

УДК 547.943.7/541.127/128.24/577.161.6

## МИЦЕЛЛЯРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИПИДОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Перевозкина М.Г.

ФГБОУ ВПО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья»,  
Тюмень, e-mail: mgperevozkina@mail.ru

Разработана кинетическая модель экспресс-тестирования антиоксидантной активности различных классов органических соединений в условиях мицеллярного катализа. Подобраны оптимальные параметры каталитического окисления эфиров высших ненасыщенных жирных кислот в водно-липидной среде в зависимости от природы и концентрации солей металлов переменной валентности и поверхностно-активного вещества. Получен ряд каталитической активности солей металлов переменной валентности:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ . Показан идентичный механизм действия стационарного антиоксиданта дибунола при окислении липидных субстратов в растворе хлорбензола в присутствии  $6 \cdot 10^{-3}$  М инициатора 2,2'-азобисизобutyронитрила и водно-липидной системе в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М хлорида меди (II),  $1 \cdot 10^{-3}$  М цетилтриметиламмоний бромид. Рассчитана скорость инициирования в обеих системах, получены значения  $6,2 \cdot 10^{-8}$  М·с<sup>-1</sup> и  $6,8 \cdot 10^{-5}$  М·с<sup>-1</sup> в безводной и водно-липидной среде соответственно. Показано, что скорость окисления модельных субстратов в водно-липидной среде в 1000 раз выше, чем в безводной среде. Установлено, что  $\alpha$ -токоферол проявлял слабую антиоксидантную активность при каталитическом окислении водно-липидных субстратов. Показана перспективность использования гетерогенной системы в качестве модели для изучения окисления липидных субстратов различной природы.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -токоферол, дибунол (ионол), антиоксидантная активность, каталитическое окисление, мицеллы, соли металлов переменной валентности, кинетическая модель, тестирование антиоксидантов

## MICELLAR LIPID OXIDATION IN THE PRESENCE OF SALTS METALS OF VARIABLE VALENCE

Perevozkina M.G.

State Agrarian University of Northern Trans-urals, Tyumen, e-mail: mgperevozkina@mail.ru

The developed kinetic model of rapid testing antioxidant activity of different classes of organic compounds in micellar conditions of catalysis. Optimal conditions for the catalytic oxidation of esters of higher unsaturated fatty acids in the water-lipid environment depending on the nature and concentration of salts of metals of variable valence and surfactants. Received a number of catalytic activity of salts of metals of variable valence:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ . Shown is identical to the mechanism of action of stationary antioxidant BHT oxidation of lipid substrates in a solution of chlorobenzene in the presence of  $6 \cdot 10^{-3}$  M initiator of 2,2'-azobisisobutyronitrile and the water-lipid system in the presence of  $2 \cdot 10^{-3}$  M chloride copper (II),  $1 \cdot 10^{-3}$  M cetyltrimethylammonium bromide. The calculated rate of initiation in both systems, the obtained values of  $6,2 \cdot 10^{-8}$  M·s<sup>-1</sup> and  $6,8 \cdot 10^{-5}$  M·s<sup>-1</sup> in the dry and water-lipid environment, respectively. It is shown that the rate of oxidation of model substrates in the water-lipid environment to 1000 times higher than in an anhydrous environment. Found that  $\alpha$ -tocopherol exhibits a weak antioxidant activity in the catalytic oxidation of water-lipid substrates. Prospects of use of heterogeneous system as model for studying of oxidation of lipid substrates of various nature.

**Keywords:**  $\alpha$ -tocopherol, dibunol (BHT), antioxidant activity, catalytic oxidation, micelles, salts of metals of variable valence, kinetic model, testing of antioxidants

Установлено, что процессы окисления липидов биомембран тонко сбалансированы и существует множество механизмов для их поддержания и регулирования в соответствии с потребностями клетки в данный момент времени. Особую роль в этих процессах играют катионы металлов, ферменты и ингибиторы окисления. Известны многочисленные работы по тестированию активности катионов металлов, которые относятся к катализу гомогенных липидных систем [3, 9]. Эти результаты имеют ограниченное значение для описания процессов окисления, протекающих в мицеллах. Мало работ, в которых сравниваются антиоксидантные свойства соединений различных классов в безводной и водно-липидной сре-

дах, в условиях инициирования и катализа. Поскольку большинство известных моделей для тестирования антиоксидантов (АО) являются гидрофобными, представлялось актуальным подобрать гидрофильную липидную систему и проверить её эффективность на примере стандартных ингибиторов окисления: дибунола и  $\alpha$ -токоферола. Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований [8].

