента возрастала (табл. 2). Минерализацию 5–10 мг/л SiO_2 имеют некоторые природные воды (родники, ручьи, болота), и азолла, выращенная при таких концентрациях Si в среде, содержала уже 0,7–1,2% кремния (при зольности 4,8–5,1%). Рассмотренная система позволяет изучать поглощение кремния растением при контролируемом количестве кремния в среде. Содержание фосфора в золе растения при возрастающем количестве кремния практически не менялось. Ранее отмечалось, что микроскопический грибок *Aspergillus niger* хорошо растет в среде, где отсутствует фосфор, усваивая кремниекислоту, и наоборот, в присутствии неорганических фосфатов потребление кремния замедляется [58]. Азолла накапливает

Таблица 2
Содержание различных форм Si
в некоторых водных растениях и водорослях, в % на абс. сух. массу

Растения	Si орга- ногенный	Si мине- ральный		Si общий
		р*	п**	
<i>Azolla pinnata</i> , азолла (0,5 мг/л SiO ₂ в среде)	0,1	0,1	0,1	0,3
то же (5,0 мг/л SiO ₂ в среде)	0,4	0,1	0,2	0,7
то же (10,0 мг/л SiO ₂ в среде)	0,9	0,1	0,3	1,3
<i>Galium polustre</i> , подмареник	0,7	0,5	0,1	1,3
<i>Laminaria japonica</i> , морская капуста (ламинария)	0,7	0,1	0,3	1,1
<i>Lemna trisulca</i> , ряска	0,4	0,1	0,2	0,7
<i>Lemna minor</i> , ряска	0,3	0,1	0,1	0,5
<i>Mastigocladus laminosus</i>	1,0	0,3	1,8	3,1
<i>Nasturtion officinale</i> , водяной кресс	0,8	0,1	0,2	1,1
<i>Nuphar luteum</i> , кубышка	0,5	0,1	0,1	0,7
<i>Spirulina platensis</i> , спирулина	0,2	0,1	0,1	0,4

р* — растворимый,
 п** — полимерный.

и полимерную форму кремния — до 22,5% от общего содержания Si. В этой связи необходимо отметить следующее интересное наблюдение.

Во фракции хлоропластов, выделенной из клеток азоллы, обнаруживаются микроскопические образования (микротельца), по форме напоминающие «ажурную конструкцию» самого папоротника [20]. Микротельца появляются на дне пробирки при центрифугировании фракции хлоропластов (25.000 об/мин.), а под микроскопом они выглядят в 2–3 раза крупнее клеток водоросли *Anabaena azollae*. Микротельца содержат азот (12,0%), фосфор (2,6%), кальций (0,5%) и магний (3,5–5,0%), а по нашим данным в их состав входят и поликремниевые кислоты, образуя своеобразные фитолиты. Содержание Si в микротельцах составляет 0,9–1,2%.

Ассимилируют кремний и болотные ряски (*Lemna minor* и *L. trisulca*). При содержании SiO₂ в воде природного водоема 3,5 мг/л они накапливают 0,5–0,7% Si (табл. 2), причем, за период с июня по сентябрь 1998 г. *Lemna trisulca* увеличила по нашим данным содержание Si практически в 2 раза.

Кубышка желтая (*Nuphar luteum*) содержит 0,7% кремния. Водяной кресс (*Nasturtion officinale*) накапливает в листьях 1,1% кремния, а подмареник болотный (*Galium polustre*) — 1,3% Si. Для сравнения, подмареник мягкий (*G. mollugo*), растущий в сосновом лесу, т.е. в сухих условиях, накапливает только 0,5% Si.

Еще один яркий пример ассимиляции кремния показывает термофильная сине-зеленая водоросль *Mastigocladus laminosus*, которая в природных условиях обитает в горячих источниках при температурах 60–80 °С (Нижне-Семячинские горячие источники, Камчатка). Клетки водоросли обладают высокой прочностью, и простым «замораживанием-оттаиванием» из них нельзя извлечь фикоцианин (как это легко достигается в случае чистой культуры *Spirulina platensis*). Клетки разрушаются только ультразвуковой обработкой суспензии (20 кГц, 10 мин.), при этом оптические и флуоресцентные свойства фикоцианинов из обеих водорослей практически совпадают. Особая прочность клеточной стенки связана, вероятно, с высоким содержанием в ней кремния. Предполагается, что ортокремниевая кислота (и олигокремниевые кислоты) в клеточной стенке образуют ортокремниевые эфиры с белками, а также с полисахаридами [9], что и обуславливает термоизоляцию клетки. С белками Si связывается либо через свободные ОН-группы оксиаминокислот (серина, тирозина и треонина), либо посредством N–Si связей с аминогруппами N-концевых аминокислот. В структуре клетчатки кремний, возможно, служит «сшивающим» агентом между сахарными остатками, образуя силоксановые мостики. Клеточную мембрану в этой связи можно рассматривать как своеобразный «биокристалл», включающий органические и минеральные компоненты.

