

THE EFFECT OF TEMPERATURE AND pH ON THE KINETICS OF L-ASCORBIC ACID OXIDATION CATALYZED BY COPPER(II)

Filiz İMER, Mustafa KOZCAZ, İnci SÖNMEZOĞLU*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 19.06.2009 Revised/Düzeltilme: 22.12.2009 Accepted/Kabul: 30.12.2009

ABSTRACT

In the present work, the kinetics of uncatalyzed and Cu(II) ion-catalyzed oxidation of L-ascorbic acid, [H₂A], by molecular oxygen in citrate buffer was studied at different temperatures (20°-35°C) and pH levels (3.35-6.50). The H₂A concentration was determined by 2,6-dichlorophenolindophenol titration. In the pH range investigated, the rate of cupric ion-catalyzed oxidation was found to be first order with respect to ascorbic acid. At a given temperature the specific rate constants increased with pH to about 4.50 and decreased at pH 6.00. At a given pH specific rate constants increased with temperature. Specific rate constants at pH 4.50 ranged from 48.56 M⁻¹min⁻¹ (20°C) to 256.92 M⁻¹min⁻¹ (35°C). Activation energies calculated at different pH levels ranged from 9.66 to 19.03 kcal mole⁻¹. The enthalpy (ΔH*), entropy (ΔS*) and Gibbs free energy (ΔG*) of activation were determined at 20°- 35°C temperature range.

Keywords: Ascorbic acid, copper (II) – catalyzed oxidation, kinetics, molecular oxygen, temperature and pH effect.

L-ASKORBİK ASİDİN BAKIR (II) İYON KATALİZLİ OKSİDASYON KİNETİĞİNE SICAKLIK VE pH ETKİSİ

ÖZET

Bu çalışmada, askorbik asidin, [H₂A], oksidasyon kinetiği, pH (3,35 – 6,0) seviyelerinde, havaya açık bir sistemde ve Cu(II)-iyon katalizli çözeltiler ve katalizsiz çözeltilerde, sitrat tampon sisteminde, farklı sıcaklıklarda (20° – 35 °C) araştırıldı. Oksidasyondan geriye kalan H₂A konsantrasyonu, 2,6-diklorofenolindofenol reaktifi ile titrasyonla saptandı. Araştırılan pH aralığında bakır katalizli oksidasyon hızının birinci mertebe hız kinetiğine uyduğu bulundu. Verilen bir sıcaklıkta spesifik hız sabitleri yaklaşık pH 4,50'e kadar arttı ve pH 6,00 de azaldı. pH 4,50 de spesifik hız sabitleri, 20° – 35° C sıcaklık aralığına karşılık sırasıyla, 48,56 M⁻¹ dak⁻¹ ve 256,92 M⁻¹ dak⁻¹ şeklinde değişim gösterdi. Bu sıcaklık aralığında ve pH değerlerinde, aktivasyon enerjileri ve aktivasyonun entalpi (ΔH*), entropi (ΔS*) ve Gibbs serbest enerjisi (ΔG*) tayin edildi.

Anahtar Sözcükler: Askorbik asit, bakır(II)-iyon katalizli oksidasyon, kinetik, moleküler oksijen, sıcaklık ve pH etkisi.

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: isonmez@yildiz.edu.tr, tel: (212) 383 41 87

1. GİRİŞ

C vitamini (Askorbik Asit, H₂A) birçok besin ve meyve sularının üretiminde yer alan önemli bir suda çözünen antioksidan vitamindir. Bu ürünlerde askorbik asidin stabilitesi geniş ölçüde çözeltinin bileşimi ve oksijen içeriğine bağlıdır [1]. Askorbik asidin oksidasyonunda keza Cu gibi eser-geçiş metal iyonlarının da katalizör olarak etkisi vardır. Besin ve farmasotik endüstrilerindeki biyokimyasal öneminden dolayı, askorbik asidin bakır(II) iyon katalizli oksidasyonu araştırma konusu olmuştur [2-8].

