

ASKORBİK ASİTİN DEGRADASYON MEKANİZMASI

THE MECHANISM OF ASCORBIC ACID DEGRADATION

Ayşegül KIRCA, Bekir CEMEROĞLU

Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı, Ankara

ÖZET: Askorbik asitin degradasyonu üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların nedeni sadece askorbik asit kaybına dayanmamaktır. Bu kuşkusuz, askorbik asitin degradasyonu sırasında birçok bileşiğin oluşması ve bunların da yeni reaksiyonlara neden olmasından kaynaklanmaktadır. Bu derlemede, askorbik asitin degradasyon mekanizması ve bu sırada oluşan bileşikler üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Askorbik asit, C vitamini, degradasyon, meyve suyu

ABSTRACT: Numerous studies have been devoted to ascorbic acid degradation. The loss of ascorbic acid itself is not the only reason for these studies. This is probably because a variety of products are formed during the degradation of ascorbic acid and these products may initiate new reactions. In this review, the mechanism of ascorbic acid degradation and the products formed during these reactions were studied.

Key Words: Ascorbic acid, vitamin C, degradation, fruit juice

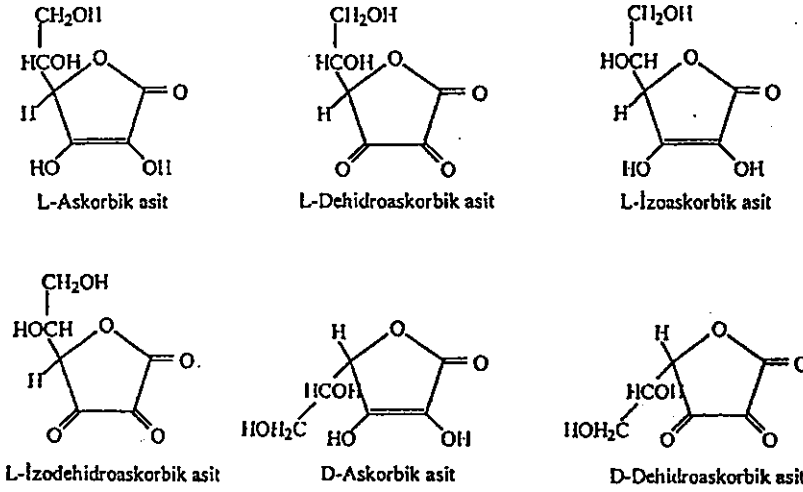
GİRİŞ

C vitamini çeşitli izomerleri olan bir bileşik olup doğal formu, L-askorbik asittir. L-askorbik asit, hem asit hem de kuvvetli indirgen özelliktedir. Sudaki çözünürlüğü yüksektir. Bu özellikleri, lakton halkasındaki karbonil grubu ile konjuge olan enediol yapıdan kaynaklanmaktadır. D izomeri, L izomerinin yaklaşık %10'u düzeyinde bir aktiviteye sahiptir (TANNENBAUM ve ark., 1985). Diğer bir izomer olan D-izo-askorbik asit (eritorbik asit) ise, vitamin aktivitesine sahip değildir. Fakat birçok gıda redoks sistemlerinde L-askorbik asite benzer şekilde davrandığı için, gıdalarda antioksidant olarak kullanılmaktadır (CEMEROĞLU ve ACAR, 1986; COULTATE, 1989).

L-askorbik asitin oksidasyonu sonucu oluşan L-dehidroaskorbik asit aynen L-askorbik asit gibi C vitamini aktivitesine sahiptir. Ancak dehidroaskorbik asit daha sonra geri dönüşümsüz olarak diketogulonik asite parçalanınca artık herhangi bir biyolojik aktivitesi kalmaz (TANNENBAUM ve ark., 1985; CEMEROĞLU ve ACAR, 1986; COULTATE, 1989). L-askorbik asit ve L-dehidroaskorbik asit ile izomerik formları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Askorbik asit çeşitli degradasyon etkenlerine son derece duyarlı olduğundan en dayanıksız vitaminlerden birisidir. Bu özelliğinden dolayı gıdaların uğradığı değişikliklerin ipucunu vermekte ve askorbik asitteki azalma, kalite kaybında kriter olarak kullanılmaktadır. En zengin kaynağı meyve ve sebzeler olup, meyvelerde sebzelere oranla daha stabildir. Bu durum, meyvelerin sebzelere göre asitliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Meyve ve sebzelerde askorbik asit konsantrasyonu yetiştirme koşulları, olgunluk ve hasat uygulamalarına göre değişiklik göstermektedir. Askorbik asit konsantrasyonundaki ilk değişiklikler prostenen önce de gerçekleşmektedir. Nitekim hasat ve depolama periyodunda önemli kayıplar meydana gelmektedir. Aşırı olgun ve hasar görmüş meyve ve sebzelerde enzimler askorbik asitle oksidatif değişikliklere neden olmaktadır. Proses boyunca, yıkama, kabuk soyma, haşlama, soğutma ve ısı işlem gibi aşamalarda pH, sıcaklık, su aktivitesi ve diğer faktörlere bağlı olarak önemli kayıplar ortaya çıkmaktadır (TANNENBAUM ve ark., 1985; COULTATE, 1989).

İşlem görmüş gıdalarda ise askorbik asit kayıpları başlıca kimyasal degradasyon sonucu gerçekleşmektedir. Meyve ürünleri gibi askorbik asitce zengin gıdalarda, askorbik asit kaybı çoğunlukla enzimatik olmayan esmerleşme ile ilişkilidir. Konserve meyve suları gibi gıdalarda askorbik asit degradasyonu



Şekil 1. Askorbik asitin çeşitli izomerleri.

birinci dereceden kinetiğe göre gerçekleşme eğilimindedir. Ortamdaki oksijen tüketilinceye kadar askorbik asit hızla okside olmaktadır. Bunu daha sonra anaerobik degradasyon izler. Konserve sitrus sularında ise askorbik asit degradasyonu başlıca sıcaklık ve su aktivitesi değerine bağlı olarak gerçekleşmektedir (DAVIDEK ve ark., 1990).