В большинстве растений (табл. 3) преобладает форма кремния, связанная с высокомолекулярными органическими соединениями

Таблица 3
Содержание различных форм органогенного Si
в надземных органах некоторых растений, в % на абс. сух. массу

Растения	Si липидов	Si ГОС	Si БОС
<i>Amaranthus cruentus</i>	0,2	0,2	0,9
<i>A. tricolor</i>	0,2	0,2	0,9
<i>Artemisia austriaca</i>	0,1	0,1	0,7
<i>Echinochloa crus-galli</i>	0,2	0,4	1,5
<i>Equisetum arvense</i>	0,2	0,9	1,1
<i>Hippophae rhamnoides</i>	0,2	0,3	1,4
<i>Melissa officinalis</i>	0,1	0,1	0,6
<i>Mentha piperita</i>	0,1	0,1	0,6
<i>Poa bulbosa</i>	0,2	0,2	1,1
<i>Polygonum aviculare</i>	0,2	0,2	0,9
<i>P. patulum</i>	0,2	0,2	0,9
<i>Primula veris</i>	0,1	0,1	0,5
<i>Salvia nemorosa</i>	0,1	0,2	0,9
<i>Schisandra chinensis</i>	0,2	0,1	0,7
<i>Thymus marschallianus</i>	0,2	0,2	1,3

(ВОС), доля которой составляет от 50,9% (хвощ полевой) до 75,3% (листья мяты перечной) от общего количества органогенного Si. Доля кремния, связанного с липидами, составляет от 8,0% (ежевник, *Echinoploa crus-galli*) до 15,7% (амарант, *Amaranthus cruentus*). Кремний гидрофильных органических соединений (ГОС) обнаруживается в количестве 9,7% (полынь австрийская) – 39,5% (хвощ полевой) от суммы всех трех форм органогенного кремния, а среднее содержание этой фракции Si в растениях составляет 10–17%.

Для лекарственных растений характерно накопление кремния в листьях, а у злаков этот элемент в основном концентрируется в стебле, причем органогенного Si в листьях лекарственных растений содержится более 50% от общего количества (52,2–77,9%), а в стеблях его содержание составляет меньше 50% (45,7–48,4%). Доля растворимого Si в листьях составляет 3,1–6,4% от общего Si, а в стебле она в 2 раза больше: 6,5–11,2%. Доля полимерного Si в листьях колеблется в пределах 15,7–44,7% от общего содержания элемента, а в стебле она составляет 42,7–45,2%. В стебле у амарантов почти в три раза больше полимерного кремния, чем в листьях.

Исключение представляют мята перечная и Melissa лекарственная, где в листьях и в стебле содержится почти одинаковое количество полимерного кремния (в % от общего содержания). В листьях злаковых органогенный Si составляет 67,5–69,2% от суммы всех форм, а в стебле — от 48,0 до 52,5%. Доля растворимого Si в стеблях и листьях составляет соответственно 9,1–14,3% и 11,5–14,7%. В листьях у злаковых фракция полимерного Si обнаруживается в количестве 17,6–20,2% от общего содержания элемента, а в стеблях доля этой фракции составляет уже 36,4–38,5%.

В процессе вегетации содержание Si в растениях возрастает [9]. Это хорошо заметно на примере хвоща (*Equisetum sylvaticum*), в надземной части которого общее содержание Si за три месяца увеличилось с 3,1% до 4,2%. При этом содержание органогенного Si снизилось незначительно (на 0,5%). Количество растворимого кремния с июня по август уменьшилось в два раза (а его доля изменилась от 30,2 до 11,3%). Содержание полимерного кремния возросло за это время почти в 4 раза и его доля увеличилась с 11,8 до 33,3%.

Общее содержание кремния в корнях растений выше чем в надземной части. При этом доля органогенного Si в корнях всегда меньше 50% и составляет 34,0–36,6% от общего содержания (амарант, овсяница овечья). Количество растворимого Si в корнях у амаранта почти в 6 раз больше, чем в листьях, а содержание полимерного — соответственно больше в 2 раза. Таким образом в корнях наблюдается относительное накопление минеральных форм кремния.

V. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ КРЕМНИЯ ПО ОСНОВНЫМ КОМПОНЕНТАМ РАСТИТЕЛЬНОЙ ТКАНИ

Специально выделенные препараты (липидов, общего белка, клетчатки, лигнина и пектинов) обрабатывали конц. HNO_3 или $2\text{M CF}_3\text{COOH}$ (как описано выше) и переводили извлеченный Si в раствор $2\text{н. H}_2\text{SO}_4$, в котором количество Si определяли стандартным методом КМС. Точность определения Si как и при анализе растительной пылицы составила $\pm 0,005\%$ [18]. Основная часть органогенного кремния (до 66,0% в листьях дуба опушенного) оказалась связанной с белком. С липидами было связано от 11,0% (злаковые) до 15,7% (амарант) органогенного кремния. Доля кремния, находящегося в клетчатке, составила 8,5% (*Salvia nemorosa*) — 15,4% (хвощ полевой). Клетчатку выделяли по методу Кюршнера и Ганека гидролизом растительной ткани смесью азотной и уксусной кислот [4]. С общим лигнином оказалось связано от 3,0% (*Festuca ovina*) до 9,5% (хвощ полевой) органогенного кремния. В препаратах суммарного пектина обнаружилось от 3,4% (*Azolla pinnata*) до 7,1% (амарант) кремния от содержащегося в этих растениях органогенного кремния.

Кремний в изученных препаратах был неоднороден по прочности связи с органическим веществом. Практически во всех препаратах присутствовал свободный (легко связанный) «молибдат-активный» кремний, извлекаемый $2\text{н. H}_2\text{SO}_4$, а применением различных условий гидролиза (варьирование температуры, крепости кислоты и времени ее воздействия) можно было извлечь разные количества связанного кремния. Поэтому для сравнительных анализов мы предлагаем рассматривать 3 формы кремния: свободную (обработка $2\text{н. H}_2\text{SO}_4$), легко гидролизруемую (сумма фракций, извлекаемых $1\text{M CF}_3\text{COOH}$ за 10 мин. при 100°C , за вычетом свободного кремния) и прочно связанную (остаточный кремний, извлекаемый только $2\text{M CF}_3\text{COOH}$ за 10 мин. при 120°C). В дальнейшем при оценке количества прочно связанного кремния мы используем разность между его общим содержанием в препарате и суммой свободного и легко гидролизуемого кремния. Полученные данные свидетельствуют о том, что на фракцию легко гидролизуемого кремния приходится почти 50% от суммы трех указанных форм. Ниже будет показано, что это утверждение справедливо для всех типов изученных препаратов (белков, пектинов, растворимого лигнина, липидов и фосфолипидов).

