



CHEMIA ŻYWNOSCI



Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35
71-270 Szczecin



ĆWICZENIE 8.

Oznaczanie kwasowości

Na kwasowość surowców i produktów spożywczych mają wpływ przede wszystkim naturalne kwasy organiczne (kwas jabłkowy, cytrynowy, mlekowy), oraz kwasy celowo dodawane w procesie technologicznym (np. w marynatach) lub kwasy wytwarzane w procesach fermentacyjnych sacharydów (kwas mlekowy). Ponadto na kwasowość wpływają również kwasy tłuszczowe (masłowy, palitynowy, oleinowy) powstające najczęściej w wyniku częściowej hydrolizy tłuszczów (działanie lipaz). Procesy te są niekorzystne, a wzrost kwasowości spowodowany nimi świadczy o psuciu się produktu. Wśród czynników wpływających na kwasowość niektórych produktów należy wymienić również białka i produkty ich rozpadu (polipeptydy, peptydy i aminokwasy) powstające w wyniku obróbki technologicznej lub działania rodzimych enzymów proteolitycznych.

W celu porównania zachowania się kwasów mocnych i słabych w roztworach, wprowadzono pojęcia kwasowości aktywnej (czynnej) i potencjalnej (biernej). Ponadto ważną analizą świadczącą o prawidłowości procesu technologicznego oraz przechowywania jest oznaczenie kwasowości lotnej.

1. Kwasowość aktywna (czynna) dotyczy tej części kwasowych jonów wodorowych, które występują w roztworze w postaci jonów hydroniowych H_3O^+ . Kwasowość aktywna definiowana jest jako rzeczywiste stężenie jonów hydroniowych H_3O^+ i wyrażana jako ujemny logarytm dziesiętny z ich stężenia co można zapisać:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Kwasowość aktywna zależy przede wszystkim od mocy kwasu obecnego w roztworze i odgrywa ważną rolę w charakterystyce produktów spożywczych, ponieważ wskazuje na stopień zakwaszenia, a więc charakteryzuje ich jakość i smak. Kwasowość aktywną można oznaczać potencjometrycznie lub kolorymetrycznie.

Metody potencjometryczne pozwalają na wyznaczenie pH badanego roztworu poprzez pomiar siły elektromotorycznej ogniwa utworzonego z elektrody wskaźnikowej (zanurzonej w roztworze badanym) i elektrody porównawczej (zanurzonej w roztworze standardowym), a więc różnicy potencjału tych dwóch elektrod. Obecnie do pomiarów pH stosuje się elektrody kombinowane, w których obie elektrody są umieszczone we wspólnej obudowie. Elektroda składa się z części wskaźnikowej (elektroda szklana) oraz odniesienia (elektroda chlorosrebrowa).

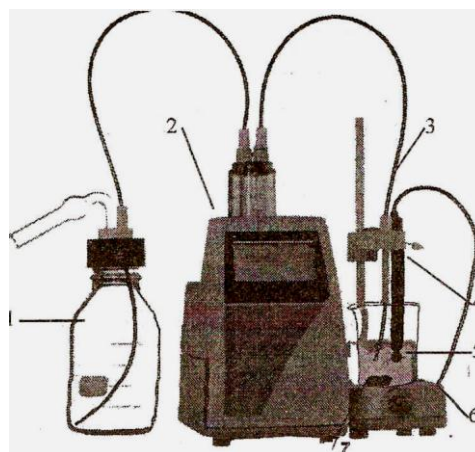
Metody wskaźnikowe polegają na określeniu pH przy użyciu wskaźników kwasowo-zasadowych (np. papierki uniwersalne), które zmieniają barwę przy różnych stężeniach pH. Metody te są mało dokładne.

2. Kwasowość potencjalna (bierna) wyraża całkowite stężenie w roztworze kwasowych atomów wodoru występujących zarówno w postaci zdysocjowanej, jak i niezdisocjowanej, które w reakcji z zasadami ulegają zobojętnieniu. Jest ona jednakowa dla kwasów słabych, jak i mocnych przy tym samym stężeniu molowym jonów wodorowych w roztworze. Kwasowość potencjalną wyznacza się na podstawie miareczkowania alkacymetrycznego. Jednak nie we wszystkich produktach spożywczych do oznaczania kwasowości biernej można zastosować miareczkowanie z użyciem wskaźników

alkacymetrycznych. Obecność naturalnych barwników o intensywnym zabarwieniu uniemożliwia zaobserwowanie końcowego punktu miareczkowania. W takich przypadkach stosuje się miareczkowanie z użyciem wskaźników bądź potencjometryczne.