Sıcaklık, su aktivitesi, pH, ışık, çözünmüş oksijen konsantrasyonu, metal iyonları (özellikle Cu⁺² ve Fe⁺³), şekerler, fenolik bileşikler ve sülfidler askorbik asit degradasyon mekanizması üzerinde son derece etkilidirler.

2. ASKORBİK ASİTİN DEGRADASYONU

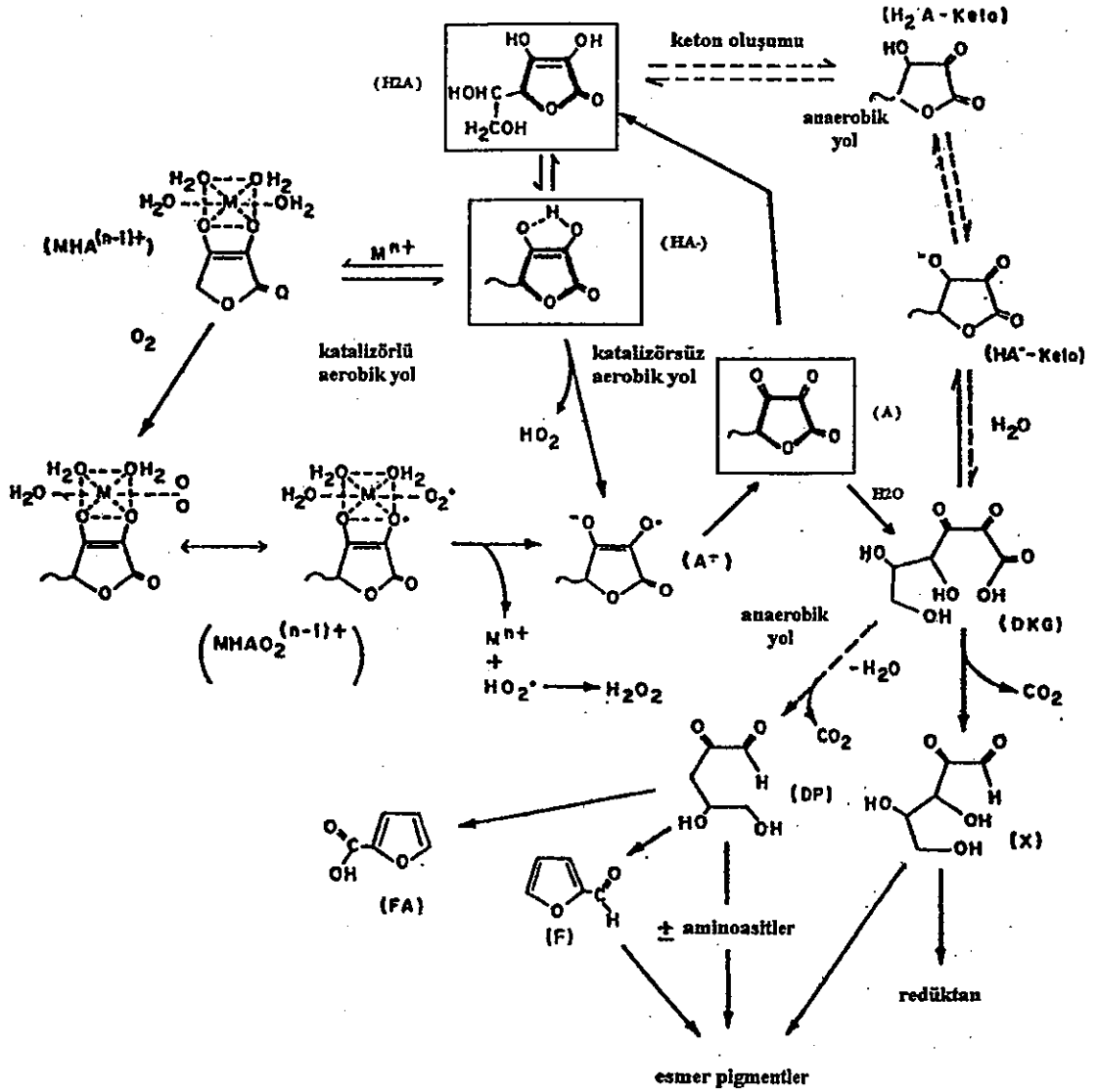
Askorbik asit, aerobik ve anaerobik koşullarda farklı bir mekanizmayla parçalanmaktadır. Ayrıca askorbik asit oksidaz enzimi başta olmak üzere bazı enzimlerle de degradasyona uğramaktadır.

2.1 Aerobik Degradasyon

Askorbik asitin aerobik degradasyonu sonucunda başlıca L-dehidroaskorbik asit ve hidrojen peroksit gibi degradasyon ürünleri oluşmaktadır. Dehidroaskorbik asitin [A] oluşum hızı, askorbik asit monoanyonu [HA⁻], oksijen [O₂] ve metal iyonu [Mⁿ⁺] konsantrasyonuna bağlı olarak birinci dereceden kinetiğe göre gelişmektedir. Cu⁺² ve Fe⁺³ katalizörlüğü eşliğinde spesifik hız konstantı, kendiliğinden gerçekleşen oksidasyona göre çok daha büyüktür. Bu nedenle bu metallerin 1 ppm konsantrasyonları bile gıda ürünlerinde önemli C vitamini kayıplarına neden olmaktadır (TANNENBAUM ve ark., 1985).

Metal katalizörlüğünde gerçekleşen aerobik degradasyon, öncelikle bir metal anyon kompleksi [MHA⁽ⁿ⁻¹⁾⁺] oluşumunu içermektedir. Bu kompleks daha sonra O₂ ile birleşerek metal-oksijen-ligand kompleksini [MHA(O₂)⁽ⁿ⁻¹⁾⁺] oluşturur. Bu kompleks bir diradikalın rezonans formuna sahiptir ve askorbat radikal anyon [A⁻], metal iyonu [Mⁿ⁺] ve hidroperoksil radikal [HO₂] vermek üzere hızla parçalanır. Radikal anyonun [A⁻] oksijen ile reaksiyona girmesi sonucunda ise dehidroaskorbik asit [A] ve hidrojen peroksit [H₂O₂] oluşmaktadır (Şekil 2).