Остановимся отдельно на содержании Si в препаратах растительного белка. Хорошим примером в этом отношении являются листья амарантов. У четырех видов изученных растений 0,5–0,7% содержащегося в них кремния обнаруживалось в препаратах белка. Доля этого кремния составляла 51,5% (*Amaranthus hypochondriacus*) — 56,5% (*A.*

tricolor) от общего количества органогенного Si листьев. При содержании белка в листьях от 15,4 до 19,9% в самом белке может присутствовать до 3,4% Si, причем доля прочно связанного Si составляет 9–17% от указанной величины. Например, в препарате белка из листьев *Amaranthus hypochondriacus* при общем содержании кремния 2,7% наблюдалось следующее распределение этого элемента по фракциям: 0,77% — свободный, 1,53% — легко гидролизующийся и 0,41% — прочно связанный. Этот Si, по видимому, представлен ортокремниевыми эфирами оксиаминокислот, однако, нельзя исключать и образование Si–N связей со свободными аминогруппами. У бобовых, например, у *Trifolium pratense*, с общим белком связано в 4 раза меньше кремния (0,14% на сухую массу листа), хотя содержание белка лежит в тех же пределах, что и в листьях амарантов. Отсюда следует, что листья амарантов одновременно богаты и белком, и кремнием, причем именно той формой Si, которую можно назвать «биофильной» (связанной с компонентами растительной ткани, которые легко усваиваются организмом). Препараты белка извлекали разрушением растительной ткани в гомогенизаторе с последующей экстракцией боратным буфером и осаждением сульфатом аммония [15].

Липидная фракция листьев по нашим данным связывает от 11,0% (у злаков) до 15,8% (*Polygonum patulum*) Si от общего количества органогенного кремния (или 0,1–0,3% от абс. сух. массы листа). Анализ липидов и фосфолипидов проводили по методу Фолча [46] в модификации для растительных тканей [14]. Обезвоженный ацетоном (на холоду) свежий растительный материал экстрагировали смесью $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1) в аппарате Сокслета, упаривали растворитель и остаток растворяли в 10 мл CHCl_3 . Раствор промывали водой, 0,1 н. HCl (удаление неорганического фосфора) и встряхивали с 3%-ным NaHCO_3 для отделения свободных жирных кислот. Далее раствор концентрировали до объема 3,0 мл и фосфолипиды осаждали прибавлением 30,0 мл ацетона. Препарат фосфолипидов разделяли на фракции методом тонкослойной хроматографии в системе $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (65:25:4), проявляя пятна по окрашиванию в парах иода, а также по молибдатной реакции на фосфор.

Учитывая содержание в листьях липидов (2,6–2,9%), можно рассчитать количество связанного в липидах кремния по отношению к навеске липидной фракции. Оказалось, что прочно связанный с липидами кремний составляет 0,18% (*Mentha piperita*) — 0,57% (*Amaranthus cruentus*) от веса препарата (табл. 4). Высокое содержание общего Si в препаратах липидов ранее связывали с возможностью образования мицеллярных комплексов олигокремниевых кислот с лецитином, холином и холестерином [57]. Такие комплексы образуются посред-

Таблица 4
**Содержание Si в липидах и фосфолипидах,
 выделенных из свежих листьев некоторых растений**

Растения	Si липидов		Si фосфолипидов	
	общий, % от абс. сух. мас- сы листа	прочно- связанный, % от массы липидов	прочно- связанный, % от мас- сы фосфо- липидов	% от суммы Р и общего Si фосфо- липидов
<i>Amaranthus cruentus</i>	0,19	0,57	0,21	34,2
<i>Artemisia austriaca</i>	0,13	0,35	0,11	40,0
<i>Chrysanthemum coronarium</i>	0,14	0,33	0,14	37,9
<i>Melissa officinalis</i>	0,12	0,31	0,19	28,7
<i>Mentha piperita</i>	0,11	0,18	0,19	29,6
<i>Polygonum patulum</i>	0,18	0,43	0,07	44,2
<i>Primula veris</i>	0,10	0,24	0,15	32,5
<i>Salvia nemorosa</i>	0,15	0,44	0,12	38,0

ством водородных связей или за счет простых ионных связей между ортокремниевой кислотой и N^+ -атомами липида и обладают растворимостью в полярных органических растворителях. В таком виде минеральный Si может извлекаться из растительной ткани, хотя не исключается и вторичное образование мицеллярных структур в процессе самой экстракции, особенно при использовании гидрофильных органических растворителей или азеотропных смесей, учитывающих содержание воды в сырой растительной ткани. Поэтому анализ органических экстрактов рекомендуется проводить в пластиковой посуде, избегая контаминаций с лабораторной пылью. Предложенный нами ступенчатый гидролиз препарата позволяет вычленить из общего количества кремния фракцию, прочно связанную с органическим веществом, которая, по нашему мнению, является важной биохимической (и фармакологической) характеристикой липидов и фосфолипидов [19].