**Цель исследования** – разработка кинетического метода экспресс-тестирования антиоксидантной активности различных классов органических соединений в условиях мицеллярного катализа, изучение в этой модели стандартных антиоксидантов: дибунола и  $\alpha$ -токоферола.

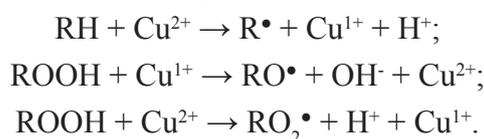
### Материалы и методы исследования

Окисление метиллинолеата (МЛИ) изучали волно-метрическим методом поглощения кислорода в модифицированной установке типа Варбурга в присутствии ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$  М) цетилтриметиламмоний бромид (ЦТМАБ) в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ), с добавками солей металлов переменной валентности ( $10^{-6}$ – $10^{-1}$  М) в пробе при  $t = (60 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ ,  $W_i = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$ . Антиоксиданты добавляли в диапазоне концентраций ( $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ ) М. Соотношение липидов и воды составляло 1:3, общий объем пробы 4 мл. В качестве критериев оценки антиоксидантных свойств соединений использовали – периоды индукции ( $\tau$ ), начальные и максимальные скорости окисления ( $W_{\text{нач}}$ ,  $W_{\text{max}}$ ). Скорость инициирования определяли уравнением  $W_i = f[\text{InH}]/\tau_i$ , где  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования;  $[\text{InH}]$  – концентрация ингибитора (дибунола);  $\tau_i$  – период индукции.

### Результаты исследования и их обсуждение

Разработка кинетического метода базировалась на исследовании активности солей металлов переменной валентности: сульфата железа (II), хлорида железа (III), хлорида никеля (II), хлорида кобальта (II), хлорида меди (II) в водно-липидных субстратах. Для эмульгирования модельного субстрата использовали поверхностно-активное соединение цетилтриметиламмоний бромид.

В присутствии катализатора известны следующие реакции зарождения и продолжения цепей [2, 5], при этом наблюдается цикличность окисленной ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и восстановленной ( $\text{Cu}^{1+}$ ) форм ионов:



Механизм действия катализатора при окислении липидного субстрата может быть описан по характеру кинетических кривых (КК). Из рис. 1 видно, что в сравнимых концентрациях наиболее эффективным катализатором является хлорид меди (II). Для него отмечается наибольшая скорость процесса, оцениваемая из наклона КК. При сопоставлении абсолютных значений  $W_{\text{max}}$  исследуемые катализаторы располагаются в следующем порядке:



Действие упомянутых выше солей было изучено в широком диапазоне концентраций для отбора среди них наиболее эффективных катализаторов. На рис. 2 приведены закономерности изменения максимальной скорости процесса от концентрации катализатора. Можно видеть, что концентрационные зависимости для всех веществ носят экстремальный характер, экстремумы проявляются в разных диапазонах. Скорости окисления липидных субстратов в присутствии хлорида никеля (II) и хлорида железа (III) выходят на максимум при  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М, далее с ростом концентрации их значение не меняется. Максимальная скорость при окислении с добавками сульфата железа (II) отмечается в диапазоне  $(0,1-1,0) \cdot 10^{-3}$  М (табл. 1). Зависимость максимальной скорости от добавок хлорида кобальта (II) имеет максимум при концентрации  $(9-11) \cdot 10^{-3}$  М. Скорость окисления субстрата в присутствии хлорида меди (II) выше в 5 раз по сравнению с добавками солей других металлов и при концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М составляет  $(26,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$  (табл. 1).