Katalizörsüz gerçekleşen aerobik degradasyonda ise askorbat monoanyonu [HA⁻], oksijen molekülü tarafından doğrudan saldırıya maruz kalarak radikal anyon [A⁻] ve hidroperoksil radikale [HO₂] parçalanmakta ve bunu takiben de hızla dehidroaskorbik asit [A] ve hidrojen peroksit [H₂O₂] oluşmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Askorbik asitin degradasyonu (Çerçeve içindekiler vitamin aktivitesine sahip olanlardır) (TANNENBAUM ve ark., 1985).

H₂A : indirgenmiş askorbik asit — HA⁻: askorbik asit monoanyonu — A: dehidroaskorbik asit
 A⁻ : askorbat radikal anyonu — DKG: diketogulonik asit — Mⁿ⁺ : metal katalizatör
 HO₂ : hidropersil radikal — DP: 3- deoksipentozan — X: ksitozon — F: furfural
 FA : 2-furankarboksilik asit

L-askorbik asitin, dehidroaskorbik asite okside olması vitamin aktivitesi kaybına neden olmamaktadır. Çünkü dehidroaskorbik asit tekrar askorbik asite dönüşebilmektedir. Dehidroaskorbik asitin lakton halkası geri dönüşümsüz olarak açıldığında ise 2,3-diketogulonik asit oluşmakta ve böylece vitamin aktivitesi kaybolmaktadır (TANNENBAUM ve ark., 1985). Diketogulonik asit en sonunda furfurala kadar parçalanmaktadır. Furfural polimerize olarak esmer bileşikler oluşturduğu gibi, aminoasitlerle reaksiyona girerek enzimatik olmayan esmerleşme olaylarına da katılmaktadır (CEMEROĞLU ve ACAR, 1986).

2.2. Anaerobik Degradasyon

Anaerobik koşullarda askorbik asit degradasyon hızı pH 4.0'da maksimuma ulaşmakta, pH 2.0'da ise minimuma düşmektedir. Bundan daha ileri artan asitlikle beraber, degradasyon hızı tekrar yükselmektedir (HUELIN ve ark., 1971). Oksijen yokluğunda metal katalizörlerin ek bir etkisi yoktur. Cu^{+2} ve Fe^{+3} 'ün bazı çelatlari, oksijen konsantrasyonundan bağımsız bir şekilde katalitik etki göstermektedirler (TANNENBAUM ve ark., 1985).

Anaerobik degradasyonda, askorbik asit; keton oluşumuyla önce monoanyon askorbata [AH^- - keto], daha sonra da diketogulonik asite [DKG] parçalanmaktadır. Diketogulonik asitin dekarboksilasyonu ile ksilozon [X] oluştuğu gibi, diğer yandan da dekarboksilasyonu takiben diketogulonik asitin 4.C atomundaki β -eliminasyonu sonucu 3-deoksipentozan [DP] oluşmaktadır. Ksilozon daha sonra, redüktonlar ve etilglioksala parçalanırken, 3-deoksipentozan ise furfural [F] ve 2-furankarboksilik asite [FA] parçalanmaktadır. Oluşan bu bileşikler de aminoasitlerle reaksiyona girerek esmer renkli pigmentler oluşturmaktadırlar (Şekil 2).

HUELIN (1953), pH 2,2-6,0 sitrat fosfat tampon çözeltilerde, 30 ve 100°C'de askorbik asitin anaerobik degradasyonun birinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştiğini göstermiştir. Yüksek sıcaklık ve asit ortamda askorbik asitin anaerobik degradasyonunda ana ürünlerin furfural ve CO_2 olduğu saptanmıştır. 30°C'de 104 hafta bekletme sonunda parçalanmış her askorbik asiti molekülü başına 0,3-1 mol CO_2 ve 0,4-0,5 mol furfural oluşmuştur. Buna karşın 100°C'de 10 gün sonunda ise askorbik asitin %93'ü parçalanmış ve parçalanmış her askorbik asit molekülü başına 1,05 mol CO_2 ve 0,43 mol furfural meydana gelmiştir.

2.3. Enzimatik Degradasyon

Askorbik asit oksidaz, meyve ve sebzelerdeki C vitaminini okside ederek onların beslenme değerlerinin azalmasına yol açmaktadır. Askorbik asitin enzimatik parçalanmasında sıcaklık, pH, ışık, oksijen ve metal iyonları gibi çeşitli faktörler önemli rol oynamaktadır. Askorbik asitin parçalanmasını hızlandıran askorbik asit oksidaz enziminin etken kısmını fenol oksidazda olduğu gibi bakır proteoid oluşturmaktadır. Bu enzim ısıya karşı çok duyarlı olup meyve ve sebzelerde uygulanan haşlama ve pastörizasyon gibi işlemler sırasında hızla inaktive olmaktadır. Şüphesiz bu işlemler sırasında; gerek sıcaklığın etkisiyle, gerekse de C vitamininin suda çözünürlüğü yüzünden bir miktar askorbik asit kaybı olmaktadır.

Fenol oksidaz, sitokrom oksidaz ve peroksidaz gibi enzimler de dolaylı olarak askorbik asitin oksidasyonuna neden olurlar. Nitekim fenol oksidaz enzimlerinin katalize ettiği tepkimelerle oluşan o-kinonlar, askorbik asitin parçalanmasına neden olmaktadır (CEMEROĞLU ve ACAR, 1986).

3. ASKORBİK ASİTİN DEGRADASYON ÜRÜNLERİ

Ortam pH'sı, sıcaklık ve oksijen varlığı gibi pek çok faktöre bağlı olarak askorbik asitin degradasyonu sonucu çeşitli ürünler oluşmaktadır. Yapılan çalışmalarda askorbik asit ve dehidroaskorbik asitin yaklaşık 50 tane degradasyon ürünü belirlenmiştir. Askorbik asitin alkali çözeltilerdeki başlıca parçalanma ürünleri; asit ve bunların tuzları ile redüktonlardır. Nötr ve asit çözeltilerde ise çoğunluğu furan türevleri oluşturmaktadır. Gıdalar asit karakterli olduklarından, bunlarda askorbik asitin alkali ortamdaki degradasyon ürünleri söz konusu değildir.

