

Razgradnja vitamina C katalizirana Fe^{2+} i Cu^{2+} ionima i njezina inhibicija organskim kiselinama i kompleksom III

Ana Kuča

4. razred

Graditeljska, prirodoslovna i rudarska škola Varaždin

Mentor: Ranko Klaneček, dipl. ing.

Ključni pojmovi: *vitamin C, katalizatori, inhibitori, volumetrijska titracija, kelati*

Sažetak

Vitamin C jedan je od najvažnijih vitamina za ljudsko zdravlje. Istodobno je kemijski nestabilan i osjetljiv na vanjske čimbenike poput promjene temperature, pH vrijednosti, svjetlosti i sastava otopine u kojoj se nalazi. Cilj ovoga istraživanja bio je ispitati stabilnost vitamina C u otopini određene pH-vrijednosti, temperature i bez utjecaja svjetla. Naknadno, cilj je bio utvrditi hoće li metalni ioni, Fe^{2+} ili Cu^{2+} , u istim uvjetima pospješiti raspad vitamina C. Na kraju, cilj je bio ispitati utjecaj limunske kiseline, benzojeve kiseline i kompleksa III (dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline, EDTA) na raspad vitamina C u vodenoj otopini u prisustvu Cu^{2+} iona. Stupanj razgradnje vitamina C određen je volumetrijskom metodom u određenim vremenskim intervalima.

Rezultati su pokazali da se sadržaj vitamina C značajno smanjuje tijekom sedam dana u vodenoj otopini određene pH-vrijednosti bez utjecaja svjetla pri konstantnoj temperaturi. Ioni Cu^{2+} i Fe^{2+} djeluju kao katalizatori oksidacije vitamina C. Kompleks III i limunska kiselina keliraju Cu^{2+} ione u otopini i time sprječavaju njihovo djelovanje na raspad vitamina C. Dobiveni rezultati naglašavaju važnost razumijevanja reakcija između vitamina C i sastojaka u otopini radi očuvanja njegove stabilnosti u prehrambenim i farmaceutskim proizvodima.

