

·研究简报·

弧光放电产生的低能氮离子对胞嘧啶水溶液损伤作用的研究

石怀彬 邵春林 王相勤 余增亮

(中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031)

摘要 利用 N_2 常压弧光放电产生低能 N^+ , 经电场加速后注入胞嘧啶(C)水溶液, 研究了低能 N^+ 作用后胞嘧啶水溶液的 pH 值、紫外、红外及核磁共振光谱的变化。结果表明, 溶液 PH 值由于 N^+ 的注入而逐渐下降, 低能 N^+ 对溶液样品造成了多种形式的损伤, 形成丰富多彩的损伤产物。其中不仅包括水溶液中多种损伤碎片之间的重新化合, 还包括 N^+ 与溶液中元素形成新的化学基团, 继而与其它碎片结合形成产物, 使外来的 N^+ “沉积”在溶液样品中。

关键词 弧光放电, 低能离子, 胞嘧啶水溶液, 辐射损伤

中图分类号 O644.22, Q691

近年来, 低能 N^+ 注入有机材料的研究已经进行了很多^[1~3], 由于离子作用于有机材料所引起的材料改性及活性合成具有潜在的应用价值, 离子注入生物体所表现出独特的诱变效应^[4], 使低能离子注入这一崭新的辐照手段在农作物及微生物诱变育种、细胞加工、基因工程等领域取得了重大的进展^[5], 但受离子注入装置的限制, 以往的研究主要集中在干燥的固态样品上。为此, 韩建伟等^[6,7]于 1998 年提出利用气体常压弧光放电产生离子, 用于研究低能离子与溶液样品的作用。本工作对原放电装置进行了若干改进之后, 研究了低能 N^+ 与胞嘧啶水溶液的作用。由于胞嘧啶是生物遗传物质 DNA 和 RNA 的重要组成成分, 在生物的遗传与变异方面扮演重要角色, 而生物体内绝大多数的化学反应都是在水中发生的。因而, 研究低能离子与生物碱基溶液样品的作用, 对于深入了解低能离子在生物遗传变异中的作用机制, 对丰富发展低能离子生物学具有重要的意义。

1 实验材料和方法

1.1 材料

胞嘧啶为美国 AMRESCO 公司产品, 层析纯。

1.2 低能离子产生装置

实验中低能离子产生装置见图 1。

从图 1 中可见, 溶液样品盛于玻璃容器 D 中, B 为针状不锈钢阳极, 与溶液表面距离为 0.5—1mm, C 为银丝, 部分置入溶液样品中作为阴极, R 为限流电阻。当阴阳极之间的电位差达到一定值后, 其间的气体将电离产生等离子体, 其中的阳离子在阳极与水面的鞘层中得到加

国家自然科学基金(29772033)资助

第一作者: 石怀彬, 男, 1971 年 4 月出生, 讲师, 1994 年 7 月获中国科学院山西煤炭化学研究所有机化学硕士学位, 现于中国科学院等离子体物理研究所攻读博士学位

收稿日期: 初稿 2000-06-22, 修回 2000-12-25

速后进入水溶液^[8], 诱发水溶液中的化学反应。

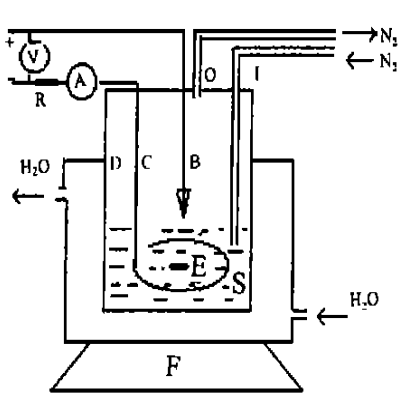


Fig. 1 Apparatus for reaction in aqueous solution induced by low energy N^+ ions. B: Anode, C: Cathode, D: Glass container, E: Magnet, F: Stirrer, I: Gas inlet, O: Gas outlet, R: Resistor, S: Solution sample

1.3 样品低能离子注入

利用高纯 $N_2 (>99.99)$ 为工作气体, 放电前预先向放电室内(即玻璃容器 D) 充气 10min, 以排出其中空气, 稳定放电后电流 2.5mA, 电压 2kV, 相应的离子能量约几百电子伏。用双蒸水配制一定浓度 C 溶液, 用移液管吸取 10mL 该溶液置于玻璃容器中, 接收离子注入。每隔 2h 取出少量试样供分析测试, 8h 后结束。

