

## Radiolyse wäßriger D-Glucoselösungen in Gegenwart von zweiwertigen Kationen

Von

Guido Haesen\*, Gerhard Stehlik\* und Edward Maes\*\*

(Eingegangen am 29. Juni 1976)

### *Radiolysis of D-Glucose in the Presence of Bivalent Cations*

The influence of  $Zn^{++}$  and  $Cu^{++}$  on the radiolysis of  $10^{-2}M$  aqueous glucose solution in the absence of oxygen was investigated. The formation of malonaldehyde, deoxysugars, ketodeoxysugars, glucosone and hydrogen was studied in relation to pH and irradiation dose. The  $Zn^{++}$  or  $Cu^{++}$  ions lead, especially in neutral solutions, to an increase of the yield of malonaldehyde, glucosone and deoxysugar, whereas the yield of  $H_2$  drops.  $H_2O_2$  could not be detected. Based on these results and literature data a probable reaction mechanism for the radiolysis of glucose in aqueous solutions is discussed, which in particular can explain the formation of the toxic malonaldehyde.

### 1. Einleitung und Problemstellung

Die Radiolyse von Glycose in wässrigen Lösungen ist bereits unter verschiedenen Aspekten untersucht worden<sup>1-8</sup>. In einer 1proz. Glucoselösung, bestrahlt mit 5 Mrad in Anwesenheit von  $O_2$ , ist der  $G$ -Wert (Desoxyzucker) = 0,19<sup>7</sup>. Dabei wurde allerdings die 2-Methylindol-Methode<sup>9</sup> angewendet, die nicht alle Desoxyzucker erfaßt.

In der bestrahlten Lösung ist für die Produktausbeute naturgemäß neben dem Sauerstoffgehalt auch die Konzentration der Glucoselösung von entscheidender Bedeutung. Philips<sup>4</sup> fand für die  $5 \cdot 10^{-2}M$ -Glucoselösung einen logarithmischen und für die  $5 \cdot 10^{-4}M$ -Lösung einen linearen Zusammenhang von Glucose-Radiolyseprodukten und Strahlendosis. Er glaubt, daß bei niedrigen Glucosekonzentrationen ausschließlich OH-Radikale für die Bildung der Desoxyverbindungen

\* Forschungszentrum Seibersdorf, Institut für Biologie, A-2444 Seibersdorf, Österreich.

\*\* Katholieke Universiteit Leuven, Landbouwfakulteit, Belgien.

verantwortlich sind, bei höheren Konzentrationen aber auch Additionsreaktionen ablaufen. Bei niedrigen Konzentrationen werden weniger C—C-Bindungen angegriffen.

Bei Bestrahlung (5 Mrad) einer  $5,5 \cdot 10^{-2} M$ -Glucoselösung konnte zwischen pH 1 und 4 kein Malonaldehyd nachgewiesen werden; ab pH 6 beginnt jedoch die Malonaldehyd-Bildung und erreicht ein Maximum bei pH 10—13<sup>10</sup>.

Eine ähnliche pH-Abhängigkeit findet man auch für die Ausbeute von Desoxyzucker<sup>10</sup>. Bei pH 13 ist der  $G$ -Wert(Malonaldehyd) = 0,95 und der  $G$ -Wert(Desoxyzucker) = 0,52. Diese  $G$ -Werte sind relativ klein, da der  $G$ -Wert für den Gesamtabbau der Glucose ungefähr 3,5 beträgt<sup>11, 12</sup>.

Das Entstehen von Malonaldehyd über seine Enolatform wurde durch oxidative Spaltung der Glucosekette nach Angriff von OH erklärt<sup>10</sup>.

Ebenso wurde auf die wichtige Rolle der OH-Radikale bei der Bildung von Desoxyverbindungen hingewiesen<sup>12, 13</sup>. Dies konnte durch Verwendung von OH-Radikalfängern bewiesen werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es zu prüfen, welchen Einfluß zweiwertige Kationen (vor allem  $Zn^{++}$ ) auf die Ausbeute bestimmter Radiolyseprodukte bei der Bestrahlung von wäßriger Glucoselösung haben, wobei das Hauptaugenmerk auf den Malonaldehyd gelegt wurde, da dieser einen starken Einfluß auf die genetische Information von Zellen ausüben kann<sup>27</sup>.

## 2. Durchführung

### 2.1. Bestrahlungsquelle

Es wurde eine Panorama-<sup>60</sup>Co-Gamma-Quelle von 12 kCi mit einer Dosisleistung  $D_L = 0,95$  Mrad/h in der Zentralposition verwendet<sup>14</sup>. Die Dosisleistung der Quelle wurde periodisch mittels eines modifizierten *Fricke*-Dosimeters [ $G(Fe^{3+}) = 15,6$ ]<sup>15</sup> kontrolliert. Die angewandte Dosis wurde variiert.

### 2.2. Herstellung der Lösungen

Die Lösungen wurden unter Anwendung von dreifach dest. Wasser und p. a. Chemikalien (E. Merck, Darmstadt) hergestellt.

Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurden p. a.- $H_2SO_4$  bzw.  $-KH_2PO_4$ ,  $-Na_2HPO_4$  und  $-NaOH$  verwendet. Vor der Bestrahlung wurden die Lösungen 45 Min. mit  $O_2$ -freiem  $N_2$  (Durchleiten durch eine Lösung aus: 25 g Pyrogallol, 25 g KOH in 500 ml  $H_2O$ ) gesättigt. Es wurden die Lösungen (je 10 ml) folgender Zusammensetzung bestrahlt:

- a)  $10^{-2}$  Mol/l Glucose,
- b)  $10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-5}$  Mol/l  $ZnSO_4$ ,
- c)  $10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-6}$  Mol/l  $ZnSO_4$ ,
- d)  $10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-6}$  Mol/l  $CuSO_4$ ,

- e)  $10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-4}$  Mol/l  $H_2O_2$ ,
- f)  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-4}$  Mol/l  $ZnSO_4$ ,
- g)  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-5}$  Mol/l  $ZnSO_4$ ,
- h)  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l Glucose +  $10^{-6}$  Mol/l  $ZnSO_4$ .

### 2.3. Analysen

#### 2.3.1. Bestimmung von Malonaldehyd (MDA)

Malonaldehyd ergibt mit Thiobarbitursäure einen Farbkomplex, dessen Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 533$  nm liegt<sup>13</sup>. 0,25 ml bestrahlte  $10^{-2}M$ -Glucoselösung wurden mit 0,75 ml dest. Wasser und 2 ml einer gesätt. Thiobarbitursäurelösung 15 Min. im Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Absorption bei 533 nm in einem Spektralphotometer (PMQ II, Fa. Zeiss) gemessen und daraus der gebildete Malonaldehyd unter Zuhilfenahme einer Eichkurve bestimmt.

#### 2.3.2. Desoxyzuckerbestimmung (DOZ)

Desoxyzucker wird durch  $HJO_4$  oxidiert, wobei Malonaldehyd entsteht. Die abgespaltene Menge Malonaldehyd ist äquivalent der Menge des vorhandenen Desoxyzuckers (mit Ausnahme von 5-Desoxyglucose). 0,25 ml der bestrahlten  $10^{-2}M$ -Glucoselösung wurden mit 0,25 ml einer  $0,025M$ - $HJO_4$ -Lösung in  $0,125N$ - $H_2SO_4$  oxidiert. Die Oxidationszeit betrug 1 h. Nach dieser Zeit wurden 0,5 ml 2proz.  $NaAsO_2$ -Lösung (in  $0,5N$ - $HCl$ ) zugefügt, um den Überschuß von  $HJO_4$  zu entfernen. Diese Mischung wurde 1 Min. geschüttelt und dann zusammen mit 2 ml gesätt. Thiobarbitursäurelösung 15 Min. im Wasserbad auf  $100^\circ C$  erhitzt. Nach Abkühlung wurde die entstandene Färbung im Spektralphotometer bei 533 nm gemessen.

#### 2.3.3. Ketodesoxyzuckerbestimmung

$NaBH_4$  reduziert Ketodesoxyzucker zu Desoxyzucker; diese können dann wie unter 2.3.2. bestimmt werden.

2 ml bestrahlte  $10^{-2}M$ -Glucoselösung wurden über Nacht mit 0,1 ml  $10^{-4}M$ - $NaBH_4$ -Lösung geschüttelt. 0,25 ml dieser Lösung wurden anschließend nach der Methode der Desoxyzuckerbestimmung aufgearbeitet.

#### 2.3.4. Bestimmung von Glucoson

Das Glucoson wurde durch Fällung mit Phenylhydrazoniumchlorid aus der Glucoselösung abgeschieden. Zu 100 ml bestrahlter Glucoselösung wurden 20 ml Reagens (4,0 g Phenylhydrazoniumchlorid und 4,0 g Natriumacetat in 20 ml Wasser) bei  $4^\circ C$  zugefügt. Der Niederschlag wurde nach 3 Stdn. im Kühlraum abfiltriert, gewaschen, getrocknet und in 1,0 ml  $N,N$ -Dimethylformamid aufgelöst.

Die dünnschichtchromatographische Auftrennung erfolgt auf Kieselgel mit Hilfe von Äthylacetat— $CHCl_3$  (50/50). Der Spot von Glucosondiphenylhydrazon ( $R_f = 0,85$ ) wurde auf der Platte photometrisch bei 465 nm ausgewertet.

