

Vplyv ťažkých kovov na stabilitu kyseliny askorbovej

The influence of heavy metals on the stability of ascorbic acid

M. BALÁŽIKOVÁ — M. DRDÁK

Abstract: In the work are stated the losses of ascorbic acid (AA) during storage of samples with addition of Cu and Fe in admissible compliant dose and in half additions (2,5 and 5,0 mg Cu/l and 7,5 and 15,0 mg Fe/l). It was used the method of direct titration with AA solution 2,6 dichlor-phenolindophenol with visual indication of equivalent point. The samples were stored at 20°C and 37°C during 56 days. The increase of temperature influences AA destruction more expressive than the increase of metal concentration.

Konzervačné zákroky majú za cieľ predĺžiť údržnosť potravín. K tejto základnej úlohe treba priradiť nemenej dôležitú požiadavku zachovania biologicky hodnotných zložiek potravín v procese výroby a skladovania. Jednou z významných biologických zložiek potravín je kyselina askorbová (vitamín C). Pokladá sa za dôležitý merateľný kvalitatívny znak výrobkov z ovocia a zeleniny.

Počas technologických operácií dochádza k značným úbytkom kyseliny askorbovej (KA). V súčasnosti sa venuje pozornosť takým technologickým procesom, pri ktorých na podklade poznania príčin a prekurzorov zmien sa prijímajú opatrenia na zníženie negatívnych zmien. V tomto zmysle predstavujú ťažké kovy, ktoré sa dostávajú v zvýšenej miere do potravín aj počas technológie samej, častú príčinu nevhodného ovplyvnenia kvality výrobkov.

V predkladanej práci sme sa zamerali na sledovanie účinkov dvojmocenej medi a trojmoceného železa na stabilitu vitamínu C. Meď je stopový prvok s dokázateľne biologickým účinkom, pričom WHO pripúšťa maximálnu dennú dávku 0,5 mg/kg hmotnosti [1]. Železo sa nepokladá za prvok škodlivý zdraviu. Podľa Vestníka SSR — Záväzné opatrenia, časť 35, Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v potravinách — sa za prípustné koncentrácie pre tekuté ovocie, kalné šťavy a džúsy uvádza hodnota pre železo 15 mg/l a pre meď 5,0 mg/l [2].

Stabilita KA je predmetom sústavného záujmu. V literatúre možno nájsť veľa údajov o vplyve teploty, kyslíka, pH, ako aj kovov na jej uchovanie počas výroby a skladovania [3—11]. Predmetom nášho záujmu bolo sledovať zmeny obsahu KA vo vzorkách, v ktorých bol obsah železa a medi upravený

Ing. M. Balážiková, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Ing. M. Drdák, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

na prípustnú koncentráciu [2] a súčasne vplyv týchto kovov pri použití polovičných množstiev prídavku.

Materiál a metódy

Príprava vzoriek

Na sledovanie zmien kyseliny askorbovej sme pripravili vzorky z pomarančov s prídavkom železa v množstve 15 a 7,5 mg/l a s prídavkom medi v množstve 5,0 a 2,5 mg/l. Po homogenizácii pomarančov bol obsah KA upravený na 650 mg.l⁻¹ a vzorky sa plnili do hydrolyzačných skúmaviek, pričom voľný priestor nad hladinou po zatavení bol 10—11 % celkového objemu. Vzorky sa pasterizovali pri 85 °C 15 min a po ochladení skladovali pri 20 a 37 °C. Podrobný opis prípravy vzoriek uvádzame v predchádzajúcej práci [12].

Stanovenie kyseliny askorbovej [13]

Na stanovenie KA sme použili metódu priamej titrácie roztokom 2,6-dichlórfenolindofenolom s vizuálnou indikáciou ekvivalentného bodu. Pri príprave vzoriek na stanovenie sme použili kyselinu monohydrofosforečnú, ktorá má dobré extrakčné vlastnosti, upravuje pH (spomaľuje činnosť askorbinázy) a stabilizuje KA najmä v prostredí medi [14, 15].

Výsledky a diskusia

Pre ľudský organizmus hlavným zdrojom vitamínu C je ovocie a zelenina. Podľa dostupných údajov o potrebe denných dávok KA a ich zabezpečenie počas celého roka sú evidentné značné výkyvy i v našej oblasti. V zimných a jarných mesiacoch okrem skladovaného ovocia a zeleniny, dovážaného tropického ovocia malo by sa zabezpečovať dodávanie KA do organizmu správne konzervovanou zeleninou a ovocím, prednostne termosterilizáciou alebo mrazením.

Okrem bezprostredného vzťahu KA k zdravej výžive správne technologické postupy a skladovanie hotových výrobkov majú význam i v tom, že deštruktívne splodiny KA poškodzujú aj iné biologicky hodnotné látky (napr. zapájanie sa do reakcií neenzymatického hndnutia).

