

PTC 与 APPK 构型转变的双稳态现象及其动力学基础^{*}

习 岗

(华南 农业大学 理学院, 广州, 510642)

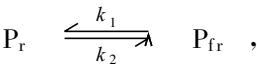
摘要 利用非线性动力学方法研究了植物光敏素(PTC)和自磷酸化蛋白激酶(APPK)构型转变的双稳态特性, 讨论了 PTC 和 APPK 在转化动力学上的一致性, 得出了 PTC 和 APPK 出现双稳态的临界条件。

关键词 光敏素; 自磷酸化蛋白激酶; 双稳态; 非线性动力学
中图分类号 Q 945. 65

光敏素(PTC)是广泛存在于植物中的一种感光色素, 其作用是对许多生理过程, 特别是光形态建成实行触发的开关控制(Lamb et al, 1983; Mohr, 1972)。自磷酸化蛋白激酶(APPK)是一种依赖于 C_a^{2+} 或 $C_a^{2+}-C_aM$ 的蛋白激酶, 其特征是通过蛋白激酶的磷酸化/去磷酸化状态的转换来实现对植物种子休眠与萌发过程的开关控制(Harmon et al, 1987; 赫鲁宁等, 1992)。生理学的研究表明, PTC 对代谢实行开关控制的原因在于其活化态形式 P_r 与钝化态形式 P_r 之间的浓度变化; 而 APPK 对代谢实行开关控制的原因在于其磷酸化形式 PK_2 与去磷酸化形式 PK_1 的相互转换。从动力学角度来看, 在 PTC 的光转化过程中, P_r 具有双稳态的性质(习岗, 1990); 而 APPK 也具有明显的双稳态特征(赫鲁宁等, 1990)。由于双稳态是一种典型的非线性动力学效应, 因此, 虽然 PTC 和 APPK 控制的是两类不同的代谢反应, 但它们在结构转化过程中具有共同的动力学基础。本文通过 PTC 与 APPK 的非线性动力学模型的建立, 讨论了 PTC 与 APPK 在转化动力学上的一致性, 并由此给出 PTC 与 APPK 出现双稳态的条件。

1 PTC 的非线性动力学模型

PTC 的钝化态形式 P_r 与活化态形式 P_{fr} 之间的光转化过程可用下式表示



该式向右为 P_r 吸收光子 $h\nu_1$ 转化为 P_{fr} 的反应, 向左为 P_{fr} 吸收光子 $h\nu_2$ 转化为 P_r 的反应, k_1 、 k_2 为反应常量。若设 P_r 的初始浓度为 A , 在任一时刻 P_{fr} 的浓度为 x , 则 PTC 的光转化动力学方程为

$$\begin{cases} dx/dt = k_1(A - x) - k_2x & (1) \\ dT/dt = \alpha J_0(A - x)x - \beta(T_e - T) & (2) \\ \alpha \begin{cases} k_1(T) = k_1^0 \exp\left[-(E_1/RT)\right] \\ k_2(T) = k_2^0 \exp\left[-(E_2/RT)\right] \end{cases} & (3) \end{cases}$$

1996—11—11 收稿 习 岗, 男, 39 岁, 副教授

^{*} 华南农业大学校长基金资助项目

其中, k_1^0 、 k_2^0 、 α 、 β 均为常量, E_1 、 E_2 为活化能, R 为普适气体常量, T_e 为环境温度, I_0 为入射光的光强度。

将(3)、(4)代入(1)。令 $dx/dt = 0$, $T = T_s$, $x = x_s$ 可得 P_{fr} 的定态浓度 x_s 所满足的方程为

$$AP \qquad k_0(A - x_s) = x_s \exp\left[\Delta H/ET_s\right] \tag{5}$$

其中, $k_0 = k_1^0/k_2^0$, $\Delta H = E_1 - E_2 = Nh(v_1 - v_2)$, N 为吸收的光子数, h 为普朗克常量。