Cu(II)-komplekslerinin katalitik etkinliğinin ligandların tabiatına ve metal iyonların koordinasyon geometrisine bağlı olduğu bilinmektedir [9, 10]. H₂A nın, metal-iyon katalizli oksidasyonunda, Cu(II) ve Fe(III) ın bazı ligantlarla, örneğin; [†]EDTA, CDTA, NTA, sitrat, asetat, tartarat, fitalat, bishistidin, glutatyon ve amino asitler, kompleksleşmesi katalitik aktiviteyi değiştirmektedir [4, 11-18]. Örneğin, askorbik asidin moleküler oksijen ile Cu (II)- iyon katalizli oksidasyonu, çeşitli pH koşullarında, sitrat anyonu tarafından önlenmektedir [13, 16]. Askorbik asidin oksidasyon kinetiğine pH ve sıcaklık etkisi ise yeterince çalışılmamıştır [19-20].

Bu çalışmada, askorbik asidin, [H₂A], oksidasyonu, pH (3,35 – 6,0) aralığında, havaya açık bir sistemde ve Cu(II)-iyon katalizli çözeltiler ve katalizsiz çözeltilerde, sitrat tampon sisteminde, farklı sıcaklıklarda (20° – 35 ° C) da incelendi.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Reaktifler

Tüm kimyasallar analitik saflıkta ve E. Merck, (AG Darmstadt, Germany) firmasından sağlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında deionize destillenmiş su kullanıldı. Kullanılan L-askorbik asit ileri bir saflaştırmaya tabi tutulmadı. 2,6-diklorofenol-indofenol, metafosforik / asetik asit (%3 / %8), tampon çözeltiler (pH 3.2-6.5) ve katalizör Cu(II)-nitrat kullanıldı. Sitrat tamponu 0.5 M olarak [13]'a göre hazırlandı.

Metot

Askorbik asit tayin yöntemi için AOAC Official Method 967.21, kullanıldı [21]. Bu yöntemin prensibi, indikatör olarak 2,6-diklorofenol-indofenol (DCPIP) ile ± % 1 bir duyarlılıklı titrasyondur. Askorbik asit DCPIP ile (mavi rengin kaybolması şeklinde) reaksiyona girer. Kullanılan DCPIP miktarı, mevcut askorbik asidin direkt ölçümünü verir.

pH ölçümleri, kombine pH elektrotlu bir Metrohm 632 Digital pH metre (CH-9100 Herisau, Switzerland) ile yapıldı. Kinetik işlemler sırasında, türlerin aktivite katsayılarının sabit kalabilmesi için, reaksiyon ortamının iyonik kuvveti I=0,5 M de tutuldu. Çalışılan pH'lerde sitrat tampon iyonizasyonlarındaki değişimleri kompanse etmek için, çözeltilere bir miktar sodyum ya da potasyum nitrat ilave edildi. Tüm deneyler, içinde bir daldırma sirkülörün bulunduğu bir termostat sistemi [Thermomix 1419 B. Braun model, AG Melsungen, W. Germany] yardımıyla, ± 0,5° C hassasiyetle, 20° –35°C aralığında gerçekleştirildi.

Örnek Hazırlama ve Kinetik Ölçümler

Stok bir bakır nitrat çözeltisi 1 mg mL⁻¹ Cu²⁺ konsantrasyonunda günlük hazırlandı. 1 mL stok çözelti, 100 mL reaksiyon karışımında seyreltildi. 0,5 M KNO₃ , 0,075 M tampon ve 3,15 x 10⁻⁵ – 31,5 x 10⁻⁵ M konsantrasyon aralığında Cu²⁺ içeren örnek çözeltiler 100 mL'lik balonjojede

[†] *Kısaltmalar:* CDTA, Çikloheksandiamintetrasetik asit; EDTA, Etilendiamintetrasetik asit; NTA, Nitrilotriasetik asit.

hazırlandı. Daha sonra 20° – 35°C aralığındaki bir su banyosuna yerleştirilmiş olan 250 mL'lik erlenmayere aktarıldı. Çözeltiden reaksiyon süresince akış hızı 60 L /saat olan hava geçirildi. Hava akımı önce bir su dolu yıkama şişesinden geçirilerek su buharıyla doyuruldu. Reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızından düşük olduğu için reaksiyon çözeltisinin oksijenle doyurulmuş olduğu kabul edildi [13]. 100 mg askorbik asit, reaksiyon çözeltisine birden ilave edilerek kinetik çalışma başlatıldı.

