

1947

I

Совместное действие коламина и аскорбиновой кислоты на самоокисление жиров

Бунятян Г. Х. и Камалян Г. В.

Изучая действие ненасыщенных фосфатидов на самоокисление жиров и витамина А, нами было показано, что фосфатиды сами по себе тормозят самоокисление жиров и витамина А, но сочетаясь с ионами меди и железа они, наоборот, ускоряют процесс самоокисления значительно быстрее, чем одни медь и железо (1). Дальнейшие опыты велись нами по изучению действия отдельных составных частей фосфатидов на самоокисление жиров. Первые опыты были поставлены с азотистыми основаниями фосфатидов. Исследования проведенные с холином (2) показали, что он один не влияет на процесс самоокисления, но сочетаясь с ионом железа, и в особенности меди, заметно ускоряет образование перекисей, распад витамина и увеличивает поглощение кислорода жиром, по сравнению с другими металлами. Интересные результаты были получены коламином. Он в количестве 0,01 - 0,05 мл на 30 г жира резко тормозил процесс самоокисления животных, растительных жиров и витамина А, но действуя в присутствии меди он сильно ускорял их самоокисление. Разница между быстротой самоокисления при наличии одной меди и комбинации коламин + медь получилась очень большая. Прооксидантную комбинацию коламин + медь нам удавалось получать иногда с весьма маленькими количествами коламина—0,001 мл и 0,5 мг меди на 30 г жира. Антиоксидантное действие фосфатидов, в частности кефалина, который сильнее лецитина тормозит самоокисление жиров, мы объясняем наличием в его молекуле коламина, а не фосфорной кислотой как находят Olcott и Mattill (3), ибо она в наших опытах действовала на много слабее коламина. Мы отметили, что фосфатиды сами по себе являясь антиоксидантами, превращались в прооксиданты при наличии меди и железа. Таковое превращение фосфатидов мы объясняем их ускоренным окислением при наличии меди и железа, с образованием перекисей, которые затем дают начало окислению жирных кислот. Но помимо этого могут играть роль и азотистые основания фосфатидов, как холин, и в особенности коламин, которые в присутствии меди образуют мощные прооксидантные системы, повышая окислительный потенциал меди. В

наших опытах комплексная соль коламина с медью, сильно способствовала самоокислению жиров.

Установив антиоксидантное действие коламина и про-оксидантное действие комбинации коламин+медь, мы заинтересовались вопросом: как подействует аскорбиновая кислота на антиоксидантное действие одного коламина и на прооксидантное действие коламин+медь.

Изучение действия аскорбиновой кислоты представляло интерес по следующим соображениям. Как показали наши исследования (4) аскорбиновая кислота значительно тормозит самоокисление сливочного масла и растительных жиров при наличии меди и прооксидантной комбинации медь+фосфатид. В дальнейшем антиоксидантное действие аскорбиновой кислоты в жирах было подтверждено и другими исследователями (5,6,7,8). С другой стороны известно, что токоферолы являются хорошими антиоксидантами при самоокислении жиров (9), и это их свойство значительно усиливается аскорбиновой кислотой (10). В наших опытах фосфатиды с аскорбиновой кислотой также образовали более мощную антиоксидантную систему, и аскорбиновая кислота подавляла действие прооксидантной комбинации медь+фосфатид. Имея ввиду вышеуказанное перед нами возникали следующие вопросы: 1. могут ли образовать коламин и аскорбиновая кислота более мощную антиоксидантную систему чем каждый из них в отдельности, 2. как проявит себя аскорбиновая кислота при действии прооксидантной комбинации коламин+медь, сильно ускоряющая самоокисление жиров.

Изучение совместного действия коламина и аскорбиновой кислоты представляло интерес еще и потому, что как показали наши исследования (11) коламин сам по себе задерживал окисление аскорбиновой кислоты, но в присутствии меди он ускорял процесс окисления, по сравнению с одной медью.