将(5)两侧取自然对数, 再按级数展开, 并考虑到平衡时 x_s/A 的比值约在 20% ~ 80% 之间, 略去高次项可得

$$RT_sAK'_0 = A\Delta H + 3RT_sx_s \tag{6}$$

其中, $K'_0 = \ln K_0 + 3/2$ 。

由(2) 易得温度 T 的定态解为

$$T_s = T_e + bAx_s - bx_s^2 \tag{7}$$

其中, $b = \alpha I_0/\beta$ 。将(7) 代入(5), 整理后得

$$x_s^3 - a'x_s^2 - b'x_s - c' = 0 \tag{8}$$

其中

$$\begin{cases} a' = [A(K'_0 + 3)]/3 \\ b' = (A^2K'_0/3) - (T_e/b) \\ c' = (A\Delta H - RT_eAK'_0)/3Rb \end{cases} \tag{9}$$

作标度变换

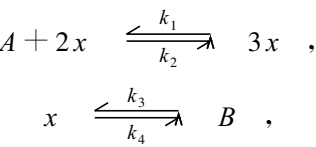
$$\begin{cases} x_s = x'_s + (a'/3) \\ p = -(5/9)a'^2 + b' \\ q = -(2/27)a'^3 + (1/3)a'b' + c' \end{cases} \tag{10}$$

(8) 可化为

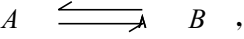
$$x_s'^3 + px'_s + q = 0 \tag{11}$$

2 APPK 的非线性动力学模型

对 APPK 在种子休眠与萌发过程中的转化机理, Trewavs 等曾提出过一个基本模式 (Blower et al, 1989; 赫鲁宁等, 1992)。按照这个模式, 在种子中 APPK 的转化历程可表示为



总效果为



其中, A 为 PK_2 , x 为 PK_1 , B 为 PK_2 与靶蛋白的结合物。在这个反应历程中, 第一个步骤反映了 APPK 磷酸化/ 去磷酸化状态转换的自催化特征; 第二个步骤向右表示 PK_1 在 Ca^{2+} 参

与下与靶蛋白的结合过程, 向左表示 PK_1 参与催化反应后的回复过程。

在上述反应体系中, 各组份的变化速率为

$$\begin{cases} v_A = -k_1 A x^2 + k_2 x^3 \\ v_B = k_3 x - k_4 B \\ v_x = -(dA/dt) - (dB/dt) \end{cases} \quad \text{度} \quad (12)$$

由于种子是一个开放体系, 其中各组份除参与化学反应外还可与外界发生交换。因此, 各组份的变化方程为

$$\begin{cases} dA/dt = v_A + \omega_A \\ dB/dt = v_B + \omega_B \\ dx/dt = v_x + \omega_x \end{cases} \quad (13)$$

其中, ω 为组份与外界的交流速率。在 Trewavs 模式中, A 与 B 可与外界交换, 而 x 的浓度取决于体系内部的动力学过程。若假定 A 与 B 可以通过与外界的交流而维持它们在反应体系中的浓度恒定, 则有

$$\begin{cases} \omega_x = 0 \\ dA/dt = 0 \\ dB/dt = 0 \end{cases} \quad (14)$$

这时, 体系的状态可以仅由 x 来表征, 并有

$$dx/dt = -k_2 x^3 + k_1 A x^2 - k_3 x + k_4 B \quad (15)$$

作变换

$$\begin{cases} a = (1/3)(k_1 A / k_2) \\ b = (k_3 / k_2)(1/a^2) - 3 \\ b' = (k_4 / k_2)(B/a^3) - 1 \\ x' = (x/a) - 1 \\ \tau = k_2 a^2 t \end{cases} \quad (16)$$

