Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 5

БИОХИМИЯ

М. А. ХЕНОХ

ДЕЙСТВИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО КОБАЛЬТА (Co^{60}) НА УГЛЕВОДЫ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 23 VI 1955)

По современным представлениям влияние γ-лучей на водные растворы обусловлено распадом воды на свободные радикалы ($H_2O \rightarrow H + OH$) и образованием H_2O_2 [1]. Взаимодействуя с растворенным веществом, свободные радикалы вызывают деструкцию органических соединений в основном за счет происходящих при этом окислительных реакций. Уже сообщалось, что в растворах высокомолекулярных углеводов действие радиоактивного излучения вызывает падение вязкости, образование декстриноподобных продуктов, кислот и токсических веществ [2, 3]. В настоящей работе, в связи с изучением влияния ядерных облучений на химические процессы [2–4], исследовалось действие γ-лучей на растворы углеводов. Имеющиеся по этому вопросу литературные данные [5–11] совершенно недостаточны для суждения о продуктах, которые образуются при действии ионизирующего излучения на углеводы. Действию излучения подвергались 0,25%-ные растворы крахмала и инулина и 0,14 *М* растворы: глюкозы, фруктозы, мальтозы, лактозы, сахарозы и рафинозы (0,08 *М*). Для исследования были использованы чистые химические препараты. Растворы готовились на трижды перегнанной воде. Все опыты повторялись не менее 3 раз. Co^{60} (~ 2 кюри) служил в качестве источника γ-лучей. Во время облучения Co^{60} опускался в центральное отверстие деревянного штатива, в котором находились радиально расположенные ампулы с растворами. Для приготовления ампул служили стандартного размера пробирки, которые перед использованием очищались горячей хромовой смесью, длительно выдерживались в 10%-ной HCl, после чего промывались водой, затем многократно дестиллированной водой и высушивались при 130°. Растворы углеводов (~ 7 мл), подвергавшиеся действию γ-лучей, предварительно перед экспозицией стерилизовались в запаянных ампулах в кипящей водяной бане в течение 30—40 мин. После облучения ампулы сразу же вскрывались и из растворов брались пробы, которые подвергались спектральному анализу на спектрофотометре СФ-4. Измерения производились в кювете с толщиной слоя 10 мм. Формальдегид определялся с помощью спектрофотометра по описанному методу [12]. Для хроматографического анализа применялась хроматографическая бумага Бумажной фабрики № 2. Проявитель для фруктозы, сахарозы и рафинозы — 5 г мочевины + 20 мл 2 *н* HCl + 100 мл этилового спирта. В качестве растворителя применялась смесь бутиловый спирт, уксусная кислота, вода (5 : 4 : 1).

Для обнаружения фруктозы в манните, исходный и облученные растворы последнего наносились на бумагу в количестве 0,06 мл, объем фруктозы (0,1 *М*), служившей в этих определениях в качестве «свидетеля», был в 10 раз меньше. Те же соотношения сохранялись в объемах фруктозы и сахарозы при определении их присутствия в облученных растворах рафинозы. Подробное проведение хроматографического анализа приведено в работе [13]. Измерение дозы γ-лучей производилось путем вычисления дозы для отдельных точек (не менее 6) и численного интегрирования по всей высоте раствора в ампуле [14].

Действие γ-лучей на растворы крахмала и инулина. Результаты спектрофотометрирования показали, что действие γ-лучей

вызывает в растворах крахмала поглощение ультрафиолетового света, увеличивающееся с дозой облучения (от $138 \cdot 10^3$ до $818 \cdot 10^3$ г). При этом на кривых поглощения образуется максимум при 264,5—265 мμ (рис. 1). Подобное же влияние γ-лучи оказывают и на растворы инулина.

Из рис. 1 видно, что при облучении (дозы $78 \cdot 10^3$—$818 \cdot 10^3$ г) в растворах инулина вначале появляется полоса поглощения, имеющая $\lambda_{макс}$ при 271 мμ и $\lambda_{мин}$ при 240 мμ. При увеличении облучения $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ смещаются в сторону коротких волн, после чего образуется устойчивый максимум поглощения при 265 мμ и минимум при 230—232 мμ. Спектры поглощения облученных растворов крахмала и инулина показывают, что в результате действия γ-лучей из макромолекул образуется новое соединение с $\lambda_{макс}$ при 265 мμ. Однако вследствие различия элементарных звеньев крахмала и инулина в растворах последних, при действии γ-лучей, возникают различные промежуточные продукты. Из кривых рис. 1 видно, что при облучении дозой $78 \cdot 10^3$ г в растворах инулина появляется соединение с $\lambda_{макс}$ при 270—271 мμ и $\lambda_{мин}$ при 240 мμ. С увеличением дозы облучения происходит, очевидно, распад этого соединения и образование нового, имеющего максимальную величину поглощения при 265 мμ. На основании литературных данных ([15]) можно предполагать, что при этом образовался диоксиацетон.