Первые опыты были поставлены с рыбьим жиром. Как вообще, при учете антиоксидантного и прооксидантного действия данного вещества, обращалось внимание на быстрый рост пероксидного индекса, на количество поглощенного кислорода и на исчезновение витамина А. Эти определения давали нам понятие о конце индукционного периода. Индукционный период сокращается при наличии прооксидантов и удлиняется применением антиоксидантов. Из вышеупомянутых показателей, мы особенное внимание уделяли исчезновению из жиров витамина А, он всегда в конце индукционного периода либо совершенно разлагался, либо имелся в виде следов. Определялось также и кислотное число жиров, которое обычно растет в процессе самоокисления, прогоркания жиров.

На 30 г жира мы брали коламин 0,01 или 0,2 мл, аскорбиновую кислоту—30 мг и медь в виде CuSO_4 по 1 мг. Каждый день производилась аэрация жиров, пропусканием кислорода через колбы—90 пузырьков в течение $1\frac{1}{2}$ минуты. После чего колбы закрывались,

взбалтывались (пять минут) и хранились в термостате при 32°C. Через определенные промежутки времени из каждого опыта брались пробы на определение пероксидного индекса, витамина А и кислотного числа. В этой серии опытов мы не определяли поглощение кислорода, ибо как показали наши прежние исследования (4), оно идет параллельно с повышением пероксидного индекса. Помимо этого, как мы отметили, исчезновение витамина А всегда являлось у нас хорошим показателем конца индукционного периода. Пероксидные индексы в жирах определялись по общепринятому методу (1), учитывалось количество израсходованного $\frac{n}{100}$ гипосульфита (для

связывания освобожденного иода) на 1 гр жира. Витамин А определялся реакцией Carr и Price. По интенсивности синей окраски мы судили о его количестве. Точное количественное определение нами не проводилось, ибо нас больше интересовал момент полного распада витамина А, когда получилась отрицательная реакция Carr и Price.

Результаты опытов проведенных с рыбьим жиром изображены в таблице 1, где приведены средние данные от параллельных опытов.

Из таблицы видно, что коламин сам по себе задерживает, хотя незначительно самоокисление рыбьего жира. В наших прежних многочисленных опытах коламин в тех же количествах (0,03—0,06%) гораздо сильнее тормозил самоокисление рыбьего жира, удлиняя индукционный период на 20 и более дней по сравнению с одним рыбьим жиром. Это мы объясняем тем, что использованный нами рыбий жир на этот раз содержал уже перекиси, (пероксидный индекс равнялся—0,5 — 0,7), чего мы не имели в наших прежних опытах. Как видно из таблицы коламин с медью образует сильную прооксидантную комбинацию, при ней на следующий день витамин А исчезает вовсе, имеется быстрый рост пероксидного индекса, по сравнению с одной медью, где витамин А отсутствует на 6-ой день. Аскорбиновая кислота в рыбьем жире, как и в прежних наших исследованиях (4) не задерживает процесс самоокисления. Но сочетаясь с коламином как явствует из таблицы, она усиливает антиоксидантное действие коламина. При сочетании коламина с аскорбиновой кислотой конец индукционного периода наступает позже, по сравнению с одним коламином. Аскорбиновая кислота задерживает самоокисление рыбьего жира и при наличии прооксидантной комбинации коламин + медь, удлиняя индукционный период на 2-3 дня.

Как показывает таблица 1, кислотное число повышается как и следовало ожидать, при наличии комбинации коламин + медь, затем при одной меди и комбинации коламин + медь + аскорбиновая кислота.

Опыты были поставлены и с коровьим маслом. Свежее сливочное масло освобождалось от воды и белков, путем подогревания

Таблица 1

[illegible]

на водяной бане при 50-60°C. Полученное масло распределялось по 30 гр в колбах, ежедневно аэрировалось и хранилось при 32°C в термостате. Коламин, аскорбиновая кислота прибавлялись в тех же количествах что и при рыбьем жире. При исследованиях коровьего масла определялись также пероксидный индекс, витамин А и кислотное число. Опять ставились параллельные опыты, в таблице приведены средние данные из них.