Miareczkowanie z użyciem wskaźników sprowadza się do miareczkowania zasadą i sprawdzania zmian pH w trakcie analizy przy użyciu papierków wskaźnikowych (np. lakmus). Metoda ta jest mało dokładana, co związane jest z niedokładnym pomiarem pH przy użyciu wskaźników i stratami roztworu badanego podczas sprawdzania pH.

Miareczkowanie potencjometryczne polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa. Analizę przeprowadza się przez dodawanie małymi porcjami zasady do badanej próbki umieszczonej na mieszadle magnetycznym przy jednoczesnym pomiarze zmian pH wynikających ze zmiany stężenia jonów w roztworze. Obecnie do miareczkowania potencjometrycznego stosowane są nowoczesne urządzenia nazywane titratorami (rys 1), w których analiza została zautomatyzowana przez zastosowanie modułu (titrator, 2) automatycznie dozującego zasadę i rejestrującego zmiany pH (wbudowany potencjometr) w trakcie miareczkowania.

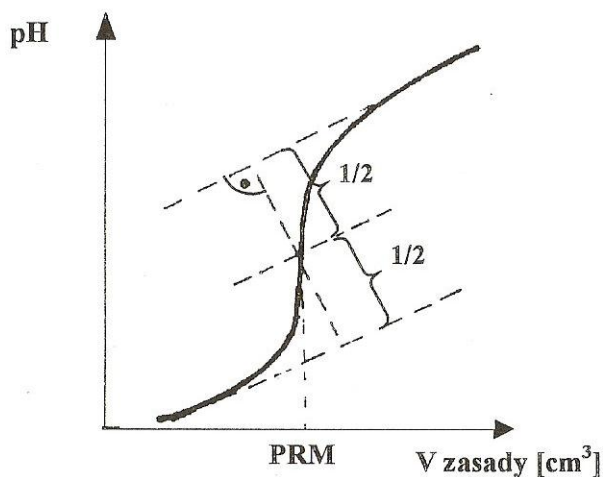


Rysunek 1. Zestaw do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego: 1- butla z roztworem zasady, 2 - titrator, 3 - końcówka dozująca zasadę, 4 - elektroda, 5 - miareczkowany roztwór, 6 - mieszadło magnetyczne, 7 - mieszadło (Klepicka, 2005)

W metodzie tej do wyznaczenia objętości zasady zużytej do zobojętnienia badanej próbki stosuje się dwie metody. W metodzie pierwszej miareczkowanie prowadzi się do pH około 8.1 i na drodze interpolacji wyznacza się ilość zasady, przy dodaniu której osiągnięto pH 8.1. Druga metoda polega na miareczkowaniu badanej próbki do pH 10,0 przy jednoczesnym notowaniu wartości pH i objętości zasady dodanej podczas miareczkowania. Następnie wykreśla się krzywą miareczkowania przedstawiającą zależność zmian pH od ilości dodanej zasady (rys. 2). Następnie metodą graficzną wyznacza się punkt równoważności molowej i odczytuje odpowiadającą mu objętość [cm³] zużytej zasady. Metoda ta jest bardziej dokładna i jest wykorzystywana w titratorach, w których podczas miareczkowania automatycznie wykreślana jest krzywa miareczkowania.

Kwasowość potencjalną najczęściej wyraża się w następujących jednostkach:

- molowości - liczba moli kwasu w 1000 cm³ roztworu;
- procentach masowych - gramy kwasu w 100 g roztworu;
- procentach mieszanych - gramy kwasu w 100 cm³ roztworu.



Rysunek 2. Metoda graficzna wyznaczania punktu równoważności molowej (PRM) (Klepacka, 2005)

Surowce i produkty spożywcze zawierają w swoim składzie różne kwasy wobec tego umownie przelicza się kwasowość na kwas dominujący w danym produkcie. W tabeli 1 podano produkty oraz kwas występujący w nich w przewodzie.

