

БИСХИМИЯ

Г. Х. Буштян, действ. чл. АН Арм. ССР и Г. В. Камалян

**Коламин как анти- и прооксидант при самоокислении  
жиров и витамина А**

(Представлено 5 VIII 1947)

При изучении действия 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, наоборот, — ускоряют процесс самоокисления значительно сильнее, 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 на процесс самоокисления не влияет, но, сочетаясь с ионом железа и в особенности меди, заметно ускоряет образование перекисей и распад витамина, увеличивая поглощение кислорода жиром по сравнению с одними металлами.

Интересные результаты были получены с коламином. В количестве 0,01—0,05 мл на 30 г жира он резко тормозил процесс самоокисления животных и растительных жиров и витамина А, но действуя в присутствии меди, сильно ускорял самоокисление, причем разница между быстротой самоокисления при наличии одной меди и комбинации коламин+медь получалась очень большая. Прооксидантную комбинацию коламин+медь нам удавалось получать иногда с весьма небольшими 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 кислоты, как думают Olcott и Mattill, ибо последняя в наших опытах действовала намного слабее коламина.

Выше нами было отмечено, что фосфатиды, сами по себе являясь антиоксидантами, при наличии меди и железа превращались в прооксиданты. Такое 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 например, холин и в особенности коламин, которые в присутствии меди образовывали мощные прооксидантные системы, повышая ее окислительный потенциал. В наших опытах комплексная соль коламина с медью сильно способствовала самоокислению жиров.

Установив антиоксидантное действие коламина и прооксидантное 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 (1), аскорбиновая кислота значительно тормозила 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 (4, 5, 6, 7). С другой стороны известно, что токоферолы являются хорошими антиоксидантами при самоокислении жиров (8), и это их свойство значительно усиливается аскорбиновой кислотой (9).

В наших опытах фосфатиды с аскорбиновой кислотой также образовывали более мощную антиоксидантную систему, и аскорбиновая кислота подавляла действие прооксидантной комбинации медь+фосфатид.

Имея ввиду вышеизложенное, 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 ускоряющей самоокисление жиров?

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

Опыты, проведенные с рыбьим жиром, показали, что коламин (0,03—0,06%) значительно (на 20 дней и больше) удлиняет индукционный период в рыбьем жире. При нем наблюдался медленный рост пе-

роксидного индекса и хорошее сохранение витамина А, по сравнению с одним рыбьим жиром.

Аскорбиновая кислота ( $0,1^0_0$ ) в рыбьем жире почти не влияла на процесс самоокисления, но, сочетаясь с коламином, образовывала хорошую антиоксидантную систему. При совместном действии коламина и аскорбиновой кислоты, конец индукционного периода наступал гораздо позже, по сравнению с одним коламином. Как мы указали, коламин с медью образует прооксидантную систему, при которой уже на следующий день витамин А полностью разлагается, и начинается быстрый рост пероксидного индекса. Интересно отметить, что аскорбиновая кислота подавляет действие вышеуказанной прооксидантной комбинации. При наличии аскорбиновой кислоты, образование перекисей идет медленнее, и витамин А исчезает на два дня позднее по сравнению с теми опытами, где имелась комбинация коламин+медь.

Дальнейшие опыты велись с коровьим маслом, освобожденным путем подогревания от воды и белков. Коламин ( $0,03-0,06^0_0$ ) сам по себе и здесь сильно тормозит процесс самоокисления, но, сочетаясь с медью ( $3 \text{ мг}^0_0$ ) сильно ускоряет образование перекисей и окисление витамина А, который на второй день уже исчезал, между тем как в присутствии одной меди сохранялся вплоть до 16—17 дней при тех же условиях (ежедневное аэрирование и хранение жира при  $36^\circ$  в термостате).

Как показали наши исследования (3), аскорбиновая кислота в коровьем масле значительно тормозит процесс самоокисления в присутствии меди. Она сильно подавляет и в коровьем масле прооксидантное действие комбинации коламин+медь. При этой комбинации, как мы уже сказали, со второго дня начинался быстрый рост пероксидного индекса, и на второй день исчезал витамин А. Когда же с этой комбинацией сочетается аскорбиновая кислота, то образования перекисей не наблюдается даже через 30 дней, а витамин А сохраняется вплоть до 30 дней и больше. Масло в этом случае не меняет ни своего цвета, ни вкуса.