#### 2.3.5. Wasserstoffperoxidbestimmung

$H_2O_2$  kann man mittels Titansulfat kolorimetrisch bestimmen<sup>16</sup>. 1,0 g wasserfr.  $TiO_2$  wurde mit 100 ml konz.  $H_2SO_4$  16 Stdn. auf  $150^\circ C$  erhitzt. Nach Abkühlen und Verdünnen mit 4 Teilen dest. Wasser wurde das Ge-

misch über ein Asbestfilter abfiltriert. Zur Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde jeweils 1,0 ml dieser Lösung zu 1,0 ml bestrahlter Glucoselösung zugegeben. Der entstandene Farbkomplex, der längere Zeit stabil ist, wurde bei 408 nm gemessen. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 3,0 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /l. Um auszuschließen, daß das durch die Probe strömende  $\text{N}_2$ -Gas  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus dem Reaktionsgemisch entfernt, wurden 2 Versuchsreihen durchgeführt. Die Begasung mit  $\text{N}_2$  wurde a) auch während der Bestrahlung fortgesetzt und b) vor der Bestrahlung abgebrochen.

Zur Prüfung, ob das bei der Radiolyse gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit der Glucose bzw. mit deren Radiolyseprodukten reagiert, wurde die nachfolgende Versuchsserie durchgeführt. Zu einer  $10^{-2}M$ -Glucoselösung ( $\text{pH} = 7,8$ ) wurden  $10^{-4}$  Mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt und, nach Sättigung mit  $\text{O}_2$ -freiem Stickstoff, bestrahlt (1 Mrad). Parallel dazu wurde eine  $10^{-2}M$ -Glucoselösung in Gegenwart von  $10^{-5}$  Mol/l  $\text{ZnSO}_4$  wie oben behandelt.

### 2.3.6. Wasserstoffbestimmung

Der bei der Radiolyse der wäßr. Glucoselösung gebildete Wasserstoff wurde gaschromatographisch bestimmt, Säule: Molekularsieb (016/3250 210),  $l = 2$  m,  $39-40^\circ\text{C}$ ; Trägergas: Argon, Druck  $2 \text{ kg/cm}^2$ ; Detektor: FID, Temp.  $25^\circ\text{C}$ .

## 3. Ergebnisse

### 3.1. Malonaldehyd, Desoxyzucker und Ketodesoxyzucker

Die strahlenchemische Ausbeute an Malonaldehyd und Desoxyzuckern ist in Tab. 1 angegeben.

Aus den bei 0,5, 1,0 und 2,0 Mrad erhaltenen  $G$ -Werten wurden auf den Anfangs- $G$ -Wert ( $G_A$ ) extrapoliert. Die Bildung von Ketodesoxyzuckern konnte mit dieser Methode in keiner der hier untersuchten Varianten beobachtet werden.

Tabelle 1. *Einfluß von  $\text{Zn}^{++}$ - und  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen, bei verschiedenen pH-Werten, auf die  $G_A$ -Werte von Malonaldehyd (MDA) und Desoxyzuckern (DOZ) bei der Radiolyse von Glucose*

Bestrahlte Lösung	$G_A \cdot 10^{-3}$ -Werte									
	MDA, gebildet bei pH					DOZ, gebildet bei pH				
	1,4 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	5,5 <sup>b</sup>	7,8 <sup>b</sup>	10,8 <sup>c</sup>	1,4 <sup>a</sup>	3,4 <sup>a</sup>	5,5 <sup>b</sup>	7,8 <sup>b</sup>	10,8 <sup>c</sup>
$10^{-2}M$ -Glucose	8	2	4	70	76	31	26	51	28	16
$10^{-2}M$ -Glucose mit $10^{-5}$ Mol/l $\text{Zn}^{++}$	9	4	6	103	61	24	35	81	58	30
$10^{-2}M$ -Glucose mit $10^{-6}$ Mol/l $\text{Zn}^{++}$	9	5	6	106	78	18	28	84	60	24
$10^{-2}M$ -Glucose mit $10^{-6}$ Mol/l $\text{Cu}^{++}$	8	5	6	108	81	25	26	57	70	35

<sup>a</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

<sup>b</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

<sup>c</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $\text{NaOH}$ .

### 3.2. Glucoson

Die Ausbeuten an Glucoson sind in Tab. 2 angeführt.  $Zn^{++}$  bewirkt eine Erhöhung der Bildung von Glucoson.

Tabelle 2. *Einfluß von  $Zn^{++}$  auf die Bildung von Glucoson bei der Radiolyse (1,08 Mrad) wäßr.  $5 \cdot 10^{-2}M$ -Glucoselösung*

Lösung	pH	Glucoson $\mu g/ml$	G-Wert
Glucose	2 <sup>a</sup>	36	0,20
	4 <sup>b</sup>	33	0,18
	8 <sup>c</sup>	18	0,10
Glucose	6,5 <sup>d</sup>	19	0,11
Glucose mit $10^{-4}$ Mol/l $Zn^{++}$	6,5 <sup>d</sup>	38	0,21
Glucose mit $10^{-5}$ Mol/l $Zn^{++}$	6,5 <sup>d</sup>	33	0,18
Glucose mit $10^{-6}$ Mol/l $Zn^{++}$	6,5 <sup>d</sup>	22	0,12

<sup>a</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $H_2SO_4$ .

<sup>b</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $KH_2PO_4$  und  $Na_2HPO_4$ .

<sup>c</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit  $NaOH$ .

