

1947

I

Совместное действие мочевой и аскорбиновой кислот на самоокисление жиров и витамина А

Бунятян Г. Х. и Камалян Г. В.

Ряд наших исследований показал, что оксипурины тормозят окисление аскорбиновой кислоты (1,2,3,4) при наличии меди. После нас такие же результаты были получены Giri и Krishnamurthy (5), Giri (6), Bonoldi и сотр. (7), Giri и Sechagiri Rao (8). С другой стороны, как показали наши исследования, проведенные в 1937 году, аскорбиновая кислота, как сама по себе, так и при наличии меди, подавляет самоокисление жиров и витамина А (9). Опыты, поставленные на коровьем масле, освобожденном от воды и белков подогреванием на водяной бане при 50-60°, и на подсолнечном масле показали, что аскорбиновая кислота заметно тормозит самоокисление жиров и витамина А в них не только при наличии меди, но и в присутствии прооксидантной комбинации—медь+фосфатид. Фосфатиды в наших исследованиях сами по себе проявляли антиоксидантное действие, сочетаясь же с медью и железом, превращались в прооксиданты, сильно ускоряя процесс самоокисления по сравнению с одними ионами меди и железа (10).

Интересно отметить, что аскорбиновая кислота при наличии железа и железа+фосфатид не оказывала антиоксидантного действия, наоборот—в большинстве случаев даже ускоряла окислительный процесс.

Антиоксидантное свойство аскорбиновой кислоты при самоокислении жиров, начиная с 1939 года, было обнаружено и другими исследователями (11,12,13,14), Riemenschneider и сотр. (15) показали, что моноэстеры I и d—аскорбиновой кислоты также имеют антиоксидантное действие.

Имея ввиду вышеизложенное, мы заинтересовались вопросом—как подействует на самоокисление жиров мочевая кислота, как сама по себе, так и в присутствии меди и аскорбиновой кислоты? Это было интересно потому, что в наших опытах мочевая кислота, при наличии меди, хорошо тормозила окисление аскорбиновой кислоты, являющейся при самоокислении жиров антиоксидантом. С другой стороны, если

мочевая кислота окажет при самоокислении жиров антиоксидантное действие, то ее комбинирование с аскорбиновой кислотой должно дать антиоксидантную систему более мощную, чем каждая из них в отдельности. Так, мы знаем из исследований Golumbic и Mattill (16), что аскорбиновая кислота особенно хорошо задерживает процесс самоокисления жиров, если в них содержатся токоферолы (растительные жиры), являющиеся сами по себе сильными антиоксидантами.

В наших опытах одни фосфатиды (10) и одна аскорбиновая кислота тормозили самоокисление жиров и витамина А, а при совместном их действии получалась еще более мощная антиоксидантная система (9).

Экспериментальная часть

Скорость самоокисления жиров устанавливалась нами по концу индукционного периода, который характеризуется быстрым ростом пероксидного индекса, поглощением больших количеств кислорода и исчезновением витамина А.

Окислению витамина А мы придаем большое значение, так как в конце индукционного периода он всегда и полностью разлагался. Поглощения кислорода мы в настоящей работе не определяли, так как, согласно наших прежних опытов, оно идет параллельно с повышением пероксидных индексов в конце индукционного периода. С другой стороны, через определенные промежутки времени, нами определялось кислотное число. Пероксидный индекс и кислотное число определялись по общепринятым методам (1).

Наличие витамина А определялось по реакции Carr и Price, причем главное внимание уделялось моменту исчезновения витамина. По интенсивности же синей окраски мы, хотя и грубо, судили не только о наличии, но и о количестве витамина А.

В опытах на 30 г жира брались: мочевая кислота—по 10 мг, аскорбиновая кислота—по 30 мг и медь (в виде CuSO_4)—по 1 мг.

Коровье масло (сливочное) заранее освобождалось от воды и белков путем подогревания на водяной бане при 50-60°.

Опыты велись в колбах емкостью в 250 мл, в которые ежедневно пропускался кислород—90 пузырьков в течение 30 секунд, после чего содержимое их в течение 5 минут взбалтывалось, колбы закрывались простой корковой пробкой и хранились в термостате при 32°. Через определенные промежутки времени из каждой колбы брались пробы на определение пероксидного индекса, витамина А и кислотного числа. Обращалось внимание и на изменение цвета в жирах.