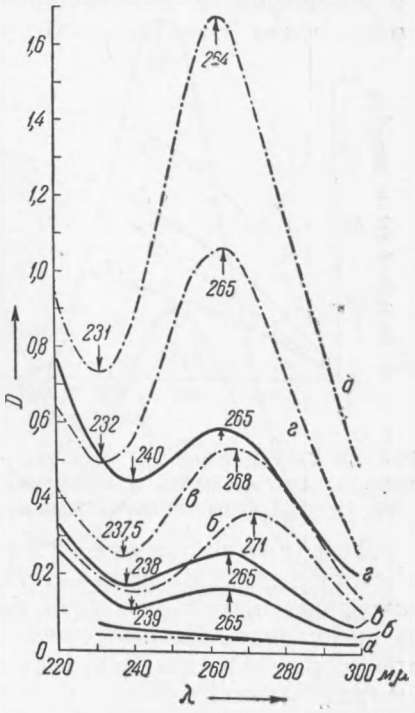

Рис. 1. Кривые поглощения растворов крахмала и инулина. Сплошные — крахмал: *а* — необлученный, *б* — облученный дозой $138 \cdot 10^3$ г, *в* — облученный дозой $397 \cdot 10^3$ г, *г* — облученный дозой $818 \cdot 10^3$ г. Пунктирные — инулин: *а* — необлученный, *б* — облученный дозой $78 \cdot 10^3$ г, *в* — облученный дозой $135 \cdot 10^3$ г, *г* — облученный дозой $410 \cdot 10^3$ г, *д* — облученный дозой $818 \cdot 10^3$ г. Мощность дозы — 50 г/мин

Из сравнения влияния γ-лучей на крахмал и инулин (рис. 1) следует, что происходящий при этом распад углеводов, обнаруживаемый с помощью спектрального анализа в области 220—300 мμ, более интенсивен в растворах инулина, чем в растворах крахмала. Окислительная деструкция углеродных цепей крахмала и инулина при радиолизе иллюстрируется также рис. 2. Кривые показывают, что с увеличением дозы облучения распад макромолекул с образованием формальдегида растет. При этом количество его всегда больше в растворах инулина, чем крахмала.

Действие γ-лучей на растворы глюкозы и фруктозы. В связи с данными, полученными по облучению крахмала и инулина, представляло интерес выяснение влияния γ-лучей на спектр поглощения ультрафиолетового света растворами глюкозы и фруктозы. Из кривых рис. 3 видно, что в результате действия γ-лучей (доза $208 \cdot 10^3$—$2000 \cdot 10^3$ г) в растворах глюкозы образуются продукты, вызывающие увеличение плотности поглощения и образование $\lambda_{макс}$ при 258—260 мμ. Спектральные изменения, происходящие в растворах фруктозы после облучения Co^{60} (доза $130 \cdot 10^3$—$468 \cdot 10^3$ г), показывают (рис. 3), что действие γ-лучей вызывает в растворах фруктозы также поглощение ультрафиолетового света и образование $\lambda_{макс}$ при 264—265 мμ и $\lambda_{мин}$ при 230—232 мμ. Данные по определению формальдегида говорят о том, что в растворах сахаров под влиянием γ-лучей происходит деструкция связи С — С.

Из кривых рис. 2 видно, что увеличение дозы облучения вызывает рост образования формальдегида, содержание которого в растворах фруктозы больше, чем в растворах глюкозы. Следует, однако, отметить, что под влиянием γ-лучей имеет место не только распад, но одновременно и превращение одного вещества в другое с тем же числом атомов углерода. Так, в 0,1 *н* растворе маннита при облучении дозой $466 \cdot 10^3$ r образуется фруктоза (что было обнаружено с помощью хроматографии), формальдегид и соединение с максимумом поглощения при 265 мμ. Из сравнения результатов спектрального анализа облученных растворов крахмала и глюкозы можно заключить, что среди продуктов окислительного распада крахмала под влиянием γ-лучей не образуются соединения, которые возникают при облучении свободной глюкозы. Кривые же поглощения ультрафиолетового света в облученных растворах инулина и фруктозы показывают, что при увеличении дозы облучения в растворах инулина появляется вещество ($\lambda_{макс}$ при 265 мμ), которое обнаруживается и в спектре облученного раствора фруктозы.