Poniżej podano sposób obliczeń kwasowości potencjalnej koncentratu pomarańczowego. W produkcie tym kwasem występującym w przewodzie jest kwa cytrynowy można więc zapisać przebieg reakcji:

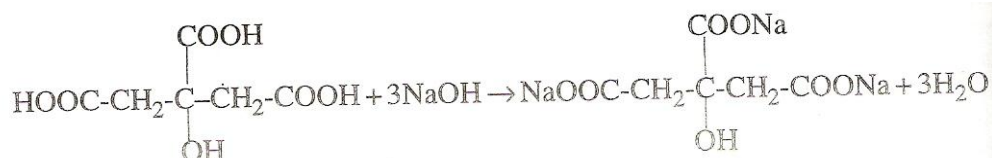


Tabela . 1. Produkty i surowce spożywcze i rodzaje kwasów występujących w nich w przewodzie (Klepacka, 2005)

Rodzaj produktu	Kwas występujący w przewodzie	Wzór chemiczny	Masa molowa [g/mol]
Mleko, kapusta, ogórki kiszane	mlekowy	CH ₃ -CH(OH)-COOH	90
Owoce jagodowe i cytrusowe	cytrynowy	HOOC-CH ₂ -C(OH)-COOH-CH ₂ COOH	192
Owoce ziarnkowe i pestkowe	jabłkowy	COOH-CH(OH)-CH ₂ COOH	134
Winogrona	winowy	COOH-CH(OH)-CH(OH)-COOH	150
Szczaw, szpinak	szczawiowy	HOOC-COOH	90
Marynaty	octowy	CH ₃ -COOH	60

Na podstawie reakcji można zapisać:

$$c_{mz} \cdot V_z = 3 \cdot c_{mk} \cdot V_k \quad (1)$$

gdzie:

$c_{mz} \cdot c_{mk}$ - odpowiednio stężenie molowe zasady i kwasu (badanej próbki),

$V_z \cdot V_k$ - odpowiednio objętość zasady i kwasu (badanej próbki).

Ze wzoru (1) wyznacza się stężenie kwasu:

$$c_{mk} = \frac{c_{mz} \cdot V_z}{3 \cdot V_k} \quad [\text{mol/dm}^3] \quad (2)$$

W celu przeliczenia na kwas cytrynowy w 100 cm³ lub 100 g produktu należy pomnożyć wynik otrzymany ze wzoru 2 przez masę molową kwasu oraz ewentualne rozcieńczenie próbki i podzielić przez 10:

$$m_k = \frac{c_{mk} [\text{mol/dm}^3] \cdot 192 [\text{g/mol}] \cdot R}{10} \quad [\text{g/100 cm}^3]$$

gdzie:

m_k - masa kwasu w 100 cm³ próbki,

192 g/mol - masa molowa kwasu cytrynowego,

R - rozcieńczenie.

Do wyrażania kwasowości potencjalnej stosuje się również jednostki umowne między innymi:

- **stopnie Delbrücka**, które odpowiadają liczbie cm³ roztworu ługu o stężeniu 1 mol/dm³ zużytego na zobojętnienie 20 cm³ roztworu kwasu;
- **stopnie Soxhleta-Henkla**, które odpowiadają liczbie cm³ roztworu ługu o stężeniu 0,25 mol/dm³ zużytego na zobojętnienie kwasów obecnych w 100 cm³ roztworu, np. mleka;
- **stopnie kwasowości** wyrażające liczbę cm³ roztworu ługu o stężeniu 1 mol/dm³ zużyta na zobojętnienie kwasów zawartych w 100 g próbki, np. mąki.

3. Kwasowość lotna produktów spożywczych wynika z obecności w nich kwasów, głównie kwasu octowego, a w przypadku kiszonek - także kwasów: masłowego i propionowego, które są lotne z parą wodną. Poziom kwasowości lotnej mogą zawyżać kwasy dodawane celowo do produktu jako konserwanty, np. kwas siarkawy, a ponadto kwas węglowy, którego bezwodnik (CO₂) zawarty jest w powietrzu. Dlatego przeprowadzone oznaczenie powinno eliminować

wpływ tych czynników na końcowy wynik. Pomiar kwasowości lotnej przeprowadza się w dwóch etapach. W pierwszym z nich oddestylowuje kwasy lotne w specjalnych aparatach posiadających generatory pary wodnej, która obniża prężność par kwasów o wyższej temperaturze wrzenia od 100°C. W następnym etapie przeprowadza się miareczkowanie alkacymetryczne. Aby wyeliminować wpływ CO₂ na wynik oznaczenia, miareczkowanie roztworem ługu przeprowadza się na gorąco, po ogrzaniu próbki do wrzenia. Poziom kwasowości lotnej jest wskaźnikiem prawidłowości prowadzonego procesu technologicznego oraz składowania produktów i surowców. Na przykład wysoka kwasowość lotna kiszonek świadczy o heterofermentacji. Dlatego zawartość kwasów lotnych w przeliczeniu na kwas octowy jest ściśle określona w normach jakościowych i przekroczenie wartości maksymalnych często dyskwalifikuje produkt z dalszego obrotu.