Общее содержание фосфора в листьях изученных растений лежит в пределах 0,3–0,5% на абс. сух. массу, а на липидную фракцию приходится от 21,8% до 34,5% от этого количества (или 0,09–0,16% от абсолютно сухой массы листа). Фосфолипиды составляют от 17,9 до 22,4% от количества липидной фракции листьев (или 0,5–0,7% от абс. сух. массы листа). При этом от 71,2% до 83,4% связанного с липидами фосфора приходится на фосфолипиды. А от содержащегося в липидах кремния на фракцию фосфолипидов приходится 31,1–41,7%. Количество прочно связанного кремния в препаратах фосфолипидов лежит в пределах от 0,07% (*Polygonum patulum*) до 0,21% (*Amaranthus*

cruentus). Интересно отметить, что Si фосфолипидов составляет от 28,7 до 44,2% от суммарного содержания в них фосфора и кремния (табл. 4). Приведенные материалы свидетельствуют о заметной роли кремния в составе растительных фосфолипидов, где он, вероятно, частично замещает фосфор [19]. Этот факт необходимо учитывать при количественном определении фосфолипидов, когда оно проводится по содержанию в них фосфора.

В растениях присутствуют ортокремниевые эфиры углеводов, оксикарбоновых и оксibenзойных кислот, а также полифенолов [9], способные растворяться в органических растворителях. Вероятно, эти соединения попадают в состав липидной фракции, извлекаемой из растений спирто-бензольной или хлороформенно-спиртовой смесью, и на их долю может приходиться до 60% кремния, содержащегося в липидах.

Хроматография препаратов фосфолипидов в тонком слое (с проявлением пятен окрашиванием в парах иода, а также по молибдатной реакции на фосфор) показала, что материал некоторых пятен дает положительную молибдатную реакцию в условиях, когда фосфорномолибденовая кислота разрушается. Значит, эта реакция обусловлена присутствием кремния, связанного с органическим веществом. В ИК-спектрах липидов и фосфолипидов заметны полосы, которые можно отнести к колебаниям связей кремния в его соединениях с органическим веществом (Si—C, Si—OH, —SiO₃, Si—O—Si). Это полосы при 764, 843, 932, 1014, 1032 и 1105 см⁻¹ [52]. Сообщалось, что кремний может замещать фосфор в таких биологически значимых фосфатах и нуклеотидах, как фосфоглицериновый альдегид [53–55], NADP, FAD и АТР [63] и в рибонуклеиновых кислотах [73]. Внутривнутрибрюшинное введение крысам ³¹Si-меченого силиката натрия приводит к увеличению содержания кремния в почечной ткани, откуда он частично экстрагируется этанолом и диоксаном [57] в связанной с органическим веществом форме.

Ранее было показано, что инкубация клеток *Proteus mirabilis* в среде, содержащей глюкозу и силикат натрия (Na₂SiO₃·9H₂O), приводит к образованию соединений, включающих связи типа Si—OH, Si—C, Si—H и Si—O—C [51–55]. Содержащие кремний органические соединения обнаруживались в частности в эфирных и метанольных экстрактах из свободной от клеток среды, в которой протекала инкубация. В кислотных гидролизатах этих экстрактов появлялся «молибдат-активный» кремний, что свидетельствует о включении аниона силиката (—SiO₃) в структуру органических соединений, в том числе и в структуру глюкозы.

Ортокремниевые эфиры углеводов, в частности галактозы, были обнаружены в спиртовых экстрактах из соломы озимой ржи (*Secale*

cereale), где до 49,2% от веса золы приходится на SiO_2 [44]. В надземной части хвощей, которые накапливают особенно много Si [82], по нашим данным до 12% от органогенного Si приходится на липиды. В процессе вегетации (с июня по август) количество связанного в липидах кремния почти не меняется, а общее содержание органогенного кремния постепенно растет. У лесного хвоща (*Equisetum sylvaticum*) этот рост обеспечивается увеличением доли кремния, связанного с гидрофильными и высокомолекулярными органическими соединениями.

Сравнение различных препаратов лигнина из стебля *Festuca ovina* показало, что они содержат практически одинаковое количество органогенного кремния. В солянокислом лигнине по Браунсу [35] содержалось 0,67% кремния, а в препарате «нативного» лигнина по Стевенсу и Норду [81] оказалось 0,73% этого элемента. Отмечалось, что «нативный» лигнин по ряду свойств (содержание C, H и CH_3O -групп) близок к препаратам, полученным стандартными методами с применением 72%-ной H_2SO_4 или 10%-ной NaOH [81]. Если кислотная обработка не слишком сказывается на содержании кремния в полученных препаратах, значит этот элемент входит во «внутреннюю» структуру макромолекул лигнина.

Препараты суммарного лигнина получали конденсацией лигниновых компонентов с формалином после гидролиза материала 72%-ной H_2SO_4 [4]. Из растительного материала предварительно удаляли липиды, а также дубильные вещества и растворимые углеводы, экстракцией водой и 1%-ной HCl. Солянокислый лигнин по Браунсу [27, 35] извлекали 12 н HCl при 0 °C. Нативный лигнин по Стевенсу и Норду [81] экстрагировали этанолом с последующим переосаждением из диоксана. Растворимый лигнин экстрагировали 10%-ным водным ацетоном (на холоду) с последующим переводом материала в сухой (обезвоженный) ацетон и осаждали избытком теплого бензола [4].