Askorbik asit ilavesinden sonra çözeltinin pH'ı ölçüldü. Reaksiyon boyunca belli aralıklarla 2'şer mL örnekler çekildi. Askorbik asidin daha ileri oksidasyonunu önlemek için 5 mL metafosforik / asetik asit karışımı ilave edildi. Sonra oksidasyondan geri kalan askorbik asidin, DCPIP reaktifi ile, AOAC metoduna göre titrasyonu yapıldı. Tüm deneyler iki kez tekrarlanarak sonuçlar ortalama olarak verildi.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

Teorik Yaklaşım

Askorbik asidin pKa değerleri 4,1 ve 11,79' dur [22]. pH 3,2 – 6,5 arasında çözeltide bulunan başlıca türler, askorbik asidin dissosiyasyonu (H₂A) ve monoiyonik (HA⁻) şekilleridir. Bakır, inorganik anyonlar arasında nitrat ile daha az stabil kompleks verdiği için Cu(NO₃)₂ katalizör olarak kullanılmıştır. Sülfat ve klorür bakır ile daha stabil kompleksler oluşturur, bunların hepsi de nispeten zayıftır.

(Doymuş) Oksijen varlığında askorbik asidin oksidasyonunun birinci derece reaksiyon kinetiğini izlediği bilinmektedir [3-5]. Reaksiyon hızı şöyle ifade edilir;

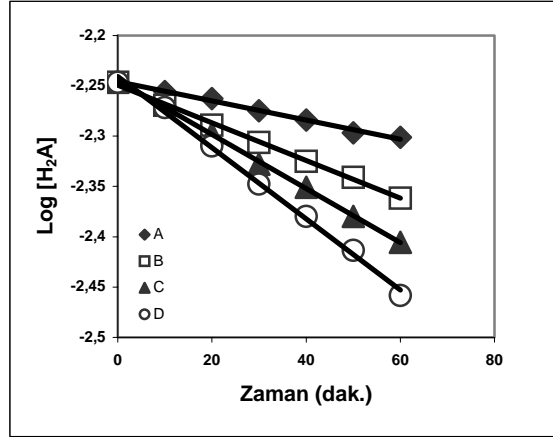
$$-d [H_2A] / dt = k [H_2A] \quad (1)$$

Burada; [H₂A] = Oksidasyon sırasında geriye kalan askorbik asit konsantrasyonu (mol . L⁻¹), t = Reaksiyon süresi (dak), k= birinci derece reaksiyon hız sabiti (dak⁻¹) olup Log [H₂A] nın zamana,t göre grafiğinin eğiminden hesaplanır. Doğrunun eğimi (– k / 2,303) 'e eşittir. Eğer k_d, Khan ve Martel [3,4], tarafından tanımlandığı gibi bir metal iyonu varlığında ve yokluğundaki birinci derece hız sabitleri arasındaki fark ise, o zaman konsantrasyondan bağımsız olan (K) spesifik hız sabiti aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [13].

