

эффективных доз, обусловленных присутствием в воде изотопов урана и совместно радионуклидов урана и калия, показаны на рисунке 3.

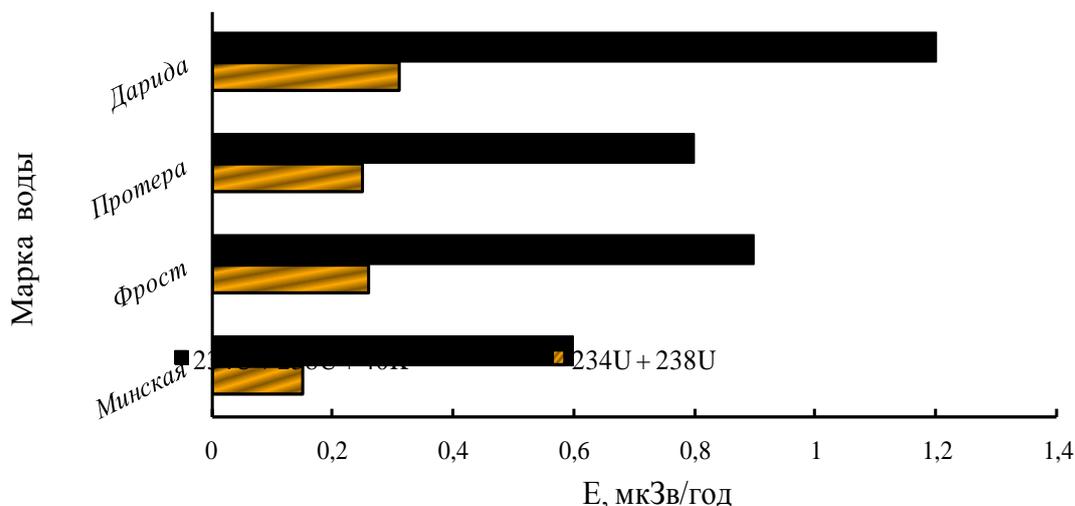


Рис. 3. Среднегодовые эффективные дозы, обусловленные присутствием в пробах воды изотопов урана и совместно радионуклидов урана и калия

Из полученных данных следует, что при постоянном потреблении указанных типов вод среднегодовые эффективные дозы внутреннего облучения критических групп населения, обусловленные совместным присутствием в воде радионуклидов  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  и  $^{40}\text{K}$  ( $0,6 \div 1,2$  мкЗв/год), намного меньше дозового предела  $0,1$  мЗв/год.

#### Литература

1. Технический регламент ЕврАзЭС ТР 2011/00\*/ЕврАзЭС. О безопасности бутилированных вод, 2011.
2. Bomben A. M., Equillor H. E., Oliverira A. A.  $^{226}\text{Ra}$  and natural uranium in Argentinian bottled mineral waters // Radiation protection dosimetry. 1996. Vol. 67. № 3. P. 221-224.
3. Тумаева Н. А. Ядерная геохимия. М.: МГУ, 2000. С. 108–109.

### РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. Г. Руденко, А. А. Сладкова, О. И. Шадыро

#### ВВЕДЕНИЕ

Карбоновые кислоты и их производные играют важную роль в функционировании биосистем, поскольку многие важнейшие биохимические пути связаны с превращениями карбоновых кислот или их производных. В частности, кетокислоты участвуют в процессах трансминирования.

Пировиноградная кислота является конечным продуктом метаболизма глюкозы в процессе гликолиза, вовлекаясь в дальнейшем в цикл трикарбоновых кислот (аэробный путь) или приводя к образованию молочной кислоты (анаэробный путь). Молочная кислота, в свою очередь, может служить субстратом глюконеогенеза. Аминокислоты встречаются во всех организмах в свободном виде, а также в составе пептидов и белков, выполняя ряд значимых биологических функций [1].