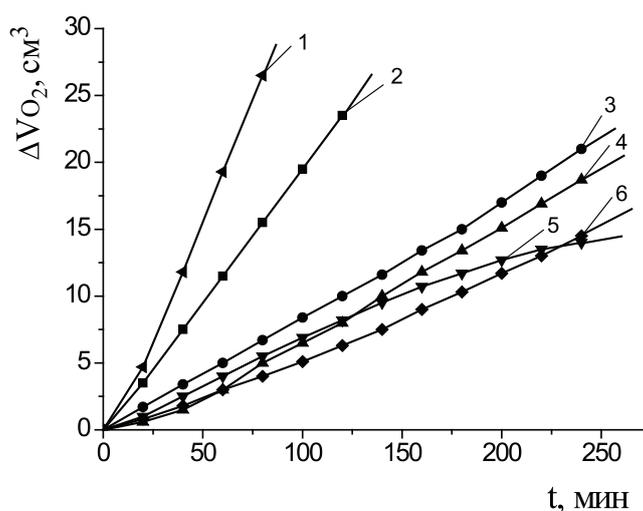


Рис. 1. Кинетика окисления метиллинолеата в водно-липидной среде в присутствии добавок солей металлов в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  М: 1 –  $\text{CuCl}_2$ ; 2 –  $\text{CuCl}_2$ ; 3 –  $\text{FeSO}_4$ ; 4 –  $\text{CoCl}_2$ ; 5 –  $\text{FeCl}_3$ ; 6 –  $\text{NiCl}_2$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАБ;  $t = 60^\circ\text{C}$

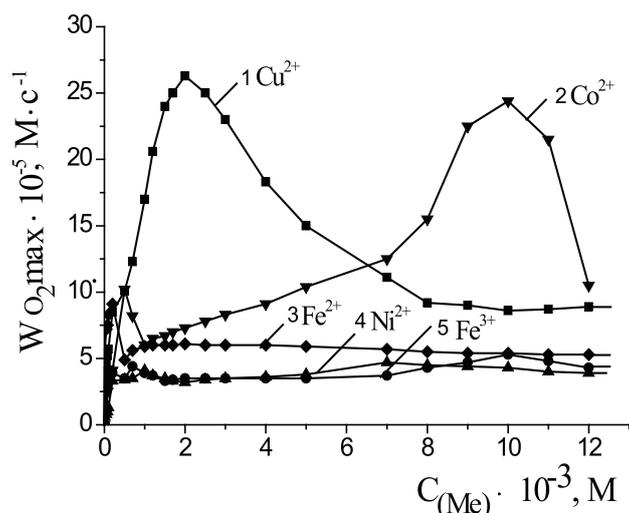


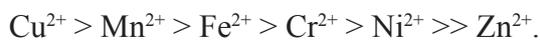
Рис. 2. Зависимость стационарных скоростей окисления метиллинолеата в присутствии солей катализаторов от их концентрации, М:  
1 –  $\text{CuCl}_2$ ; 2 –  $\text{CoCl}_2$ ; 3 –  $\text{FeSO}_4$ ; 4 –  $\text{NiCl}_2$ ; 5 –  $\text{FeCl}_3$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАБ,  $t = 60^\circ\text{C}$

Таблица 1

Кинетические параметры окисления метиллинолеата (МЛ) в присутствии металлов переменной валентности,  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{ЦТМАБ}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, липиды:вода – 1:3, [Kat] – концентрация катализатора

