

О МЕХАНИЗМЕ ПРООКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ
КОМБИНАЦИИ КОЛАМИН + МЕДЬ ПРИ САМООКИСЛЕНИИ
ЖИРОВ

Г. Х. БУНЯТЯН и Г. В. КАМАЛАН

Многочисленные исследования, проведенные нами с коламином, показали, что он сам по себе в довольно маленьких количествах (0,10 — 0,05 мл на 30 гр жира) резко тормозит самоокисление жиров и предохраняет в них от окисления витамин А и каротиноиды, наоборот, при сочетании его с маленькими количествами меди (1 мг) процесс самоокисления сильно ускоряется по сравнению с одной медью, что приводит к быстрому распаду в жирах витамина А и каротиноидов (1, 2). Подобное действие комбинации коламин + медь мы объясняли образованием медно-комплексной соли коламина, в которой окислительный потенциал меди значительно повышается по сравнению с одной медью. Поставленные нами в прежних исследованиях предварительные опыты говорили в пользу этого предположения, но для более детального изучения этого вопроса мы поставили перед собой задачу—получить медно-комплексную соль коламина и установить его действие на самоокисление жиров.

Медно-комплексная соль коламина нами была получена следующим путем: насыщенный раствор CuSO_4 добавлялся к свежеперегнанному коламину, из расчета на 1 М CuSO_4 8—12 М коламина, раствор принимал густо-синюю окраску, из него при стоянии выпадали синие призматические кристаллы. При медленном выпаривании и хранении в эксикаторе под вакуумом выпадение кристаллов ускоряется. Полученные кристаллы отделялись, промывались несколько раз петролевым эфиром, после чего высушивались. Элементарный анализ полученных кристаллов (количественное определение меди, SO_4 , углерода и водорода) показал, что с одной молекулой CuSO_4 соединяются три молекулы коламина, т. е. комплексная соль имеет следующий состав $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_2)_3\text{SO}_4$: медно-комплексная соль коламина хорошо растворяется в воде, определение степени и константы ее диссоциации по медному электроду дали следующие показатели: степень диссоциации равна $1.1 \cdot 10^{-11.5}$, K —диссоциации— 10^{-25} .

Первые опыты были поставлены с коровьим маслом, которое без добавлений катализаторов самоокисляется очень медленно, по сравнению с рыбьим жиром. Медно-комплексная соль коламина добавлялась на 30 гр жира в количестве 5,4 мг, таковое количество содержит 1 мг меди и 2,9 мг коламина. Параллельно ставились опыты с добавлением на 30 гр

жира 1 мг меди в виде CuSO_4 и 1 мг меди + 2,9 мг коламина. В опыте с коровьим маслом была включена и аскорбиновая кислота. Как было установлено нами (3), аскорбиновая кислота сильно тормозит самоокисление коровьего масла и растительных жиров при наличии меди и прооксидантной комбинации медь + фосфатид, и как показали наши дальнейшие исследования, аскорбиновая кислота это свойство выявляет и в присутствии другой прооксидантной комбинации медь + коламин (2).

Аскорбиновая кислота добавлялась к жиру в количестве 30 мг. Методика исследований приведена в наших предыдущих работах (1, 2).

Результаты опытов, проведенных с коровьим маслом, приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ п/п	Взятые вещества	Коровье масло						Витамин А через (дни)							
		Пероксидный индекс через (дни)													
		1	4	7	9	14	22	1	2	3	4	12	13	19	26
1	Масло	0	0	0	0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+
2	" + медь	0	0	0,15	0,2	0,9	1,5	+	+	+	+	+	0		
3	" + медно-комплексн. соль коламина	0,5	0,8	1,3	1,9	3,2	2,5	+	0						
4	" + медь + коламин	0,1	0,6	1,1	1,4	3,2	2,6	+	+	+	0				
5	" + медь + аскорб. кислота	0	0	0	0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+
6	" + медно-комп. соль + аск. к-та	0	0	0	0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+
7	" + медь + коламин + аск. к-та	0	0	0	0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+

Как видно из таблицы, медно-комплексная соль сильно ускоряет самоокисление коровьего масла, это видно и по росту пероксидного индекса и по окислению витамина А, последний исчезает уже на второй день. При добавлении соответствующих количеств меди и коламина (1 мг меди + 2,9 мг коламина) получается, как и в прежних опытах, прооксидантная комбинация, которая сильнее ускоряет процесс самоокисления по сравнению с одной медью. Однако, комбинация медь + коламин по сравнению с медно-комплексной солью коламина слабее ускоряет самоокисление жира, в этом случае рост пероксидных индексов в первые два дня идет медленнее, и витамин А исчезает только на пятый день. Повторные опыты дали те же самые результаты. Как показывает таблица, аскорбиновая кислота сильно тормозит самоокисление жира не только при наличии одной меди и комбинации медь + коламин, но и в присутствии медно-комплексной соли коламина. При всех этих случаях индукционный период не кончается даже через 26 дней, несмотря на ежедневное аэрирование жира. Полученные нами данные говорят в пользу выдвинутого нами

предположения, что коламин с медью в жирах образует комплексную соль, в которой окислительный потенциал меди значительно повышается.