Известно, что активные формы кислорода, образующиеся в биосистемах в различных ферментативных и неферментативных ( $\gamma$ -радиолиз, фотолиз) процессах, могут взаимодействовать с биомолекулами и приводить к их трансформациям [2, 3]. Одним из важных процессов, протекающих при радиолизе аминокислот в водных растворах, является декарбоксилирование [3]. Этот процесс реализуется и в биосистемах при действии декарбоксилаз. Примером биосинтетического окислительного декарбоксилирования аминокислот до биогенных аминов является, например, образование триптамина из триптофана [4].

Цель настоящей работы – установление влияния заместителя в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе карбоновой кислоты на ее способность подвергаться радиационно-индуцированному декарбоксилированию в водных растворах на примере пропионовой кислоты и её производных.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были выбраны пропионовая (**I**), 2-гидроксипропионовая (*L*-молочная) (**II**), 2-оксопропионовая (пировиноградная) (**III**) и 2-аминопропионовая (*L*- $\alpha$ -аланин) (**IV**) кислоты («Sigma-Aldrich»). На рисунке 1 приведены структурные формулы исследуемых веществ.

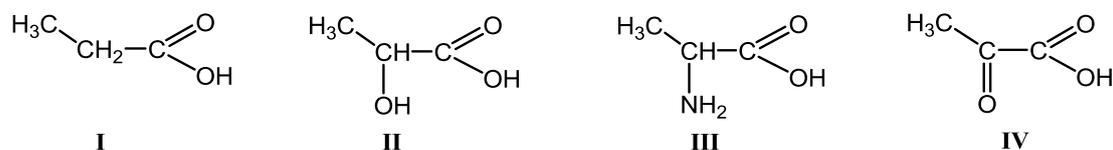


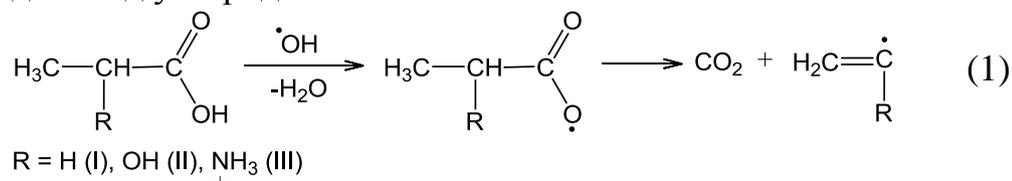
Рис.1. Структурные формулы исследуемых веществ

Для создания необходимого значения pH исследуемых растворов использовали гидроксид натрия и хлорную кислоту. Приготовленные растворы исследуемых кислот насыщали аргоном высокой степени очистки для удаления кислорода в течение 45 минут. Приготовленные растворы облучали на установке МРХ-гамма-25М с  $\gamma$ -излучающим источником  $^{60}\text{Co}$ . Интервал поглощенных доз составил 0,16 – 1,02 кГр. Количественное определение диоксида углерода в облученных растворах проводили на

хроматографе «Shimadzu GC-2010» с детектором по теплопроводности и автоматической системой парофазной задачи пробы. Количественное определение карбонильных продуктов радиолита осуществляли на хроматографе «Shimadzu LC-10» с УФ-детектором после проведения реакции с 2,4-динитрофенилгидразином. Радиационно-химические выходы продуктов радиолита ( $G$ , молекула/100 эВ) вычисляли как угловой коэффициент зависимости концентрации вещества (моль/л) от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения ( $\Gamma$ ) на начальном линейном участке кривой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что радиационно-химические превращения веществ в разбавленных водных растворах инициируются продуктами радиолита воды [5]. Взаимодействие  $\cdot\text{OH}$  с карбоновыми кислотами и их производными может приводить к реализации реакции (1), продуктом которой является диоксид углерода.