[Kat], М	[Kat]/[МЛ]	$W_{\text{нач}} \cdot 10^{-5}$ , М·с <sup>-1</sup>	$W_{\text{max}} \cdot 10^{-5}$ , М·с <sup>-1</sup>
<b>Хлорид железа (III)</b>			
$1 \cdot 10^{-4}$	1:1000	2,7	3,7
$2 \cdot 10^{-4}$	1:500	3,1	6,5
$5 \cdot 10^{-4}$	1:200	3,0	3,6
$7 \cdot 10^{-4}$	1:135	3,0	4,4
$1 \cdot 10^{-3}$	1:100	2,3	3,2
$2 \cdot 10^{-3}$	1:50	1,7	3,5
$5 \cdot 10^{-3}$	1:20	1,7	3,5
$1 \cdot 10^{-2}$	1:10	3,0	5,3
$5 \cdot 10^{-2}$	1:2	2,0	3,9
$1 \cdot 10^{-1}$	1:1	3,0	4,9
<b>Сульфат железа (II)</b>			
$1 \cdot 10^{-6}$	1:100000	3,1	5,1
$5 \cdot 10^{-6}$	1:20000	3,4	5,7
$1 \cdot 10^{-5}$	1:10000	7,6	6,6
$5 \cdot 10^{-5}$	1:2000	3,8	7,2
$1 \cdot 10^{-4}$	1:1000	8,5	8,3
$2 \cdot 10^{-4}$	1:500	6,2	9,1
$5 \cdot 10^{-4}$	1:200	3,8	4,9
$1 \cdot 10^{-3}$	1:100	6,8	5,9
$2 \cdot 10^{-3}$	1:50	6,8	6,1
$1 \cdot 10^{-2}$	1:10	6,8	5,4
$1 \cdot 10^{-1}$	1:1	6,8	5,7
<b>Хлорид никеля (II)</b>			
$1 \cdot 10^{-4}$	1:1000	1,3	3,1
$2 \cdot 10^{-4}$	1:500	1,4	3,3
$1 \cdot 10^{-3}$	1:100	3,5	4,1
<b>Хлорид кобальта (II)</b>			
$2 \cdot 10^{-3}$	1:50	2,4	3,2
$5 \cdot 10^{-3}$	1:20	2,3	3,8
$1 \cdot 10^{-2}$	1:10	2,4	4,3
$5 \cdot 10^{-2}$	1:2	2,2	4,6
$1 \cdot 10^{-1}$	1:1	1,7	4,7
$2 \cdot 10^{-1}$	1:0,5	3,0	4,4
<b>Хлорид меди (II)</b>			
$1 \cdot 10^{-4}$	1:1000	10,0	4,2
$2 \cdot 10^{-4}$	1:500	9,1	4,1
$5 \cdot 10^{-4}$	1:200	3,2	10,2
$1 \cdot 10^{-3}$	1:100	11,4	6,8
$2 \cdot 10^{-3}$	1:50	14,2	7,3
$5 \cdot 10^{-3}$	1:20	2,3	10,4
$1 \cdot 10^{-2}$	1:10	5,7	24,4
$5 \cdot 10^{-2}$	1:2	14,3	4,5
$1 \cdot 10^{-1}$	1:1	5,7	7,4
<b>Хлорид меди (II) (continued)</b>			
$1 \cdot 10^{-6}$	1:100000	3,5	9,6
$1 \cdot 10^{-5}$	1:10000	5,7	4,3
$1 \cdot 10^{-4}$	1:1000	3,7	5,7
$1 \cdot 10^{-3}$	1:100	8,6	14,5
$2 \cdot 10^{-3}$	1:50	14,4	26,3
$5 \cdot 10^{-3}$	1:20	13,7	15,0
$1 \cdot 10^{-2}$	1:10	12,8	8,6
$2 \cdot 10^{-2}$	1:5	11,3	8,9
$5 \cdot 10^{-2}$	1:2	5,7	15,4
$1 \cdot 10^{-1}$	1:1	8,5	14,5

Ранее каталитическое действие металлов переменной валентности изучалось при окислении растительных масел, модельных липидных субстратов [9]. Был получен ряд активности катионов:



Как видно из приведенных выше данных, изученные соли вписываются в указанный ряд активности металлов, а хлорид меди обладает наибольшей каталитической активностью при наименьшей концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М.

Следующим этапом создания модели для тестирования биоантиоксидантов был выбор концентрации ПАВ. Известно [6], что скорость окисления в гомогенных системах ниже, чем в эмульсиях, и зависит от степени ее дисперсности.

В работе [2] установлено, что соотношение констант скорости роста и обрыва цепей при инициированном окислении кумола в эмульсиях и гомогенной системе определяется 5,5:1 и равно 110 и 20 соответственно. В нашем эксперименте было установлено, что скорость окисления МЛ в водно-липидной среде в 1000 раз выше, чем в безводной среде. При выборе оптимальной добавки ЦТМАБ исследовали диапазон концентраций ( $10^{-4}$ – $10^{-2}$ ) М. Установлено, что с ростом концентраций ПАВ скорость процесса проходит через