В своих прежних исследованиях (1) мы показали, что фосфатиды, в зависимости от того, с какими веществами они сочетаются, могут проявлять либо антиоксидантное, либо прооксидантное действие. Этим свойством обладает и коламин, представляющий в этом отношении большой интерес. В малых количествах он проявляет сильное антиоксидантное действие, но, сочетаясь с медью, дает обратное—сильно действующую прооксидантную комбинацию, образуя, как мы указывали, комплексную соль с медью с более высоким окислительным потенциалом, чем у одной меди. Интересные результаты получились с аскорбиновой кислотой. Сама она, обладая антиоксидантным действием, с коламином образует более мощную антиоксидантную систему, чем каждый из них в отдельности, причем аскорбиновая кислота тормозит действие такой сильной прооксидантной комбинации, как коламин+медь.

Учитывая это обстоятельство, мы рекомендуем применение коламина вместе с аскорбиновой кислотой 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 витамин А.

Обогащение аскорбиновой кислотой жиров с применением малых количеств коламина (0,03%) будет иметь значение не только в смысле сохранения в них витамина А, но также 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 оказывать вредного действия на организм. Конечно, применение токоферолов, взамен коламина с аскорбиновой кислотой, является более ценным. Но пока получение токоферолов синтетически, а также из жиров, представляет определенные затруднения, между тем как коламин можно получать в больших количествах.

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

**Выводы.** 1. Коламин сам по себе при самоокислении жиров и витамина А проявляет сильное 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 А в предохранении жиров от самоокисления и в сохранении в них витамина А.

Институт физиологии  
Академии Наук Арм. ССР и  
Кафедра биохимии  
Ереванского Зоо-Ветеринарного  
Института  
Ереван, 1947, июль.

#### Հ. Խ. ԲՈՒՆԻՍԹՅԱՆ ԵՎ Գ. Վ. ԲՍՍՍԼՅԱՆ

Կոլամինը ուղեւ ածուխի եւ պրոօքսիդանթ Լ-աւոլեքի աւ վիտամին  
Ա-ի ինօքսիդանթայն ղեպում

1. Կոլամինն առանձին վերջում ցուցաբերում է խիստ արտանայում անտիօքսիդանտային հատկութիւն՝ Եարպերի և վիտամին Ա-ի ինօքսիդանթայն ղեպում:

2. Համակցվելով պղինձ իոնի հետ, կոլամինը կազմում է խիստ արտանայում պրոօքսիդանտային կոմբինացիա:

3. Ասկորբինաթթուն կոլամինի հետ միասին առաջացնում է ավելի ուժեղ անտի-օքսիդանտային ախտեմ, քան նրանցից յուրաքանչյուրն առանձին:

4. Ասկորբինաթթուն զգալիորեն տրոհվում է կոլամինի պղինձ-պրոօքսիդանտային կոմբինացիայի ազդեցութունը:

5. Ասկորբինաթթուն կոլամինի հետ միասին կարող է օգտագործվել հարգերի հնթօքսիդացումը կանխելու և նրանց մեջ փրտամին A-ն պահպանելու դրժում:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Х. Бунятыян. Фосфатиды как про- и антиоксиданты при самоокислении жиров и витамина А. Изд. Мелинститута Арм ССР, 1937.
2. Г. Х. Бунятыян. Хим. сб. Арм. ФАН, вып. 1, 34, 1938.
3. Г. Х. Бунятыян. Хим. сб. Арм. ФАН, вып. 1, 49, 1938.
4. Kieferle u. Seuss. *Milchw. Forsch.*, 20, 23, 1939.
5. Trout a. Gjissing. *J. Dairy Sci.*, 22, 271, 1939.
6. Gray a Stone. *Food, Indust.*, 2, 629, 1939.
7. Н. И. Козин и С. М. Бессонов. *Вопросы питания*, 10, в 5—6, 24, 1941.
8. С. Golumbic. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1142, 1941.
9. С. Golumbic a. H. A. Mattill. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1279, 1941.