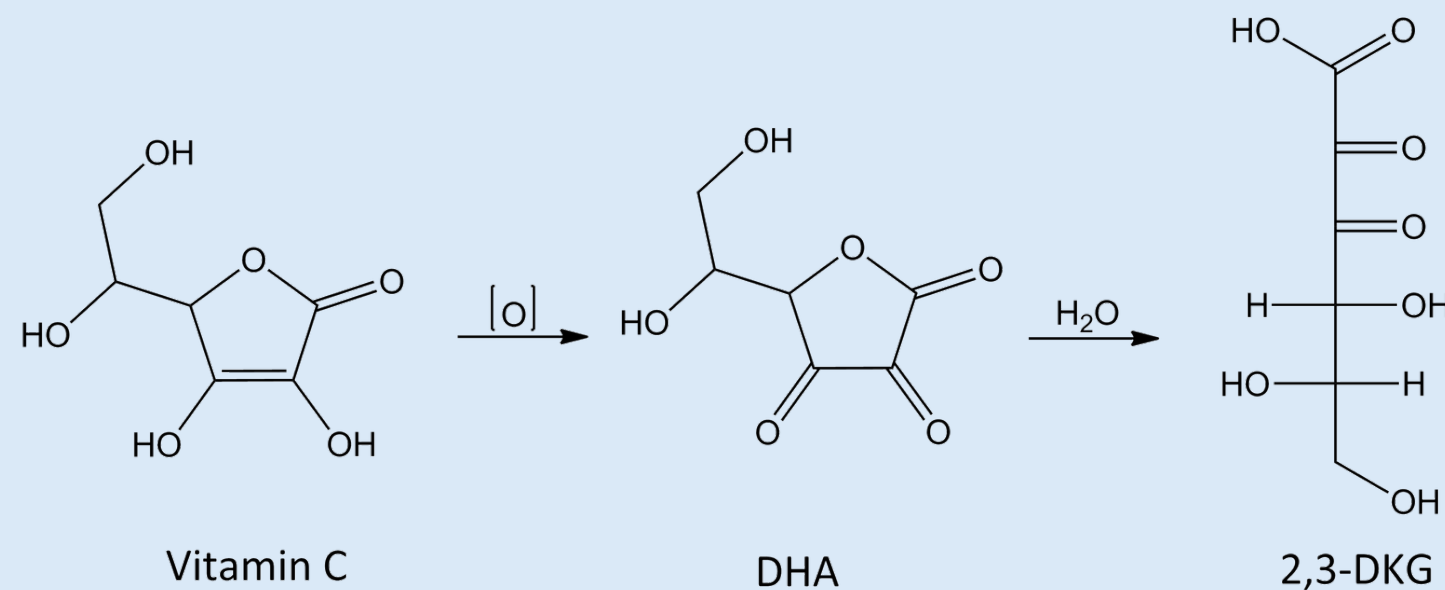


Utjecaj Fe^{2+} i Cu^{2+} iona na razgradnju vitamina C te inhibicija razgradnje organskim kiselinama i kompleksonom III

Učenica: Ana Kuča, 4. razred
Mentor: Ranko Klaneček, dipl. ing.
Graditeljska, prirodoslovna i
rudarska škola Varaždin

1 Uvod

Vitamin C (L-askorbinska kiselina, L-AA) snažan je reducens i stoga sprječava oksidaciju biomolekula. Njegovom oksidacijom primarno nastaje dehidro-askorbinska kiselina (DHA), a zatim dolazi do hidrolize pri čemu nastaje 2,3-diketo-L-gulonska kiselina (2,3-DKG).



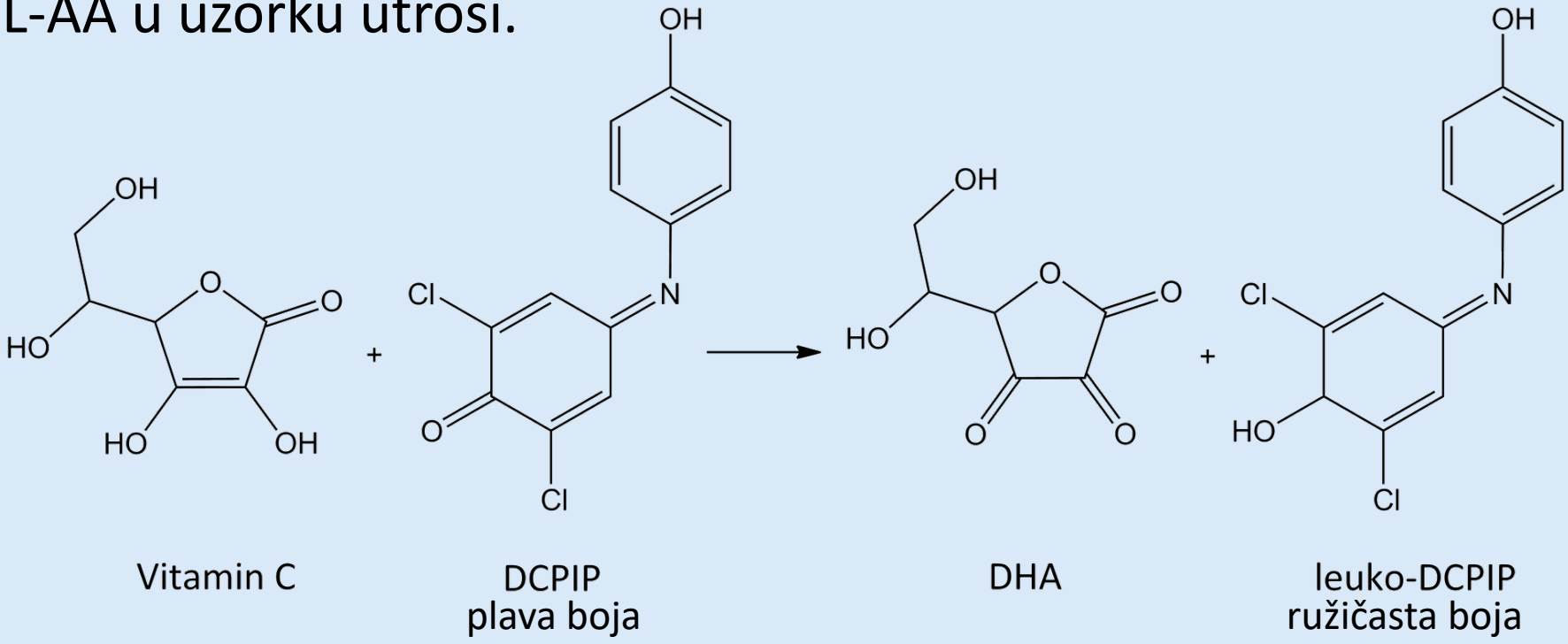
Slika 1: Produkti oksidacije i hidrolize vitamina C