1.4 分析测试

试样用美国 METTLER TOLEDO 公司 320-S 型精密 pH 计测 pH 值。取少量(—100 μ L) 离子注入后的样品及对照样用 0.01mol/L NaOH 稀释 400 倍后在美国 Beckman 公司 Du-640 型蛋白质核酸分析仪上测量其紫外吸收。另取少量样品及对照样于培养皿中, 置入 40 $^{\circ}$ C 培养箱中将水分蒸干, 得到的干燥样品与适量 KB 混合制成压片, 在 Magna-IR750 型傅里叶变换红外光谱仪上测量其

红外吸收光谱。样品以 D_2O 为溶剂, 在 DMX500 型核磁共振光谱仪上测量 ^1H-NMR 光谱。

2 结果和讨论

2.1 溶液 pH 值的变化

图 2 为胞嘧啶水溶液 pH 值随 N^+ 处理时间的变化。从图 2 可见, 随着 N^+ 处理时间的延长, 溶液 pH 值逐渐下降。这可能是水分子在 N^+ 的作用下而激发、电离或直接断键, 产生大量的活性碎片, 如 $\cdot H$ 、 $\cdot OH$ 、 e_{aq}^- 等, 这些碎片与 N^+ 共同作用导致溶液 pH 值下降。式中没有考虑到电荷的平衡, 但由于样品总体的电中性, 电荷平衡在反应前后是很容易达到的。

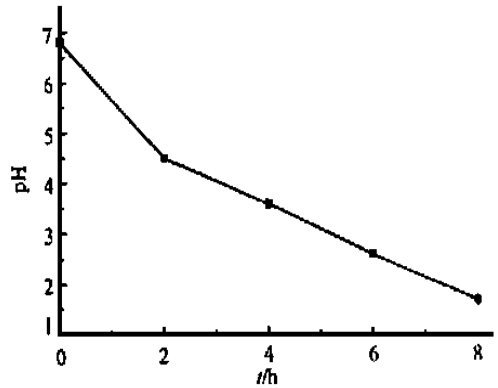
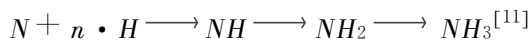
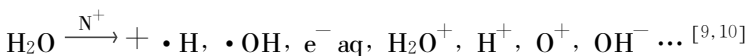


Fig. 2 pH of C solution after acting of low energy N^+



2.2 紫外光谱

图 3 显示了经低能 N^+ 注入后胞嘧啶水溶液紫外吸收的变化。259nm 为对照样品 C 的最大吸收位置, 低能 N^+ 注入后, 样品在此处的紫外吸收依次下降, 表明 N^+ 对 C 母体的破坏, 使

之解体。随着注入时间的延长,样品 λ_{max} 逐渐红移,8h 时,270nm 处吸收显著增加,说明形成了具有更强紫外吸收的新物质,可能是新生成的一NO₂、-NH₂ 等助色团嫁接于损伤碎片的结果^[3,12];在 200nm 附近,样品的紫外吸收持续增强,这一方面由于 N⁺ 注入使水的紫外吸收有所增强^[13],但更重要的是由于 C 分解生成的烯烃、羰基化合物、胺类或羧酸及其衍生物等造成的^[14]。