$$K = k_d / [Cu(II)] \quad (2)$$

Spontane ve Cu(II) İyon Katalizli Oksidasyon

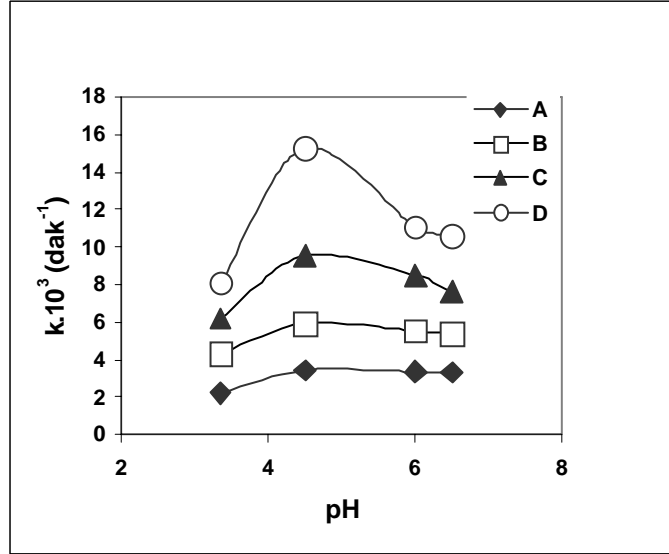
H₂A 'nın (5,67 × 10⁻³ M) spontane ve Cu²⁺ iyon katalizli oksidasyonunu incelemek için, askorbik asit çözeltileri bakır konsantrasyonları; 0; 3,15 × 10⁻⁵; 7,87× 10⁻⁵; 15,7 × 10⁻⁵ ve 31,5× 10⁻⁵ M alınarak çalışıldı. Reaksiyon ortalama 60 dakika süresince pH aralığı 3,3 – 6,5 arasında sitrat tamponlu çözeltilerde izlendi. Askorbik asidin bakır katalizsiz (bakır yokken) oksidasyonu, ilk birinci saatte sadece % 1,5 kadar oldu. Deneylerimizde askorbik asit konsantrasyonunun logaritmasının zaman ile değişimi daima bir doğru vermektedir. Yani birinci derece reaksiyon kinetiği izlenmektedir. Birinci derece hız sabitleri lineer regrasyon analizi ile bulunmuştur. Belli bir pH da reaksiyon hızları bakır konsantrasyonu ile artmıştır. Askorbik asidin sitrat tamponundaki, pH= 3,35, kinetik verileri 20°C için Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Askorbik asidin oksidasyonu için, çeşitli Cu (II) iyon konsantrasyonlarında [(A: 3,15; B:7,87;C:15,7; D: 31,5) . 10^{-5} M], pH:3,35 ve 20°C de kinetik veriler

H₂A 'nın Reaksiyon Hızı Üzerine pH 'ın Etkisi

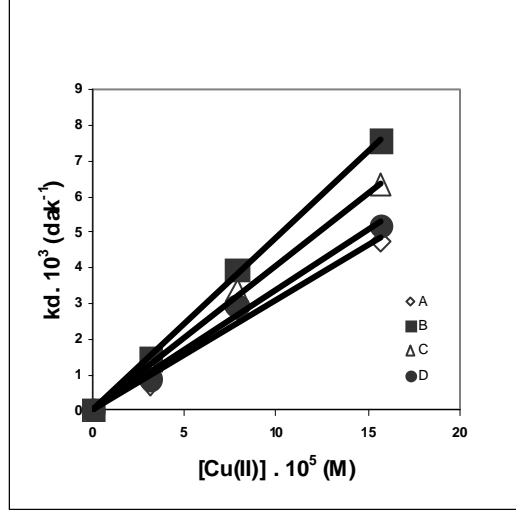
Reaksiyon hızları tüm Cu(II) iyon konsantrasyonları için pH 4,5 'e kadar artmış ve sonra pH 6,0 değerine doğru azalmıştır (Şekil 2). Bu durum, farklı katalitik etkiye sahip olan ve her pH de farklı Cu(II)-sitrat kelaatların oluşması nedenine atfedilir [13]. Bu Cu(II)-sitrat kelaat türleri, pH 3,50 de HCiCu^- , pH 4,50 de HCiCu^- and CiCu^{2-} ve pH 6,00 de CiCu^{2-} şeklindedir [23]. pH arttığında daha kararlı kompleksler oluşur ve Cu(II) iyonu ve sitrat anyonu arasındaki bağ daha güçlenir. CiCu^{2-} en kararlı kelaattır (kararlılık sabiti yaklaşık 10^{18} olarak rapor edilmiştir[23]) ve pratik olarak tüm bakır iyonu pH 6,00 da bu komplekse bağlanır.



Şekil 2. Askorbik asidin oksidasyon hız sabiti (k) nin, çeşitli Cu (II) iyon konsantrasyonlarında [(A: 3,15; B:7,87; C:15,7; D: 31,5) . 10^{-5} M], 20°C için, pH ile değişimi

H₂A' nın Reaksiyon Hızı Üzerine Cu(II) İyon Konsantrasyonunun Etkisi

Cu(II) iyon konsantrasyonundan bağımsız (K) spesifik hız sabitleri, (kd) nin [Cu(II)] 'e karşı grafiklerinin eğimlerinden, Cu(II)-sitrik asit- H₂A sistemi için, bulundu (Şekil 3). Regrasyon analizi yardımı ile hesaplanan spesifik hız sabitleri Çizelge 1 de verildi.



