

М. А. ХЕНОХ

ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА УГЛЕВОДЫ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 30 IV 1954)

В связи с работами по выяснению влияния ультразвука на различные органические соединения — белки, аминокислоты, углеводы и спирты ⁽¹⁻⁵⁾ в настоящем сообщении приводятся результаты дальнейшего изучения действия ультразвуковых колебаний (УЗК) на высокомолекулярные углеводы и сахара. Влиянию ультразвука подвергались 0,25% растворы крахмала и инулина, а также 0,14 М растворы глюкозы, фруктозы, сахарозы и рафинозы (5%). Для исследования были использованы чистые химические препараты. Все растворы готовились на трижды перегнанной воде. Описание высокочастотного генератора для получения УЗК приводилось ранее ⁽²⁾. Мощность колебательного контура генератора 300—400 вт. Диаметр пьезокварцевой пластинки 50 мм. Частота колебаний 435 кГц. Озвучивание раствора в количестве 50 мл проводилось в конической колбе, закрытой во время опыта пробкой. Температура жидкости при этом не поднималась выше 42°. После определенного времени воздействия ультразвука из раствора отбирались пробы, которые сразу же подвергались спектральному анализу на спектрофотометре СФ-4. Измерения производились в области 230—300 мμ в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Оптическая плотность поглощения $D = \lg \frac{I_0}{I}$, где I_0 — интенсивность падающего светового потока, I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества. Формальдегид определялся при помощи спектрофотометра по методу, описание которого приведено в работе ⁽⁶⁾. При определении СООН-групп из количества щелочи, пошедшей на титрование, вычиталась щелочь, необходимая для титрования самой воды, подвергавшейся в таких же условиях ультразвуковому воздействию. Для хроматографического анализа применялась хроматографическая бумага Государственной бумажной фабрики № 2. Исследуемые растворы (исходный и озвученный), а также сахара, присутствие которых предполагалось, наносились в количестве 0,003—0,006 мл на расстоянии 1,5—2 см друг от друга на бумагу, которая после высыхания помещалась в герметические закрывающиеся стеклянные цилиндры с растворителем. Спустила 16—18 час. полоски бумаги размером 12 × 40 см вынимались, высушивались проявителем (5 г мочевины + 200 мл 2 N HCl + 100 мл этилового спирта) из стеклянного пульверизатора. После того как бумага подсыхает на воздухе, ее переносят в сушильный шкаф на 10 мин. при 95—100°. При этом появляются окрашенные в синий цвет пятна фруктозы, сахарозы, а также рафинозы. В качестве растворителя применялась смесь: бутиловый спирт, уксусная кислота, вода (5:4:1) ⁽⁷⁾.

На рис. 1 и 2 приведены результаты спектрофотометрирования озвученных растворов крахмала и инулина. Из кривых рис. 1 видно, что в растворах крахмала действие ультразвука вызывает увеличение общего поглощения. Результаты спектроскопического анализа показывают, что характер кривых поглощения в растворах крахмала мало зависит от

продолжительности ультразвукового воздействия, и при этом не наблюдается образования максимумов. Из рассмотрения рис. 2 видно, что в растворах инулина действие ультразвука также вызывает увеличение поглощения. С удлинением времени озвучивания, например более 8 час., в области 256—300 м μ появляется заметное увеличение поглощения ультра-

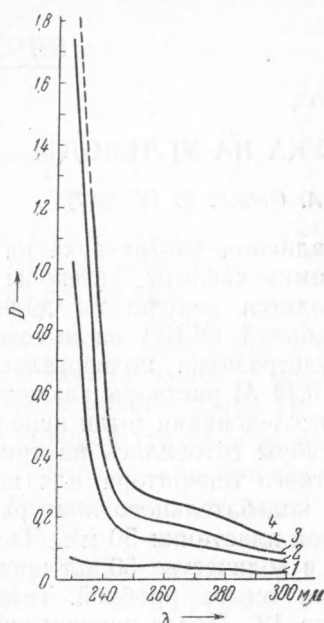


Рис. 1. Кривые поглощения растворов крахмала. 1 — неозвученный, 2 — озвученный 5 час., 3 — озвученный 10 час., 4 — озвученный 15 час.

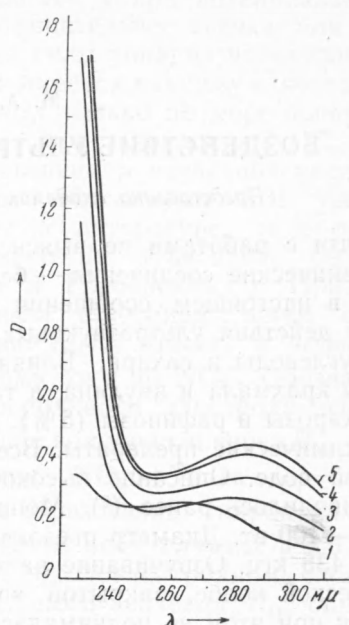


Рис. 2. Кривые поглощения растворов инулина. 1 — неозвученный, 2 — озвученный 4 часа, 3 — озвученный 8 час., 4 — озвученный 12 час., 5 — озвученный 15 час.