Askorbik asitin, asit ortamda ana parçalanma ürünü 2-furaldehitir. Asit çözeltilerdeki ikincil degradasyon ürünleri; redükton III (redükton B'nin γ -laktonu), etilglioksal, 3,4-dihidro-5-hidroksimetil-3(2H) furanon, 3-hidroksi-2-furaldehit, 4-hidroksi-5-metil-3(2H) furanon ve 2-metil-3,8-dihidroksikromondur. Nötral ortamda ise başlıca L-ksilonik asit ve L-liksonik asit oluşmaktadır (DAVIDEK ve ark., 1990).

Askorbik asitin (TATUM ve ark., 1969) ve dehidroaskorbik asitin (VELISEK ve ark., 1976) ısıtılmış sulu çözeltilerinde 15 tane uçucu parçalanma ürünü saptanmıştır. Dehidroaskorbik asitin 5 ana degradasyon ürünü olarak; 3-hidroksi-2-piron, 2-furankarboksilik asit, 2-furaldehit, asetik asit ve 2-asetilfuran saptanmış ve bunların konsantrasyonlarının pH ve sıcaklığa göre değiştiği belirlenmiştir. İkincil degradasyon ürünleri de;

furfuril alkol, γ -bütirolakton, γ -krotonolakton, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-one (metilsiklopentenolon), 4-hidroksi-5-metil-3(2) furanon, 2-(2'-hidroksiasetil) furan, 2,5-dihidro-2-furankarboksilik asit, deoksifuroin, furoin ve furildir. Bu uçucu bileşiklerden; 3-hidroksi-2-piron, monometilfurenidon ve metilsiklopenten gibi bazıları karamelimsi bir kokuya sahiptir.

SAWAMURA ve ark. (1994) dehidroaskorbik asitin sudaki çözeltisiyle model bir sistemde yürüttükleri bir çalışma ile dehidroaskorbik asitin degradasyonu sonucu 3,4-dihidroksi-5-metil-2(5H) -furanon (kahverenk) ile 2-furankarboksilik asit (renksiz) olmak üzere iki bileşik saptamışlardır. Diğer taraftan dehidroaskorbik asitin asidik sulu çözeltisinde metal katalizörlüğünde gerçekleşen degradasyon sonucunda ise ana ürün olarak 3,6-furanosido-2,3-heksodiolosonik asit-2-hidrat saptanmıştır (JUNGBLUTH ve ark., 1997).

4. DEGRADASYON ÜZERİNE ETKİLİ FAKTÖRLER

4.1.Fiziksel Faktörler

Sıcaklık: NAGY ve SMOOT (1977), kutulanmış doğal briksindeki portakal sularında sıcaklık ve depolama süresine bağlı olarak askorbik asit kaybını incelemek amacıyla portakal sularını 29.4, 37.8 ve 46.1°C'de 12 hafta boyunca depolamıştır. Tüm örneklerde ilk 2 hafta boyunca kutulardaki kalıntı oksijen nedeniyle askorbik asitin hızla kaybolduğunu, degradasyonun anaerobik koşullarda sürdüğünü saptamışlardır. 29.4°C'de degradasyon birinci dereceden kinetiğe göre gerçekleşirken, 37.8 ve 46,1°C'de, askorbik asit içeriğinin logaritmik değerleri ile depolama süresi arasındaki lineer ilişki bozulmuş yani olay birinci dereceden kinetikten sapmıştır. Aynı durum greyfruit sularında LEE ve NAGY (1988) tarafından da gösterilmiştir. 10,20, 30, 40 ve 50°C'lerde 15 hafta boyunca depolanan greyfruit sularında 30°C'ye kadar degradasyon birinci dereceden kinetiğe göre gerçekleşmiş, yüksek sıcaklıklarda yukarıda sözü edilen lineer ilişki bozulmuştur.

ROBERTSON VE SAMANIEGO-ESQUERRA (1990) ise farklı brix değerlerinde (9-50° Bx) hazırladıkları limon sularını 10, 20 ve 36°C'de 16 hafta boyunca cam şişelerde depolamışlar ve askorbik asit kaybını incelemişler ve tüm örneklerde askorbik asit degradasyonunun sıfıncı, birinci ve ikinci dereceden kinetiğe eşit düzeyde uyum gösterdiğini saptamışlardır.

Çileklerde depolama sıcaklığı ve su kaybına bağlı olarak askorbik asit kaybını araştıran NUNES ve ark. (1998) PVC filmle sarılı çileklerin 20°C'de 4 gün depolanması sonunda askorbik asit içeriğinde %20-45, PVC filmle sarılı olmayanlarda ise %55-70 kayıp belirlemişlerdir.

Diğer taraftan JOHNSON ve ark. (1995) portakal suyu serumunda ısıtma işlemi boyunca askorbik asit degradasyon kinetiğini incelemişlerdir. Bu amaçla farklı brix değerlerinde hazırlanmış örnekleri 97.6, 91.2, 82.0 ve 70.3°C'de ısıya arzetmişler ve askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştiğini saptamışlardır. Ayrıca askorbik asitin portakal suyu serumunda degradasyonu için aktivasyon enerjisini 30 kcal.mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Aynı şekilde greyfruit sularının konsantreye işlenmesi sırasında askorbik asit degradasyonunun da birinci dereceden kinetiğe göre geliştiği belirlenmiştir. (SAGUY ve ark., 1978). Ayrıca sıcaklık ve kuru madde arttıkça degradasyon hızı da artış göstermiştir. Aynı araştırmacılar 11-62°Bx'lik greyfruit sularında askorbik asitin degradasyonunda aktivasyon enerjisi değerlerini 5-11,3 kcal.mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır. Frenk üzümünün nektara işlenmesinde de askorbik asit degradasyonu birinci dereceden kinetikle açıklanmıştır (IVERSEN, 1999). ROJAS ve GERSCHENSON (1997) yüksek sıcaklıklarda (70-90°C), farklı pH değerlerindeki şeker içeren sulu model sistemlerde askorbik asit degradasyonunu inceleyerek olayın birinci dereceden kinetiğe uygun olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Buna karşın LAING ve ark. (1978) ise 3 ayrı model sistem oluşturarak 61-105°C'lerde askorbik asit degradasyon kinetiğini incelemişler ve her durum için askorbik asit kaybının sıfıncı dereceden kinetiğe göre gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Her sistemde sıcaklık artışıyla beraber askorbik asit degradasyon hızı da artış göstermiş ve fakat 92°C'nin üzerinde degradasyon hızında azalma gözlenmiştir.