Результаты опытов с коровьим маслом приведены в таблице 2.

Коровье масло без всяких добавлений имеет очень долгий индукционный период. Поэтому мы принуждены бывали судить об антиоксидантом действии применяемых веществ, при наличии меди и в особенности сильно прооксидантной комбинации коламин+медь. Как видно из таблицы 2, коламин, обычно задерживающий самоокисление жиров, сочетаясь с медью сильно ускоряет самоокисление коровьего масла, об этом говорят быстрый рост перекисей, которые отсутствуют в других опытах, и полное исчезновение витамина А на следующий день. Самое интересное заключается в том, что аскорбиновая кислота полностью подавляет прооксидантное действие комбинации коламин+медь. Как видно из таблицы при сочетании аскорбиновой кислоты, коламина и меди, образование перекисей не наблюдается даже через 29 дней, а витамин А сохраняется в тех же почти количествах на 40 день.

В наших прежних исследованиях (1) мы показали, что ненасыщенные фосфатиды являясь сами по себе антиоксидантами при самоокислении жиров и витамина А, сочетаясь с железом и медью проявляли прооксидантное действие. Холин (2) в наших опытах не имел антиоксидантного действия, но в комбинации с железом и в особенности с медью ускорял самоокисление жиров. Как мы видим, коламин сам по себе выступает в качестве антиоксиданта, повидимому, метилирование коламина в холин лишает его антиоксидантных свойств. Как показали исследования Golumbica (9) метилирование токоферолов также приводило к уменьшению их антиоксидантного действия. Коламин в сочетании с медью в жирах сильно ускоряет процесс самоокисления, способствуя быстрому росту перекисей и окисления витамина А. Интересные результаты получились с аскорбиновой кислотой, она, особенно в коровьем масле сильно подавляет прооксидантное действие комбинации коламин+медь. Механизм самоокисления жиров, действие антиоксидантов и прооксидантов при этом, еще нуждается в дальнейшем изучении. Прооксидантное действие коламина с медью мы объясняем образованием комплексной соли, которой значительно повышается окислительный потенциал меди. Антиоксидантное действие аскорбиновой кислоты при наличии коламин+медь можно объяснить, повидимому тем, что в жирах аскорбиновая кислота сама соединяясь с коламином не дает ему

Взятые вещества		Пероксидный индекс через								Витамин А через:								Кислотное число через	
		2 дн.	5 дн.	8 дн.	12 дн.	17 дн.	20 дн.	24 дн.	28 дн.	1 день	2 дн.	3 дн.	12 дн.	17 дн.	25 дн.	28 дн.	40 дн.	7 дн.	24 дн.
1	Коровье масло	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
2	" " + 0,01 мл коламина	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
3	" " + 0,02 мл коламина	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
4	" " + медь	0	0	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,35	4+	4+	4+	4+	3+	2+	+	0	0,1	0,1
5	" " + 0,01 мл. коламина + медь	1,3	2,0	1,5						4+	0							0,2	
6	" " + 0,02 мл. коламина + медь	1,1	2,0	1,4						4+	0							0,2	
7	" " + аскорб. кислота	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
8	" " + аскорб. кислота + медь	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
9	" " + 0,01 мл. коламина + аскорб. кислота	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
10	" " + 0,02 мл. коламина + аскорб. кислота	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
11	" " + 0,01 мл. коламина + аскорб. кислота + медь	0	0	0	0	0	0	0	0	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	0,1	0,1
12	" " + 0,02 мл. коламина + аскорб. кислота + медь	0	0	0	0	0	0	0	0,1	4+	4+	4+	4+	4+	4+	4+	3+	0,1	0,1

возможности образовать комплексную соль с медью. Тем самым не имеет места образования прооксидантной системы, взамен его действуют коламин и аскорбиновая кислота, которые вместе дают более сильную антиоксидантную комбинацию, чем каждый из них в отдельности. Насколько это объяснение окажется правильным покажут дальнейшие исследования.