Şekil 3. Cu(II) iyon varlığında askorbik asit oksidasyonuna, 20°C için Cu(II) iyonunun katalitik etkisi. $k_d = \text{Cu(II)}$ iyon varlığında ve yokluğundaki birinci derece hız sabitleri arasındaki fark, pH değerleri (A: 3,35; B:4,5; C: 6,0; D: 6,5)

Çizelge 1. Farklı sıcaklık ve pH lerde askorbik asidin Cu(II) iyon katalizli oksidasyonunun (K), Spesifik hız sabitleri

pH	t °C	$K \pm S_K (M^{-1} \cdot \text{dak}^{-1})$	r^2
3,35	20,0	$31,09 \pm 3,00$	0,983
	25,0	$34,63 \pm 0,60$	0,999
	30,0	$53,41 \pm 6,00$	0,974
	35,0	$66,10 \pm 22,00$	0,815
4,50	20,0	$48,56 \pm 1,00$	0,999
	25,0	$99,49 \pm 5,30$	0,994
	30,0	$137,50 \pm 15,00$	0,976
	35,0	$185,60 \pm 28,00$	0,956
6,00	20,0	$40,64 \pm 1,15$	0,998
	25,0	$75,43 \pm 4,40$	0,993
	30,0	$107,60 \pm 13,8$	0,968
	35,0	$122,30 \pm 9,40$	0,988
6,50	20,0	$33,83 \pm 2,20$	0,992
	25,0	$53,68 \pm 3,40$	0,992
	30,0	$87,65 \pm 8,90$	0,980
	35,0	$103,00 \pm 5,20$	0,995

S_K : K değerlerinin standart sapması

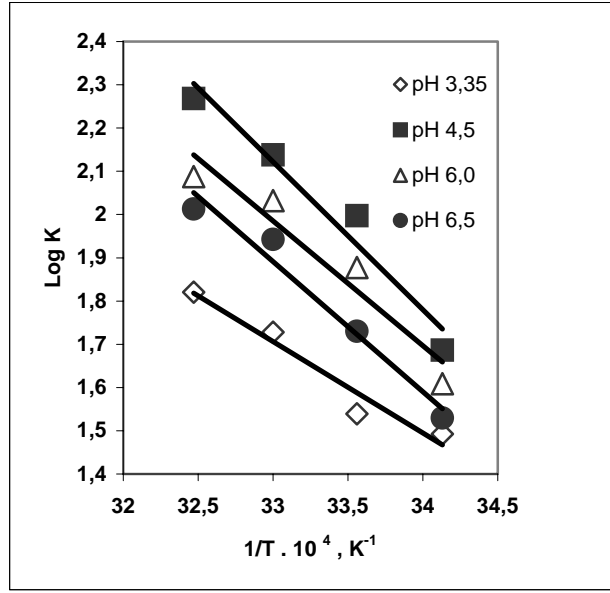
Sıcaklık Etkisi

İzlenen sıcaklık aralığı dar olmasına rağmen, sıcaklık arttıkça tüm spesifik hız sabitlerinin arttığı görüldü (Çizelge 1). Oksidasyon aktivasyon enerjisi, E_a , Arrhenius eşitliği (3) ve (4) ile verilmiştir [24, 25].

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT} \quad (3)$$

$$\text{Log } K = \text{Log } A - E_a / 2.303 RT \quad (4)$$

Burada K, birinci derece reaksiyonun spesifik hız sabiti; A, Arrhenius sabiti ya da Frekans faktörü; R, gaz sabiti ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T, mutlak sıcaklık (K) ve E_a , aktivasyon enerjisidir. (Log K) nın ($1/T$) ye karşı çizilen grafiklerindeki doğruların (Şekil 4) eğimlerinden ($-E_a / 2.303 RT$) aktivasyon enerjileri, y eksenini kesim noktalarından da (Log A) ve dolayısıyla A Frekans faktörleri hesaplanmıştır.



Şekil 4. Askorbik asidin Cu(II) iyon katalizli oksidasyonunun sıcaklık ile değişimi, Arrhenius Eğrisi

Geçiş hali teorisinde,

$$K = RT / Nh \cdot e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-\Delta H^* / RT} \quad (5)$$

dir. Burada N, Avogadro sayısı ($6,02 \times 10^{23}$); h, Planck sabiti ($6,624 \times 10^{-34} \text{ Js}$); ΔS^* , aktivasyonun entropisi; ΔH^* aktivasyonun entalpisidir.