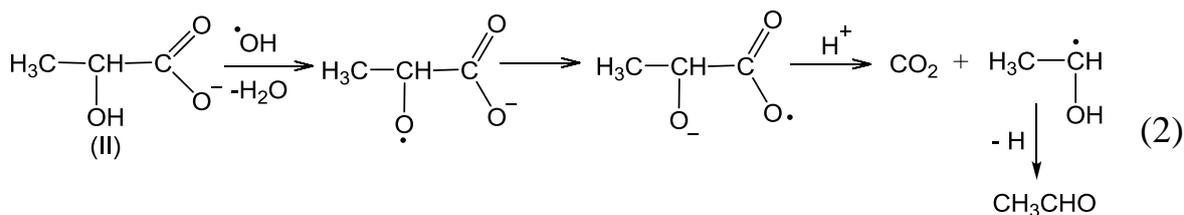
Для реализации данной реакции необходимо, чтобы карбоксильная группа исходных молекул была недиссоциирована, что объясняет снижение выходов  $\text{CO}_2$  при радиолите щелочных растворов пропионовой кислоты **I** (табл. 1). Однако такой зависимости выходов  $\text{CO}_2$  от pH облучаемых растворов не наблюдается в случае кислот **II**, **III** и **IV**, что позволяет предполагать протекание и отличных от схемы (1) реакций.

Табл.1

**Радиационно-химические выходы диоксида углерода при радиолите 0,01М деаэрированных водных растворов пропионовой кислоты и её производных**

pH	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
	G (CO <sub>2</sub> ), молекула/100 эВ			
3,0	0,41 ± 0,04	0,36 ± 0,03	0,29 ± 0,03	2,46 ± 0,26
7,0	0,46 ± 0,05	0,45 ± 0,05	0,37 ± 0,04	2,53 ± 0,25
8,0	0,22 ± 0,02	0,44 ± 0,02	0,71 ± 0,07	-
9,0	0,20 ± 0,02	0,41 ± 0,02	1,02 ± 0,03	2,23 ± 0,12
11,0	0	0,30 ± 0,04	1,30 ± 0,08	2,10 ± 0,15
12,0	0	0	1,96 ± 0,13	-

При радиолите растворов молочной кислоты **II**, наличие гидроксильной группы в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе может приводить к образованию кислородцентрированных радикалов с их дальнейшей фрагментацией по схеме:



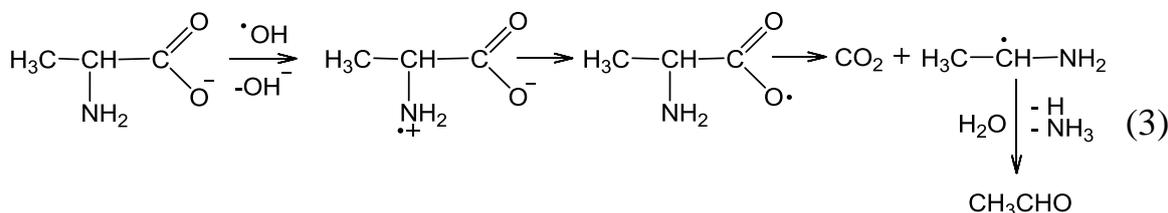
Однако поскольку выходы  $\text{CO}_2$  при радиолизе **II** в щелочных растворах не намного больше, чем в случае пропионовой кислоты (**I**), вероятно, процесс (2) не вносит большого вклада в радиационно-индуцированные превращения  $\alpha$ -гидроксикислот. Более вероятным является протекание реакции свободнорадикального окисления с образованием пировиноградной кислоты (табл. 2).

Табл.2

**Радиационно-химические выходы карбонильных продуктов радиолиза 0,01М деаэрированных водных растворов пропионовой кислоты и её производных**