ESTEVE ve ark. (1998), yeşil kuşkonmazlara 110, 115, 120 ve 125°C'de uygulanan ısı işlemlerde, askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe göre geliştiğini belirlemişler, aktivasyon enerjisi ve Z değerini sırasıyla; 35 kcal.mol⁻¹ ve 20°C olarak hesaplamışlardır. Bezelye konservelerinde 110, 115.5, 121.1, 126.7 ve 132.2°C'de uygulanan sterilizasyonda da aynı sonucu ulaşılmış ve askorbik asit degradasyonu için aktivasyon enerjisi 41 kcal mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. (LATHROP ve LEUNG, 1980). Aynı çalışmada 110°C'de hız konstantı (k) 0,5x10⁻³ dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer 100°C'de pH 6.0 sitrat bufferda askorbik asitin anaerobik degradasyonu için belirlenen k değerine (0,2x10⁻³ dak⁻¹) çok yakındır (HUELIN, 1953).

ARIAHU ve ark. (1997), bütün, kıyılmış ve püre haline getirilmiş balkabağı (*Telfairia occidentalis*) yapraklarında askorbik asitin 60, 70, 80, 90 ve 100°C'de degradasyonun birinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştiğini belirlemişler; bütün, kıyılmış ve püre haline getirilmiş örneklerde aktivasyon enerjilerini sırasıyla 50.8, 50.4 ve 49.0 kJ.mol⁻¹ olarak saptamışlardır. Reaksiyon hız konsantı, artan sıcaklıkla birlikte artış göstermiş; 90°C'den sonra ise azalma gözlenmiştir.

Genel olarak sıcaklık düştükçe askorbik asit stabilitesi artmasına rağmen, yapılan bazı araştırmalar sonucunda dondurma veya dondurarak depolama sırasında da hızlı bir vitamin kaybını olduğu belirlenmiştir. -18°C ve altındaki sıcaklıklarda önemli kayıplar olduğu ileri sürülmektedir (TANNENBAUM ve ark., 1985; DAVIDEK ve ark., 1990).

Su aktivitesi: LEE ve LABUZA (1975), a_w değerleri 0,32-0,84 arasında değişen model sistemlerde askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe uygun olarak gerçekleştiğini saptamışlardır. Kayıp hızı artan a_w ile birlikte artış göstermiştir. Bu artış, sulu fazın seyreltilmesiyle vizkozitenin azalması ve böylece reaktantların hareket edebilirliklerinin artması (mobilitenin artması) şeklinde yorumlanmıştır. Benzer şekilde a_w değerleri 0.10, 0.24, 0.40, 0.50 ve 0.65 olan model sistemlerde de askorbik asit degradasyonu birinci dereceden kinetiğe göre açıklanmıştır (KIRK ve ark., 1977).

Diğer taraftan LAING ve ark. (1978), su aktiviteleri 0.69, 0.80 ve 0.90 olan 3 ayrı model sistemde sıcaklığın da birlikte etkisiyle, askorbik asit degradasyonunun sıfırncı dereceden kinetiğe göre geliştiğini belirlemişlerdir. 61-92°C'ler arasında sabit sıcaklıkta a_w değeri artarken degradasyon hızının da arttığı, fakat 92 °C'nin üzerinde a_w değeri arttıkça degradasyon hızının azaldığı saptanmıştır.

SINGH ve LUND (1986), orta derecede nemli elma dilimlerinde su aktivitesi ve depolama sıcaklığına bağlı olarak askorbik asit degradasyon kinetiğini incelemişler ve degradasyonun birinci dereceden kinetiğe göre geliştiğini göstermişlerdir. Sabit sıcaklıkta a_w değeri yükseldikçe degradasyon hız konstantı (k) değerleri de artmış, yarı ömür süreleri de azalmıştır. 0.62, 0.70, 0.80 ve 0.89 a_w değerleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 68, 66, 62 ve 59 kJ.gmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Işık: SINGH ve ark. (1976), sıvı gıda model sisteminde ışık yoğunluğuna bağlı olarak askorbik asitin aerobik degradasyonunu incelemişler degradasyonun ikinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştiğini ileri sürmüşlerdir. Diğer taraftan frenk üzümü nektarlarında askorbik asit ve antosiyanin degradasyonu, karanlık ve ışıkta depolama açısından karşılaştırılmıştır (IVERSEN, 1999). Askorbik asit degradasyonu için k değerleri karanlık (1.0x10⁻³ gün⁻¹) ve aydınlıkta (1.1x10⁻³ gün⁻¹) depolama açısından farklılık göstermezken, antosiyanin degradasyonu ışıkta depolama da askorbik asit degradasyonundan 4 kez, karanlıkta depolamada ise yaklaşık 3 kez hızlı gerçekleşmiştir.

4.2 Kimyasal Faktörler

Oksijen: Ortamda bulunan oksijen miktarı, askorbik asitin degradasyonunun hangi dereceden bir kinetiğe göre gelişmesinde belirleyici faktördür. Oksijenin çok bol olarak bulunduğu ya da tamamen uzaklaştırıldığı durumlarda askorbik asit degradasyonu birinci dereceden kinetiğe uygun olarak gerçekleşirken, sınırlı miktarda oksijen bulunduğu ortamlarda degradasyon ikinci dereceden kinetiğe uygun olarak gerçekleşmektedir (SINGH ve ark., 1976).