(5) denklemini (3) denkleminin ile karşılaştırıldığında A Frekans faktörünün $RT / Nh \cdot e^{\Delta S^* / R}$ ye eşit olduğu görülür (6 eşitliği).

$$A = RT / Nh \cdot e^{\Delta S^* / R} \quad (6)$$

Sıvı ve katılar için, aktivasyon enerjisi ile aktivasyon entalpsi arasında (7) bağıntısı, aktivasyon serbest enerjisi, entalpsi ve entropisi arasında da (8) bağıntısı vardır.

$$E_a = \Delta H^* + RT \quad (7)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (8)$$

Şekil 4 deki doğruların eğimleri ve y eksenini kesim noktaları ile tüm termodinamik parametreler, 20° - 35°C sıcaklık aralığında yukarıdaki denklemler yardımıyla hesaplanarak Çizelge 2 de verildi.

Çizelge 2. Termodinamik parametreler

pH	Eğim 10 ⁻⁴	Kesim noktası	A ^a	E _a ^b ± S _{Ea}	r ²	ΔH ^{*b}	ΔG ^{*b}	ΔS ^{*c}
3,35	-0,212	8,674	7,80 × 10 ⁶	40,4 ± 0,17	0,952	37,9	52,7	- 49,1
4,50	-0,3417	13,398	4,17 × 10 ¹¹	65,4 ± 0,28	0,955	62,9	65,9	- 9,79
6,00	-0,2882	11,497	5,23 × 10 ⁹	55,2 ± 0,23	0,926	52,7	60,4	- 25,6
6,50	-0,3011	11,829	1,12 × 10 ¹⁰	57,7 ± 0,24	0,968	55,1	62,0	- 22,8

a: s⁻¹, b: kJ. mol⁻¹, c: J. mol⁻¹ K⁻¹, S_{Ea}: E_a değerlerinin standart sapması

Atmosferdeki havanın yaklaşık olarak hacimce % 21' i oksijendir ve nış. da yoğunluğu 1.429 g / L dir. 1 litre çözeltide 31 mL oksijen çözünmektedir [25]. Elde edilen sonuçlar; hava oksijeni ile doyurulmuş çözeltilerde askorbik asidin oksidasyonuna aittir ve reaksiyon hızı, oksijenin çözünme hızından düşük olduğu için reaksiyon çözeltilisinin oksijenle doyurulmuş olduğu kabul edilmiştir [13]. Askorbik asidin, sitrat tamponunda, moleküler oksijen ile, bakır-iyon katalizli ve katalizsiz oksidasyonu, değişen sıcaklık ve pH değerlerinde araştırıldı. pH 4.5 de askorbik asidin oksidasyonunun çalışılan diğer pH' lere göre en fazla olduğu ve dolayısıyla aktivasyon enerjisinin, E_a 65.4 kJ / mol , en büyük değerde olduğu saptandı. Eison- Perchonok ve Downes, askorbik asidin oksidasyon kinetiğinin çözünen oksijenin konsantrasyonuna bağlı olarak aktivasyon enerjilerini; oksijen % 10 iken E_a 39.58 kJ / mol ve % 21 iken 68.68 kJ / mol olduğunu bulmuşlardır [19]. Blasco ve arkadaşları, askorbik asidin termal oksidasyonunu çeşitli sıcaklıklarda (110-140°C) aerobik ve anaerobik koşullarda çalışmışlardır. Birinci derece reaksiyon kinetiğini izleyen oksidasyonda, E_a yı sırasıyla 46.36 ve 49.57 kJ / mol olarak bulmuşlardır [26].

4. SONUÇ

Askorbik asidin kararlılığı üzerine, Cu(II) iyonlu çözeltilerinde, çeşitli pH koşullarında ve tampon bileşenlerinin kimyasal rolü [16]; besin hazırlama, saklama ve formülasyonunda pratik uygulamalar için önemli bir temel sağlar. Askorbik asit oksidasyonu, asetat ve tartarat gibi anyonlardan daha çok sitrat anyonu tarafından engellendiği için, sitrat anyonu bu özelliği ile meyve suları ve içeceklere, içindeki askorbik asidi oksidasyondan koruma amacı ile, koruyucu olarak katılır.

