第1期 无机化学 Vol.3, No.1
1987年3月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY March, 1987

研究简报

硒化合物对不饱和脂肪酸过氧自由基的作用

胡松洲 徐辉碧 李崇熙
（华中工学院 化学系） （北京大学 化学系）

本文用电子自旋共振谱技术研究了硒代二乙酸和硒代二丙酸对不饱和脂肪酸过氧自由基的作用。结果表明，硒化合物清除不饱和度为2和2以上的脂肪酸的过氧自由基，但促进仅含一个双键的不饱和脂肪酸的过氧自由基的生成。

关词键：硒化合物 过氧自由基 不饱和脂肪酸

微量元素硒具有抗癌作用[1]，一般将这种作用归因于含硒谷胱甘肽过氧化物酶[2]，然而最近的一些研究结果表明，含硒谷胱甘肽过氧化物酶仅占体内总硒量的三分之一，且其活性水平和硒的抗癌效果并没有确定的关系[3-8]。张罗平等[9]直接观察到某些硒化合物可清除卵磷脂过氧自由基，并认为是通过硒中心自由基（RSe·）起作用的。这对于研究体内三分之二的非谷胱甘肽过氧化物酶中硒的作用非常重要。本文报道了硒代二乙酸和硒代二丙酸对几种不饱和脂肪酸过氧自由基的作用。

实验部分

硒代二乙酸和硒代二丙酸由北京大学有机化学教研室合成。油酸乙酯、三油酸甘油酯和亚油酸酯均为实验试剂，购后低温避光保存。

所有的电子自旋共振谱图都是在日本电子公司（JOEL）生产的JES-FEIXG型电子自旋共振仪上获得的。温度由ES-DVTI变温装置控制。紫外辐照所用光源为ES-UV05H高压汞灯，功率为500W。

实验时，将不饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸—硒化合物分别溶于异丙醇，且在所有的实验中保持不饱和脂肪酸的浓度为30%，硒化合物浓度系列可变。在−120℃和有氧条件下，分别紫外辐照不饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸—硒化合物的异丙醇溶液5分钟，记录ESR谱图。

结果与讨论

一．紫外辐照下不饱和脂肪酸过氧自由基的生成

图1为油酸乙酯、三油酸甘油酯和亚油酸在有氧条件下，紫外辐照诱导产生的过氧

本文于1986年4月12日收到。

自由基ESR谱图。这些自由基呈不对称的双峰结构，张量 g 的主值为$g_1 = g_2 = g_L = 2.010$，$g_3 = g_{11} = 2.032$，与已指定为过氧自由基ROO·的ESR谱图相同[10]。由于长时间辐照溶剂（异丙醇），没有检测到任何自由基信号，排除了它产生过氧自由基的可能。