Oksidacija može biti potaknuta povišenjem temperature, prisutnošću O_2 , ionima prijelaznih metala poput Fe^{3+} i Cu^{2+} te enzimskim djelovanjem. Komplekson III, benzojeva i limunska kiselina u otopini mogu kelirati (vezati) ione poput Cu^{2+} ili Fe^{2+} pri čemu nastaju stabilni kompleksi. Time se smanjuje katalitička aktivnost metalnih iona i smanjuje se oksidacija vitamina C.

Cilj ovog rada je odrediti stupanj razgradnje vitamina C u vodenoj otopini tijekom sedam dana pri kontroliranim uvjetima ($\text{pH} = 3,0$, $t = 22\text{ }^\circ\text{C}$, bez utjecaja svjetlosti).

Također se želi istražiti utjecaj iona Fe^{2+} i Cu^{2+} kao potencijalnih katalizatora na brzinu razgradnje L-AA i analizirati inhibicijski učinak limunske kiseline, benzojeve kiseline te kompleksona III na njezinu razgradnju u prisutnosti Cu^{2+} iona, s obzirom na njihovu sposobnost kompleksiranja metalnih iona.

Da bi se procijenio učinak odabranih spojeva na raspad L-AA odabrana je titracija s 2,6-diklorfenolindofenolom (DCPIP) za određivanje L-AA radi njegove visoke selektivnosti. DCPIP reagira isključivo s L-AA, dok s DHA ne reagira, čime se omogućuje određivanje biološki aktivnog oblika vitamina C. Titracija je završena kada DCPIP promijeni boju iz plave u ružičastu, nakon što se sav L-AA u uzorku utroši.



Slika 2: Reakcija vitamina C sa DCPIP-om

2 Materijali i metode

- Priprema otopina**
 - $0,01\text{ mol dm}^{-3}$: komplekson III, benzojeva i limunska kiselina, Fe^{2+} , Cu^{2+}
 - otopina DCPIP i smjesa fosforne i octene kiseline
 - $1,00\text{ g dm}^{-3}$ L-AA
- Mjerenje pH**
 - kalibracija pH-metra
 - mjerenje pH-vrijednosti soka i otopine L-AA ($1,00\text{ g dm}^{-3}$)
 - odabir ciljne pH-vrijednosti
- Standardizacija DCPIP**
 - priprema standardne otopine L-AA
 - titracija $2,00\text{ mL}$ otopine L-AA DCPIP-om u kiseloj smjesi
 - određivanje titra, f (masa vitamina C koja se utroši u ispitivanom uzorku nakon dodatka $1,00\text{ mL}$ otopine DCPIP)
- Priprema uzoraka L-AA za analizu**
 - 6 uzoraka u odmjernim tikvicama od 100 mL
 - tikvice nadopunjene otopinom L-AA i zamotane u foliju
 - u svaku tikvicu dodana određena količina reagensa prema Tablici 1.
- Analiza (7 dana)**
 - $2,00\text{ mL}$ uzorka + $5,00\text{ mL}$ smjese kiselina
 - titracija DCPIP-om
 - praćenje razgradnje L-AA

Tablica 1: Sastav uzoraka za ispitivanje stabilnosti vitamina C

Sastojci dodani vitaminu C	Uzorak broj:					
	1	2	3	4	5	6
HCl(aq), $0,1\text{ mol L}^{-1}$ / mL	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\text{H}_2\text{O(l)}$ / mL	2	1	1	/	/	/
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ (aq), $0,01\text{ mol L}^{-1}$ / mL	/	1	/	/	/	/
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ (aq), $0,01\text{ mol L}^{-1}$ / mL	/	/	1	1	1	1
limunska kiselina (aq), $0,01\text{ mol L}^{-1}$ / mL	/	/	/	1	/	/
benzojeva kiselina (aq), $0,01\text{ mol L}^{-1}$ / mL	/	/	/	/	1	/
komplekson III (aq), $0,01\text{ mol L}^{-1}$ / mL	/	/	/	/	/	1