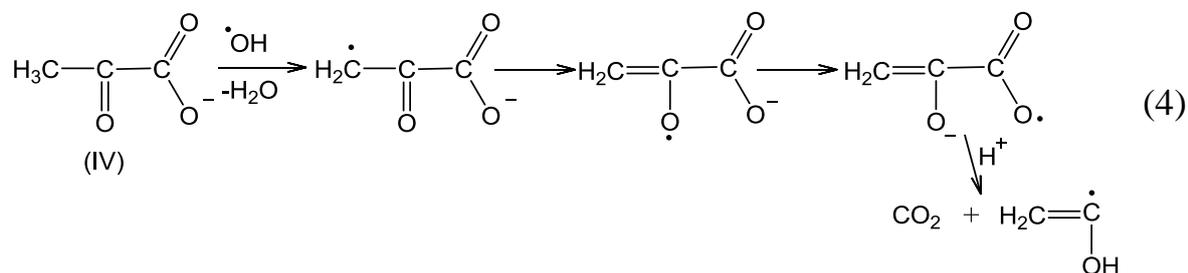
рН	I	II		III	
	G ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), молекула/100 эВ	G ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), молекула/100 эВ	G ( $\text{CH}_3\text{COCOON}$ ), молекула/100 эВ	G ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), молекула/100 эВ	G ( $\text{CH}_3\text{COCOON}$ ), молекула/100 эВ
3,0	0	$0,03 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,04$	$0,09 \pm 0,01$	$1,14 \pm 0,15$
7,0	0	$0,24 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$
8,0	0	$0,23 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,07$	$0,49 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,01$
9,0	0	$0,29 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,06$	0
11,0	0	$0,23 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,04$	0
12,0	0	0	0	$0,43 \pm 0,04$	0

Как следует из данных таблицы 1, выходы  $\text{CO}_2$  при радиолизе аланина **III** увеличиваются с возрастанием рН облучаемых растворов. Так, при рН 11 выход  $\text{CO}_2$  для аланина более чем в 4 раза превосходит выход  $\text{CO}_2$  для молочной кислоты **II**, что указывает на важную роль аминогруппы в реализации процесса декарбоксилирования исходных молекул аминокислот. В щелочной среде, когда аминогруппа аланина непротонирована и свободна для атаки электрофильного  $\cdot\text{OH}$ -радикала, возможно протекание реакций по схеме (4):



Отдельно рассмотрим процессы, которые могут протекать при радиолизе растворов пировиноградной кислоты (**IV**). Как следует из экспериментальных данных (табл. 2), выходы  $\text{CO}_2$  при радиолизе **IV** достаточно высоки ( $G = 2 \div 2,5$  молекула/100 эВ) в широком диапазоне рН облучаемых растворов. При радиолизе кислых растворов **IV** образование  $\text{CO}_2$  возможно по реакции, аналогичной (1). Однако, вследствие наличия

карбонильной группы в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной, возможен отрыв атома водорода от метильной группы и образование  $\text{CO}_2$  по схеме (4):



Таким образом, в настоящей работе установлено, что наличие в структуре карбоновой кислоты в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе карбонильной или аминогруппы увеличивает вероятность протекания радиационно-индуцированного декарбоксилирования этих соединений в водных растворах по сравнению с незамещенными кислотами.

### Литература

1. *Lehninger A.L., Nelson D.L., Cox M.M.* Principles of biochemistry (3rd ed.) / New York: Worth Publishing, 2000.
2. *Davies M.J.* The oxidative environment and protein damage // *Biochim. Biophys. Acta.* 2005. Vol. 1703. № 2. P. 93–109.
3. *Monig J., Chapman R., Asmus K.D.* Effect of the protonation state of amino group on the OH radical induced decarboxylation of amino acids in aqueous solution // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89. № 14. P. 3139–3144.
4. *Morris D.R., Fillingame R.H.* Regulation of amino acid decarboxylation // *Ann. Rev. Biochem.* 1974. Vol. 43. P. 303–321.
5. *Пицаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / Москва: Наука, 1986.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРНОЗИНА НА ФРАГМЕНТАЦИЮ ГЛИЦЕРО-1-ФОСФАТА, ИНДУЦИРОВАННУЮ РЕДОКС-СИСТЕМАМИ

Е. Н. Шендикова, И. Л. Юркова

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению превращений фосфоэфиров глицерина, и, в частности, глицеро-1-фосфата (ГФ), обусловлен тем, что они являются структурными фрагментами глицерофосфолипидов и при исследовании свободнорадикальных превращений последних могут быть использованы, в качестве модельных соединений. Кроме того, ГФ представляет со-