Растворимый лигнин связывает менее 1% кремния от общего количества органогенного Si. В листьях изученных растений растворимый в водном ацетоне лигнин присутствовал в количестве от 0,4% (*Melissa officinalis*) до 0,7% (*Polygonum patulum*), составляя от суммарного содержания лигнина 2,7–3,3%. В препаратах растворимого лигнина общее количество кремния колебалось от 0,11% (*Melissa*) до 0,24% (*Polygonum aviculare*). Листья *Amaranthus cruentus* занимали среднее положение (0,17% Si). Ступенчатым гидролизом (с применением CF_3COOH) было показано, что в растворимом лигнине из горца птичьего кремний распределяется по фракциям следующим образом: 0,04% (свободный), 0,13% (легко гидролизуемый) и 0,07% (прочно связанный).

Суммарная пектиновая фракция листьев изученных нами растений связывает от 3,5 до 7,1% кремния от общего количества орстано-

Таблица 5
**Содержание Si во фракциях пектина,
выделенных из свежих листьев некоторых растений**

Растения	Растворимый пектин		Протопектин	
	% Si от абс. сух. массы листа	% Si от массы пектина	% Si от абс. сух. массы листа	% Si от массы протопектина
<i>Aegopodium podagraria</i>	0,01	0,23	0,01	0,34
<i>Amaranthus cruentus</i>	0,05	0,75	0,09	2,32
<i>A. hypochondriacus</i>	0,04	0,77	0,07	1,68
<i>A. tricolor</i>	0,03	0,72	0,05	1,37
<i>Chrysanthemum coronarium</i>	0,05	0,90	0,07	1,96
<i>Hypericum maculatum</i>	0,05	1,35	0,07	2,08
<i>Melissa officinalis</i>	0,01	0,24	0,02	0,95
<i>Mentha piperita</i>	0,02	0,54	0,03	1,06
<i>Polygonum patulum</i>	0,05	1,81	0,03	0,63
<i>Salvia nemorosa</i>	0,04	0,91	0,05	0,85
<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	0,01	0,25	0,04	1,50

генного Si (или 0,03–0,09% от абсолютно сухой массы листа). Исключение составляют зеленые формы амарантов (*A. cruentus* и *A. hypochondriacus*), в листьях которых пектин связывает соответственно 9,9 и 10,7% от органогенного Si (или 0,1% от абс. сух. массы листа). Однако, кремний неравномерно распределен по фракциям пектина, и в протопектине его содержится больше, чем в водорастворимой фракции (табл. 5). Только у горца отклоненного в протопектине содержится почти в 2 раза меньше кремния, чем в водорастворимом пектине, а у шалфея и сныти обе фракции пектина содержат близкие количества элемента.

Для получения суммарного препарата пектина навеску измельченного материала (после экстракции липидов и дополнительного извлечения сахаров 80%-ным этанолом) обрабатывали 0,3 н. HCl (30 мин. при 100 °C с обратным холодильником). Экстракт сгущали под вакуумом (при 35 °C), диализовали в целлофановом мешочке и осаждали пектин 96%-ным этанолом (в соотношении 1 : 2). Водорастворимый пектин извлекали водой (1 ч при 45 °C), а протопектин – последовательной обработкой 0,05 н. HCl (30 мин. при 80 °C) и 1%-ным цитратом натрия (1 ч при 100 °C) с последующим объединением препаратов [4].

Растворимый пектин связывает от 1,2 до 4,7% кремния от общего количества органогенного (или 0,01–0,05% от сухой массы листа). С учетом содержания этой фракции пектина в листьях (2,8–6,7%), в

навесках растворимого пектина находится от 0,23% (снять) до 1,81% (горец отклоненный) кремния. Протопектин связывает 1,9–6,8% кремния от общего количества органогенного (или 0,01–0,09% от сухой массы листа). Содержание протопектина в листьях изученных растений составляет 2,1% (*Melissa officinalis*) – 5,9% (*Salvia nemorosa*). Учитывая эти данные, количество кремния в препаратах протопектина лежит в пределах от 0,34% (*Aegopodium podagraria*) до 2,32% (*Amaranthus cruentus*, зеленая форма). Ступенчатый гидролиз и в этом случае позволил оценить содержание в препаратах трех фракций кремния. Например, в протопектине из *Amaranthus cruentus* (зеленая форма) эти формы распределяются следующим образом: 0,61% — свободный кремний, 1,14% — легко гидролизуемый и 0,57% — прочно связанный. А в протопектине из *Hypericum maculatum* (при общем количестве кремния 2,1%) содержание его форм составляет соответственно 0,54% (свободный); 1,11% (легко гидролизуемый) и 0,43% (прочно связанный).

Связанный кремний обнаружен в кислых мукополисахаридах [75] и в составе высокомолекулярной гиалуроновой кислоты из стекловидного тела глаза быка, где он содержится в количестве 109,2 ppm [88]. По данным К.Шварца [75] связанный кремний обнаруживается в кератине из хрящевой ткани (57–191 ppm), в альгиновой кислоте (451 ppm), в пектине из плодов цитрусовых (2580 ppm), а в очищенных препаратах гиалуроновой кислоты 1 атом кремния приходится на 130–280 повторяющихся звеньев в цепи (что соответствует 330–554 ppm Si). Предполагается, что кремний связывает ОН-группы уроновых кислот, а также нейтральных моносахридов (арабинозы, фукозы, 7-дезоксигептозы), находящихся во внутреннем пространстве между полимерными цепями гликанов. Для протеогликанов допускается включение ортокремниевой кислоты в «мостик» между ксилозой полисахарида и серином белка [75].

VI. КРЕМНИЙ В ПЫЛЬЦЕ РАСТЕНИЙ

Кремний по литературным данным рассматривается как важный минеральный компонент экзины (внешней оболочки пыльцевых зерен), на поверхности которой методами дифракции X-лучей и электронной сканирующей микроскопии обнаружен аморфный SiO_2 [41]. Количество кремния в пыльце превышает содержание кальция и составляет 0,73–0,79% на сухой вес в пыльце *Lychnis alba* и 1,30–1,37% в пыльце *Impatiens sultanii*. В сухих образцах пыльцы гели SiO_2 переходят в кристаллические формы [89], что обеспечивает устойчивость пыльцы в геохимической обстановке и предохраняет ее от микробного разрушения.