<sup>d</sup> Lösung in reinem  $H_2O$ .

### 3.3. Wasserstoffperoxid

In keiner der untersuchten Glucoselösungen konnte nach der Bestrahlung  $H_2O_2$  nachgewiesen werden. Zugegebenes  $H_2O_2$  konnte vor der Bestrahlung vollständig wiedergefunden werden, war aber nach der Bestrahlung ebenfalls verbraucht unter Erhöhung von *MDA* und *DOZ*.

### 3.4. Wasserstoff

Die Ausbeuten an Wasserstoff bei der Bestrahlung von  $10^{-2}M$ -Glucose-,  $10^{-5}$  Mol/l  $ZnSO_4$ -Lösung sowie einem Gemisch der beiden Verbindungen bei pH 1,8 und 7,8 sind in Tab. 3 wiedergegeben.

## 4. Diskussion

### 4.1. Reaktionen in Abwesenheit von $Zn^{++}$ bzw. $Cu^{++}$

Die Radiolyse der verdünnten wässrigen Glucoselösungen beruht in erster Linie auf der Einwirkung von Primärprodukten der Wasser-radiolyse auf die Glucose. Die Bruttoreaktion der Wasserradiolyse erfolgt wie unter (1) angegeben:

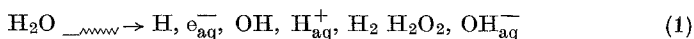


Tabelle 3. *Bildung von Wasserstoff bei der Bestrahlung von Glucose- bzw. Zn<sup>++</sup>-Lösung [in reinem H<sub>2</sub>O ist G(H<sub>2</sub>) = 0,45]*

Lösung	pH	H <sub>2</sub> (in Molekülen/ml) · 10 <sup>16</sup>	
		0,5 Mrad	1,0 Mrad
10 <sup>-2</sup> M-Glucose	1,8 <sup>a</sup>	4,47	11,32
	7,8 <sup>b</sup>	1,37	3,83
10 <sup>-5</sup> Mol/l Zn <sup>++</sup>	1,8 <sup>a</sup>	1,25	2,97
	7,8 <sup>b</sup>	0,75	1,87
10 <sup>-2</sup> Mol/l Glucose mit 10 <sup>-5</sup> Mol/l Zn <sup>++</sup>	1,8 <sup>a</sup>	2,24	5,80
	7,8 <sup>b</sup>	0,76	1,95
1 Mol/l Glucose	6,5 <sup>c</sup>	2,52	—
5 · 10 <sup>-1</sup> Mol/l-Glucose	6,5 <sup>c</sup>	2,87	—

<sup>a</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

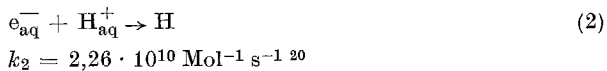
<sup>b</sup> Die pH-Einstellung erfolgte mit KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

<sup>c</sup> Lösung in reinem H<sub>2</sub>O.

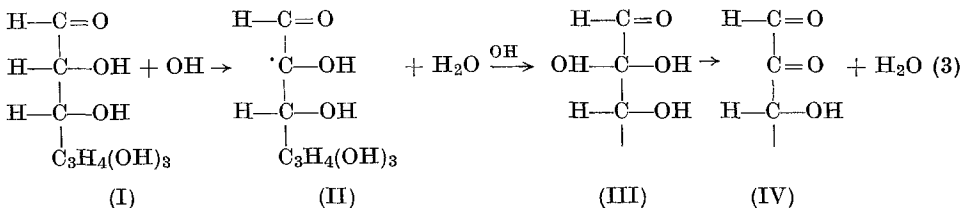
Die Glucose kann nun von OH, H, e<sub>aq</sub><sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angegriffen werden. Die wichtigsten Geschwindigkeitskonstanten (*k*-Werte) dieser Reaktionen sind:

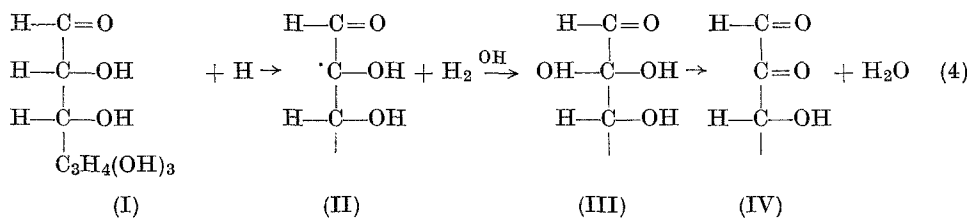
$$\begin{aligned}
 k(\text{OH} + \text{Glucose}) &= 3,5 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{bei pH} = 7^{17} \\
 k(\text{e}_{\text{aq}}^- + \text{Glucose}) &< 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{bei pH} = 7^{18} \\
 k(\text{H} + \text{Glucose}) &= 4 \cdot 10^7 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{bei pH} = 1^{19}
 \end{aligned}$$