В каждой серии ставились одновременно параллельные опыты, которые почти всегда давали одни и те же результаты. В таблицах приводятся средне-арифметические данные двух параллельных опытов.

Через несколько дней после конца индукционного периода, определение пероксидного индекса и витамина А в данном опыте прекращалось, а исследования продолжались с теми жирами, у которых благодаря антиоксидантному действию присутствующих веществ, конец индукционного периода еще не наступал.

Витамин А определялся в коровьем масле каждый день, но в таблице приводятся данные лишь через определенные промежутки времени.

Результаты опытов, поставленных с рыбьим жиром, приведены в таблице 1.

Как видно из указанной таблицы, одна мочева́я кислота не тормозит, процесс самоокисления рыбьего жира, что видно как по пероксидным индексам, так и по исчезновению в жире витамина А. Как в одном рыбьем жире, так и в присутствии мочево́й кислоты, пероксидные индексы получаются одни и те же, и в обоих случаях витамин А на 10-й день исчезает.

По тем же признакам мочева́я кислота не тормозит процесс самоокисления жира и при наличии меди.

Аскорбиновая кислота сама по себе, в количестве 30 мг (0,1%), самоокисления рыбьего жира не задерживает; пероксидные индексы в этом случае даже несколько выше по сравнению с одним рыбьим жиром, особенно начиная с 6-го дня, но витамин А в обоих случаях исчезает на 9-й день. Возможно, это объясняется тем, что нами брались малые количества аскорбиновой кислоты. Так, в опытах Golumbic и Mattill аскорбиновая кислота в количестве 0,1 %, лишь незначительно задерживала самоокисление свиного сала (16), в количестве же 0,4 % выявляла заметное антиоксидантное действие. В наших исследованиях (9) аскорбиновая кислота сама по себе, в том же количестве — 0,1%, не оказывала влияния на процесс самоокисления; при наличии же прооксидантной комбинации — железо + фосфатид — даже ускоряла процесс самоокисления, причем малые ее количества в этом отношении были эффективнее больших.

Как видно из таблицы, аскорбиновая кислота не проявляет в рыбьем жире антиоксидантного действия при наличии меди. Не образует антиоксидантной системы аскорбиновая кислота и вместе с мочево́й кислотой, что видно по нарастанию пероксидных индексов до 6-го дня, т. е. до распада витамина А. Комбинация эта не тормозит и действия меди на самоокисление жира. Как видно из таблицы, кислотное число выше в тех случаях, где присутствует медь.

Следующие опыты были поставлены с коровьим маслом, индукционный период которого, по сравнению с рыбьим жиром, длится очень долго. Поэтому антиоксидантное действие мочево́й и аскорбиновой кислот следует учитывать при ускорении процесса самоокисления медью.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Рыбий жир

Таблица 1

Взятые вещества		Пероксидный индекс через:					Витамин А через:										Кислот. число через 9 дней
		2 дн.	4 дн.	6 дн.	8 дн.	10 дн.	1 дн.	2 дн.	3 дн.	4 дн.	5 дн.	6 дн.	8 дн.	9 дн.	10 дн.		
1	Рыбий жир	1,1	6,9	5,1	3,7	2,0	4+	4+	4+	4+	Сл	2+	2+	0,25	0	4+	
2	„ + мочевая кислота	1,2	7,4	6,2	3,7	2,2	4+	4+	4+	4+	Сл	2+	2+	0,25	0	4+	
3	„ + медь	2,3	11,1	10,7	10,7	5,1	Сл	2+	3+	4+				0,45		0	
4	„ + мочевая кислота + медь	2,3	11,5	11,8	10,3	6,2	Сл	2+	3+	4+	Сл	2+	2+	0,4		0	
5	„ + аскорбиновая кислота	1,5	8,2	8,9	3,9	2,8	4+	4+	4+	4+				0,25	0	3+	
6	„ + аскорбиновая кислота + медь	1,9	7,9	10,9	9,1	6,2	Сл	2+	3+	4+				0,4		0	
7	„ + мочевая кислота + ас- корбиновая кислота	1,5	7,5	6,9	4,1	2,1	4+	4+	4+	4+	Сл	2+	2+	0,3	0	4+	
8	„ + мочевая кислота + аскорбиновая кислота + медь	2,0	10,5	11,3	10,3	6,3		3+	3+	4+			0	0,35		Сл	