Кремний в пыльце растений определяли тем же методом, что и в препаратах белка, липидов и пектина, используя ступенчатую экстракцию с помощью CF_3COOH [18]. Пыльцу собирали с цветущих соцветий в пластиковую посуду (колонковой кисточкой) со всеми предосторожностями, исключающими попадание в образец пыли из воздуха, и до анализа хранили при 0 °С.

В исследованных образцах пыльцы суммарное содержание трех форм Si лежало в пределах от 0,47 до 0,87% (на абс. сух. массу). Количество легко гидролизующего Si составило 52,5–61,9% от общего содержания элемента в пыльце. Прочно связанный Si составил 9,6–12,6% от суммы трех форм кремния, а свободный Si обнаружен в количестве 27,6–37,2% [18]. Образцы пыльцы тысячелистника и пижмы обыкновенной отличались самым высоким содержанием кремния (0,87 и 0,84%, соответственно). Свободный, легко гидролизующий и прочно связанный Si в образце пыльцы *Achillea millefolium* распределились следующим образом: 0,25; 0,51 и 0,11%. В пыльце *Tanacetum vulgare* эти же формы Si составили 0,22; 0,52 и 0,10%.

Особый интерес представляет пчелиная перга, являющаяся смесью пыльцы, собранной пчелами от нескольких видов растений. В образце перги из улья в Тульской области (с. Ивановское) общее содержание Si составило 1,12%. В перге из горного Алтая (с. Михайловское) обнаружено 1,27% Si, а свободный, легко гидролизующий и прочно связанный Si распределились в указанном образце следующим образом: 0,24; 0,72 и 0,31%.

Интересно отметить, что образцы пыльцы и перги характеризуются высоким содержанием полифенолов и в том числе флавоноидов [18, 45]. Флавоноиды локализируются на поверхности экзины [45], которая имеет большую прочность. Вероятно, прочность экзины обусловлена кремнием, входящим в состав полисахаридных комплексов [60]. Извлекаемый кислотным гидролизом Si химически связан не только с клетчаткой, но и с пектинами пыльцы и перги. Тот факт, что вместе с флавоноидами в пыльце растений и в пчелиной перге содержится кремний, повышает фармакологическую ценность этих природных продуктов.

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные материалы подтверждают актуальность проблемы растительного (органогенного) кремния. Являясь нормальной составной частью растений, кремний присутствует и во всех пищевых продуктах растительного происхождения, а также в лекарственных препаратах, извлекаемых из растений, используемых в народной и

традиционной медицине. В среднем в живом веществе растений содержится 0,02–0,15% кремния, а наиболее богатые кремнием растения накапливают его до 5%, концентрируя элемент в листьях и хвое [9]. К концентраторам кремния относятся и важнейшие сельскохозяйственные культуры (зерновые). Биологическая роль кремния сравнима с ролью микроэлементов, что обуславливает его использование в сельском хозяйстве. Анализ показывает, что многие лекарственные растения (обогащенные флавоноидами) одновременно являются и кремнефильными растениями [17]. Гликозиды флавоноидов проявляют коронарорасширяющие и желчегонные свойства и обладают способностью уменьшать проницаемость и ломкость капилляров (Р-витаминная активность). Для них отмечено спазмолитическое, противовоспалительное и анаболическое действие (участие в нормализации белкового обмена). Возможно, фармакологическая значимость таких растений обусловлена удачным сочетанием флавоноидного комплекса с органогенным кремнием, который также способствует укреплению капилляров.

Следует отметить, что использование кремния в качестве индикатора переваримости кормов [87] вовсе не входит в противоречие с перечисленными выше данными. Специальные исследования потребления и переваримости растительного корма у свободно пасущихся сайгаков (с использованием нашего метода) показали, что с непереваренными остатками возвращается 97,4–99,5% органогенного кремния [1, 2]. Однако, оставшиеся 0,5–2,6% кремния, по видимому, обеспечивают физиологическую потребность организма в этом элементе. Для этой фракции органогенного кремния мы и предложили название «биофильный» [19]. Биофильный кремний – это та часть растительного (органогенного) кремния, которая химически (в форме ортокремниевых эфиров) связана с фосфолипидами, белком и пектинами, то есть с теми компонентами растительной ткани, которые в первую очередь усваиваются организмом. Именно этот кремний (на правах микроэлемента) и вовлекается в метаболизм липидов, фосфора и кальция. В этой связи наличие биофильного кремния должно входить в число показателей, определяющих кормовую, пищевую и фармакологическую ценность растительного сырья.

Схема анализа, основанная на извлечении HNO_3 -гидролизуемого кремния [16, 18], позволяет определять органогенный кремний в присутствии ортофосфата (или одновременно определять оба эти элемента), а в сочетании с традиционными методами анализа общего кремния (спекание с содой, рентгенфлуоресцентный анализ) по разности рассчитывать содержание аморфного (полимерного) кремния и примесей кристаллического кремнезема (в случае его попадания в

растительный материал). Все сказанное позволяет рекомендовать указанный метод для сравнительного анализа различных форм кремния в растениях, лесных подстилках, торфах, в растительном корме и других биологических материалах. Метод применим в геоботанике и геохимии (при изучении биологического круговорота кремния), а также в экологии, в частности в зоологии при изучении питания животных, когда кремний используется в качестве индикатора перевариваемости кормов [1, 2]. Метод может использоваться в пищевой промышленности и фармакологии для количественной оценки биофильного кремния в растительном сырье.