Bu çalışmada, askorbik asidin, sitrat tamponunda, moleküler oksijen ile, bakır-iyon katalizli ve katalizsiz oksidasyonu, değişen sıcaklık ve pH değerlerinde araştırıldı. pH 4.5 de askorbik asidin oksidasyonunun en fazla olduğu ve dolayısıyla aktivasyon enerjisinin en büyük değerde olduğu saptandı. Hesaplanan birinci derece spesifik hız sabitleri; pH 3,35 de 31,09 (20°C) – 66,10 (35°) ; pH 4,5 de 48,56 (20°C) – 185,6 (35°C) ; pH 6,0 da 40,64 (20°C) – 122,3 (35°C) ; pH 6,5 de 33,83 (20°C) – 103,0 (35°C) M⁻¹.dak⁻¹ olarak bulundu. Spesifik hız sabitleri yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjileri de değişen pH' llerde ; 40,4 - 65,4 kJ.mol⁻¹ aralığında, aktivasyon entalpileri; 37,4 – 62,9 kJ.mol⁻¹ , aktivasyon entropileri; - 9,79 ile – 49,1 J.mol⁻¹.K⁻¹ ve aktivasyon Gibbs serbest enerjileri ise 52,7 – 65,9 kJ. mol⁻¹ aralığında bulundu. Askorbik asidin bakır katalizli oksidasyonunda sitrat anyonunun koruyuculuğu sıcaklıkla azalmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından, (No: 92-B-01-02-01), desteklenmiştir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Ottoway P.B. , “ Stability of vitamins in food. Ch. 5 . In The Technology of Vitamins in Food” ,Chapman and Hall (Ed.), Glasgow, 1993, 99-102.
- [2] Weissberger A., Lu Valle J.E., “Oxidation processes. XVII. The autoxidation of ascorbic acid in the presence of copper”, J. Am. Chem. Soc., 66, 700-705, 1944.
- [3] Khan M. M. T., Martel A. E., “Metal ion- and metal chelate- catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. I. Cupric and ferric ion- catalyzed oxidation”, J. Am. Chem. Soc. 89, 4176–4185, 1967 a.
- [4] Khan M. M. T., Martel A. E. “Metal ion- and metal chelate- catalyzed oxidation of ascorbic acid by molecular oxygen. II. Cupric and ferric chelate catalyzed oxidation”, J. Am. Chem. Soc. 89, 7104–7111, 1967 b.
- [5] Ogata Y., Kosugi Y., Morimoto T. “Kinetics of the cupric salt- catalyzed autoxidation of L– ascorbic acid in aqueous solutions”, Tetrahedron, 24, 4057– 4066, 1968.
- [6] Davidson R. S., Grieger – Block R. A, “The effect of mass transfer on apparent ascorbic acid autoxidation kinetics”, J. Am. Inst. Chem. Eng., 23, 529–538, 1977.
- [7] Birch G.G., Pepper T., “Protection of vitamin C by sugars and their hydrogenated derivatives”, J. Agric. Food Chem., 31, 980–985, 1983.
- [8] Imer F., Köseoğlu A., Sefer T., “Determination of ascorbic acid in various vegetables and fruits by polarographic method”, J. Pharm. Marmara, 5(2), 115-121, 1989.
- [9] Martell A. E., “Chelates of ascorbic acid .Ch. 7. In Ascorbic Acid: Its Chemistry and Metabolism and Uses”. P. A. Seib and B. M. Tolbert (Ed.). Advances in Chemistry Series 200. Am. Chem. Soc. Publishing, Washington, DC., 1982, 153-158.
- [10] Davies M. B., “Reactions of L– ascorbic acid with transition metal complexes”, Polyhedron, 11, 285-321, 1992.
- [11] Schwertnerova E., Wagnerova D. M., Veprek- Siska J., “Catalytic effect of copper ions and chelates on the oxidation of ascorbic acid”, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 41, 2463-2472, 1976.
- [12] Mikova K., Kyzlink V., Heinzova A. A., “Oxidative destruction of L- ascorbic acid in the presence of glutamic acid and copper”, Scientific papers of the Prague Inst. of Chem. Technology., 52, 15- 36, 1981.
- [13] Şahbaz F., Somer G., “The effect of citrate anions on the kinetics of cupric ion-catalysed oxidation of ascorbic acid”, Food Chem. 47, 345–349, 1993.
- [14] Scarpa M., Vianello F., Signor F., vd., “Ascorbate oxidation catalyzed by bis (Histidin) copper (II)”, Inorg. Chem., 36, 5201-5206, 1996.
- [15] Ohta Y., Shiraishi N., Nishikawa T., vd, “Copper- catalyzed autoxidations of GSH and L– ascorbic acid : mutual inhibition of the respective oxidations by their coexistence”, Biochim. Biophys. Acta, 1474, 378-382, 2000.
- [16] Imer, F., Sonmezoglu, I. C., Kozcaz, M. “The role of buffers on the kinetics of L- ascorbic acid oxidation catalyzed by copper (II)”, Ital. J. Food Sci., 15, 521-529, 2003.
- [17] Imer, F., Sonmezoglu, I., Yildogan, B., vd., “Kinetic study of copper (II)- and iron (III)- catalyzed oxidation of L-ascorbic acid in aspartame-containing aerated solution: protection of ascorbic acid”, Ital. J. Food Sci. 20, 5-21, 2008.
- [18] İmer F., Aldemir E., Kılıç H., vd., “The Protective Effect of Amino Acids on the Copper(II)–Catalyzed Autoxidation of Ascorbic Acid”, J.Food and Drug Analysis., 16, 6, 46 – 53, 2008.