EISON PERCHONOK ve DOWNES (1982), pH 6.1 olan bir model sistemde, çözülmüş farklı oksijen konsantrasyonunu ve değişen sıcaklarda askorbik asit degradasyonunu inceleyerek, askorbik asit otooksidasyonunun çözülmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermişlerdir. İkinci dereceden hız konstantı 30 ve 55°C'de, 20.80 ve 176 dak⁻¹ M⁻¹; aktivasyon enerjileri ise farklı koşullar için 9.47-16.43 kcal.mol⁻¹ arasında saptanmıştır. KIRK ve ark. (1977) ise kuru model sistemlerde, oksijen varlığı ile birlikte askorbik asit degradasyon hızının dramatik olarak arttığını göstermişlerdir.

ROBERTSON ve SAMANIEGO (1986), farklı başlangıç çözülmüş oksijen seviyelerinin, limon suyunun depolanması boyunca askorbik asit degradasyonu ve esmerleşme reaksiyonları üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla çözülmüş oksijen konsantrasyonu 0.41, 1.44 ve 3.74 mg.L⁻¹ olan limon suyu örneklerini 36°C'de depolamışlardır. Örneklerin oksijen içeriklerinde hızlı bir azalma olmuş ve 7 günlük depolama sonunda 3 örnekteki oksijen konsantrasyonu da yaklaşık aynı seviyeye düşmüştür. Askorbik asit degradasyonu daha çok anaerobik olarak gerçekleşmiş ve degradasyon en iyi ikinci dereceden kinetiğe göre açıklanmıştır. Degradasyon hız konstantı 3 oksijen konsantrasyonu için sırasıyla 2.48, 2.44 ve 2.84x10⁻⁴ %⁻¹ gün⁻¹ olarak hesaplanmış ve sonuç olarak farklı oksijen konsantrasyonlarının askorbik asit degradasyon hızı üzerine önemli bir etkisinin bulunmadığı belirtilmiştir.

pH: HUELİN (1953), pH derecesi 2.2-6.0 olan tampon çözeltilerde askorbik asit degradasyonunu incelemiş ve degradasyonun pH 3-4 arasında en yüksek düzeyde olduğunu belirlemiştir. Ayrıca askorbik asitin anaerobik parçalanma ürünleri olan CO₂ miktarının, pH ile çok az değiştiğini, furfuralın ise pH'nin yükselmesiyle birlikte azaldığını, pH 5-6'da ise furfural oluşumun ihmal edilebilecek düzeye indiğini saptamıştır. Domates sularında, 4 farklı pH değerinde (3.53, 3.78, 4.06 ve 4.36) askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe göre geliştiği degradasyon hız konstantının pH'a bağlı olarak değiştiği ve pH 4.06'da en yüksek düzeyde olduğu belirtilmektedir (LEE ve ark., 1977). ROJAS ve GERSCHENSON (1997), model sistemlerde farklı pH değerlerinde (3.5, 4.1 ve 5.0) askorbik asit degradasyonunun birinci dereceden kinetiğe uygun olarak geliştiğini saptamışlardır. Anaerobik koşullarda degradasyon hızlarının, 80 ve 90°C'de, pH 3.5-5.0 aralığında belirgin bir artış gösterdiği, ancak aktivasyon enerji değerlerinin değişmediği ileri sürülmektedir.

Fenolik bileşikler: Meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunan fenolik bileşikler grubundan biri olan falonoller, metal iyonları ile çelat yapma yeteneğindedirler. Bu nedenle bunlar metal iyonlarının askorbik asitin parçalanması üzerindeki olumsuz etkisini önleyerek, askorbik asiti stabilize edici bir özelliğe sahiptirler. Birçok araştırmacı fenolik bileşiklerin, askorbik asiti koruduğu gerçeğini ortaya koymuştur (CLEGG ve MORTON, 1968; HARPER ve ark., 1969; SHRIKHANDE ve FRANCIS, 1974; MILLER ve RICE-EVANS, 1997).

CLEGG ve MORTON (1968) sitrat tampon model sistemlerde askorbik asit degradasyonu üzerine flavanol, fenolik asit, antosiyanin ve frenk üzümü suyu ekstraktlarının antioksidant etkilerini incelemişlerdir. Tüm flavanol aglikonları ve bunlardan özellikle quersetin, askorbik asit üzerinde en güçlü koruyucu etkiyi göstermiştir. Klorojenik asit ve p-kumarik asit gibi fenolik asitlerin, flavoller kadar yüksek bir koruyucu etkisi saptanamamıştır. Fenolik asit açısından zengin olan frenk üzümü suyu ekstraktları eklenen model sistemde ise, eğer ortamda bakır iyonları bulunmuyorsa askorbik asitte bir dereceye kadar koruma sağlanmıştır. Buna karşın ortamda bakır iyonları yokken antosiyaninler askorbik asit oksidasyonunun hızlanmasına neden olmuş, bakır varlığında ise fark edilir bir koruyucu etki göstermiştir. Aynı araştırmacılar limon ve frenk üzümü suyunu askorbik asit stabilitesi bakımından karşılaştırmışlar ve sonuçta limon suyunda askorbik asitin daha hızlı okside olduğunu saptamışlardır. Frenk üzümü suyu, yüksek oranda antioksidan özelliğe sahip fenolik bileşikler içerdiği için, askorbik asit daha geç okside olmaktadır. Benzer şekilde MILLER ve RICE-EVANS (1997) da portakal, elma ve frenk üzümü sularını askorbik asit stabilitesi bakımından karşılaştırmışlardır. Aynı koşullar altında yapılan çalışmalarda elma suyundaki C vitamini, askorbik asit aktivitesinin %70'ini, portakal suyundaki %58'ini, frenk üzümü suyundaki ise %47'sini kaybetmiştir. Böylece askorbik asitin frenk üzümü suyunda daha stabil olduğu saptanmıştır.

HAPPER ve ark. (1969) da sitrat tampon model sistemlerde yaptıkları çalışmalar sonucunda askorbik asit oksidasyonu üzerine flavonoidler içinde quersetin ve dehidroquersetinin en kuvvetli, quersetin-3-rutinositin ise en düşük antioksidant etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Antosiyanidinlerden siyanidin-3-ramnoglukozit ve delfinidin-3-glukozit, askorbik asit oksidasyonunu hızlandırmada eşit etki göstermiştir. Sisteme bakır iyonları eklendiğinde ise, antosiyaninlerin çok düşük bir koruyucu etkide bulunduğu gözlenmiştir. Quersetin konsantrasyonundaki artışla beraber antioksidant aktivitesi de artmıştır; 12.5×10^{-5} M konsantrasyonda maksimum etki sağlanırken, bu değer üzerinde etkisi belirgin olarak azalmıştır. Sitrat fosfatlı başka bir model sistemde ise, quersetin ve quersitrinin askorbik asit oksidasyonunu inhibe ettiği saptanmıştır (SHRIKHANDE ve FRANCIS, 1974).