Zadanie 1. Oznaczanie kwasowości miareczkowej mąki

Zasada metody

Metoda polega na miareczkowaniu substancji kwaśnych zawartych w określonej ilości przygotowanej zawiesiny mąki kukurydzianej i mąki sojowej wobec wskaźnika - fenoloftaleiny.

Ćwiczenie wykonać dla obu rodzajów mąki.

Odważyć dwie próbki mąki po 2,5 g z dokładnością do 0,01 g i przenieść je do 2 kolb stożkowych o pojemności 100 cm³. W cylindrze miarowym odmierzyć 50 cm³ wody destylowanej. Do próbki mąki w kolbie dodać około 10 cm³ wody z cylindra, całość dokładnie wymieszać szklaną bagietką celem rozbicia grudek mąki. Dodać resztę wody z cylindra przy ciągłym mieszaniu zawartości kolby, odstawić na 5 minut (czynności powtórzyć dla drugiej próbki). Zmierzyć wartość pH przygotowanych zawiesin przy użyciu papierków wskaźnikowych (lub pH metru).

Do obydwu kolb dodać po 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować z biurety roztworem NaOH do uzyskania lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez ok. 1 minutę.

Czas wykonania oznaczenia, liczony od momentu dodania pierwszej porcji wody do zakończenia miareczkowania, nie powinien przekroczyć 12 min.

Obliczenie wyników

Kwasowość mąki wyrazić w stopniach kwasowości, to jest liczbą cm³ 1-molowego wodorotlenku sodu zużytego do zobojętnienia wolnych kwasów i wodorosoli zawartych w 100 g mąki [cm³ 1-molowego NaOH/100 g]. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń, w których obliczona kwasowość mąki nie różni się więcej niż o 0,2. Wynik zaokrągla się do 0,1 stopnia.

Interpretacja wyników

Mąka wykazuje odczyn kwaśny głównie z powodu obecności kwaśnych fosforanów magnezu, potasu i wapnia. Jest to tak zwana kwasowość fosforanowa. W czasie przechowywania następuje wzrost kwasowości związany z działalnością rodzimych enzymów powodujących rozkład związków fosforanowych, tłuszczów i białek. Powoduje to wzrost zawartości substancji kwaśnych, takich jak: kwas fosforowy, kwasy tłuszczowe i aminokwasy. Z punktu widzenia jakości najbardziej niekorzystny jest wzrost kwasowości spowodowany rozkładem tłuszczów.

Mąki niskowyciągowe charakteryzują się niższą kwasowością niż mąka razowa zawierająca więcej otrąb wykazujących dużą kwasowość. Zgodnie z wymaganiami normy kwasowość mąk pszennych nie powinna być wyższa od: 3 stopni (dla mąki tortowej, poznańskiej i krupczatki), 5 stopni (dla mąki pszennej 650 i 850) i 8 stopni (mąka typu graham 1850 i razowa 2000). Dla mąki żytniej kwasowość wyrażona w stopniach zawiera się w przedziale od 5 do 8, zależnie od jej typu.

Zadanie 2. Oznaczanie kwasowości miareczkowej napoju herbacianego

Zasada metody

Metoda polega na miareczkowaniu substancji kwaśnych zawartych w określonej ilości przygotowanego napoju herbacianego wobec wskaźnika - fenoloftaleiny.

Do zlewki o pojemności 250 cm³ wsypać 5 g (odważonego z dokładnością do 0,01 g) granulatu herbaty rozpuszczalnej. W cylindrze miarowym odmierzyć 100 cm³ wody destylowanej i dodać do próbki granulatu, całość dokładnie wymieszać szklaną bagietką. Zmierzyć wartość pH przygotowanego roztworu przy użyciu papierka wskaźnikowego (lub pH-metru). Następnie przygotowany napój herbaciany przenieść do 2 kolb stożkowych o pojemności 100 cm³ (napój należy odmierzyć przy użyciu cylindra miarowego – po 50 cm³ do każdej kolby).

Do każdej z kolb dodać 3 krople fenoloftaleiny i miareczkować z biurety roztworem NaOH do uzyskania lekko różowego zabarwienia utrzymującego się przez ok. 1 minutę.

Obliczenie wyników

Kwasowość herbaty rozpuszczalnej wyrazić w stopniach kwasowości, zużytego do zobojętnienia wolnych kwasów i wodorosoli zawartych w 100 g herbaty [cm³ 1-molowego NaOH/100 g]. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń, w których obliczona kwasowość herbaty nie różni się więcej niż o 0,2. Wynik zaokrągla się do 0,1 stopnia.