4.1.1. In saurer Lösung (pH 6) wird e<sub>aq</sub><sup>-</sup> in H-Atome umgewandelt gemäß Reaktion (2):

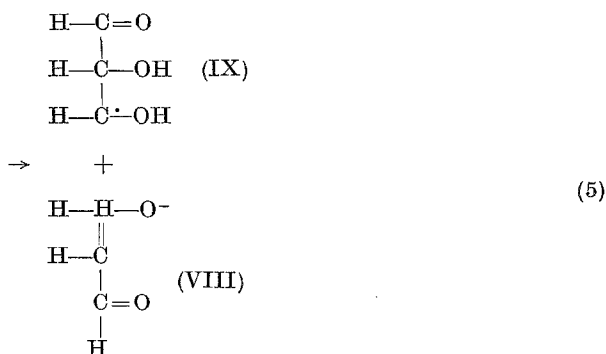
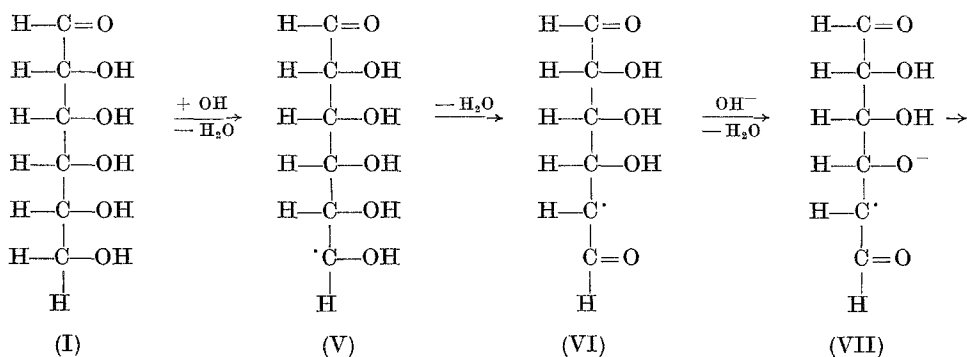


Aus diesem Grund wird die Glucose in diesem pH-Bereich nur von den H-Atomen (Gesamt-*G<sub>H</sub>* = 3,25) und von den OH-Radikalen (*G<sub>OH</sub>* = 2,8) angegriffen. Die Bildung von Glucoson (siehe Tab. 2) könnte durch einen Angriff von OH oder H auf die reaktionsfähige α-Stellung zur Carbonylgruppe nach (3) bzw. (4) erfolgen:

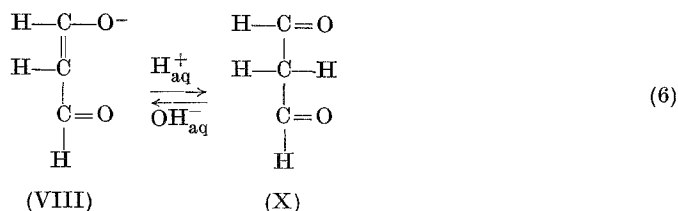




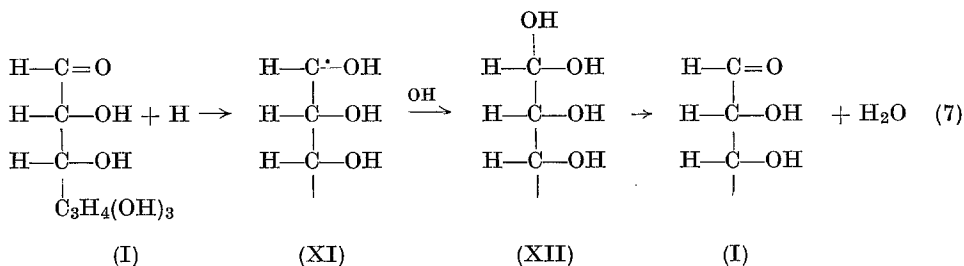
Die Bildung der Enol-Form von *MDA* (VIII) läßt sich nach dem früher postulierten Reaktionsverlauf erklären<sup>10, 11</sup>:



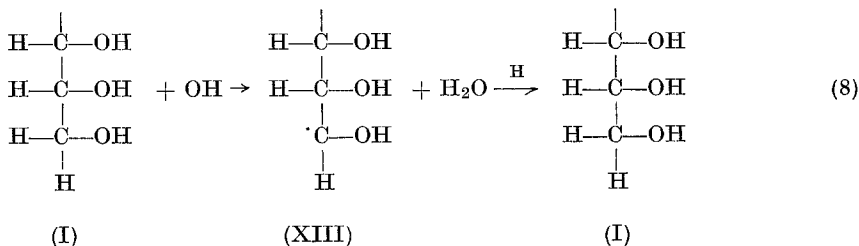
Die Enolform (VIII) steht im Gleichgewicht mit *MDA* (X):



Auf Grund der geringen  $H_2$ -Ausbeute wird angenommen, daß die H-Atome die Ketogruppe angreifen. Das Zwischenprodukt (XI) kann hierauf mit einem OH-Radikal zu (XII) reagieren und unter  $H_2O$ -Abspaltung zur Rückbildung der Glucose (I) führen (7). Ebenso kann H in der Reaktion (8) unter Rückbildung von Glucose (I) verbraucht werden:



bzw.