трафиолетового света с максимумом при 288 м μ . В отличие от растворов крахмала, в которых под влиянием УЗК происходит лишь увеличение общего поглощения, действие ультразвука вызывает в растворах инулина образование максимума и увеличение поглощения. Различный характер поглощения ультрафиолетового света этими макромолекулами обусловлен тем, что под влиянием ультразвукового воздействия из элементарных звеньев крахмала и инулина образуются продукты, отличающиеся по способности к поглощению ультрафиолетовых лучей. В связи с этим представляло интерес выяснение влияния ультразвука на поглощение ультрафиолетового света растворами глюкозы и фруктозы.

Рис. 3. показывает, что под влиянием ультразвука в растворах глюкозы интенсивность поглощения растет. Абсорбционные кривые при этом мало изменяют свой первоначальный характер. Лишь при продолжительном воздействии ультразвука (в течение 15 час.) начинает появляться максимум при 270 м μ . Более резкие изменения происходят под влиянием УЗК в растворах фруктозы. После 2-часового воздействия ультразвука в растворе фруктозы появляется максимум поглощения при длине волны 283 м μ . Дальнейшее озвучивание в течение 5, 10 и 15 час. вызывает смещение максимума в сторону увеличения длинных волн. Из рис. 3 видно, что происходящий под влиянием УЗК распад сахаров, обнаруживаемый при помощи спектрального анализа в области 230—320 м, происходит более интенсивно в растворах фруктозы, чем глюкозы. Результаты химического исследования также подтверждают, что ультразвук вызывает менее глубокий распад глюкозы, чем фруктозы (3).

Характер кривых поглощения ультрафиолетового света в озвученных растворах крахмала и инулина не похож на спектр поглощения глюкозы. Это дает возможность предполагать, что среди продуктов окислительного разрушения крахмала под влиянием ультразвука появляются альдегиды и органические кислоты ⁽³⁾, но не образуются в заметных количествах соединения, которые возникают при озвучивании свободной глюкозы. Кривые поглощения в растворах инулина, подвергавшихся влиянию ультразвука, похожи на кривые поглощения в растворах озвученной фруктозы. В обоих случаях при действии ультразвука происходит увеличение поглощения и сдвиг максимумов в сторону длинных волн. Данные табл. 1 иллюстрируют смещение $\lambda_{\text{макс}}$ в растворах фруктозы и инулина в зависимости от длительности озвучивания.

Данные табл. 1 показывают, что под влиянием ультразвука из макромолекул инулина образуются соединения, которые обнаруживаются и в спектре озвученной фруктозы.

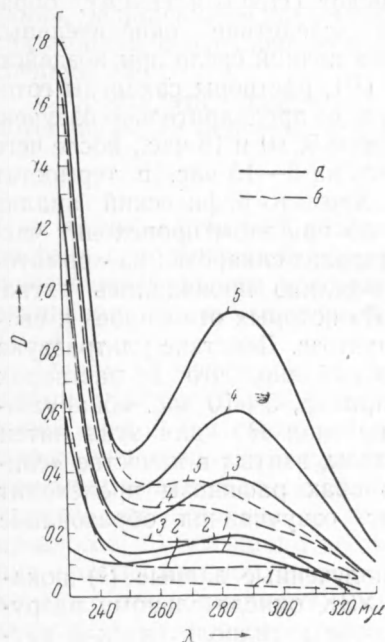


Рис. 3. Кривые поглощения растворов глюкозы и фруктозы. 1 — неозвученный, 2 — озвученный 2 часа, 3 — озвученный 5 час., 4 — озвученный 10 час., 5 — озвученный 15 час. а — фруктоза, б — глюкоза

ные ⁽³⁾ убеждают нас в том, что глюкоза при действии ультразвука также испытывает глубокие химические изменения.

Под влиянием озвучивания сахаразы подвергается окислительному разрушению с образованием органических кислот и формальдегида. В растворах сахаразы, подвергавшихся действию ультразвука в течение 5, 10 и 15 час., образовалось, соответственно, 5,2; 21,1 и 35,2 мг СООН-групп в 100 мл. После 2,5 час. озвучивания в 100 мл сахаразы содержалось 0,49 мг формальдегида. Более продолжительное воздействие ультразвука вызывает увеличение содержания альдегида, которое после 5, 10

Таблица 1

Длительность озвучивания в час.	$\lambda_{\text{макс}}$, мμ	
	фруктоза	инулин
2	283	282
4		
5	285	283,5
8		
10	286	287,5
12		
15	287	288