максимум, соответствующий концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  М (рис. 3). Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к снижению скорости окисления. Указанную концентрацию детергента, обеспечивающую наибольшую скорость реакции, можно рекомендовать для использования в гетерогенных моделях окисления. Методом Ребиндера и рефрактометрическим методом была определена критическая концентрация мицеллообразования ЦТМАБ  $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$  М, что соответствовало кинетическим данным. Механизм каталитического окисления углеводородов (липидов) в водно-эмульсионной среде сводится к следующему. В присутствии ЦТМАБ формируются мицеллы [4]. Добавки катионного ПАВ усиливают мицеллообразование, при этом катионы внедряются в промежутки между углеводородными «хвостами» с образованием двойного электрического слоя. С выработкой свободных радикалов высших жирных кислот катионы катализатора должны иметь доступ к гидрофобным хвостам субстрата. При низких концентрациях катионы имеют большую вероятность донорно-акцепторного взаимодействия с эфирными группами субстрата, приводящего к образованию в присутствии катализатора свободных радикалов по реакции

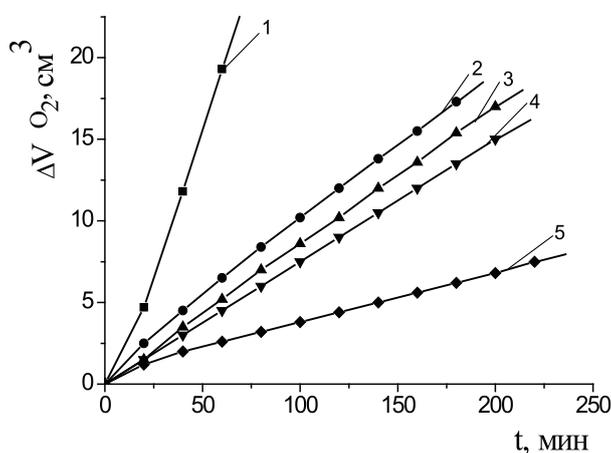
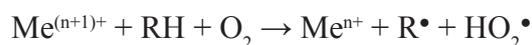


Рис. 3. Кинетика окисления метиллинолеата в водно-липидной среде в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{CuCl}_2$  и добавок ЦТМАБ, М:  
1 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $5 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 5 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $t = 60^\circ\text{C}$

Вероятно, существуют оптимальные концентрации ЦТМАБ, при которых количество контактов катионов катализатора, сложного эфира и кислорода максимально. При увеличении концентрации ПАВ количество катионов на поверхности мицеллы возрастает, происходит их более интенсив-

ное отталкивание, приводящее к снижению скорости зарождения цепей и скорости процесса. В соответствии с приведенной гипотезой добавки  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАБ являются оптимальными, обеспечивающими максимальный контакт катионов меди и кислорода с жирно-кислотными радикалами.

Увеличение концентрации ЦТМАБ снижает количество таких контактов и скорость процесса соответственно.

В результате проведенных исследований нами была предложена новая кинетическая модель для экспресс-тестирования биоантиоксидантов: модельный субстрат содержит 1 мл эфиров высших ненасыщенных жирных кислот (липиды), 1 мл водного раствора  $2 \cdot 10^{-3}$  М хлорида меди (II) в конечной концентрации, 1 мл водного раствора  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАБ в конечной концентрации, соотношение липиды-вода 1:3, добавляют 1 мл воды или раствора исследуемого антиоксиданта (или точную навеску антиоксиданта), общий объем пробы 4 мл, смесь перемешивают на магнитной мешалке, помещают в термостатируемую при  $t = (60 \pm 0,2)^\circ\text{C}$  ячейку (схема манометрической установки приведена в работе [7]). Пробу насыщают кислородом, соединяют с волюмометрической системой, измеряют объем поглощенного кислорода во времени без добавок биоантиоксидантов и в присутствии их в различных концентрациях. При известных скоростях иницирования и оптимальных концентрациях ингибитора рассчитывают антирадикальную активность по величине параметра  $fK_7$ , по периоду индукции ( $\tau$ ) определяют суммарную антиоксидантную активность. Сравнение начальных и максимальных скоростей и характера КК позволяет оценить механизм действия антиоксидантов.