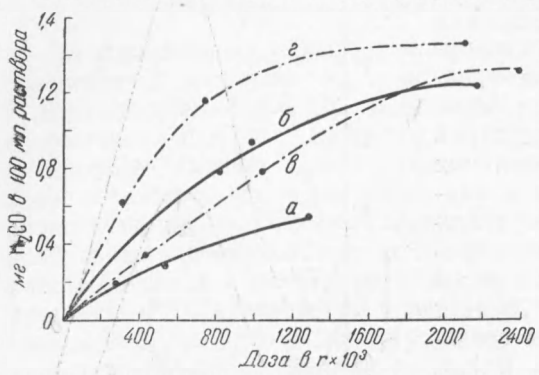

Рис. 2. Образование H_2CO в облученных растворах: *а* — крахмала, *б* — инулина, *в* — глюкозы, *г* — фруктозы. Мощность дозы — 50 r/мин

Действие γ-лучей на растворы мальтозы, лактозы и сахарозы. В связи с установлением спектральных изменений, происходящих в растворах глюкозы и фруктозы изучалось действие γ-лучей на дисахариды. Данные спектрального анализа показали, что при этом в растворах мальтозы, лактозы и сахарозы происходит увеличение абсорбции ультрафиолетового света и появление максимума поглощения. В растворах мальтозы $\lambda_{макс}$ образуется при 262 мμ. Увеличение дозы облучения от $222 \cdot 10^3$ до $577 \cdot 10^3$ r вызывает сглаживание максимума. В отличие от мальтозы, химические превращения в растворах лактозы, под влиянием γ-лучей (доза $212 \cdot 10^3$—$580 \cdot 10^3$ r), приводят к образованию $\lambda_{макс}$ при 265—266 мμ. В растворах сахарозы действие излучения Co^{60} (доза $78 \cdot 10^3$ r) также вызывает распад молекул с образованием формальдегида и полосы поглощения с $\lambda_{макс}$ при 265 мμ (рис. 4). Для более полного представления о распаде сахарозы при действии излучения Co^{60} растворы облученного дисахарида подвергались хроматографическому анализу. Было установлено, что под влиянием γ-лучей (доза $1446 \cdot 10^3$ r) сахароза испытывает гидролиз. На хроматограмме облученной сахарозы можно было видеть два пятна. Одно отвечает сахарозе ($R_f = 0{,}21$) другое пятно, менее яркое и расположенное выше, соответствует фруктозе ($R_f = 0{,}33$). С увеличением дозы облучения фруктоза, отделившаяся от сахарозы, давала после проявления на хроматограмме более сильно окрашенное пятно. Однако оно всегда было слабее по сравнению с окраской пятна сахарозы.

Действие γ-лучей на растворы рафинозы. Под влиянием излучения Co^{60} в растворах рафинозы происходило увеличение плотности поглощения и образование максимума при 265 мμ. Действие γ-лучей вызывало также и гидролиз рафинозы. После облучения дозой $2700 \cdot 10^3$ r в растворах трисахарида была обнаружена свободная фруктоза и сахароза. Величина R_f для этих пятен совпадала с таковыми для сахарозы и фруктозы, взятых в качестве «свидетелей». Следует отметить, что при проявлении хроматограммы пятна фруктозы и сахарозы, отщепившихся от рафинозы, давали слабое окрашивание, причем пятно фруктозы было всегда бледнее. Результаты настоящей работы, а также ранее полученные данные, пока-

зывают, что окислительные процессы, происходящие под влиянием ионизирующего излучения, вызывают в растворах углеводов расщепление углеродных цепей с образованием формальдегида, органических кислот и продукта с максимумом поглощения ультрафиолетового света при