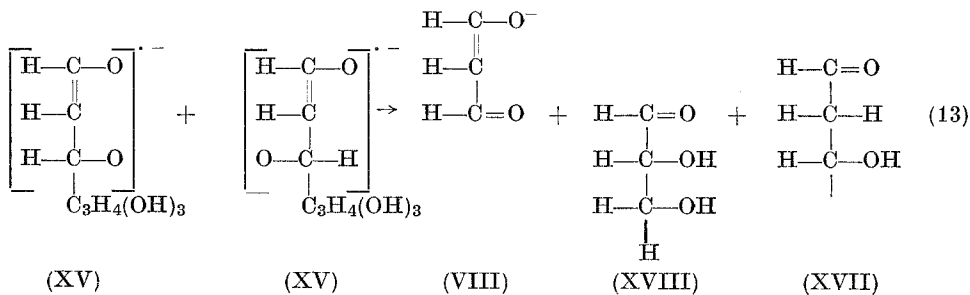
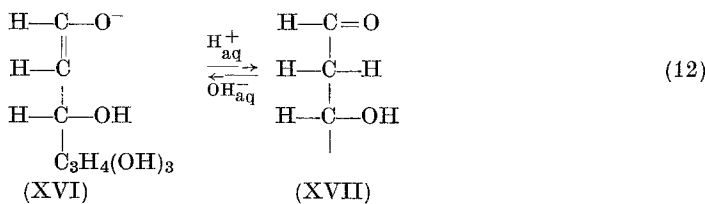
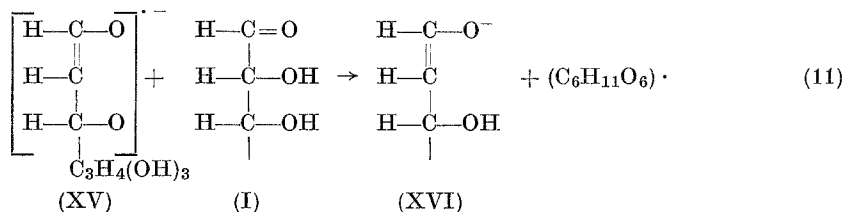
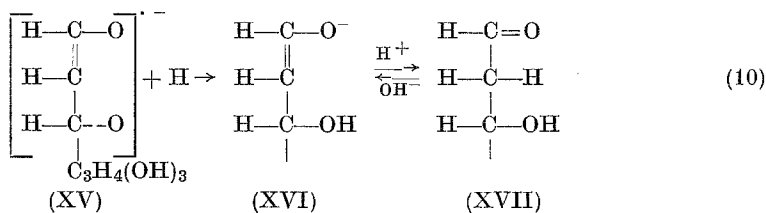
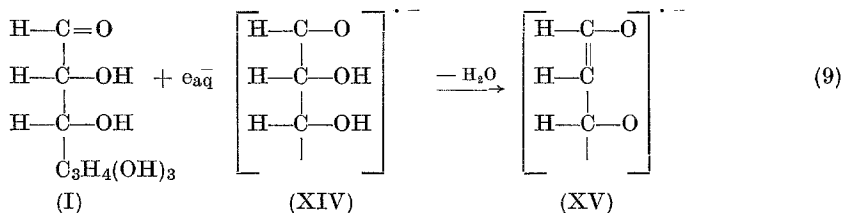
4.1.2. In neutralen und schwach basischen Lösungen (pH 6–8) kommt zu den unter 4.1.1. beschriebenen Reaktionen zusätzlich noch die Reaktion des  $e_{\text{aq}}^-$  mit Glucose (9).

Bei diesem pH-Wert gelten:

$$G_{e_{\text{aq}}^-} = 2,7; G_{\text{H}} = 0,55; G_{\text{OH}} = 2,8.$$

Das  $e_{\text{aq}}^-$  dürfte sich hauptsächlich an die Carbonylgruppe des Zuckers anlagern unter Bildung des Radikalanions (XIV), welches unter  $H_2O$ -Abspaltung in (XV) übergehen kann. Dieses kann entweder mit H oder Ausgangsglucose (I) weiterreagieren (10 bzw. 11), unter Bildung der Enolform (XVI) des DOZs (XVII) oder unter Disproportionierung in die Enolform (VIII) des MDA, Glycerinaldehyd (XVIII) und DOZ (XVII) übergehen (13).



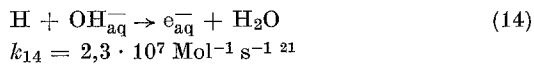


Wie bereits erwähnt (siehe 3.3.), konnte unter diesen Versuchsbedingungen kein  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen werden. Offenbar wirkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel und erhöht die Ausbeute an Radiolyseprodukten.