Z pripravených vzoriek za uvedených podmienok sme v pravidelných intervaloch odoberali 2—3 kusy a z nich pripravili priemernú vzorku, v ktorej sme sledovali úbytok kyseliny askorbovej titračne 2,6-dichlórfenolindofenolom. Pri hodnotení katalytického účinku dvoch sledovaných kovov na deštrukciu látok redukujúce toto činidlo sme vychádzali z porovnania proti vzorkám, do ktorých sa pridávali ťažké kovy v prípustnom množstve alebo v polovičných dávkach. Nešlo nám o porovnanie ekvimolárnych prídavkov, ale skôr o praktické dôsledky výskytu prípustnej koncentrácie týchto kovov pri rozdielnych kritériách na maximálne prípustné množstvo vo výrobku.

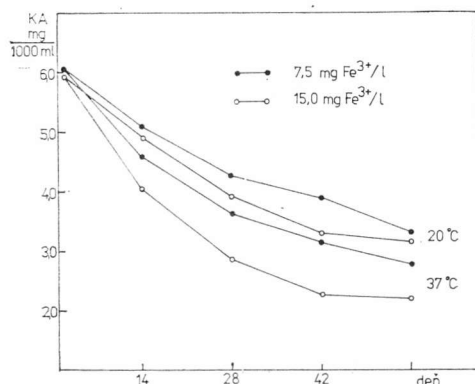
Výsledky stanovenia KA vo vzorkách bez prídavku železa a medi uvádza tabuľka I. Po pasterizácii pri teplote 85 °C 15 min sa stanovil obsah KA 639 mg/l, ktorý po 56 dňoch skladovania pri 20 °C klesol na 410,3 mg/l. Pri 37 °C v súlade

Tabuľka 1. Úbytok kyseliny askorbovej počas skladovania vo vzorkách bez prídavku kovov

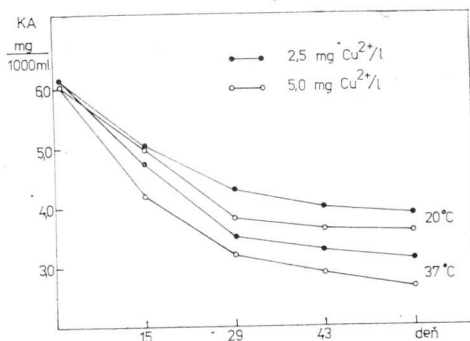
Skladovanie (dni)	Koncentrácia KA [mg/l]	
	20 °C	37 °C
1	639,0	639,0
14	532,8	503,5
28	541,0	391,8
42	438,5	330,8
56	410,3	318,0

s poznatkami o negatívnom účinku vyšších skladovacích teplôt poklesol obsah kyseliny askorbovej za rovnaký čas na 318 mg/l.

Priebeh úbytku kyseliny askorbovej počas skladovania pri zvolených teplotách s prídavkom 2,5 a 5,0 mg Cu/l graficky znázorňuje obrázok 1. Na obrázku 2 je priebeh úbytku KA po prídavku železa do vzoriek v množstve 7,5 a 15,0 mg/l. Vo vzorkách s nižším obsahom medi pri teplote skladovania 20 °C klesol obsah KA po 56 dňoch na 389,3 mg/l a pri 37 °C na 315,3 mg/l. Vo vzorkách s prídavkom 5,0 mg Cu/l sa za rovnaký čas pri teplote 20 °C stanovil obsah sledovanej zložky v množstve 359,6 mg/l, kým pri 37 °C pokleslo množstvo KA na 266,0 mg/l.



Obr. 1. Úbytok kyseliny askorbovej vo vzorkách s prídavkom medi.



Obr. 2. Úbytok kyseliny askorbovej vo vzorkách s prídavkom železa.

Vo vzorkách s uvedenými prídavkami trojmocného železa pri nižšej koncentrácii sa po 56 dňoch skladovania pri 20 °C stanovil obsah KA 332,5 mg/l a pri 37 °C 278,3 mg/l. Zvýšenie obsahu železa na povolené prípustné množstvo spôsobilo ďalšie odbúrание KA, a to pri 20 °C na konci skladovania na obsah 3,15 mg/l a pri 37 °C na 219,2 mg/l.

Z uvedených výsledkov je zrejmý účinok prítomného kyslíka vo vzduchu nad hladinou vzoriek. Jeho spolupôsobenie je výraznejšie najmä v prvej etape skladovania, keď je deštrukcia KA podstatne rýchlejšia. Spolupôsobenie kyslí-

ka a katalytického účinku medi sa prejavilo v porovnaní so vzorkami bez jej prídavku, pričom zvýšenie koncentrácie kovu a teploty skladovania urýchlilo odbúranie sledovanej zložky. V literatúre sa uvádza, že katalytické účinky železa sú 3—5-krát menšie ako medi, pričom účinky pod 5 mg/kg sa označujú za nepatrné [3]. Pri prídavku Fe^{3+} už pri koncentrácii 7,5 mg/l sa zaznamenali vyššie účinky ako pri trojnásobne menšej koncentrácii medi. V sledovanom systéme sa v prípade prídavku medi mohla jej časť viazať chelátovo s prítomnými flavonoidmi, hoci vo výrazne kyslom prostredí (pH 3,0) sa schopnosť chelátovo viazať kovy uplatňuje iba nepatrne [5].