Коровье масло

Таблица 2

	Взятые вещества	Пероксидный индекс через:														Витамин А через:								Кислотное число через:				
		2 дн.	4 дн.	7 дн.	10 дн.	14 дн.	18 дн.	20 дн.	23 дн.	27 дн.	31 дн.	35 дн.	39 дн.	43 дн.	51 дн.	56 дн.	1 день	10 дн.	16 дн.	17 дн.	18 дн.	19 дн.	53 дн.	55 дн.	56 дн.	21 дн.	29 дн.	95 дн.
1	Коровье масло	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,15	0,15	0,2	0,15	0,15	0,2	0,3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,1	0,1	0,1
2	„ +мочев. кисл.	0	0	0	0	0	0	0	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,1	0,1	0,1
3	„ +медь	0	0	0	0,1	0,15	0,5	1,0	3,25	0,85	4,2		2,4				+	+	+	Сл	0					0,1	0,4	0,4
4	„ +мочев. кисл. +медь	0	0	0	0	0,1	0,4	0,9	3,6	3,4	4,4		4,4						+		0					0,1	0,2	0,25
5	„ +аскорб. кисл.	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,3	+	+	+	Сл	+	+	+	+	+	0,1	0,1	0,1
6	„ +мочев. кисл. +аскорб. кисл.	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,1	0,1	0,1
7	„ +мочев. кисл. +аскорб. кисл. +медь.	0	0	0	0	0	0,15	0,15	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,3	0,4	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0,1	0,1	0,1

Как показывает таблица, при наличии в коровьем масле одной меди, индукционный период кончается на 17-й день, о чем говорят быстрое нарастание пероксидов и распад витамина А. Мочевая кислота при наличии меди процесса самоокисления не подавляет.

Что касается одной аскорбиновой кислоты, то она, как и в прежних наших исследованиях (9), в количестве 0,1%, значительно задерживает самоокисление сливочного масла при наличии меди. Как видно из таблицы, аскорбиновая кислота вместе с мочевой в свою очередь резко задерживает самоокисление, ускоряемое медью.

Как отмечено выше, конец индукционного периода, при наличии меди, кончается на 17-й день. При наличии же меди и комбинации—аскорбиновая кислота+мочевая кислота—индукционный период, несмотря на все убывающее количество жира, длится вплоть до 54-го дня*). До 54-го дня имеется также наличие витамина А и весьма не большие пероксидные индексы, которые, по сравнению с одной медью, долгое время не нарастают. Следует, однако, отметить, что подобный же эффект давала одна аскорбиновая кислота без мочевой кислоты, откуда следует, что антиоксидантное действие аскорбиновой кислоты присутствием мочевой кислоты не усиливается.

В наших прежних исследованиях, аскорбиновая кислота оказывала антиоксидантное действие в сливочном масле и при наличии прооксидантной комбинации—медь-фосфатид: наоборот—подобного действия не выявляла в присутствии другой прооксидантной комбинации—железо+фосфатид (9).

Как показали наши исследования, мочевая кислота, как сама по себе, так и в присутствии меди, самоокисления рыбьего жира и коровьего масла не задерживает.

Аскорбиновая кислота в количестве 0,1%, антиоксидантного действия в рыбьем жире не проявляет, но в том же количестве и при наличии меди резко тормозит процесс самоокисления в коровьем масле.

Возникает вопрос—почему же аскорбиновая кислота проявляет антиоксидантное действие не в рыбьем жире, а в коровьем масле?

В рыбьем жире индукционный период очень короткий, идет быстрое нарастание большого количества перекисей. Аскорбиновая кислота, вероятно, бывает не в состоянии тормозить их дальнейшее образование. С другой стороны, в рыбьем жире, по сравнению с коровьим маслом, содержится меньшее количество естественных антиоксидантов, в сочетании с которыми аскорбиновая кислота образует более мощную антиоксидантную систему.

Принимая во внимание, что аскорбиновая кислота задерживает как самоокисление жиров, так и витамина А и как показали наши

* Количество жира в опытах уменьшалось ввиду взятия проб на определение пероксидного индекса, кислотного числа и витамина А.

прежние исследования, хорошо и сама сохраняется в жирах, мы, как и в 1938 году после установления ее антиоксидантных свойств в жирах, вновь предлагаем обогащать ею жиры различного происхождения.

В ы в о д ы

1. Мочевая кислота ($0,033\%$), как сама по себе, так и при наличии меди, не задерживает самоокисления рыбьего жира, коровьего масла и витамина А в них.