Literatura

- Ahmad, I. i Sheraz, M. A. (2018). Photostabilization of ascorbic acid with citric acid, tartaric acid and other stabilizers (kinetics study). Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 180: 178-185.
- American Chemical Society. (n.d.). Ascorbic acid. <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/a/ascorbic-acid.html>
- Andrijević, M. (2017). Usporedba sadržaja vitamina C u svježem, kuhanom i zamrznutom voću i povrću. Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju.
- Dewhirst, R. A. i Fry, S. C. (2015). The degradation of vitamin C by reactive oxygen species. Free Radical Research, 49(11): 1369-1380.
- Huang, J.-Y., Huang, J.-H., Chen, F., Huang, W. K., Tian, Z. i Huang, Y.-J. (2025). Effect of metal ions on stability of ascorbic acid determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) and novel modelling of its degradation kinetics. Agricultural Products Processing and Storage, 1: 30.
- Leksikografski zavod Miroslav Krleža. (n.d.). Skorbut. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/skorbut>
- Sheraz, M. A., Khan, M. F., Ahmed, S. i Kazi, S. H. (2015). Stability and stabilization of ascorbic acid. International Journal of Cosmetic Science, 37(4): 367-373.
- Spinola, V., Llorent-Martínez, E. J. i Castilho, P. C. (2014). Determination of vitamin C in foods: Current state of method validation. Journal of Chromatography A, 1369: 2-17.
- Sveučilište u Splitu. (2016). Osnove znanosti o hrani. Skripta za vježbe. Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, pp. 12-14.