В связи с установлением спектральных изменений в глюкозе и фруктозе, происходящих в поле ультразвуковых волн, изучалось воздействие озвучивания на сахарозу. Имеющиеся в литературе указания по этому вопросу ⁽⁸⁻¹¹⁾ совершенно недостаточны для суждения о химических изменениях, которым подвергается сахароза при действии УЗК. Результаты спектроскопического анализа показывают (рис. 4), что в растворах сахарозы действие ультразвука вызывает увеличение поглощения ультрафиолетового света и образование продуктов, дающих максимум при 282,5—283 мμ. Кривые поглощения сахарозы подобны абсорбционным кривым озвученных растворов фруктозы. Очевидно, что при действии ультразвука из фруктозного остатка сахарозы возникают продукты, близкие к тем, которые образуются и при озвучивании фруктозы. $\lambda_{\text{макс}}$ при 283 мμ в растворе сахарозы соответствует поглощению оксиметилфурфурола, образовавшегося, очевидно, из фруктозной компоненты в результате действия УЗК. Кривые поглощения озвученной сахарозы не позволяют судить об изменениях, претерпеваемых при этом глюкозным остатком. Однако приведенные выше результаты и ранее полученные дан-

и 15 час. озвучивания, соответственно, возросло до 0,80; 1,34 и 2,2 мг. С целью более полного изучения распада сахарозы в ультразвуковом поле

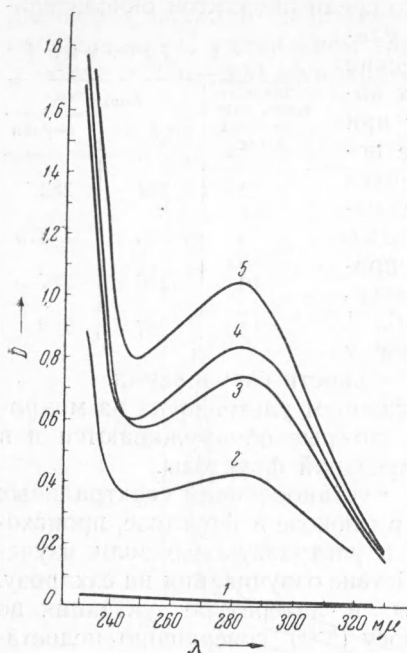


Рис. 4. Кривые поглощения растворов сахарозы. 1 — неозвученный, 2 — озвученный 5 час., 3 — озвученный 10 час., 4 — озвученный 12 час., 5 — озвученный 15 час.

вызывает также гидролиз рафинозы. Было найдено, что в растворах рафинозы после озвучивания в течение, например, 5—10 час. обнаруживается свободная фруктоза и сахароза. Значения R_f для этих пятен совпадали с таковыми для сахарозы и фруктозы, взятых в качестве «свидетелей». Под влиянием ультразвука в растворах рафинозы происходит увеличение поглощения и после 5—10 час. озвучивания образование $\lambda_{\text{макс}}$ при 283 м μ .

Результаты настоящей работы и ранее полученные данные ⁽³⁾ показывают, что, подвергаясь при воздействии УЗК окислительному разрушению, углеводы претерпевают при этом также и гидролитический распад. Гидролиз в ультразвуковом поле вызывает расщепление связи 1,2 в сахарозе и 1,6 в рафинозе. Максимум поглощения при λ 283 м μ , появляющийся после озвучивания в углеводах, содержащих фруктозные остатки, может указывать на образование оксиметилфурфула ⁽¹³⁾.

Государственный естественно-научный институт
им. П. Ф. Лесгафта

Академии педагогических наук РСФСР

Поступило
28 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Жуков, М. А. Хенох, ДАН, **68**, 333 (1949). ² М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **80**, 921 (1951). ³ М. А. Хенох, Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, **2**, 32 (1951). ⁴ Е. М. Лапинская, М. А. Хенох, ЖОХ, **23**, 1464 (1953). ⁵ Е. М. Лапинская, А. Н. Миронова, М. А. Хенох, ДАН, **94**, 109 (1954). ⁶ М. Таппенбаум, С. Е. Врискер, Anal. Chem., **23**, 354 (1951). ⁷ А. И. Опарин, М. С. Бардинская, ДАН, **89**, 531 (1953). ⁸ A. Szalay, Z. phys. Chem., **A 164**, 234 (1933). ⁹ N. Sata, V. Nagisaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **15**, 170 (1940). ¹⁰ И. Л. Ройх, А. С. Штаркерман, ДАН, **39**, 15 (1943). ¹¹ И. Е. Эльпинер, М. Д. Сурова, ДАН, **90**, 1083 (1953). ¹² И. Г. Полоцкий, ЖОХ, **17**, 649, 1048 (1947). ¹³ В. Б. Евстигнеев, В. Н. Никифорова, Биохимия, **15**, 86 (1950).