2. Аскорбиновая кислота ($0,1\%$) в рыбьем жире антиоксидантного действия не проявляет, но в коровьем масле, в присутствии меди, резко тормозит процесс самоокисления.

3. Мочевая кислота антиоксидантного действия аскорбиновой кислоты не усиливает.

Միջլեռնի եւ ԸՍԿՈՐԵՐԻՆԸԹՎԻ ՀԵՄԸՏԵՂ ԸԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՃՆՐՊԵՐԻ ԵՎ ՎԻՏԸՄԻՆ A-ի ԻՆՔՆՈՒՍԻԿԱՅՄԸՆ ՎԻՏ

Բուճյարյան Հ. Խ. Եւ Քամալյան Գ. Վ.

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ինչպես ցույց են տվել մեր փորձերը՝ միզաթթուն արգելակում է ասկորբինաթթվի օքսիդացմանը պղինձ-իոնի ներկայությամբ (1,2,3,4)։ Միզաթթվի այդ հատկությունը մեզանից հետո ցույց տրվեց և ուրիշներին կողմից։ Ասկորբինաթթուն իր հերթին մեր հետազոտություններում զգալիորեն արգելակում էր ճարպերի և վիտամին A-ի ինքնօքսիդացմանը պղինձ-իոնի առկայությամբ (9), ասկորբինաթթվի անտիօքսիդանտային հատկությունը ճարպերում հետազայում հաստատվեց և ուրիշ հեղինակների կողմից։

Այստեղից մեզ համար հետաքրքրական էր պարզելու, թե ինչպես կազդի միզաթթուն ճարպերի ինքնօքսիդացման վրա և կմեծացնի՞ նա արդյոք ասկորբինաթթվի անտիօքսիդանտային հատկությունը պղինձ-իոնի ներկայությամբ։

Այդ ուղղությամբ կատարված փորձերը ցույց տվին՝

1. Միզաթթուն ($0,033^{(10)}$) ինչպես առանձին վերցված, այնպես էլ պղինձի ներկայությամբ, չի արգելակում ձկան և կովի յուղի ինքնօքսիդացմանը։ Չի ազդում նույնպես յուղերում վիտամին A-ի պահպանման վրա։

2. Ասկորբինաթթուն ($0,1^{(10)}$) ձկան յուղի մեջ չունի անտիօքսիդանտային հատկություն։ Նա կովի յուղի մեջ պղինձ-իոնի ներկայությամբ մեծ չափով արգելակում է ինքնօքսիդացման պրոցեսին։

3. Միզաթթուն չի ուժեղացնում ասկորբինաթթվի անտիօքսիդանտային հատկությունը։

ЛИТЕРАТУРА

1. Бунятян Г. Х., Труды Всесоюзной конференции по витаминам, М.—Л., стр. 68, 1940.
2. Бунятян Г. Х. и Мхитарян В. Г., Известия Арм. ФАН, № 4—5, 251, 1940.
3. Бунятян Г. Х., Биохимия 6, 155, 1941.
4. Бунятян Г. Х., Известия Арм. ФАН, № 1—2, 77, 1942.
5. Giri K. V. a. Krishnamurthy P. V., Nature, 147, 59, 1941.
6. Giri K. V., Biol Abstr., 17, 1657, 1943.
7. Bonoldi V., Ribeiro R. F. a. Ribeiro O. F., Chem. Abstr., 39, 2773, 1945.
8. Giri K. V. a. Seshagiri Rao P., Proc. Ind. Acad. of Sci. 24 B, 264, 1946.
9. Бунятян Г. Х. Химический сборник Арм. ФАН, вып. 1, 49, 1938.
10. Бунятян Г. Х. Фосфатиды как про-и антиоксиданты при самоокислении жиров и витамина А. Изд. Мед. института Арм. ССР, 1937.
11. Kieferle u. Seuss, Milchw. Forsch., 20, 23, 1939.
12. Trout a. Gjissing, J. Dairy Sci., 22, 271, 1939.
13. Gray a. Stone, Food Indust., 2, 629, 1939.
14. Козин Н. И. и Бессонов С. М., Вопросы питания, 10, вып. 5—6, 24, 1941.
15. Riemenschneider R. W., Turer J., Wells P. A. a. Ault W. C., Oil and Soap, 21, 47, 1944.
16. Columbia C. a. Mattill H. A., J. Am. Chem. Soc., 63, 1279, 1941.