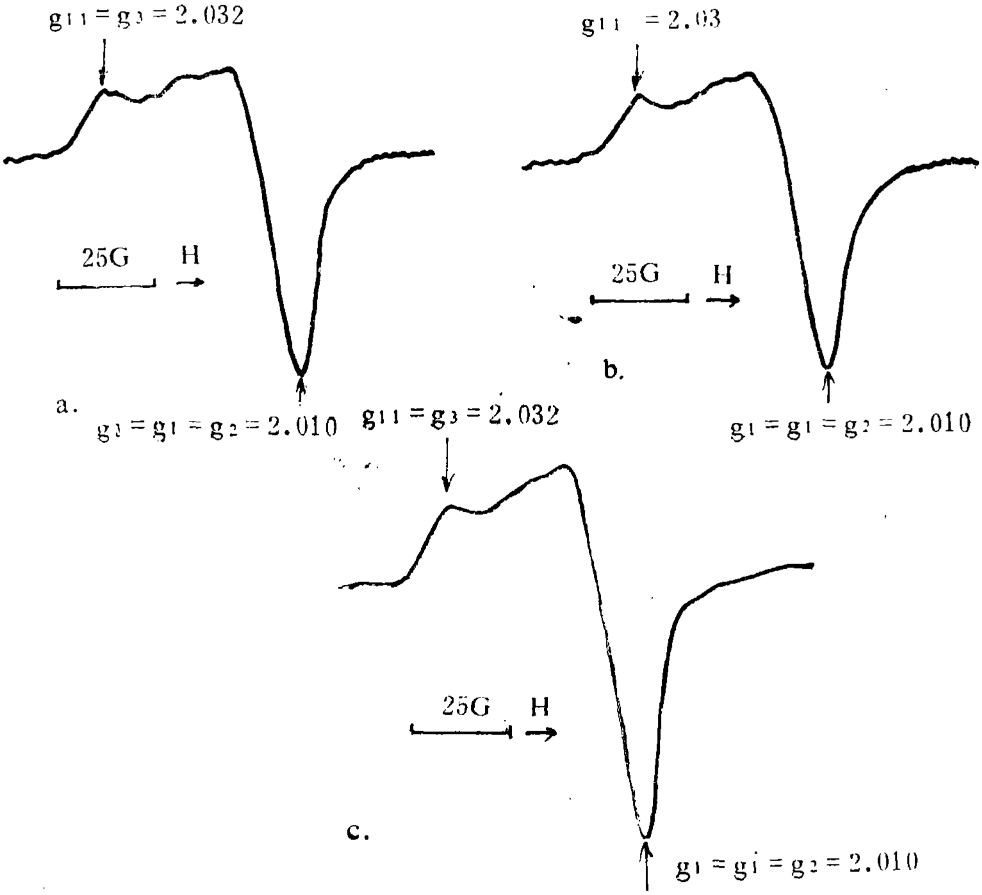


图 1　油酸乙酯、三油酸甘油酯和亚油酸的过氧自由基的ESR谱图

Fig.1　ESR spectra of peroxyradicals from

a. 30% ethyl oleate　　b. olein　　c. linoleate

二. 硒化合物对不饱和脂肪酸过氧自由基的作用

在硒代二乙酸和硒代二丙酸的存在下，双烯不饱和脂肪酸—亚油酸经紫外辐照产生的过氧自由基ESR谱与图 1 相同，张量 g 相等，但信号强度减弱。图 2 说明了这两种硒化合物对亚油酸过氧自由基的清除作用。硒代二乙酸和硒代二丙酸在清除过氧自由基时，不改变自由基的类型，而仅使浓度减小。紫外辐照这两种硒化合物的固体样品，可

记录到一个非常弱的自由基信号，正如文献[9]所述，可能发生了C-Se键的断裂，因为辐照乙酸没有出现自由基信号排除了由羧基产生自由基的可能。

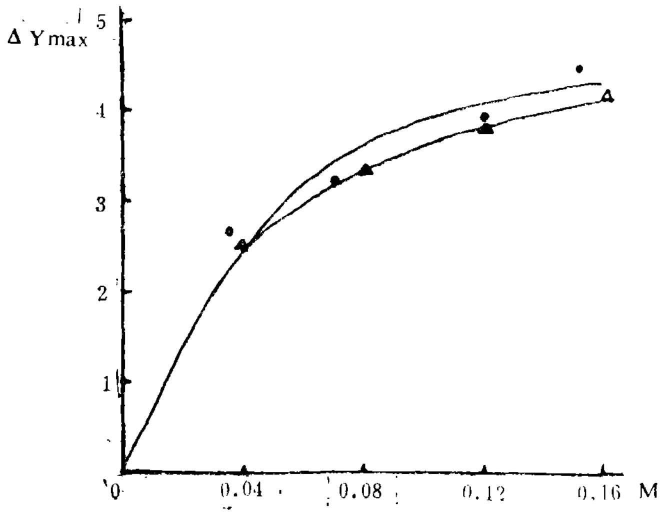


图2　硒代二乙酸和硒代二丙酸对亚油酸过氧自由基的清除作用

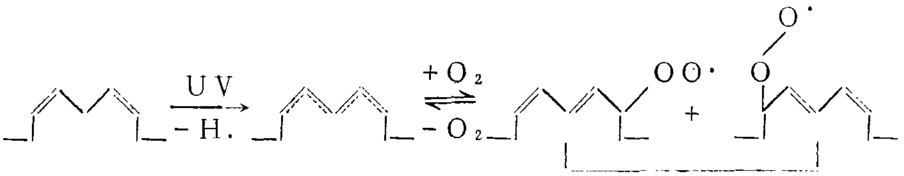
Fig.2　scavenging effect of monoselenodiacetic acid and monoselenodipropyl acid on linoleate peroxy radical