(15) 可变为

$$dx'/d\tau = -x'^3 - bx' + b' - b \quad (17)$$

再令 $b = p$, $q = b - b'$, 上式可简化为

$$-(dx'/d\tau) = x'^3 + px' + q \quad (18)$$

使 $dx'/d\tau = 0$, 便得到

$$x'^3 + px' + q = 0 \quad (19)$$

比较(11)与(19)式可见, PTC 与 APPK 的定态方程有相同的形式, 它们具有明显的非线性特征。

3 讨论

由于 PTC 与 APPK 具有相同的定态方程, 我们可以由(19)式来分析它们定态解性质。

按照突变理论(Zeeman, 1976), (19)给出的曲面在 (x', p, q) 三维空间中的图象如图 1 所示。

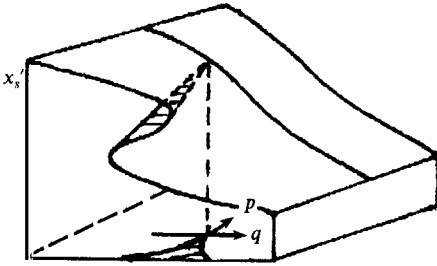


图1 尖点突变模型

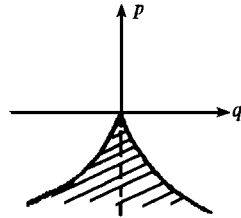


图2 分支曲线

由图1可见，曲面的形状在 $p < 0$ 时出现了折迭，形成了两个稳定区，而折迭部分对应于双稳区。将折迭部分在 (p, q) 平面上投影得到分支曲线，如图2所示。两个分支曲线内部为双稳区，显然，双稳范围随 p 的负值增大而增大。

方程(19)的根的性质由判别式： $\Delta = 4p^3 + 27q^2$ (20) 确定。当 $\Delta < 0$ 时，方程具有3个不等的实根，相应于双稳态存在的区域。对PTC，由(9)、(10)式易得

$$q = \frac{2A^3 \ln k_0 [81 - 4(\ln k_0)^2]}{27^2} - \frac{3A N h \Delta v - 2 R T_e A \ln k_0}{9 R b} \tag{21}$$

一般说来， $1 < k_0 < 3$ ，上式第一项大于零。当 b （即光强 I ）一定时， q 即为 $\Delta v = v_1 - v_2$ 的函数。 Δv 增大， q 减小。由图1可知， Δv 增大将导致 x'_s 即 P_{fr} 的浓度从低浓度到高浓度的突变。光强 I ，频率 Δv 及 x'_s 三者的关系如图3所示，在 $x'_s - \Delta v$ 平面得到的双稳态曲线如图4所示，这与作者所预言的结果（习岗，1990）和Bewley等（1982）发现的 P_r 与 P_{fr} 形成闭合回路的现象是定性一致的。

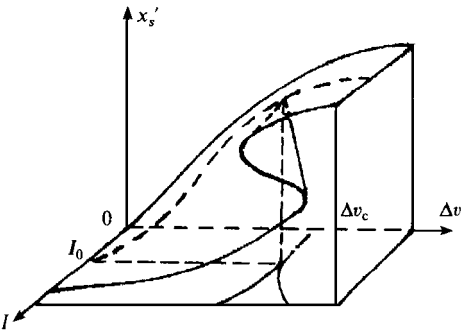


图3 光强、频率与 x'_s 的关系

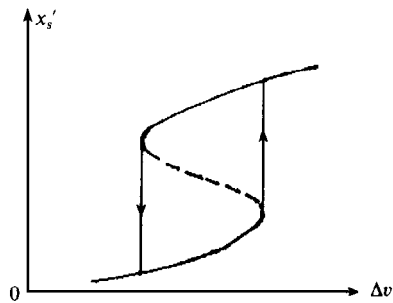


图4 双稳曲线

将(10)式代入(20)，再根据双稳态的条件可得

$$4[-(5/9)a'^2 + b']^3 + 27[-(2/27)a'^3 + (1/3)a'b' - c']^2 < 0 \tag{22}$$

(22)式成立必须满足 $[-(5/9)a'^2 + b'] < 0$ ，据此将(9)代入得

$$b > \frac{243 T_e}{5 A^2} [(\ln k_0)^2 + (27/4)] \tag{23}$$

由此得双稳态时光强 I 满足的条件:

$$I_0 > (\beta / \alpha) \{ 243 T_e / 5 A^2 [(\ln k_0)^2 + (27 / 4)] \} \tag{24}$$

由图 2 易知, 当 $\Delta = 0$, 且 $p = 0$, $q = 0$ 时可以得到双稳态消失的临界点。据此可得临界光强 I_c 与临界频率 Δv_c 为

$$I_c = (\beta / \alpha) \{ 243 T_e / 5 A^2 [(\ln k_0)^2 + (27 / 4)] \} \tag{25}$$

$$\Delta v_c = (R / Nh) \{ (4 / 243) (\alpha / \beta) A^2 I_0 [\ln k_0 + (9 / 2)]^3 - \ln k_0 - (3 / 2) \} \tag{26}$$

对 APPK, 由于 $p = b$, $q = b - b'$, 再考虑到(16) 式得

$$\begin{cases} p = (k_3 / k_2) (1 / a^2) - 3 \\ q = [(k_3 / k_2) (1 / a^2)] - [(k_4 / k_2) (B / a^3)] - 2 \end{cases} \tag{27}$$