Следующая серия опытов была проведена с хлопковым маслом в респирометрах Варбурга. В опытах бралось 3 гр жира и соответствующим образом было уменьшено количество добавляемых веществ (комплексная соль коламина—0,5 мг, медь—0,1 мг и коламин 0,29 мг). Опыты ставились при температуре 40° С. Через каждые 15 минут отсчитывалось количество поглощенного кислорода. Каждый опыт повторялся от 6—8 раз, после чего выводились средние данные. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Хлопковое масло

Таблица 2

№№ п/п	Взятые вещества	Количество поглощенного кислорода в мик. литрах через:			
		15 м.	30 м.	40 м.	60 м.
1	Масло	0	0	0	0
2	" + коламин	0	0	0	0
3	" + медь	0	0	0	0
4	" + медно-комп. соль коламина	34	89	136	176
5	" + медь + коламин	0	28	72	112

Из приведенной таблицы ясно видно, что медно-комплексная соль коламина значительно сильнее ускоряет самоокисление хлопкового масла, чем коламин и медь, добавленные в соответствующих количествах. В последнем случае укорочение индукционного периода наступает позднее и в течение первых 15 минут кислород вовсе не поглощается, а в дальнейшем поглощение кислорода идет гораздо медленнее, чем в присутствии комплексной соли, как это видно и по кривым рис. 1.

Повидимому, это объясняется тем, что до образования комплексной соли процесс самоокисления не ускоряется.

Таким образом, результаты, полученные нами с хлопковым маслом, также подтверждают наши предположения, что прооксидантное действие комбинации коламин + медь в жирах обусловливается образованием медно-комплексной соли коламина.

Проведенные нами исследования с другими аминами (диметиламин, триэтиламин, гидроксиламин, холин, саркозин, глицин) показали (4), что они также с медью образуют прооксидантную систему, хотя менее мощную, чем коламин, повидимому, также через образование медно-комплексной соли. Из этих аминов только триэтиламин сам по себе, подобно коламину, выявил антиоксидантное свойство. Циклические диамины (р и м-фенилендиамин), сами по себе являясь антиоксидантами при самоокислении жиров, с медью не образовали прооксидантную систему, наоборот, они подавляли каталитическое действие меди. Полученные на-

ми результаты с различными аминами показывают, что они, в зависимости от своего строения и от окисляемого субстрата как сами по себе, так и при наличии меди проявляют различное и порой противоположное действие. Так, коламин и триэтиламин, являясь антиоксидантами, при самоокислении жиров, дают прооксидантную систему с медью. Коламин и холин в опытах Мхитаряна и Егиян (5) подавляли окисление пирокатехина и адреналина как сами по себе, так и при наличии меди и фенолазы. Подобное действие оказывал триэтанолламин, при наличии меди на окисле-