Автор выражает глубокую признательность Б.Д.Абатурову за образцы растений сухой степи Северного Прикаспия и Южного Алтая, а также В.Г.Онипченко за растения альпийского луга Кавказа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абатуров Б.Д., Колесников М.П., Лихнова О.П., Петрищев Б.И., Никонова О.А. // Зоологический Ж. 1997. Т. 76, N 1. С. 104—113.
2. Абатуров Б.Д., Петрищев Б.И., Колесников М.П., Субботин А.В. // Успехи Совр. Биологии. 1998. Т. 118, вып. 5. С. 564—584.
3. Айлер Р. // Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 1127 С.
4. Арасимович В.В., Ермаков А.И. // Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос. 1972. С. 152—167.
5. Асеева Т.А., Батуев Б.Б., Хапкин И.С., Федотовских Н.Н., Датиев Д.Б. // Растительные ресурсы. 1985. Т. 21, вып. 1. С. 15—25.
6. Афанасьева Л.В. // Биохимия. 1953. Т. 18, вып. 3. С. 319—323.
7. Бобров А.А., Хилимонюк И.З., Черемновская Е.К. // Почвоведение. 1991. N 8. С. 137—141.
8. Войнар А.О. // Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука. 1960.
9. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. // Кремний и жизнь. Рига: Зинатне. 1978. 587 с.
10. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. // Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука. 1984. 157 с.
11. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. // Удивительный элемент жизни. Иркутск. 1983. 107 с.
12. Дорфман С.И. // Вопросы клинической невропатологии. Иркутск. 1957. С. 182—185.
13. Дорфман С.И., Шипицын С.А. // Биохимия. 1955. Т. 20. С. 136—140.
14. Ермаков А.И. // Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос. 1972. С. 216—262.
15. Иконникова М.И., Ермаков А.И. // Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос. 1972. С. 263—318.
16. Колесников М.П., Абатуров Б.Д. // Успехи Совр. Биологии. 1997. Т. 117, вып. 5. С. 534—548.
17. Колесников М.П., Гинс В.К. // Интродукция нетрадиционных и редких сельскохозяйственных растений Пенза. 1998. Т. 1. С. 29—31.
18. Колесников М.П., Гинс В.К. // Химия природных соединений. 1999. N 5. С. 592—597.

19. Колесников М.П., Гинс В.К. // Новые и нетрадиционные растения и перспективы их использования». Пушчино. 1999. Т. 1. С. 67—70.
20. Колесников П.А., Донг С.Н., Зорэ С.В. // ДАН. 1982. Т. 266 С. 1501—1504.
21. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. // Микроэлементы в медицине. М.: Наука. 1970.
22. Луковникова Г.А., Ярош Н.П. // Методы биохимического исследования растений. Л.: Колос. 1972. С. 87—128.
23. Марченко З. // Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
24. Мышляева Л.В., Краснощёков В.В. // Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 207 с.
25. Таджиев К.Т., Тухтаев Т.М., Бекиев Р.Б., Паук С.И. // Мумиё и стимуляция регенеративных процессов. Изд-во «Ирфон». Душанбе. 1971. 155 с.
26. Федоров А.А. // Ж. Аналит. Химии. 1999. Т. 54. N 3. С. 241—244.
27. Фрейденберг К. // Биохимические методы анализа растений. М.: Иностран. Лит. 1960. С. 520—538.
28. Шлопак Т.В. // Офтальмологический журнал. 1962. Т. 17. N 5. С. 273—275.
29. Antoine G. // Contribution a l'etude de certaines formes de silice dans les tissus animaux. These. Paris. 1940.
30. Aron M., Grasse P. // Precis de biologie animale. Paris. 1966.
31. Arslan S., Charnot Y., Peres G. // J. Physiol. (Paris). 1968. Vol. 60. Suppl. N 2. P. 367—369.
32. Austin J.H., Rinehart R., Williamson T., Burcar P., Russ K., Nikaïdo T., Lafrance M. // Progr. Brain Res. 1973. Vol. 40. P. 485—487.
33. Belt T.H., Irwin D., King E.J. // Canadian Med. Ass. J. 1936. Vol. 34. P. 125—128.
34. Bertrand D. // Bull. Am. Mus. Nat. Hist. 1950. Vol. 94. P. 403—405.
35. Brauns F.E. // The chemistry of lignin. Acad. Press. N.-Y. 1952.
36. Carlisle E.M. // Federation Proc. 1974. Vol. 33. P. 1758—1766.
37. Carlisle E.M. // Nutrient Review. 1975. Vol. 33. P. 257—259.
38. Cerny C. // Z. Physiol. Chem. 1909. Vol. 62. P. 296—299.
39. Charnot Y., Peres G. // Ann. Endocrinol. 1971. Vol. 32. P. 397—399.
40. Chvapil M., Holeukova E., Cmuchalova B., Kobrle V., Hurich J. // Exp. Cell Res. 1962. Vol. 26. P. 1—7.
41. Crang R.E., May G. // Canadian J. Botany. 1974. Vol. 52. N 10. P. 2173—2174.
42. De Sesa M.A., Rogers L.B. // Anal. Chem. 1954. Vol. 26. N 8. P. 1278—1284.
43. De Sesa M.A., Rogers L.B. // Anal. Chem. 1954. Vol. 26. N 8. P. 1381—1383.
44. Engel W. // Planta. 1953. Bd. 41. S. 358—390.
45. Ferreres F., Tomas-Barberan F.A., Tomas-Lorente F., Nieto J.L., Rumbero A., Olias J.M. // Phytochemistry. 1989. Vol. 28. N 7. P. 1901—1903.
46. Folch J., Lees M., Sloane-Stanley G.H. // J. Biol. Chem. 1957. Vol. 226. N 1. P. 497—509.
47. Harichaux P., Freville M., Lunard H. // Compt. Rend. Soc. Biol. 1970. Vol. 164. P. 1038—1041.
48. Harington J.S., Ritchie M., King P.C., Miller K. // J. Pathology. 1973. Vol. 109. P. 21—24.
49. Hartley R.D., Jones L.H.P. // J. Experimental Botany. 1972. Vol. 23. P. 637—640.
50. Heffernan P. // Brit. Med. J. 1929. Vol. 2. P. 489—491.
51. Heinen W. // Arch. Mikrobiol. 1963. Bd. 45. S. 162—171.
52. Heinen W. // Arch. Mikrobiol. 1965. Bd. 52. S. 69—79.
53. Heinen W. // Arch. Biochem. Biophys. 1967. Vol. 120. P. 86—92.
54. Heinen W. // Arch. Biochem. Biophys. 1967. Vol. 120. P. 93—100.

