

Н. Н. ДРОЗДОВА и С. Д. БАЛАХОВСКИЙ

О СПОСОБНОСТИ КАРОТИНОИДОВ И БЛИЗКИХ ИМ ВЕЩЕСТВ АКТИВИРОВАТЬ ОКИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫМ И ПЕРЕКИСНЫМ КИСЛОРОДОМ

(Представлено академиком А. И. Опариным 15 IX 1952)

Постоянное совместное присутствие в зеленых листьях хлорофилла и каротиноидов с давних пор наводило на мысль об участии каротиноидов в «процессах окисления и восстановления» (1). А. Н. Бах еще в конце прошлого столетия высказал предположение об участии ненасыщенных соединений в дыхательных процессах. По вопросу об оксидантном и антиоксидантном действии каротиноидов имеются литературные указания (2-5).

Одним из нас вместе с Н. А. Троцкой было показано, что полиены, носители кислородсодержащих функциональных групп (витамин А и др.), способны активировать как молекулярный, так и перекисный кислород (6). Но возникал вопрос, осуществляется ли эта активация через двойную связь или через функциональную группировку; теоретически возможно и то и другое. Поэтому была поставлена серия опытов с полиенами, не несущими функциональных группировок, т. е. углеводородами каротином и аллооцименом (2,6-диметил-2,4,6-октатриен).

Методика опытов была следующей. Субстратом служил индигосульфоновокислый калий в концентрации 0,001 М. Водно-коллоидный каротин готовился с рядом предосторожностей для защиты его от окисления. Аллооцимен применялся в виде очень тонкой взвеси, полученной после 10-минутного энергичного встряхивания чистого вещества в количестве 0,015 мл со 100 мл воды в отсутствие воздуха и последующего фильтрования через плотный фильтр. Фильтрат представлял собой коллоидный раствор, концентрация которого проверялась спектрофотометрически по экстинкции при 275 мμ. Полученные растворы содержали от 9 до 13 мг% аллооцимена.

Первая серия опытов была посвящена изучению активации молекулярного кислорода. Опытная смесь составлялась из 1 мл раствора субстрата, 0,54 мл 2 мг% раствора водно-коллоидного раствора каротина, 1 мл буферного раствора и воды до 5 мл. Контролем служила смесь, в которой каротин был заменен водой. Молярные отношения: 1 моль каротина на 50 мол. субстрата.

При изучении активирующего действия аллооцимена смесь составлялась аналогичным образом, но вместо каротина был взят раствор аллооцимена с таким расчетом, что на 1 моль аллооцимена приходится 10 мол. субстрата. Степень окисления субстрата устанавливалась по обесцвечиванию его, которое определялось фотометрически.

На рис. 1 приведен пример такого опыта. Мы видим, что на 1 моль каротина за 3 часа приходится 7,5 моля окисленного субстрата, тогда как

на 1 моль аллооцимена приходится за тот же промежуток времени только 0,5 моля окисленного субстрата.

Те же опыты, поставленные в атмосфере чистого кислорода, показывают более значительную активацию кислорода; так, на 1 моль каротина приходится 14 мол. окисленного субстрата. Контрольные опыты, поставленные в бескислородной среде, показывают отсутствие окисления в присутствии каротина.

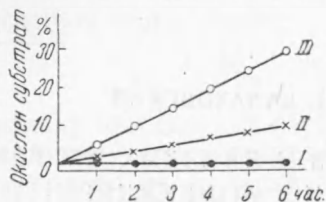


Рис. 1. Влияние каротина и аллооцимена на окисление индигосульфоновокислого калия кислородом воздуха. Условия опыта: pH 3,3, $T = 37^\circ$. I — контроль, II — субстрат (10 мол.) + аллооцимен (1 моль); III — субстрат (50 мол.) + каротин (1 моль)

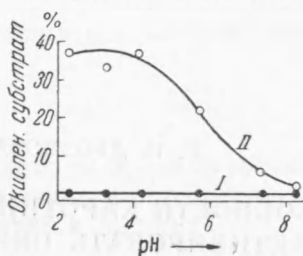


Рис. 2. Влияние pH на окисление индигосульфоновокислого калия кислородом воздуха в присутствии каротина. $T = 37^\circ$. I — контроль (без каротина); II — опыт в присутствии каротина. Каждая точка показывает процент разрушенного субстрата через 4 часа при соответствующем pH

Следует отметить, что в условиях наших опытов в отсутствие исследуемых веществ контрольные растворы индигосульфоновокислого калия на воздухе самопроизвольно не окислялись, вследствие чего весь отмеченный эффект следует отнести за счет активации кислорода, обусловленной полиенами.

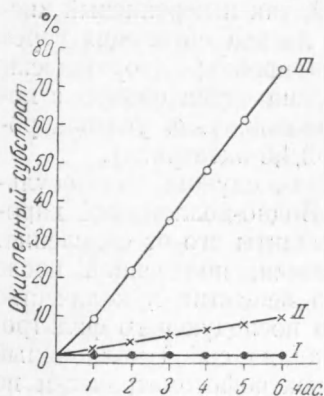


Рис. 3. Влияние каротина и аллооцимена на окисление индигосульфоновокислого калия перекисью водорода. Условия опыта: pH 3,3, H_2O_2 100 мол. на 1 моль субстрата. I — контроль (субстрат + H_2O_2); II — субстрат (20 мол.) + аллооцимен (1 моль + H_2O_2); III — субстрат (25 мол.) + каротин (1 моль + H_2O_2)

Следует также отметить, что течение описываемых реакций находится в большой зависимости от концентрации водородных ионов (см. рис. 2).

Вторая серия опытов была поставлена с целью выяснения способности исследуемых веществ активировать перекисный кислород. Методика опытов отличалась от предыдущей: опыт ставился в бескислородной среде и к каждой пробе, опытной и контрольной прибавлялась перекись водорода в количестве от 10 до 100 мол. на 1 моль субстрата.

Эти опыты показали, что каротин и аллооцимен отчетливо активируют окисление перекисью водорода (см. рис. 3). В опыте, приведенном на рис. 3, 1 моль каротина за 4 часа способствует окислению 12 мол. субстрата, тогда как 1 моль аллооцимена способствует окислению всего лишь 1,2 моля субстрата. В условиях настоящего опыта контроль (субстрат + перекись) оставался

в течение того же промежутка времени без изменения.

Реакция среды сильно влияет на описываемую активацию окисления перекисным кислородом. Сильнее всего это сказывается в кислой среде, слабее выражено в нейтральной и, наконец, в щелочной среде активация

не обнаруживается, поскольку перекись в контрольных растворах активно окисляет субстрат и без участия исследуемых веществ.

Поступило
6 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Arnaud, C. R., 109, 91 (1889). ² О. Я. Бородинна, Биохимия, 4, 3, 356 (1936). ³ W. Franke, Z. physiol. Chem., 212, 235 (1932). ⁴ A. Chevallier, C. Burg, S. Manuel, C. R. Soc. Biol., 142, 870 (1948). ⁵ A. Herissey, Bull. Soc. Chim. Biol., 30, 187 (1948). ⁶ Н. А. Троицкая, С. Д. Балаховский, ДАН, 82, № 1, 119 (1952); С. Д. Балаховский, Н. А. Троицкая, ДАН, 82, № 2, 285 (1952).