Для доказательства свободнорадикального механизма каталитического окисления липидного субстрата использован ме-

тод ингибиторов. Проведено исследование закономерностей окисления модельного субстрата в присутствии добавок стационарных ингибиторов окисления дибунола и  $\alpha$ -токоферола. По результатам эксперимента рассчитаны кинетические параметры окисления субстратов. В нашем исследовании показан идентичный характер кинетических кривых окисления метиллинолеата в растворе хлорбензола в присутствии  $6 \cdot 10^{-3}$  М инициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила и водно-липидной системе в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М хлорида меди при равных концентрациях дибунола (рис. 4). Показано, что в водно-липидной среде дибунол проявляет себя как сильный ингибитор: наблюдается период полного торможения, период аутоускорения и достижения максимальной скорости окисления. Периоды индукции увеличиваются пропорционально увеличению концентрации дибунола (табл. 2). Наличие торможения в присутствии добавок дибунола является признаком радикально-цепного механизма процесса, а отсутствие комплексообразующей способности с катионами меди происходит благодаря экранированию двумя трет-бутильными заместителями гидроксильной группы в его структуре. По наклону прямой в координатах  $\tau$  [InH] была рассчитана скорость иницирования в обеих системах, получены значения  $6,2 \cdot 10^{-8}$  и  $6,8 \cdot 10^{-5}$  М $\cdot$ с $^{-1}$  в безводной и водно-липидной среде соответственно. Максимальные скорости окисления метиллинолеата при  $t = (60 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ , равные  $2,6 \cdot 10^{-7}$  М $\cdot$ с $^{-1}$  и  $2,6 \cdot 10^{-4}$  М $\cdot$ с $^{-1}$  в безводной и водно-липидной среде соответственно, различаются в 1000 раз.

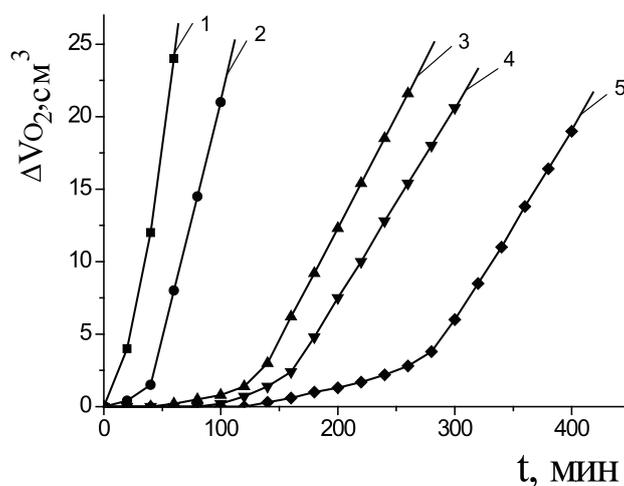


Рис. 4. Кинетика окисления метиллинолеата в присутствии добавок дибунола в водно-липидной среде, М:

1 — контроль; 2 —  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{-5}$ ; 4 —  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 5 —  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{CuCl}_2$ ;  $t = 60^\circ\text{C}$

Таблица 2

Кинетические параметры окисления метиллинолеата в водно-липидной среде в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М CuCl<sub>2</sub> в зависимости от концентрации  $\alpha$ -токоферола и дибунола,  $t = 60^\circ\text{C}$ , [InH] – концентрация ингибитора

[InH], М	$\tau$ , мин	$W_{\text{нач}} \cdot 10^{-5}$ , М·с <sup>-1</sup>	$W_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$ , М·с <sup>-1</sup>
Контроль МЛ	5	14,4	2,6
<b><math>\alpha</math>-токоферол</b>			
$1 \cdot 10^{-8}$	10	14,0	2,1
$1 \cdot 10^{-7}$	15	11,0	2,1
$1 \cdot 10^{-6}$	20	9,7	1,9
$1 \cdot 10^{-5}$	25	6,8	1,8
$1 \cdot 10^{-4}$	35	5,2	1,4
$1 \cdot 10^{-3}$	15	14,6	3,2
$1 \cdot 10^{-2}$	6	15,7	3,4
$1 \cdot 10^{-1}$	5	16,8	5,7
<b>дибунол</b>			
$1 \cdot 10^{-6}$	30	13,8	2,5
$1 \cdot 10^{-5}$	40	12,7	2,3
$2 \cdot 10^{-5}$	75	9,8	2,1
$5 \cdot 10^{-5}$	130	5,0	1,9
$1 \cdot 10^{-4}$	160	4,1	1,8
$2 \cdot 10^{-4}$	180	3,8	1,7
$5 \cdot 10^{-4}$	270	3,1	1,6
$8 \cdot 10^{-4}$	430	2,3	1,6
$1 \cdot 10^{-3}$	590	1,9	1,5