• $Se(CH_2COOH)_2$　△ $Se(CH_2CH_2COOH)_2$　$\Delta y_{max} = y_{max}(LH) - y_{max}(LH+Se)$

我们还观察到上述两种硒化合物对于平均不饱和度为4—6的卵脂的过氧自由基清除作用远较对不饱和度为2的亚油酸过氧自由基的清除作用要大，这与文献[9]的结果相同。对于分子中仅有一个双键的油酸乙酯、三油酸甘油酯在紫外辐照下产生的过氧自由基，硒代二乙酸和硒代二丙酸不改变它们的类型，但略使ESR信号加强。这与对不饱和度为2和2以上的脂质过氧自由基作用是相反的。

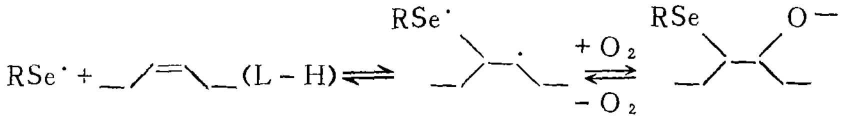
上述硒化合物对含两个双键的油酸和一个双键的油酸乙酯所生成的脂质过氧自由基的作用不同，我们的初步解释如下：

在亚油酸分子中，两个双键中间有一个非常活泼的亚甲基，辐照时，易失去亚甲基上的一个氢原子生成戊二烯自由基，这个自由基中间体可在两端和氧加成，迅速生成9—和13—，两个共轭二烯过氧自由基，其反应为：



（易为RSe·清除）

而油酸乙酯双链旁的氢原子不易失去，我们推测可能发生以下反应：



这个机理有待证实。

由于生物膜中多不饱和脂肪酸的不饱和度愈大，则愈易发生脂质过氧化[11]。从以上结果看出，不饱和脂肪酸的不饱和度愈大，硒化合物对脂质过氧化作用的保护作用则愈强，这是有意义的。

参 考 文 献

[1] Vernie, L. N. , *Biochim. Biophys. Acta*, 738, 203～17 (1984) .

[2] Stadtman, T. C. , a. *Science*, 183, 915～22 (1974) .
b. *Ann. Rev. Biochem.* , (1980).

[3] Ip, C. Sinha, D. K. , *Carcinogenesis*, 2, 435～8 (1981) .

[4] Ip, C. , *Biot. Trace Elem. Res.* , 5,317～330 (1983) .

[5] Medina, D. , Lane, W. H. , Tracey, G. M. , *Cancer Res.* 43, 2460S～4S (1983) .

[6] Medina, D. , Lane, W. H. , Shepherd, F. , *Carcinogenesis*, 4, 1159～63 (1983).

[7] Horvath, D. M. , Ip, C. , *Cancer Res.* , 43, 5335～41 (1983) .

[8] Lane, W. H. , Medina, D. , *Cancer Res.* , 43, 1558～61 (1983) .

[9] Zhang Luoping, Xu Huibi, Liu zhengxian, *J. Mol. Sci.* , 3 (2) ,225～242 (1985).

[10] Copeland, E. S. , in Biological Application of Electron Spin Resonance, Wiley-Interscience (1972) .

[11] Lundberg, W. D., Jarvi, P. , Prog. Chem. Fats and Other Lipids 9(Ⅱ), 379～406 (1968) .

INTERACTION OF SELENIUM COMPOUNDS WITH PEROXY RADICALS OF UNSATURATED FATTY ACIDS

Hu Songzhou　　Xu Huibi

(*Department of Chemistry, Huazhong Institute of Technology*)

Li Chongxi

(*Department of Chemistry, Beijing University*)

The interaction of monoselenodiacetic acid and monoselenodipropanoic acid with peroxy radicals of unsaturated fatty acids was investigated by means of electron spin resonance spectroscopy. The experimental results demonstrated that selenium compounds can scavenge linoleate peroxy radical, but enhance the formation of peroxy radicals of ethyl oleate and olein. The reaction mechanism and biological importance of selenium compound with peroxy radicals of unsaturated fatty acids were also discussed.

Keywords　selenium compound　peroxy radical　unsaturated fatty acid