Ab einer kritischen Konzentration wird nämlich  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch den Angriff von H und OH in  $\text{HO}_2$ -Radikale umgewandelt, welche eine

kurze Kettenreaktion mit der Glucose einleiten könnten. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor der Bestrahlung die Ausbeute an *MDA* und *DOZ* etwa um 40% erhöht wird.

4.1.3. Bei Bestrahlung der Glucose im stark alkalischen Medium ( $\text{pH} > 9$ ) wurde eine Abnahme der Ausbeute an *DOZ* gegenüber *MDA* festgestellt. Dies kann durch die Umwandlung von H-Atomen in  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  in diesem pH-Bereich erklärt werden (14), wodurch  $G_{\text{e}_{\text{aq}}^-}$  auf 3,25 ansteigt. Außerdem dissoziiert das OH-Radikal hier nach (15).

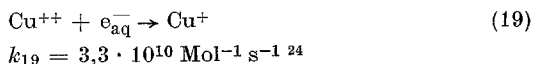
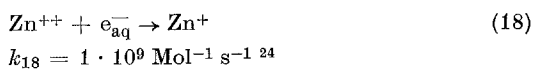
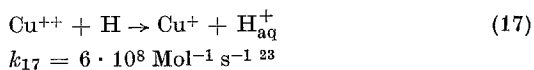
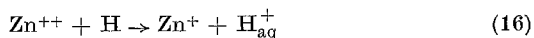


Das  $\text{O}_{\text{aq}}^-$  ist eine sehr reaktionsfähige Species und kann Reaktionen, ähnlich den anderen Primärprodukten der Wasserradiolyse einleiten. Unter diesen Bedingungen werden Umsetzungen nach (9) und (13) in verstärktem Ausmaß ablaufen. Der nach (13) gebildete Glycerinaldehyd (XVIII) kann bei Erreichen einer höheren Konzentration ähnlich wie die Glucose mit  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  oder  $\text{O}_{\text{aq}}^-$  unter Bildung von *MDA* (X) reagieren.

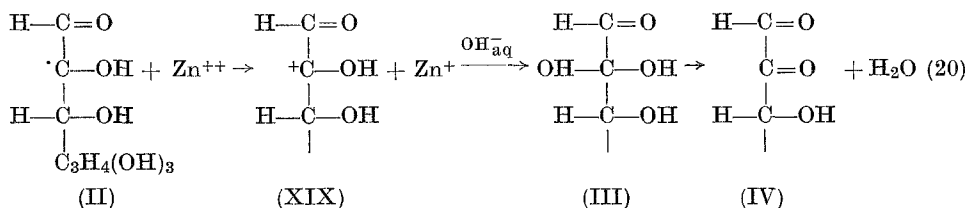
Ebenso ist es möglich, daß eines der beiden Radikale in (13) ein Reaktionsprodukt des Glycerinaldehyds ist. Dies würde ebenfalls zur Erhöhung der *MDA*-Ausbeute beitragen.

#### 4.2. Reaktionen in Gegenwart von $\text{Zn}^{++}$ bzw. $\text{Cu}^{++}$ -Ionen

In Gegenwart von  $\text{Zn}^{++}$  bzw.  $\text{Cu}^{++}$  können prinzipiell die Primärprodukte der Wasserradiolyse sowohl mit der Glucose und ihren Zwischenprodukten als auch mit diesen Ionen reagieren. Dies erklärt die Abnahme von  $G(\text{H}_2)$  besonders im sauren Medium (siehe Tab. 3).

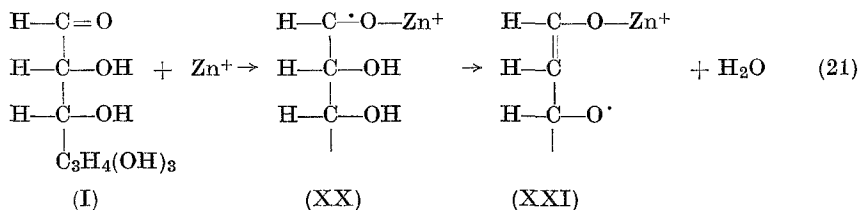


Ferner können  $Zn^{++}$  bzw.  $Cu^{++}$  mit dem nach Reaktion (3) bzw. (4) gebildeten Radikal (II) zu Glucoson (IV) wie folgt reagieren (20):



Dies führt zu einer Erhöhung der Produktausbeute (siehe Tab. 2). Eine weitere Ausbeutesteigerung kann damit erklärt werden, daß die Reaktionen (16) und (17) in Wettbewerb treten mit den Reaktionen (7) und (8), bei denen H verbraucht wird, ohne zu Radiolyseprodukten zu führen.