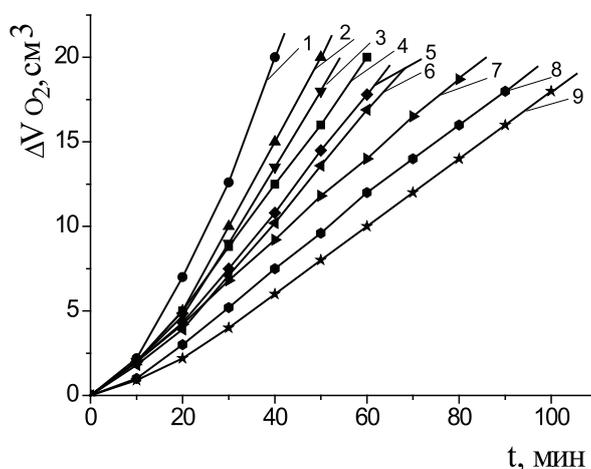


Рис. 5. Кинетика окисления метиллинолеата в водно-липидной среде в присутствии добавок  $\alpha$ -токоферола, М:

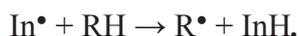
1 –  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 2 –  $1 \cdot 10^{-2}$ ; 3 –  $1 \cdot 10^{-3}$ ; 4 – контроль; 5 –  $1 \cdot 10^{-8}$ ; 6 –  $1 \cdot 10^{-7}$ ; 7 –  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 8 –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; 9 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$  М CuCl<sub>2</sub>,  $1 \cdot 10^{-3}$  М ЦТМАБ,  $t = 60^\circ\text{C}$

Известно, что  $\alpha$ -токоферол характеризуется высокой константой скорости реакции с пероксильными радикалами  $K_7 = (3,3 - 3,5) \cdot 10^6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что на два порядка превышает аналогичные константы скорости для дибунола  $K_7 = 2,6 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [1]. Известен сложный механизм действия  $\alpha$ -токоферола в безводных углеводородных и липидных субстратах, его участие не

только в реакциях обрыва цепей, но и реакциях продолжения цепей и распаде гидропероксидов. Последние реакции приводят к снижению антиоксидантной активности  $\alpha$ -токоферола.

На рис. 5 показано, что  $\alpha$ -токоферол в водно-липидной среде проявлял слабые антиоксидантные свойства, в концентрациях свыше  $1 \cdot 10^{-3}$  М прототировал

процесс окисления липидных субстратов, при концентрации ( $1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ ) М  $\alpha$ -токоферол незначительно уменьшал максимальную скорость, без заметного влияния на начальные стадии окисления. В присутствии  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $\alpha$ -токоферола наблюдалось замедление начальных стадий окисления и уменьшение максимальной скорости (табл. 2). В процессе окисления  $\alpha$ -токоферол образует достаточно активные токофероксильные радикалы ( $\text{In}^\bullet$ ), способные участвовать в побочных реакциях продолжения цепей с молекулами субстрата (RH) [1]:



Не исключается возможность  $\alpha$ -токоферола образовывать комплексные соединения с катионами меди (II), которые приводят к снижению его антиоксидантных свойств.

### Выводы

1. Разработана кинетическая модель экспресс-тестирования биоантиоксидантов в водно-липидной каталитической среде, выбраны оптимальные концентрации катализатора и поверхностно-активного вещества.

2. Получен ряд каталитической активности солей металлов переменной валентности при концентрации  $2 \cdot 10^{-3}$  М:



3. Показан идентичный механизм действия стационарного антиоксиданта дибунола при окислении безводных и водно-липидных субстратов в условиях инициирования и катализа.

4. Установлена слабая антиоксидантная активность  $\alpha$ -токоферола при каталитическом окислении водно-липидных субстратов.

Разработанный способ тестирования биоантиоксидантов волюмометрическим методом с использованием каталитического окисления водно-липидных (эмульсионных) субстратов был внедрен в НИИ клинической и профилактической кардиологии СО РАМН.