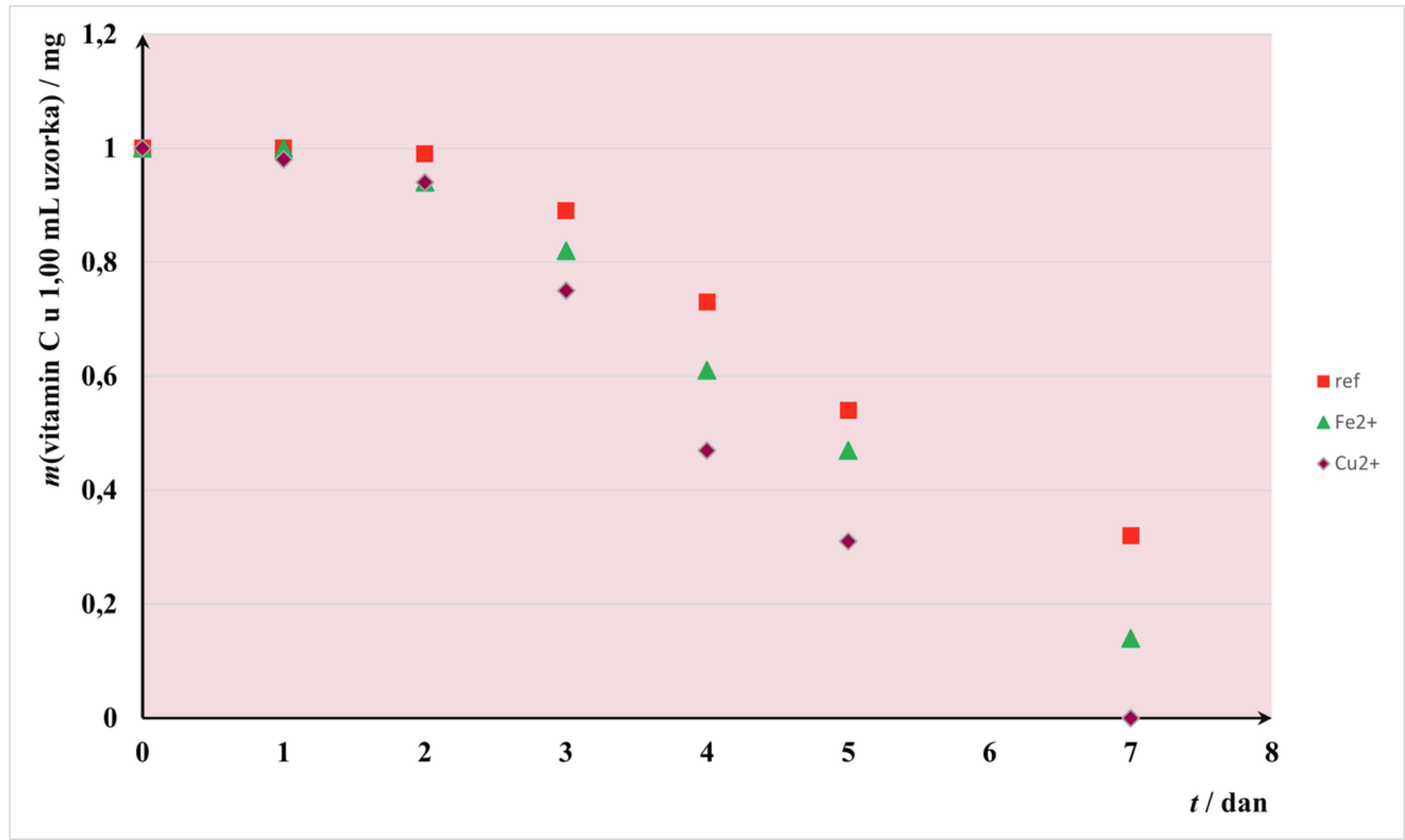
3 Rezultati i rasprava

Tablica 2: Utrošak otopine DCPIP kod titracije uzoraka vitamina C

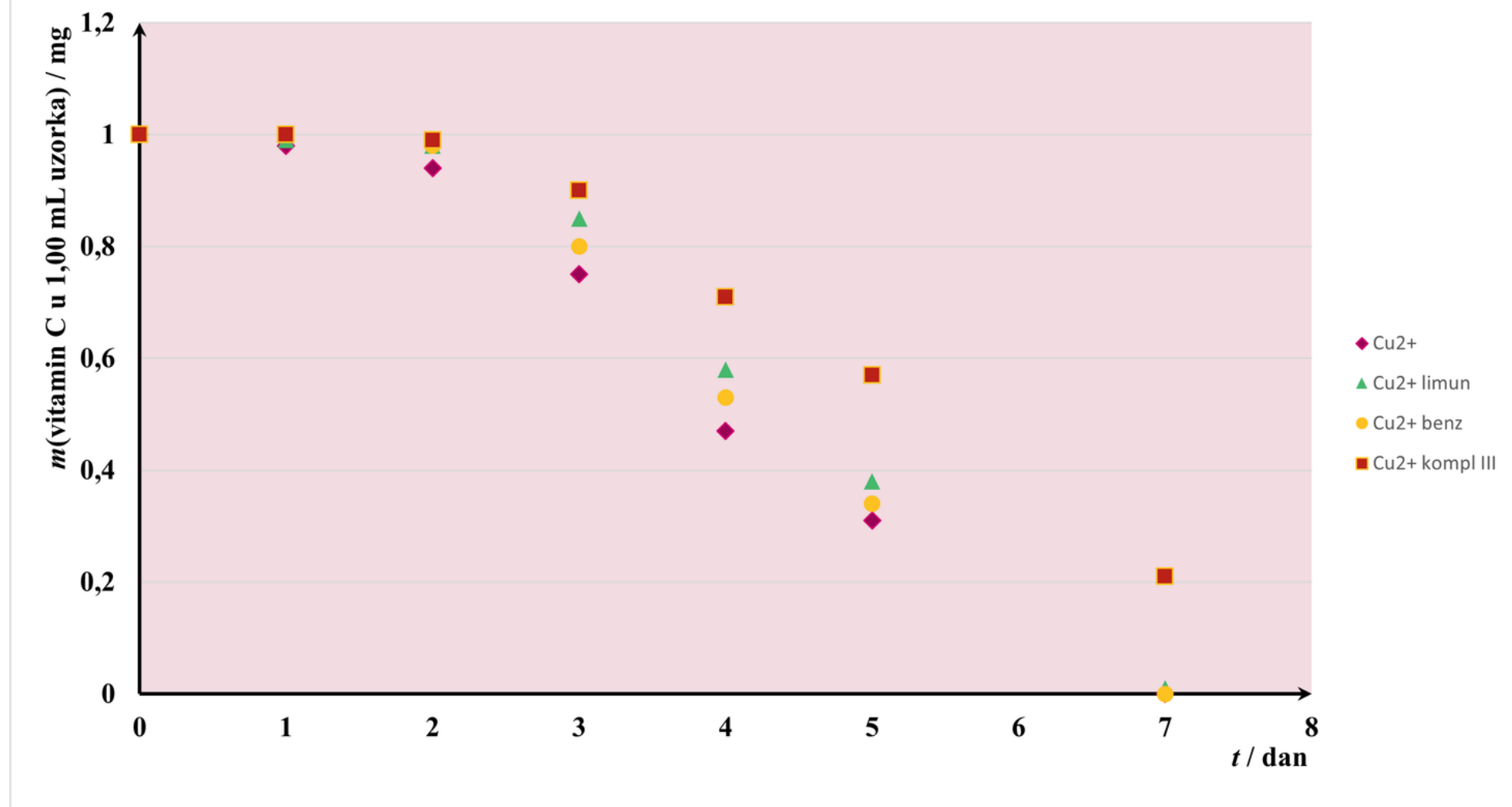
dan	Uzorak broj:					
	1	2	3	4	5	6
	srednja vrijednost volumena otopine DCPIP / mL					
1	18,90	19,00	18,40	18,75	19,00	18,90
2	18,60	17,75	17,60	18,40	18,45	18,65
3	16,75	15,45	14,25	16,05	14,76	17,05
4	13,83	11,70	9,23	11,17	10,30	13,50
5	10,42	9,17	6,17	7,47	6,73	11,00
7	6,47	3,20	0,60	0,73	0,63	4,50