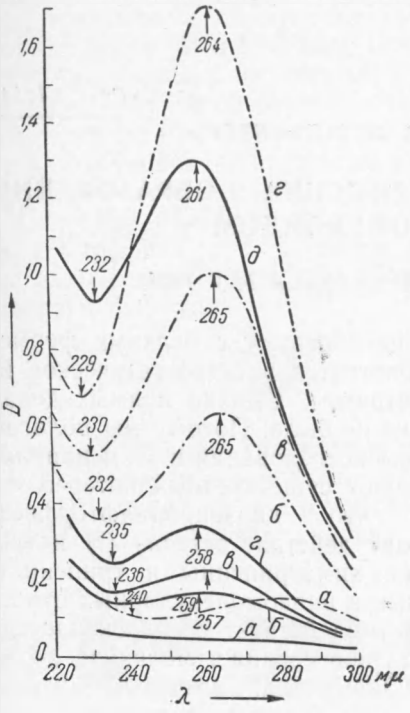

Рис. 3

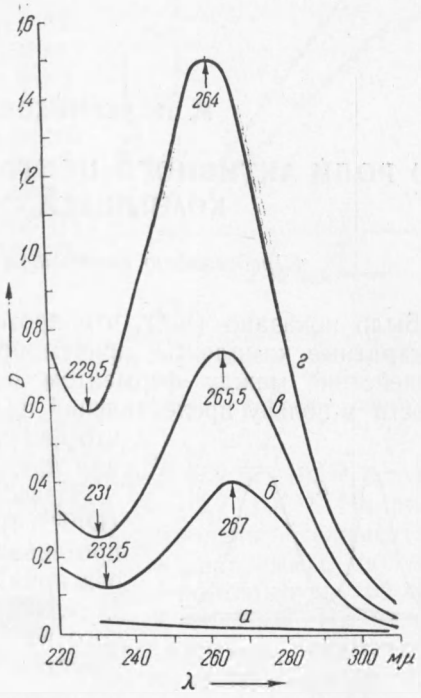

Рис. 4

Рис. 3. Кривые поглощения растворов глюкозы и фруктозы. Сплошные — глюкоза *а* — необлученная, *б* — облученная дозой $208 \cdot 10^3$ г, *в* — облученная дозой $370 \cdot 10^3$ г, *г* — облученная дозой — $767 \cdot 10^3$ г, *д* — облученная дозой $2000 \cdot 10^3$ г. Пунктир — фруктоза: *а* — необлученная, *б* — облученная дозой $130 \cdot 10^3$ г, *в* — облученная дозой $210 \cdot 10^3$ г, *г* — облученная дозой $468 \cdot 10^3$ г. Мощность дозы 50 г/мин

Рис. 4. Кривые поглощения растворов сахарозы. *а* — необлученный, *б* — облученный дозой $78 \cdot 10^3$ г, *в* — облученный дозой $197 \cdot 10^3$ г, *г* — облученный дозой $359 \cdot 10^3$ г. Мощность дозы — 50 г/мин

265 мμ. При этом углеводы подвергаются также и гидролитическому распаду. Действие γ-лучей вызывает разрыв связи 1,2 в сахарозе и 1,6 в рафинозе.

Государственный естественно-научный институт
им. П. Ф. Лесгафта
Академии педагогических наук РСФСР

Поступило
13 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Сб. Радиационная химия, ИЛ, 1953, стр. 151. [2] М. А. Хенох, Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 7 (1949); ЖОХ, **17**, 1024 (1947); **20**, 1560 (1950). [3] Л. К. Лозина-Лозинский, М. А. Хенох, Изв. Ест. научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, **24**, 23 (1951). М. А. Хенох, ЖОХ, **11**, 776 (1941). [5] A. Fernau, Z. Biochem., **102**, 246 (1920). [6] A. Slosse, C. R. Soc. Biol., **89**, 96 (1923). [7] H. Kersten, C. H. Dwight, J. phys. Chem., **41**, 687 (1937); **42**, 1167 (1938). [8] I. F. Saeman, M. A. Millet, E. I. Lawton, Ind. Eng. Chem., **44**, 2848 (1952). [9] G. O. Phillips, Nature, **173**, 1044 (1954). [10] F. P. Price, W. D. Bellamy, F. J. Lawton, J. Phys. Chem., 58, 821 (1954). [11] A. Charlesby, J Polymer Sci., **15**, 263 (1955). [12] M. Tannenbaum, C. E. Bricker, Anal. Chem., **23**, 354 (1951). [13] М. А. Хенох, ДАН, **97**, 871 (1954). [14] К. К. Аглинцев, Дозиметрия ионизирующих излучений, 1950, 366—71. [15] G. Mackinney, O. Temmer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3586 (1948).