Şekerler: Fruktoz, sakaroz, fruktoz-6-fosfat ve fruktoz-1,6-difosfatın askorbik asit degradasyonunu hızlandırdığı belirlenmiştir. Fruktoz ve fruktoz fosfatların askorbik asit degradasyonunu hızlandırıcı etkisi, artan pH ile birlikte yükselmiştir (HUELİN, 1953). ROJAS ve GERSCHENSON (1997), model sistemlerde askorbik asitin degradasyonu üzerine farklı şekerlerin farklı sıcaklıklardaki etkisini incelemişler, düşük sıcaklarda (24-45°C), glukoz, sakaroz ve sorbitolün askorbik asiti degradasyondan koruduğunu, yüksek sıcaklıklarda ise (70-90°C), glukoz ve sakarozun degradasyonu arttırdığını saptamışlardır.

Metal iyonları: Metal iyonları, özellikle Cu^{+2} ve Fe^{+3} , oksidasyon reaksiyonlarını katalize ederek askorbik asitin hızla degrade olmasına neden olmaktadır. Askorbik asitin oksidatif degradasyonu sonucu oluşan dehidroaskorbik asitin, sulu asidik çözeltilerde parçalanmasıyla meydana gelen 2,3-heksodiolosonik asit-1,5 lakton-2 hidrat bileşiği miktarının, büyük ölçüde ortamdaki metal iyonlarına bağlı olduğu belirlenmiştir (JUNGBLUTH ve ark., 1997). Diğer metal iyonları ile karşılaştırıldığında özellikle Cu^{+2} 'nin bu bileşiğin oluşumunu hızlandırdığı saptanmıştır. Metal iyonları sadece 2,3-heksodiolosonik asit-1,5 lakton-2 hidrat oluşum yolunu açmakla kalmamış, dehidroaskorbik asit degradasyonunu da hızlandırmıştır. Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+2} ve Cu^{+6} katalizörlüğünde reaksiyon ortalama olarak 2,5'lik bir katsayı ile hızlanırken, Cr^{+3} ile bu katsayı ortalama 1,8 olmuştur.

LEE ve ark. (1977) domates sularında farklı Cu konsantrasyonları (2,6 ve 10 ppm) ve farklı pH değerlerinde askorbik asit degradasyonunu incelemişler ve degradasyonunu bakır konsantrasyonundaki artışa paralel olarak arttığını belirtmişlerdir. Yine model sistemlerde askorbik asit degradasyonu üzerine 10 ppm'e kadar kalay varlığının etkisi incelenmiş ve 80-90°C'de kalayın etkisiyle askorbik asit kaybının yükseldiği gösterilmiştir (ROJAS ve GERSCHENSON, 1997).

Sülfidler: Sitrus ürünlerinin esmerleşmesinde başlıca nedenlerden birisi L-askorbik asit oksidasyonudur. Oksidasyon sonucu oluşan dehidroaskorbik asit içeriği, taze sitrus sularında max 50 mg.L⁻¹ iken, esmerleşmeye uğrayınca çoğunlukla 100 mg.L⁻¹'ye ulaşmaktadır. Sodyum hidrosülfid uygulaması ile sitrus sularındaki dehidroaskorbik asit başarılı şekilde L-askorbik asite dönüştürülmüştür (SAWAMURA ve ark., 1990). 500 mg.L⁻¹ dehidroaskorbik asit içeren sitrus suyuna, 12 mg.L⁻¹'lik NaSH çözeltisinin 35°C'de 20 dakika uygulanması ile sitrus suyundaki dehidroaskorbik asitte %100 azalma sağlanmıştır.

SO₂ uygulanmış meyve ürünlerinde, ısı işlem ve depolama boyunca askorbik asit kayıpları azalmaktadır. Eklenen SO₂, Cu iyonları varlığında askorbik asit oksidasyonu ile oluşan hidrojen peroksiti azaltarak dolaylı yoldan askorbik asiti oksidasyona karşı korumaktadır. SO₂ ile dehidroaskorbik asit ek bir ürün (DHA-SO₂) oluşturmaktadırlar. Bu bileşik dehidroaskorbik asitin enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonuna katılmasını önlemektedir. Ayrıca 3-deoksipentosuloz gibi reaktif karbonilleri diğer reaktif bileşiklere ve sonuçta renkli ürünlere dönüştüren olayları da yarıda kesmektedir (DAVIDEK ve ark., 1990).

KAYNAKLAR

- ARIHAU, C.C., ADEKUNLE, D.E. and NKPA, N.N. 1997. Kinetics of heat/enzymic degradation of ascorbic acid in fluted pumpkin leaves. J. Food Proces. Preserv. 21: 21-32.
- CEMEROĞLU, B. ve ACAR, J. 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, yayın no: 6. 509 s., Ankara.