同法易知 APPK 出现双稳态时满足的条件为

$$k_3 < 3 k_1 A \tag{28}$$

由(25)、(26)可见, PTC 能否出现双稳态取决于入射光的光强与频率; 而由(28)可知, APPK 出现双稳态则取决于反应体系内部的动力学步骤, 亦即取决于反应步骤 k_1 与 k_3 之间的相互协调。因此, 尽管 PTC 与 APPK 均会出现双稳态现象, 而且它们有着共同的动力学基础, 但它们产生双稳态的机制有所不同。

参 考 文 献

习 岗. 1990. 非平衡态热力学与植物生理学. 植物生理学通讯, (2): 72~75
 赫鲁宁, 余叔文. 1992. 植物生理学与分子生物学. 北京: 科学出版社, 129
 Blower C P, Trewavas A J. 1989. Rapid cycling of autophosphorylation of a C_a^{2+} —calmodulin regulated plasma membrane cocated protein kinase from pea. Plant Physiol, 90: 1279~1285
 Bewley J D, Black M. 1982. Physiology and biochemistry of seeds in relation to germination. Berlin: Springer—Verlag, 126
 Harmon A C, Evans C P, Cormier M J. 1987. A calcium—dependent but calmodulin—independent protein kinase from soybean. Plant Physiol, 83: 830~835
 Lamb C J, Lawton M A. 1983. Encyclopedia of plant physiology, Vol. 16A, Photomorphogenesis. Berlin: Springer—Verlag, 213
 Mohr H. 1972. Photomorphogenesis. Berlin: Springer—Verlag, 37
 Zeeman E C. 1976. Catetrophe Theory. Scientific American, 234: 65~83

THE BISTABILITY OF PTC AND APPK ON TRANSFORMATION OF STRUCTURE AND THE DYNAMICAL BASIS

Xi Gang

(College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

Abstract

The phytochrome (PTC) in plant has two kinds of structure, P_r and P_{fr} . The autophosphorylating protein kinase (APPK) in plant also has two kinds of structure, Pk_1 and Pk_2 . PTC and

APPK have properties of bistability in common on transformation of structure. The properties of bistability of PTC and APPK were studied by using non-linear dynamics method. It was suggested that the cause of bistability of PTC laid in intensity and frequency of light, while the cause of bistability of APPK laid in dynamic processes of the reactive system. The threshold conditions of bistability of PTC and APPK were obtained.

Key words phytochrome; autophosphorylating protein kinase; bistability; non-linear dynamics

(上接第 106 页)

参 考 文 献

- 农作物分析法委员会编. 1984. 栽培植物营养诊断分析测定方法. 邹邦基译. 北京: 农业出版社, 320~325
- 李天贵, 周兆德, 黄启为. 1991. 叶类蔬菜硝酸盐分析方法及测定条件初探. 湖南农学院学报, 增刊, 404~408
- 何仲复. 1995. 蔬菜瓜果鲜样中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 测定方法的改进. 农业环境保护, 14(1): 46~48
- 张金华. 1991. 紫外分光光度法测定水中硝酸盐的改进. 环境污染与防治, 13(1): 43~45
- 游植. 1986. 紫外分光光度法测定无机硝酸盐肥料氮含量研究. 华南农业大学学报, 7(3): 38~43
- Norman R J. 1985. Determination of nitrate in soil extracts by dualwavelength ultraviolet spectrophotometry. Soil Sci Soc Amer J, 49: 1182~1185

IMPROVEMENT OF DETERMINATION OF NITRATE NITROGEN IN VEGETABLE WITH UV-SPECTROPHOTOMETRY

Lu Qiming¹ Chen Min¹ Liao Zhongwen²

(1 College of Sciences South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642;

2 Tropical and Subtropical Soil Research Lab., South China Agric. Univ.)

Abstract

Samples of vegetable were prepared into a paste which was treated with $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ buffer solution and activated carbon, and then acidified with H_2SO_4 . $\text{NO}_3^- - \text{N}$ was determined with dualwavelength UV-spectrophotometry. Under the given experimental condition, 95.6%~103.0% recovery was obtained in the sample analysis against added standard materials. No significant difference was found when compared with the Cd-column method.

Key words vegetable; UV-spectrophotometry; nitrate nitrogen