Tablica 3: Masa vitamina C u $1,00\text{ mL}$ ispitivanih uzoraka

dan	Uzorak broj:					
	1	2	3	4	5	6
	masa vitamina C u 1 mL uzorka / mg					
1	1,0	1,0	0,98	0,99	1,0	1,0
2	0,99	0,94	0,94	0,98	0,98	0,99
3	0,89	0,82	0,75	0,85	0,80	0,90
4	0,73	0,61	0,47	0,58	0,53	0,71
5	0,54	0,47	0,31	0,38	0,34	0,57
7	0,32	0,14	0,00	0,01	0,00	0,21



Slika 3: Smanjenje mase vitamina C u $1,00\text{ mL}$ uzorka u vremenu za uzorke 1, 2 i 3



Slika 4: Smanjenje mase vitamina C u $1,00\text{ mL}$ uzorka u vremenu za uzorke 3, 4, 5 i 6

Uzorak 1 (kontrola)

Vidljiv postupan i kontinuiran pad mase vitamina C tijekom sedam dana. Rezultati u skladu s literaturnim navodima prema kojima se raspad vitamina C događa i pri kiselim pH-vrijednostima. Stupanj raspada vitamina C je 68 %.

Uzorci 2 i 3 (utjecaj katalizatora)

Uočen je izraženiji pad koncentracije vitamina C tijekom vremena u odnosu na kontrolni uzorak. Najveće smanjenje zabilježeno je u uzorku 3, što se može povezati s prisutnošću Cu^{2+} iona.

U uzorku 2 također je prisutno smanjenje koncentracije vitamina C uslijed djelovanja Fe^{2+} iona, no taj je pad manje izražen u odnosu na uzorak 3.

Uzorci 4, 5 i 6 (utjecaj inhibitora)

Najizraženiji inhibitorski učinak zabilježen je kod kompleksona III. Limunska kiselina pokazala je slabiji inhibitorski učinak, dok je benzojeva kiselina imala najmanji utjecaj.

Dobiveni rezultati za benzojevu kiselinu gotovo su identični uzorku koji je sadržavao samo Cu^{2+} ione.

4 Zaključak

Vitamin C je u vodenoj otopini kemijski nestabilan i podložan razgradnji tijekom skladištenja. U kontrolnom uzorku uočeno je kontinuirano smanjenje mase vitamina C tijekom mjerenja. Stupanj razgradnje vitamina C u navedenim uvjetima je 68 %.

Dodatak iona Fe^{2+} i Cu^{2+} ubrzava oksidaciju vitamina C. Učinak iona Cu^{2+} je izraženiji što znači da više ubrzava razgradnju nego ioni Fe^{2+} .

Komplekson III kao kelirajuće sredstvo značajno usporava razgradnju vitamina C. Limunska kiselina djeluje kao puno slabiji inhibitor, dok benzojeva kiselina ima zanemarivi učinak na usporavanje razgradnje.