Учитывая, что коламин с аскорбиновой кислотой дает хорошую антиоксидантную систему, можно рекомендовать их совместное применение для предохранения жиров от самоокисления и сохранения в них витамина А. В частности коламин и аскорбиновая кислота могут найти применение в сохранении рыбьего жира как легко, самоокисляющегося и теряющего при этом витамина А. Обогащение аскорбиновой кислотой жиров с применением малых количеств коламина будет иметь значение не только в сохранении в них витамина А, но и тем, что жир получит отсутствующее в нем другое жизненно необходимое вещество—аскорбиновую кислоту, которая, как показали наши исследования, в жирах сама хорошо сохраняется. Коламин примененный в таких маленьких количествах не может оказать вредное действие на организм. Конечно, применение токоферолов взамен коламина с аскорбиновой кислотой является более полезным. Но пока получение токоферолов синтетически, а также из жиров представляет определенное затруднение, между тем, как коламин можно получить в больших количествах.

Работы, посвященные коламину, который широко встречается в живом организме, и значение которого мы еще весьма мало знаем, появятся в скором будущем отдельными сообщениями.

В ы в о д ы

1. Коламин сам по себе при самоокислении жиров и витамина А проявляет антиоксидантное действие.
2. Сочетаясь с медью коламин образует сильную прооксидантную комбинацию.
3. Аскорбиновая кислота вместе с коламином дают более мощную антиоксидантную систему, чем каждый из них в отдельности.
4. Аскорбиновая кислота значительно тормозит действие прооксидантной комбинации коламин+медь.
5. Аскорбиновая кислота с коламином вместе может найти применение в предохранении жиров от самоокисления и в сохранении в них витамина А.

**ԿՈԼԵՄԻՆԻ ԵՎ ԸՍԿՈՐԲԻՆԵԹԻՎԻ ՀԵՄԵՏԵՂ ԸԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԵՐ
ՃԵՐՊՈՐԻ ԻՆՔՆՕԶՍԻԴԵՄԸՆ ՎԵՐ**

Քուճարյան Հ. Խ. Եվ Բամալյան Գ. Վ.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Ճարպերի և վիտամին A-ի ինքնօքսիդացման դեպքում կոլամինն առանձին վերցրած ցուցաբերում է անտիօքսիդանտային հատկություն:

2. Համակցվելով պղինձ իոնի հետ կոլամինը կազմում է խիստ արտահայտված պրօքսիտանդային կոմբինացիա:

3. Ասկորբինաթթուն կոլամինի հետ առաջացնում է ավելի ուժեղ անտիօքսիդանտային սիստեմ, քան նրանցից յուրաքանչյուրն առանձին վերցրած:

4. Ասկորբինաթթուն զգալիորեն արգելակում է կոլամին + պղինձ պրօքսիդանտային կոմբինացիայի ազդեցությունը:

5. Ասկորբինաթթուն կոլամինի հետ կարող է օգտագործվել ճարպերի ինքնօքսիդացումը կանխելու և նրանց մեջ վիտամին A-ն պահպանելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бунятян Г. Х., Фосфатиды как про- и антиоксиданты при самоокислении жиров и витамина А, Издание Мединститута Арм. ССР, 1937.
2. Бунятян Г. Х., Химический сборник Армфана, вып. 1, 34, 1938.
3. Olcott H. S. a. Matuill H. A., J. Am. Chem. Soc., 58, 2204, 1936.
4. Бунятян Г. Х., Химический сборник Армфана, вып. 1, 49, 1938.
5. Kieferle u. Seuss, Milchw. Forsch., 20, 23, 1939.
6. Trout a. Gjissing., J. Dairy Sci., 22, 271, 1939.
7. Gray a. Stone, Food Indust., 2, 629, 1939.
8. Козин И. П. и Бессонов С. М., Вопросы питания, 10 вып. 5-6, 24, 1941.
9. Golumbic C., J. Am. Chem. Soc., 63, 1142, 1941.
10. Golumbic C. a. Matuill H. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 1279, 1941.
11. Камалян Г. В., Труды Ереванского Зоо-Ветеринарного института, вып. 5, 57, 1941.