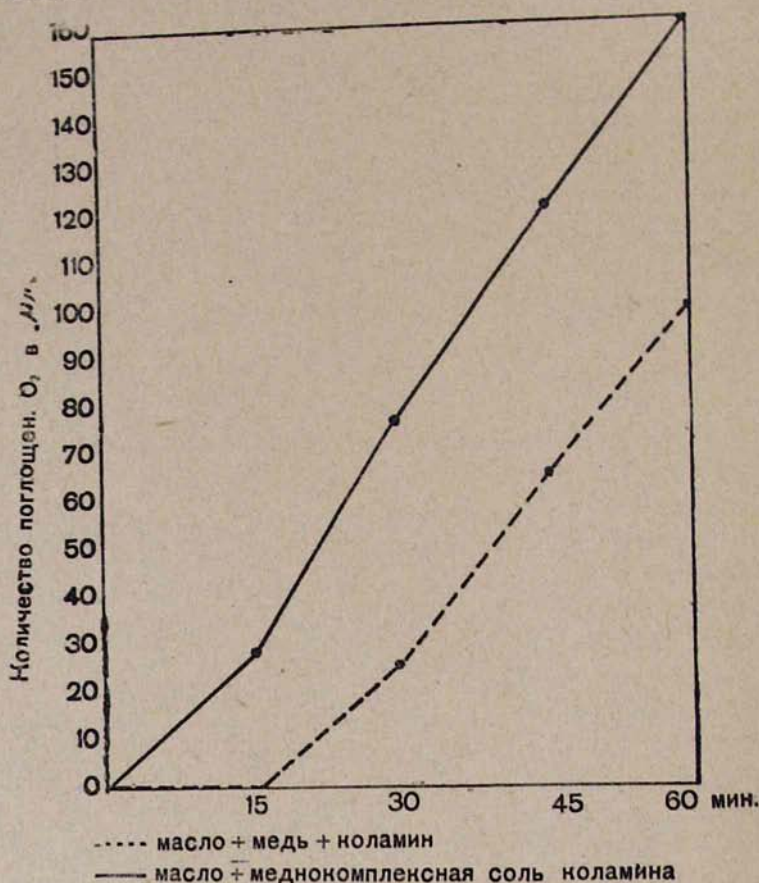


Рис. 1.

ние аскорбиновой кислоты в опытах Николаева (6), который на основании своих исследований также приходит к выводу, что оксидазная активация меди или ее понижение зависит как от строения самого амина, с которым медь образует комплекс, так и от строения окисляющего вещества.

Выводы

Прооксидантное действие комбинации медь + коламин обусловливается образованием медно-комплексной соли коламина, в котором три

моллекулы коллагина связаны с одной молекулой CuSO_4 . Вышеупомянутая соль имеет очень маленький констант диссоциации (10^{-25}) и сильно ускоряет процесс самоокисления жиров, чем колагин и медь, добавленные к жиру в соответствующих количествах по отношению комплексной соли.

Л И Т Е Р А Т У Р А.

1. Камалян Г. В.—Диссертация 1940 г.; Научные труды Ин-та физиологии АН Арм. ССР, 1, 181, 1948 г.
2. Бунятыан Г. Х. и Г. В. Камалян—ДАН Арм. ССР, 7, № 3, 121, 1947; Научные труды Ин-та физиологии АН Арм. ССР, 1, 73, 1949.
3. Бунятыан Г. Х.—Химический сборник Арм.Фан, вып. 1, 34, 1938.
4. Камалян Г. В.—Труды Ереванск. Зооветинститута, 11, 1949.
5. Мхитарян В. Г. и В. Б. Егсян—ДАН Арм. ССР, № 5, 1949.
6. Николаев Д. А.—Вестник Московского университета, № 1, 71, 1947.

ԿՈՒԱՄԻՆ ՊՂԻՆՁ ՊՐՈՕՔՍԻԴԱՆՏԱՅԻՆ ԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՀԱՐՊԵՐԻ ԻՆՔՆՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Հ. Խ. ԲՈՒՆՅԱՏՅԱՆ ԵՎ Գ. Վ. ՔԱՄԱԼՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեր մի շարք աշխատություններում ցույց է տրված, որ կոլամինը առանձին վերցրած կանխում է ճարպերի ինքնօքսիդացումը, իսկ համակցվելով պղինձի հետ, ընդհակառակը, խիստ արագացնում է այն: Մեր կողմից այն միտքն էր հայտնված, որ կոլամինը պղինձի հետ կազմում է կոմպլեքսային աղ, որի մեջ պղինձի օքսիդացնող հատկությունը, պղինձ իոնի համեմատությամբ խիստ բարձրանում է: Այդ ապացուցելու համար մենք մեր առաջ խնդիր դրեցինք ստանալ պղինձ—կոլամինային կոմպլեքսային աղը և պարզել նրա ազդեցությունը ճարպերի ինքնօքսիդացման վրա: Պղինձ—կոլամինային կոմպլեքսային աղը— $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_2)_3\text{SO}_4$ կապույտ պրիզմատիկ բյուրեղներ են, լուծվում է ջրում և ունի շատ փոքր դիսոցման կոնստանտ (20^{-25}): Կատարված փորձերը ցույց տվին, որ վերոհիշյալ կոմպլեքսային աղը ավելի է արագացնում ճարպերի ինքնօքսիդացման պրոցեսը, քան պղինձը և կոլամինը, համապատասխան քանակներով ճարպին ավելացնելու դեպքում, որով և հաստատվում է մեր կողմից առաջադրած տեսակետը պղինձ—կոլամին պրոօքսիդանտային կոմբինացիայի ազդման մեխանիզմի վերաբերյալ:

