

А. В. Макарь

**РОЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО
ПОТЕНЦИАЛА СРЕДЫ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
L –АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Технический университет Молдовы,
ул. Штефан чел Маре, 168, Кишинев, MD–2004, Молдова*

Введение

При производстве и хранении консервированных продуктов из растительного сырья одним из основных путей разрушения аскорбиновой кислоты (АК) является процесс ее окисления. Окислительному разрушению АК посвящены работы [1–4], в которых исследована кинетика ее деградации. Установлено, что в обезвоженных продуктах константа скорости разрушения АК является малой величиной. В связи с этим один из способов стабилизации АК связан с понижением активности воды до $a_w = 0,3 - 0,4$.

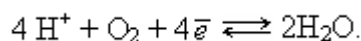
Однако задача стабилизации АК в продуктах с $a_w \approx 1$ практически не решена. Разрушение АК в этих средах, по-видимому, связано главным образом с достаточно высокой интенсивностью процесса окисления – восстановления.

Можно предположить, что в сложных поликомпонентных средах одним из факторов, определяющих интенсивность окислительно-восстановительных процессов, является величина окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) среды. В связи с этим нами проведены исследования по изучению влияния ОВП среды на окислительное разрушение АК.

Была поставлена задача изучения формирования ОВП в модельной среде, состоящей из дистиллированной воды и АК, а также изменения содержания АК в модельной среде в зависимости от ОВП, рН среды, содержания растворенного кислорода в среде в изотермических условиях.

Теоретический анализ

Для анализа равновесного состояния АК использовалась модельная система, представляющая собой водный раствор АК. Характеристика окислительно-восстановительных свойств воды очень важна для понимания многих окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных средах. Вычисление ОВП воды может быть выполнено с использованием уравнения Нернста. Предполагается, что помимо рН среды на его величину влияет концентрация растворенного кислорода. Реакция восстановления кислорода имеет следующий вид:



Соответственно закону Нернста, ОВП воды подчиняется уравнению:

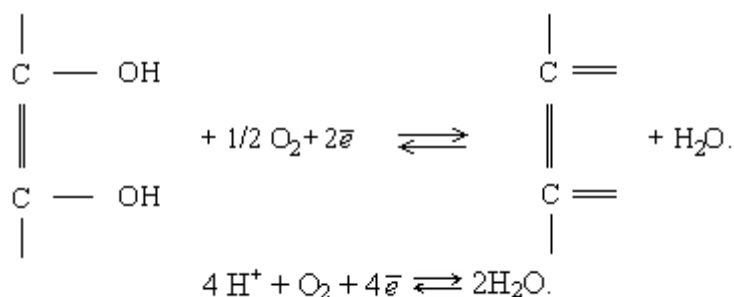
$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \quad (1)$$

где E^0 – величина стандартного потенциала воды при 20°C, $E^0 = 815$ мВ; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/моль·К; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода в воде, моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация воды, моль/л.

По нашим данным уравнение Нернста для расчета ОВП воды имеет следующий вид:

$$E = E^0 - 59,16 \text{pH} + 14,79 \lg[\text{O}_2]. \quad (2)$$

Учитывая сделанное предположение, можно следующим образом записать окислительно-восстановительные реакции с участием аскорбиновой кислоты и растворенного кислорода:



Уравнение Нернста двух окислительно-восстановительных процессов будет иметь вид:

$$E = E^{00} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}][\text{O}_2]^{0,5}}, \quad (3)$$

где $[\text{AK}_{\text{ок}}]$ – концентрации АК в окисленной форме, моль/л; $[\text{AK}_{\text{вос}}]$ – концентрации АК в восстановленной форме, моль/л; или (при 20°C):

$$E = E^{00} - 14,79 \lg[\text{O}_2] + 29,58 \lg \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]} - 414,12, \quad (4)$$

где E^{00} – стандартная величина ОВП среды, мВ, зависящая от стандартных величин ОВП воды ($E_{\text{H}_2\text{O}}^0$) и L – аскорбиновой кислоты (E_{AK}^0), а также от величины pH, содержания растворенного кислорода, температуры среды.

Исходя из уравнений (2) и (3) и условия, что ($E_{\text{H}_2\text{O}}^0$) > (E_{AK}^0) для стандартных условий $\frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]} = 1$, получаем зависимость для определения стандартного потенциала среды:

$$E^{00} = E_{\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{AK}}^0 - 59,16 \text{pH} + 44,35 \lg[\text{O}_2] + 414,12, \quad (5)$$

где $[\text{AK}_{\text{ок}}]$, $[\text{AK}_{\text{вос}}]$ – концентрации дегидро- и L – аскорбиновой кислот, моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ – концентрации воды и растворенного кислорода в среде, моль/л.

Подставляя значение E^{00} в уравнение (4), было получено следующее уравнение для вычисления ОВП среды:

$$E = 460 - 34,16 \text{pH} + 29,58 \lg[\text{O}_2] + 29,58 \lg \frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является математической моделью, описывающей влияние содержания растворенного кислорода, pH среды на состояние равновесия АК в окисленной $[\text{AK}_{\text{ок}}]$ и в восстановленной форме $[\text{AK}_{\text{вос}}]$. Кроме этого, уравнение (6) характеризует зависимость соотношения $\frac{[\text{AK}_{\text{ок}}]}{[\text{AK}_{\text{вос}}]}$ от величины ОВП среды при активности воды $a_w = 1$.

Для проверки адекватности расчетов, полученных с использованием уравнения (5), проведены экспериментальные исследования.

Методика эксперимента

Для измерения ОВП воды и модельных сред (водного раствора аскорбиновой кислоты) применен потенциометрический метод. В качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод в виде пластинки, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в термостатируемой герметической ячейке, в которую помещали электроды для измерения ОВП, pH и растворенного кислорода. Перемешивание жидкостей проводили магнитной мешалкой. Ячейка соединялась с приспособлением подачи азота для проведения измерений в отсутствие кислорода. Содержание растворенного кислорода определяли с помощью электрода Кларка. Измерения проводились при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перед этим электроды для измерения ОВП калибровались в растворе Michaelis (в композиции содержится 0,329 г – $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 0,422 г – $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 0,149 г – KCl и воды до 1000 мл. При 20°C потенциал этого раствора составлял 406 ± 5 мВ. Однако следует учесть, что он изменяется во времени, поэтому продолжительность хранения растворов в темноте не должно превышать 15 дней.

Были приготовлены образцы модельных растворов АК в дистиллированной воде с начальной концентрацией 20 мг/100 г. Образцы хранились герметично в одинаковых условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через определенный промежуток времени определяли содержание АК и измеряли величину ОВП в каждом образце отдельно.

Результаты и обсуждения

Для проверки достоверности полученной модели проведена обработка экспериментальных данных при исследовании модельных растворов аскорбиновой кислоты в дистиллированной воде.

Результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные представлены на рис. 1, 2.

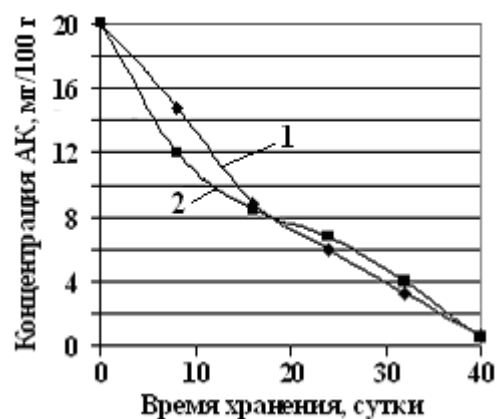
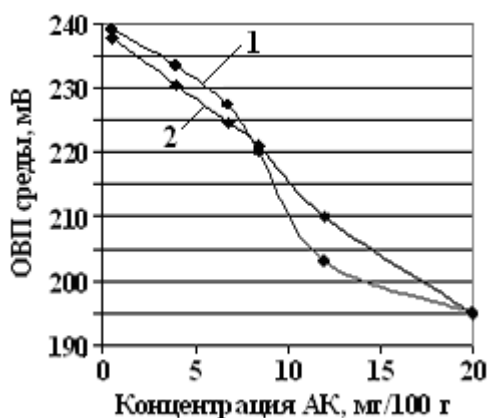


Рис. 1. Изменение содержания L – аскорбиновой кислоты и ОВП среды.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные

Рис. 2. Кинетическая кривая изменения содержания L – аскорбиновой кислоты.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные

Исходя из экспериментальных данных и расчетов по уравнению (6), установлено, что изменение ОВП среды связано с изменением равновесного состояния $AK_{ок.}$, $AK_{вос}$ (рис. 2). Также установлено, что основным фактором, влияющим на изменение ОВП среды и содержания $AK_{вос.}$, является содержание растворенного кислорода (рис. 3).

Полученные зависимости дают возможность судить об изменении содержания АК в восстановленной и окисленной форме по величине ОВП среды.

Данные экспериментов и теоретических расчетов, представленные на рис. 1, 2, были подвергнуты статистической обработке. Изучалась корреляционная зависимость между данными теоретических расчетов и полученными экспериментально. Корреляционное соотношение составляло 0,88, что свидетельствует о достаточно высокой функциональной достоверности теоретических вычислений. Относительная погрешность экспериментальных данных и теоретических расчетов для ОВП среды не превышает 3,3%.

В результате исследований была установлена линейная зависимость между ОВП модельной среды и соотношением $\frac{[AK_{ок.}]}{[AK_{вос}]}$, которая подтверждена результатами корреляционного анализа (рис. 4).

Уравнение (6) не претендует на аналитическое определение АК в системах, но может служить достаточно эффективным методом прогнозирования изменения содержания или уровня стабильности АК по величине ОВП.

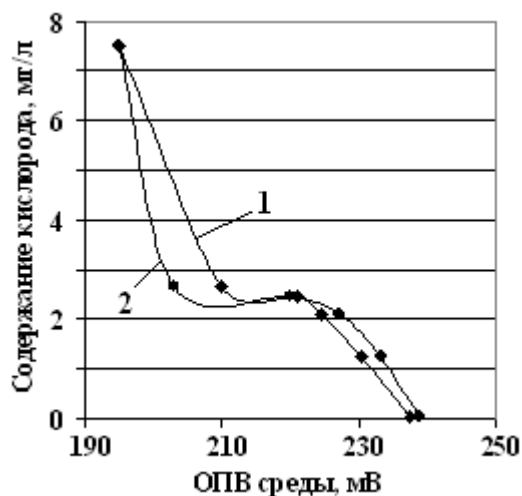


Рис.3.Изменение содержания растворенного кислорода в зависимости от ОВП среды.

1 – расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

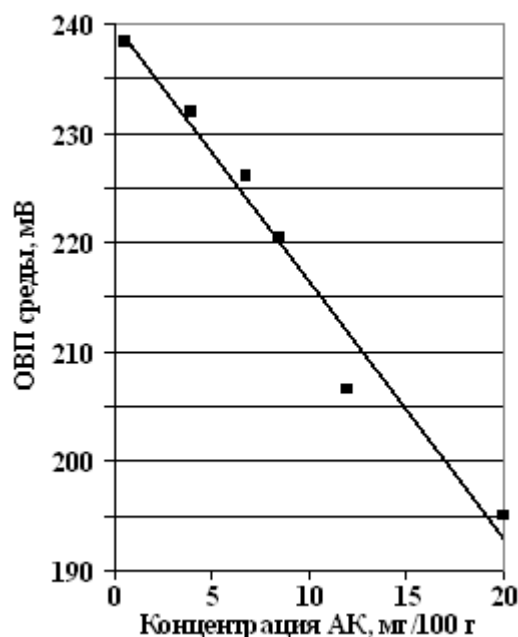


Рис. 4. Изменение содержания L-аскорбиновой кислоты от ОВП среды

Заключение

По результатам теоретических и экспериментальных исследований установлена зависимость изменения соотношения $\frac{[AK_{ок}]}{[AK_{вос}]}$ в модельных средах от величины их окислительно-восстановительного потенциала.

Были идентифицированы факторы, влияющие на изменение ОВП среды.

Данные статистической обработки позволяют расширить исследования ОВП среды с целью прогнозирования состояния L –аскорбиновой кислоты в жидких пищевых продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sawamura M., Nakagawa T., Hamaguchi H., and Ukeda H. The effects of antioxidants on browning and degradation products caused by dehydroascorbic acid // Journal of food science. 2000. Vol. 65. No. 1. P. 20 – 23.
2. Handwerk R.L., Coleman R.L. Approaches to the citrus browning problem. A review. // J. Agric. Chem. 1988. No. 36. P. 231 – 236.
3. Hokan J., Hans H. Stabilisent av askorbinszra i drickfardigjuice // Var Foda. 1982. No. 34. P. 267 – 279.
4. Wanninger D.A. Mathematioal model predicts stabilitz of ascorbic acid in food products // Food Tehnology. 1972. No. 6. P. 42 – 45.

Поступила 27.09.02

Summary

The mathematical model of a modification of an oxidizing – reduction potential of process of oxidation – reduction of ascorbic acid in a model water medium at the presence of the dissolved oxygen is represented. The equilibrium condition of ascorbic acid is shown depending on pH of a medium, contents of oxygen in a medium. The relative error of experimental data and theoretical accounts for oxidation – reduction potential of a medium did not exceed 3,3%.