### Список литературы

1. Бурлакова Е.Б., Крашаков С.А., Храпова Н.Г. Кинетические особенности токоферолов как антиоксидантов. – Черноголовка, 1992. – 56 с.
2. Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. – 252 с.
3. Захаров И.В., Гелетий Ю.В., Адамьян В.А. Кобальтбромидный катализ окисления органических соединений. III. Иницирующая реакция пероксидных радикалов с двухвалентным кобальтом // Кинетика и катализ. – 1988. – Т. 29, № 5. – С. 1072–1077.
4. Круглов Д.А. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на окисление лимонена. Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2009. – 97 с.

5. Майзус З.К., Скибида И.П., Гагарина А.Б. Окисление углеводов в жидкой фазе в присутствии соединений переменной валентности // Журнал физической химии. – 1975. – Т. 49. – № 1. – С. 2491–2503.

6. Паничева Л.П., Паничев С.А. Влияние структуры мицеллярных систем на каталитическую активность соединений металлов переменной валентности при окислении углеводов (обзор) // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 1. – С. 3–14.

7. Перевозкина М.Г. Тестирование антиоксидантной активности полифункциональных соединений кинетическими методами: монография. – Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. – 240 с.

8. Ушкалова В.Н., Перевозкина М.Г., Барышников Э.В. Разработка способа тестирования средств антиоксидантотерапии // Свободно-радикальное окисление липидов в эксперименте и клинике. – Тюмень, Изд. Тюм. ГУ, 1997. – С. 77–82.

9. Ohlson R. Fats and oils demetalization. Its influence on their oxidative stability // Proceedings of the third international symposium of metal-catalyzed lipid oxidation. – Paris, Institute de Corps, 1973. – P. 184–192.

### References

1. Burlakova E.B., Krashakov S.A., Hrapova N.G. Kineticheskie osobennosti tokoferolov kak antioksidantov. Chernogolovka, 1992. 56 p.
2. Vladimirov Ju.A., Archakov A.I. Perekisnoe okislenie lipidov v biologicheskikh membranah. Moscow: Nauka, 1972. 252 p.
3. Zaharov I.V., Geletij Ju.V., Adamjan V.A. Kobaltbromidnyj kataliz okislenija organicheskikh soedinenij. III. Inicirujushhaja reakcija peroksidnyh radikalov s dvuhvalentnym kobaltom // Kinetika i kataliz, 1988, Vol. 29, no. 5, pp. 1072–1077.
4. Kruglov D.A. Vlijanie kationnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv na okislenie limonena. Diss. ... kand. him. nauk. Moscow, 2009. 97 p.
5. Majzus Z.K., Skibida I.P., Gagarina A.B. Okislenie uglevodorodov v zhidkoj faze v prisutstvii soedinenij peremenoj valentnosti // Zhurnal fizicheskoj himii, 1975, Vol. 49, no. 1, pp. 2491–2503.
6. Panicheva L.P., Panichev S.A. Vlijanie struktury micel'nyh sistem na kataliticheskiju aktivnost' soedinenij metallov peremenoj valentnosti pri okislenii uglevodorodov (obzor) // Neftehimija, 1998, Vol. 38, no. 1, pp. 3–14.
7. Perevzokina M.G. Testirovanie antioksidantnoj aktivnosti polifunkcional'nyh soedinenij kineticheskimi metodami: monografija. Novosibirsk, Izd. SibAK, 2014. 240 p.
8. Ushkalova V.N., Perevzokina M.G., Baryshnikov Je.V. Razrabotka sposoba testirovanija sredstv antioksidantoterapii // Svobodno-radikal'noe okislenie lipidov v jeksperimente i klinike. Tyumen, Izdat. Tjumenskogo gos. Un-ta, 1997, pp. 77–82.
9. Ohlson R. Fats and oils demetalization. Its influence on their oxidative stability // Proceedings of the third international symposium of metal-catalyzed lipid oxidation. Paris, Institute de Corps, 1973, pp. 184–192.

### Рецензенты:

Ерёмин Д.И., д.б.н., профессор кафедры почвоведения и агрохимии, ФГБОУ ВПО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья», г. Тюмень;

Грехова И.В., д.б.н., профессор кафедры общей химии, ФГБОУ ВПО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья», г. Тюмень.

Работа поступила в редакцию 14.12.2014.