Die starke Ausbeute-Erhöhung an *MDA* und *DOZ* im neutralen und schwach basischen Bereich durch Zink- und Kupfer-Ionen (siehe Tab. 1) könnte durch eine Reaktion von Zn bzw.  $Cu^+$  mit der Carbonylgruppe der Glucose erklärt werden, ähnlich wie sie als Zwischenstufen auch bei der *Reformatsky*-Reaktion auftreten. Die Reaktion könnte nach Schema (21) ablaufen, wobei das Radikal (XXI), ähnlich wie für das Radikal (XV) beschrieben, zu *MDA* (X) und *DOZ* (XVII) führen würde.



Schließlich sei noch bemerkt, daß die zur Einstellung des pH-Wertes zugesetzten Sulfat- und Phosphationen sich an der Reaktion beteiligen können<sup>25, 26</sup>.

Untersuchungen zur weiteren Aufklärung des Einflusses von  $Zn^{++}$  und  $Cu^{++}$  sind noch im Gange. Diese Ionen sind als Spurenelemente in Pflanzen- und Tierzellen enthalten und daher von besonderem Interesse.

Für wertvolle Diskussionsbeiträge, Mithilfe bei der Deutung der Ergebnisse und Erstellung der Reaktionsschemen danken wir Herrn Univ.-Prof. Dr. N. Getoff, Inst. f. Theoretische Chemie und Strahlenchemie, Wien.

## Literatur

- <sup>1</sup> *S. Kawakishi* und *M. Namiki*, *Agr. Biol. Chem.* **36**, 2017 (1972).
- <sup>2</sup> *S. Kawakishi* und *M. Namiki*, *Carbohydr. Res.* **26**, 252 (1973).
- <sup>3</sup> *M. Dizdaroglu* und *D. Henneberg*, *Z. Naturforsch.* **30 b**, 416 (1975).
- <sup>4</sup> *G. O. Phillips*, *Energ. Mech. Radiat. Biol.* **131** (1968).
- <sup>5</sup> *H. Scherz*, *G. Stehlik*, *K. Kaindl* und *E. Bancher*, Seibersdorf Project Report SPR **18** (1968).
- <sup>6</sup> *L. Stelter*, *C. von Sonntag* und *D. Schulte-Frohlinde*, *Z. Naturforsch.* **30 b**, 656 (1975).
- <sup>7</sup> *H. Scherz*, *Nature* **219**, 611 (1968).
- <sup>8</sup> *H. Scherz* und *G. Stehlik*, *Mh. Chem.* **99**, 1143 (1968).
- <sup>9</sup> *H. Scherz*, *G. Stehlik*, *E. Bancher* und *K. Kaindl*, *Mikrochim. Acta* **5**, 915 (1967).
- <sup>10</sup> *H. Scherz*, *Radiat. Res.* **43**, 12 (1970).
- <sup>11</sup> *G. O. Phillips*, *Radiat. Res. Rev.* **3**, 335 (1972).
- <sup>12</sup> *L. I. Kudryashov*, *S. M. Yarovaya*, *S. V. Voznesenskaya* und *N. K. Kochetkov*, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 441 (1971).
- <sup>13</sup> *L. I. Kudryashov*, *S. M. Yarovaya*, *E. I. Bortsova* und *V. A. Sharpatyl*, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 1212 (1971).
- <sup>14</sup> *E. Bösmüller*, *Isotope in Industrie und Landwirtschaft* **1**, 14 (1971).
- <sup>15</sup> *L. M. Dorfman* und *M. S. Matheson*, in: *Progress in Reaction Kinetics*, Bd. III, Kap. 6. 1965.
- <sup>16</sup> *G. M. Eisenberg*, *Ind. Engng. Chem.* **15**, 327 (1964).
- <sup>17</sup> *N. Getoff*, unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
- <sup>18</sup> *G. O. Phillips*, *W. Griffiths* und *J. V. Davies*, *J. Chem. Soc.* **B 1966**, 194.
- <sup>19</sup> *J. Rabani*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 868 (1962).
- <sup>20</sup> *L. M. Dorfman* und *I. A. Taub*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2370 (1963).
- <sup>21</sup> *J. Jortner* und *J. Rabani*, *J. phys. Chem.* **66**, 2078, 2081 (1962).
- <sup>22</sup> *J. Rabani* und *M. S. Matheson*, *J. phys. Chem.* **70**, 761 (1966).
- <sup>23</sup> *G. Scholes* und *M. Simic*, *J. phys. Chem.* **63**, 1731, 1738 (1964).
- <sup>24</sup> *M. Ambar* und *E. J. Hart*, *J. phys. Chem.* **69**, 973 (1965).
- <sup>25</sup> *G. Grabner*, *N. Getoff* und *F. Schwörer*, *Internat. J. Radiat. Phys. Chem.* **5**, 393 (1973).
- <sup>26</sup> *G. Grabner*, *N. Getoff* und *F. Schwörer*, *Internat. J. Radiat. Phys. Chem.* **5**, 405 (1973).
- <sup>27</sup> *B. R. Brooks* und *O. L. Klammerth*, *Europ. J. Biochem.* **5**, 178 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. G. Stehlik*  
*Institut für Biologie*  
*Forschungszentrum Seibersdorf*  
*A-2444 Seibersdorf*  
*Österreich*