- [19] Eison-Perchonok, M.H., Downes, T.W., "Kinetics of ascorbic acid autoxidation as a function of dissolved oxygen concentration and temperature", J. Food Sci., 47, 765 - 773, 1982.
- [20] Hsieh, Y.H. P., Haris, N. D., "Effect of sucrose on oxygen uptake of ascorbic acid in a closed aqueous system", J. Agric. Food Chem., 41, 259-262, 1993.
- [21] AOAC. "Official Methods of Analysis" 16 th. ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington. DC, 1998.
- [22] Weast R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 62 nd ed. Chemical Rubber Co. Florida, 1982.
- [23] Warner R.C., Weber I., "The cupric and ferric citrat complexes", J.Am.Chem.Soc., 75, 5086- 5094, 1953.
- [24] Castellan G.W., "Physical Chemistry" Second edition, Addison- Wesley Publishing Company, London, 1971.
- [25] Mortimer C. E., "Chemistry, A Conceptual Approach" Fourth edition, D. Van Nostrand Company, New York, 1979.
- [26] Blasco R., Esteve M.J., Frigola A., Rodrigo M., "Ascorbic acid degradation kinetics in mushrooms in a high-temperature short-time process controlled by a thermoresistometer" Lebensm.-Wiss. U.-Technol., 37, 171-175, 2004.

KISALTMALAR

- CDTA: Çikloheksandiamintetrasetik asit
 EDTA: Etilendiamintetrasetik asit
 NTA: Nitrilotriasetik asit
 HA : Askorbik asidin monoanyonik şekli
 HA. : Askorbik asit radikali
 H₂A: Askorbik asidin disosiye olmamış şekli
 DCPiP: 2,6-diklorofenol-indofenol
 k: Birinci derece hız sabiti (dak⁻¹)
 k_d : Cu(II) iyonu varlığında ve yokluğundaki hız sabitleri arasındaki fark
 K : Bakır konsantrasyonundan bağımsız spesifik hız sabiti, K= k_d/ [Cu(II)],
 S_K : K değerlerinin standart sapması
 E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ.mol⁻¹)
 S_{Ea} : Aktivasyon enerjisi değerlerinin standart sapması
 K : Mutlak sıcaklık, (Kelvin)
 ΔS* : Aktivasyon entropisi (J.mol⁻¹.K⁻¹)
 ΔH* : Aktivasyon entalpisi (kJ.mol⁻¹)
 ΔG* : Aktivasyon serbest enerjisi (kJ.mol⁻¹)
 A : Frekans faktörü ya da Arrhenius sabiti (s⁻¹)
 N : Avogadro sayısı (6,02 x 10²³)
 h : Planck sabiti (6,624 x 10⁻³⁴ Js)
 R : Gaz sabiti (8,314 J/ mol. K)