Prehľad o stratách KA počas skladovania pri oboch teplotách vo vzorkách s prídavkom i bez prídavku kovov podáva tabuľka 2. Tabuľka zhŕňa výsledky vzťahujúce sa na obsah kyseliny askorbovej po fortifikácii a po pasterizácii vzoriek. Takéto usporiadanie umožňuje posúdiť spolupôsobenie kyslíka a kovov na úbytok KA za rovnakých podmienok pasterizácie (85 °C, 15 min) i podmienky skladovania. Z porovnania je zrejmé, že k podstatnej deštrukcii dochádza až v procese skladovania, pričom zvýšenie teploty má výraznejší vplyv na odbúranie KA ako zvýšenie koncentrácie medi alebo železa.

Tabuľka 2. Straty kyseliny askorbovej počas pasterizácie a skladovania

Kov	Teplota skladovania [°C]	Prídavok kovu [mg/l]	Straty vzhľadom na obsah pred pasterizáciou [%]	Straty vzhľadom na obsah po pasterizácii [%]
meď	20	2,5 5,0	40,11 44,68	36,49 41,34
	37	2,5 5,0	51,49 59,08	48,56 56,61
železo	20	7,5 15,0	48,85 51,48	45,04 47,87
	37	7,5 15,0	57,18 66,28	54,00 63,77
	20	0	36,88	35,79
	37	0	51,09	49,92
	20	0	36,88	35,79
	37	0	51,09	49,92

Súhrn

V práci sa sledovali straty kyseliny askorbovej počas skladovania vzoriek s prídavkom medi a železa v prípustnej povolenej dávke a v polovičných prídavkoch (2,5 a 5,0 mg Cu/l; 7,5 a 15,0 mg Fe/l). Použila sa metóda priamej titrácie KA roztokom 2,6-dichlórfenolindofenolom s vizuálnou indikáciou ekvivalentného bodu. Vzorky sa skladovali pri 20 a 37 °C 56 dní. Zvýšenie teploty má výraznejší vplyv na deštrukciu KA ako zvýšenie koncentrácie kovu.

Literatúra

1. ČERVENKOVÁ, D.: Výž. Lidu, 35, č. 1, 1980, s. 13.
2. Vestník SSR, XXV, část 19—20, 1977.
3. SPANYÁR, P., KEVEI, E.: Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch., 120, 1963.
4. SPANYÁR, P., KEVEI, E.: Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch., 126, 1964.
5. KYZLINK, V., ČURDOVÁ, M.: Sborník VŠCHT, Praha, E43, 1975.
6. CHOBOT, M., CHOBOT, R.: Przem. Spozyw., 29, 1975, s. 335.
7. EL-ASHWAK, F. A. a spol.: Agric. Res. Rev., 53, 1975, s. 69—78.
8. PRÍBELA, A., STRMISKA, F., RAPANT, I.: Sborník prác CHTF-SVŠT, Bratislava 1966, s. 265—271.
9. Abu SALEM, F. A. a spol.: Confructa, 20, 1977, s. 181—186.
10. NAGY, S., SMOOT, J. M.: J. Agric. Food Chem., 25, 1977, s. 135.
11. KARIM, A., RAHMAN, R.: Bangladesh Horticul., 1, 1973, s. 26.
12. DRDÁK, M., BALÁŽIKOVÁ, M.: Účinok kovov na reakcie neenzymatického hnednutia. Bull. VÚP, 1981, č. 4, v tlači.
13. ČSN 56 0050: Stanovenie kyseliny L-askorbovej. Praha 1970.
14. GENEVOIS, L.: Ann. Nutr. Alim., 14, 1960, s. 1—52.
15. SEBRELL, W. H.: The Vitamins, 7, 1967, s. 29.

Балажикова, М., Дрдак, М.

Влияния тяжелых металлов на стабильность кислоты аскорбиновой

Выводы

Мы исследовали потери кислоты аскорбиновой в течении складирования образцов с добавкой меди и железа в соответствующей допускаемой дозе и в половинных добавках (2,5 и 5,0 мг Cu-л и 7,5 и 15,0 мг Fe-л). Мы использовали метод прямой титрации КА раствором 2,6 — дихлор- фенолиндефенолом с визуальной индикацией индикацией эквивалентноточки. Образцы были складированные при температуре 20°C и 37°C в течении 56 дней. Повышение температуры имеет более выразительный влияние на деградацию КА как повышение концентрации металла.