55. *Heinen W.* // *Acta Bot. Neerl.* 1968. Vol. 17. N 2. P. 105—113.
56. *Hioki A., Lam J.W.H., McLaren J.W.* // *Analyt. Chem.* 1997. Vol. 69. P. 21—25.
57. *Holt P.F., Yates D.M.* // *Biochem. J.* 1953. Vol. 54. P. 300—305.
58. *Holzapfel L., Engel W.* // *Z. Naturforsch.* 1954. B. 9b. S. 602—606.
59. *Horwitz G., Codell M.* // *Anal. Chem.* 1954. Vol. 26, N 7. P. 1230—1234.
60. *Iwanimi U., Sasakuma T., Yamada Y.* // *Pollen: illustrations and scanning electronmicrographs.* Tokyo, Berlin. 1987. 198 P.
61. *Isaacs L.* // *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1924. V. 6. P. 157—159.
62. *Kaufman P.B., Bigelow W.C., Schmid R., Ghosheh N.S.* // *American J. Botany.* 1971. Vol. 58. P. 309—316.
63. *Kersten W., Staudinger Hj.* // *Naturwiss.* 1956. B. 43. S. 68—71.
64. *King E.J., Stacy B.D., Holt P.F.* // *The Analyst.* 1955. Vol. 80, N 951. P. 441—453.
65. *Kochmann M., Maier L.* // *Biochem. Z.* 1930. Vol. 223. P. 243—245.
66. *Lewin J.C., Reimann B.E.F.* // *Annual Review Plant Physiol.* 1969. Vol. 20. P. 289—304.
67. *Mehard C.W., Volcani B.E.* // *Cell Tissue Res.* 1976. Vol. 166. P. 255—257.
68. *Monceaux R.H.* // *Prod. Pharm.* 1960. Vol. 15. P. 99—104.
69. *Nielsen F.H., Sandstead H.H.* // *Am. J. Clin. Nutrient.* 1974. Vol. 27. P. 515—517.
70. *Polet C.* // *Silice et calcification arterielle.* Paris: These. 1957.
71. *Policard A., Collet A., Daniel-Moussard H., Pregermain S.* // *Bull. Microscopic Appl.* 1960. Vol. 10. P. 72—75.
72. *Rowell E.V., Leonard R.A.* // *Biochem. J.* 1958. Vol. 70. N 1. P. 57—61.
73. *Schwarz R., Baronetzky E.* // *Naturwiss.* 1956. Bd. 43. S. 68—70.
74. *Schwarz K., Milne D.B.* // *Nature.* 1972. Vol. 239. P. 333—334.
75. *Schwarz K.* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1973. Vol. 70, N 5. P. 1608—1610.
76. *Schwarz K.* // *Federation Proc.* 1974. Vol. 33. P. 1748—1757.
77. *Shen C.Y., Dyroff D.R.* // *Anal. Chem.* 1962. Vol. 34, N 11. P. 1367—1370.
78. *Smith G.S., Neuman A.L., Nelson A.B., Ray E.E.* // *J. Animal Sci.* 1972. Vol. 34. P. 839—841.
79. *Smith G.S., Robertson K.H.* // *J. Animal Sci.* 1970. Vol. 31. P. 218—221.
80. *Snyder G.H.* // *Silicon in Agriculture Conference.* 1999. Florida. P. 7—8.
81. *Stevens G., Nord F.F.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74. N 13. P. 3447—3448.
82. *Strauss M.R.* // *Compt. Rend.* 1970. D. 270. P. 1579—1582.
83. *Strickland J.D.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. Vol. 74. N 4. P. 862—867.
84. *Takaya K.* // *J. Histochem. Cytochem.* 1975. Vol. 23. P. 687—670.
85. *Truchet M., Martoja R.* // *Compt. Rend.* 1973. D. 276. P. 995—997.
86. *Tuma J.* // *Mikrochim. Acta.* 1962. N 3. P. 513—523.
87. *Van Soest P.J., Jones L.P.H.* // *J. Dairy Sci.* 1968. Vol. 51. N 10. P. 1644—1648.
88. *Varma R., Varma R.S., Allen W.S., Wardi A.H.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1974. Vol. 263. P. 584—588.
89. *Vasil I.K.* // *Naturwissenschaften.* 1973. Bd. 60. S. 247—253.
90. *Volk R.J., Weintraub R.L.* // *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30, N 5. P. 1011—1014.