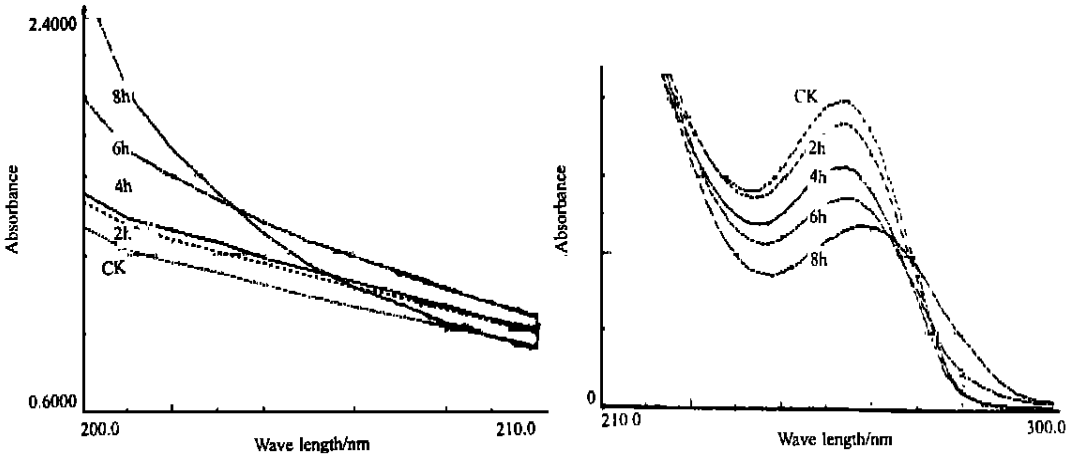


Fig.3 UV spectra C of solution after acting of low energy N⁺ ions

2.3 红外光谱

N⁺注入前后样品的红外吸收光谱如图 4 所示,3173cm⁻¹峰的相对强度逐渐增强,3384cm⁻¹峰的相对强度逐渐减弱,3005cm⁻¹C₅=C₆ 伸缩振动峰的消失,1650-1500cm⁻¹C 环骨架振动吸收明显减弱,均反映了 N⁺ 对 C 环的破坏,使之解体;注入 8h 后样品在 3200cm⁻¹附近呈现一宽峰,可能是由于 C 杂环的解体,其碎片中的氨基水解而生成类似羧酸的产物;1725cm⁻¹新峰的相对强度逐渐增强是由于 C 分子的解体,C=O 逐渐从芳环中游离出来,诱导效应与共轭效应共同作用的结果使 C=O 峰位置从原来的 1663cm⁻¹移至 1725cm⁻¹;1650cm⁻¹新峰的出现表明 C 母体破裂后形成链状烯烃碎片;1498、1384cm⁻¹两新峰的出现可能是 N⁺ 俘获溶液中的氧^[15],生成硝基并嫁接在损伤碎片上,形成脂肪族或芳香族硝基化合物^[16]。

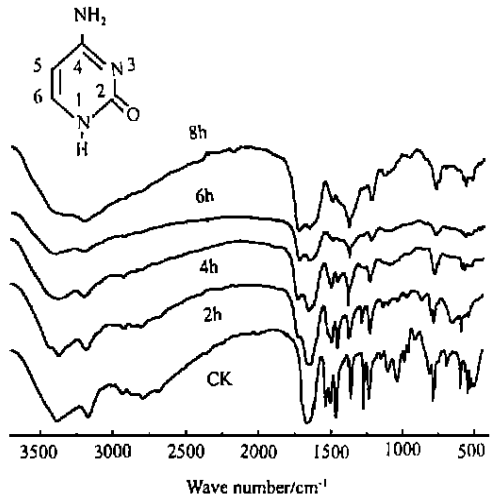


Fig.4 IR spectra of C after acting of low energy N⁺ ions

2.4 核磁共振光谱

图 5 为 N⁺处理后 8h 样品及对照¹H-NMR 谱图。从图 5 可以看出^[14,17],N⁺辐照后样品中原料的吸收峰($\delta=7.62, 7.56\delta$ 值)明显下降,这证实了 C 母体的分解;7.41, 7.28 δ 值两峰是由 C 分子中酰胺键(C₂-N₁, 编号见图 4)水解的产物造成的,8.39 δ 值的小峰可能与 C 杂环的硝基取代产物有关,而 3.01 δ 值的小峰则可能是 C 中 C₅=C₆ 双键断裂后形成的脂族残基

如甲基的吸收峰。这些结果与前面的推测是相符的。由于活泼氢与 D_2O 的交换反应, 在图中看不到溶液中可能存在的氨基或羧基氢。

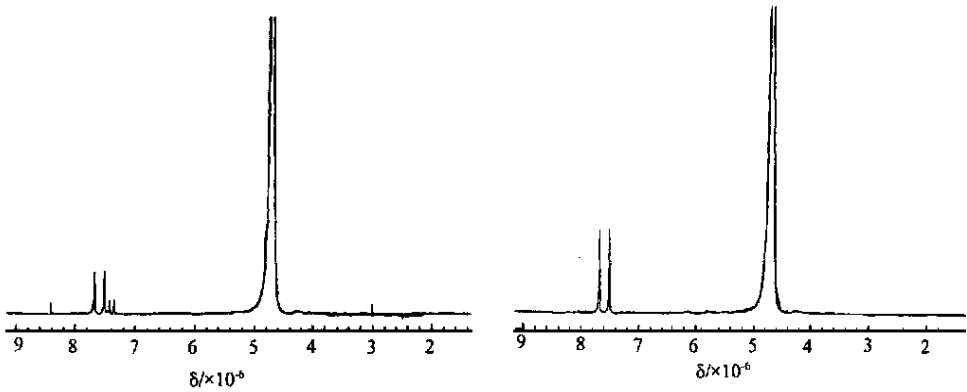


Fig.5 1H -NMR spectra of C solution after acting of N^+ for 8h
Left: Sample, Right: CK