- CLEGG, K.M. and MORTON, A.D. 1968. The phenolic compounds of blackcurrant juice and their protective effect on ascorbic acid. II. The stability of ascorbic acid in model systems containing some of the phenolic compounds associated with blackcurrant juice. *J. Food Technol.* 3:277-284.
- COULTATE, T.P. 1989. *Food. The Chemistry of Its Components.* The Royal Society of Chemistry. 325 p. London.
- DAVIDEK, J., VELISEK, J. and POKORNY, J. 1990. *Chemical Changes During Food Processing.* Developments in Food Science, 21. 325 p. New York.
- EISON-PERCHONOK, M.H. and DOWNES, T.W. 1982. Kinetics of ascorbic acid autoxidation as a function of dissolved oxygen concentration and temperature. *J. Food Sci.* 47: 765-767.
- ESTEVE, M.J., FRIGOLA, A., MARTORELL, L. and RODRIGO, C. 1998. Kinetics of ascorbic acid degradation in green asparagus during heat processing. *J. Food Protect.* 61(11) : 1518-1521.
- HARPER, K.A., MORTON, A.D. and ROLFE, E.J. 1969. The phenolic compounds of blackcurrant juice and their protective effect on ascorbic acid. III. The mechanism of ascorbic acid oxidation and its inhibition by flavonoids. *J. Food Technol.* 4: 255-267.
- HUELIN, F.E. 1953. Studies on the anaerobic decomposition of ascorbic acid. *Food Research.* 18: 633-639.
- HUELIN, F.E., COGGIOLA, I.M., SIDHU, G.S. and KENNETT, B.H. 1971. The anaerobic decomposition of ascorbic acid in the pH range of foods and in more acid solutions. *J. Sci. Food Agric.* 22: 540-542.
- IVERSEN, C.K. 1999. Blackcurrant nectar : effect of processing and storage on anthocyanin and ascorbic acid content. *J. Food Sci.* 64(1) : 37-41.
- JOHNSON, J.R., BRADDOCK, R.J. and CHEN, C.S. 1995. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: experimental rate constants. *J. Food Sci.* 60 (3): 502-505.
- JUNGBLUTH, A., KOLLOCH, M., MARX, F. and PFEILSTICKER, K. 1997. Initial steps of the metal-catalysed degradation of L-dehydroascorbic acid in acidic aqueous solutions. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.* 204: 215-220.
- KIRK, J., DENNISON, D., KOKOCZKA, P. and HELDMAN, D. 1977. Degradation of ascorbic acid in a dehydrated food system. *J. Food Sci.* 42(5): 1274-1279.
- LAING, B.M., SCHLEUTER, D.L. and LABUZA, T.P. 1978. Degradation kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity. *J. Food Sci.* 43 (5): 1440-1443.
- LATHROP, P.J. and LEUNG, H.K. 1980. Rates of ascorbic acid degradation during thermal processing of canned peas. *J. Food Sci.* 45: 152-153.
- LEE, H.H. and LABUZA, T.P. 1975. Destruction of ascorbic acid as a function of water activity. *J. Food Sci.* 40:370-373.
- LEE, H.S. and NAGY, S. 1988. Quality changes and nonenzymic browning intermediates in grapefruit juice during storage. *J. Food Sci.* 53 (1): 168-180.
- LEE, Y.C., KIRK, J.R., BEDFORD, C.L. and HELDMAN, D.R. 1977. Kinetics and computer simulation of ascorbic acid stability of tomato juice as functions of temperature, pH and metal catalyst. *J. Food Sci.* 42 (3): 640-648.
- MILLER, N.J. and RICE-EVANS, C.A. 1997. The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and blackcurrant drink. *Food Chemistry.* 60 (3): 331-337.
- NAGY, S. and SMOOT, J.M. 1977. Temperature and storage effects on percent retention and percent U.S. recommended dietary allowance of vitamin C in canned single-strength orange juice. *J. Agric. Food Chemistry.* 25 (1): 135-138.
- NUNES, M.C.N., BRECHT, J.K., MARAIS, A.M.M.B. and SARGENT, S.A. 1998. Controlling temperature and water loss to maintain ascorbic acid levels in strawberries during postharvest handling. *J. Food Sci.* 63 (6): 1033-1036.
- ROBERTSON, G.L. and SAMANIEGO, C.M.L. 1986. Effect of initial dissolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. *J. Food Sci.* 54 (1): 184-187.
- ROBERTSON, G.L. and SAMANIEGO-ESGUERRA, C.M. 1990. Effect of soluble solids and temperature on ascorbic acid degradation in lemon juice stored in glass bottles. *J. Food Quality.* 13: 361-374.
- ROJAS, A.M. and GERSCHENSON, L.N. 1997. Influence of system composition ascorbic acid destruction at processing temperatures. *J. Sci. Food Agric.* 74: 369-378.
- ROJAS, A.M. and GERSCHENSON, L.N. 1997. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* 30: 567-572.
- SAGUY, I., KOPELMAN, I.J. and MIZRAHI, S. 1978. Simulation of ascorbic acid stability during heat processing and concentration of grapefruit juice. *J. Food Process Eng.* 2: 213-225.
- SAWAMURA, M., OOSHII, S. and LI Z-F. 1990. Reduction of dehydroascorbic acid by sodium hydrosulphide and liquid chromatographic determination of vitamin C in citrus juices. *J. Sci. Food Agric.* 53: 279-281.

- SAWAMURA, M., TAKEMOTO, K., MATSUZAKI, Y., UKEDA, H. and KUSUNOSE, H. 1994. Identification of two degradation products from aqueous dehydroascorbic acid. *J. Agric. Food Chem.* 42: 1200-1203.
- SHRIKHANDE, A.J. and FRANCIS, F.J. 1974. Effect of flavanols on ascorbic acid and anthocyanin stability in model systems. *J. Food Sci.* 39: 904-906.
- SINGH, R.P., HELDMAN, D.R. and KIRK, J.R. 1976. Kinetics of quality degradation: ascorbic acid oxidation in infant formula during storage. *J. Food Sci.* 41: 304-308.
- SINGH, R.K. and LUND, D.B. 1986. Kinetics of ascorbic acid degradation in stored intermediate moisture apples. In "Food Engineering and Process Applications." Maguer, M.L. And Jelen, P (Edt.) pp. 313-321. Elsevier Applied Science Publishers. London.
- TANNEBAUM, S.R., YOUNG, V.R. and ARCHER, M.C. 1985. Vitamins and Minerals. In "Food Chemistry" O.R. Fennema (Edt.) pp. 478-543. New York.
- TATUM, J.H., SHAW, P.E. and BERRY, R.E. 1969. Degradation products from ascorbic acid. *J. Agric. Food Chem.* 17(1): 38-40.
- VELISEK, J., DAVIDEK, J., KUBELKA, V., ZELINKOVA, Z. and POKARNY, J. 1976. Volatile degradation products of L-dehydroascorbic acid. *Z. Lebensm.Unters. Forsch.* 162: 285-290.