3 结论

N_2 弧光放电产生的低能 N^+ 对溶液样品造成了一定程度的损伤, 形成了多种损伤产物, 并使溶液 pH 值下降。与以往的注入手段相比, 本方法兼具射线辐射与离子辐射的特点, 有利于研究低能离子与生物样品特别是水溶液样品之间的相互作用, 丰富了低能离子生物学的研究范围, 在材料改性及化学合成等方面具有潜在的应用价值。

参 考 文 献

- 1 邵春林, 毕强, 余增亮. 核技术, 1994, **17**(1): 25-28
SHAO C L, BI Q, YU Z L. Nucl Tech, 1994, **17**(1): 25-28
- 2 YU Z L, SHAO C L. Radiat Phys Chem, 1994, **43**: 349-351
- 3 Koizumi H, Ichikawa T, Yoshida H *et al.* Nucl Instr Meth, 1996, **B117**: 269
- 4 余增亮. 物理, 1997, **26**(6): 333
YU Z L. Phys, .1997, **26**(6): 333
- 5 余增亮, 霍裕平. 安徽农业大学学报, 1994, **21**(3): 221
YU Z L, HUO Y P. J Anhui Agri Univ, 1994, **21**(3): 221
- 6 韩建伟, 余增亮. 光谱学与光谱分析, 1999, **19**(1): 19-21
HAN J W, YU Z L. Spectros Spect Anal, 1999, **19**(1): 19-21
- 7 韩建伟, 卢超. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, **16**(2): 89-93
HAN J W, LU C *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 1998, **16**(2): 89-93
- 8 (菅义夫编). 静电手册翻译组译, 静电手册. 北京: 科学出版社, 1981
HAN Y F. Translated by Group of Handbook of static electricity. Handbook of Static electricity, Beijing: Science

Press, 1981

- 9 夏寿萱. 分子放射生物学, 北京:原子能出版社, 1992
XIA S X. Molecular radiation biology, Beijing: Atomic Energy Press, 1992
- 10 Kutcher G J, Green A E S. Radiat Res, 1976, **67**:408
- 11 Kaoru Harada, Shun-ichiro Igari, Toratane Muneguni *et al.* Bull Chem Soc Jpn, 1991, **64**:1776
- 12 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京:科学出版社, 1980
HONG S H. Application of spectroscopy in organic chemistry, Beijing: Science Press, 1980
- 13 韩建伟. 博士论文. 中国科学院等离子体物理研究所, 1998
HAN J W. ph D Thesis, Institute of plasma physics, the Chinese Academy Sciences, 1988
- 14 阎长泰编. 有机分析基础. 北京:高等教育出版社. 1991
YAN C T. Foundation of the analysis of organic compounds, Beijing: High Education Press, 1991
- 15 K. Rossler. Radiation Effects. 1986, 99:21
- 16 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京:科学出版社, 1987
XIE J X. Application of infrared spectroscopy in organic and pharmic chemistry, Beijing: Science Press, 1987
- 17 陈耀祖. 有机分析. 北京:高等教育出版社. 1981
CHEN Y Z. Organic analysis. Beijing: High Education Press, 1981

PRELIMINARY STUDY ON THE DAMAGE EFFECTS OF LOW ENERGY N^+ FOR CYTOSINE SOLUTION

SHI Huaibin SHAO Chunlin WANG Xiangqin YU Zengliang
(*Institute of Plasma Physics, the Chinese Academy Sciences, Hefei 230031*)

ABSTRACT Low energy N^+ ions were produced by gas arc discharge and the ions were accelerated into cytosine (C) aqueous solution. Changes in pH, UV, FT-IR and ^1H-NMR spectra of C solution after this kind of ions' action were investigated. It was showed that pH of the solution decreased with N^+ implantation, N^+ caused various damages on C molecules and many new substances were founded. These new substances were synthesized not only by combination of the damage fragments in the solution, but also by "deposition" of N^+ from outside.

KEYWORDS Arc discharge, Low energy ions, Cytosine aqueous solution, Radiation damage

CLC O644.22, Q691