

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ НА pH ФРУКТОВЫХ СМУЗИ

*Е.А. Трилинская, В.Н. Тимофеева, С.В. Потоцкая,  
Л.М. Павловская*

Проведена оценка работы буферных систем однокомпонентных фруктовых пюре и смузи на их основе при добавлении растворов яблочной и молочной кислот и их солей.

### Введение

Органические кислоты во фруктовых пюре и продуктах на их основе могут находиться в свободном виде, в виде солей или сложных эфиров. Количество органических кислот и их производных определяет качество пищевых продуктов, их вкус, условия переработки и хранения продуктов. Органические кислоты и их производные представляют собой буферные системы, которые и поддерживают постоянство активной кислотности (рН) во фруктовых пюре и продуктах на их основе [1].

Компоненты буферной смеси всегда находятся в состоянии химического или биохимического равновесия. В такой системе значение рН слабо меняется при концентрировании, разбавлении и введении относительно небольшого количества веществ, которое взаимодействует с одним из компонентов буферной системы. В производстве пищевых продуктов на основе фруктовых пюре чаще всего компонентами буферной системы являются слабая кислота и ее соль с сильным основанием. В процессе добавки солей слабых кислот или самих слабых кислот можно нейтрализовать сильнокислые и сильнощелочные растворы, т. е. сделать их слабокислыми и слабощелочными. В консервном производстве установление и поддержание оптимального значения рН имеет очень большое значение. Критерием выбора температуры стерилизации служит величина активной кислотности продукта и этот показатель отнесен к показателям безопасности консервов. Максимальная величина рН, подавляющая развитие *Cl. Botulinum*, для различных органических кислот будет разной: для яблочной – 4,03–4,44; для молочной – 4,09; для лимонной – 4,00–4,85. Низкое значение рН способствует продлению срока годности продукта, так как создает неблагоприятные условия для развития микроорганизмов и усиливает действие консервантов.

Буферными растворами в широком смысле слова называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра (рН, потенциала системы, концентрации катионов металла и т.д.) при изменении состава системы.

Кислотно-основными буферными растворами называют растворы, сохраняющие примерно постоянное значение рН при добавлении к нему небольших количеств сильной кислоты или сильного основания, а также при разбавлении и концентрировании.

Кислотно-основные буферные растворы могут состоять из слабой кислоты и сопряженного с ней основания [1].

рН такого буферного раствора можно вычислить по уравнению Гендерсона-Хассельбаха. Из этого уравнения следует, что рН буферного раствора зависит от соотношения концентрации кислоты и сопряженного с ней основания. Поскольку при разбавлении или концентрировании это соотношение не изменяется, то и рН остается постоянным. Разбавление, разумеется, не может быть безграничным. При очень сильном разбавлении рН раствора изменится, так как, во-первых, концентрации компонентов станут настолько малыми, что уже нельзя будет пренебречь автопротолизом воды, а во-вторых, коэффициенты активности заряженных и незаряженных частиц по-разному зависят от ионной силы раствора.

Буферный раствор сохраняет постоянное значение рН при добавлении лишь небольших количеств сильной кислоты или сильного основания. Способность буферного раствора «со-

противляться» изменению рН зависит не только от соотношения концентрации кислоты и сопряженного с ней основания, а также от их суммарной концентрации и характеризуется буферной емкостью. Понятие «буферная емкость» было предложено в 1922 году американским биохимиком Д. Декстером Ван Слайком в качестве критерия количественно характеризующего буферное действие [2].

Буферной емкостью ( $\beta$ ) называют отношение бесконечно малого увеличения концентрации сильной кислоты или сильного основания в растворе (без изменения объема) к вызванному этим увеличением изменению рН.

В случае кислоты перед рН ставят знак минус, так как рН при этом уменьшается, а буферная емкость – величина положительная [2].

Авторы предлагают буферную емкость рассчитывать по следующим уравнениям:

$$\beta = - \frac{d c_k}{d \text{pH}} = \frac{d c_{\text{осн}}}{d \text{pH}}, \quad (1)$$

$$\beta = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} \times c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}^+} + c_{\text{A}^-}}, \quad (2)$$

$$\beta = 2,3 [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{K_{\alpha} c_{\text{буф}}}{(K_{\alpha} + [\text{H}_3\text{O}^+])^2}. \quad (3)$$

В формуле (3)  $c_{\text{буф}}$  означает сумму концентраций  $\text{HA}$  и  $\text{A}^-$  в растворе.

Авторами [3] приводится зависимость буферной емкости от рН. Согласно приведенным данным буферная емкость достигает максимального значения при  $\text{pH} = \text{pK}$ . Из этого вытекает важный вывод: для поддержания постоянного значения рН следует использовать такой буферный раствор, у которого величина  $\text{pK}$  входящей в него кислоты находится как можно ближе к нужному значению рН. Т.е. тот или иной буферный раствор имеет смысл использовать для поддержания рН в интервале  $\text{pK} \pm 1$ . Такой интервал называется областью буферного действия.

Авторы [3] определяют буферную емкость ( $B$ ) как способность буферного раствора не изменять рН при добавлении небольших количеств раствора сильной кислоты или сильного основания. Мерой же буферной емкости предложено считать количество сильной кислоты (сильного основания), которое необходимо добавить к буферному раствору, чтобы изменить его рН на единицу.

Предложена формула для расчета буферной емкости:

$$B = \frac{c_k \times (10 a + 1) - c}{10 a + 1}, \quad (4)$$

где  $a = c_{\text{осн}}/c_k$ ,  $c = c_{\text{осн}} + c_k$ .

Расчеты показывают, что буферная емкость зависит от соотношения концентраций основания и кислоты, т.е. от  $a$ . Чем ближе эта величина к 1, тем больше буферная емкость. Максимальная буферная емкость соответствует соотношению  $c_k \cdot c_o = 1$ , а рН при этом равно  $\text{pK}$ .

Буферная емкость зависит и от абсолютных концентраций  $c_k$  и  $c_o$ . Она возрастает с увеличением концентрации компонентов буферной смеси.

Все пищевые продукты содержат, как правило, несколько пищевых органических кислот и их производных, т.е. несколько буферных систем. Кроме того, в состав многих пищевых продуктов входят карбонатный и фосфатный буферы [4]. Таким образом, в процессе технологической переработки пищевых продуктов при добавлении к ним различных компонентов наблюдается изменение рН, которое, несомненно, связано с буферным действием различных систем.

Цель работы – исследования по оценке работы буферных систем однокомпонентных фруктовых пюре и смузей на их основе.

**Результаты исследований и их обсуждение**

Яблочная кислота готовилась из препарата с маркировкой «ч.д.а».  $M(C_4H_6O_5) = 134$  г/моль. Молочная кислота готовилась из препарата с маркировкой «ч» с массовой долей основного вещества 80 % и плотностью 1,1846 г/мл.

Соли яблочной и молочной кислот готовились добавлением к растворам кислот расчетного количества гидроксида натрия. Стандартизацию растворов кислот производили по стандартному раствору гидроксида натрия.

Величина pH определялась на pH-метре pH-673 с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов.

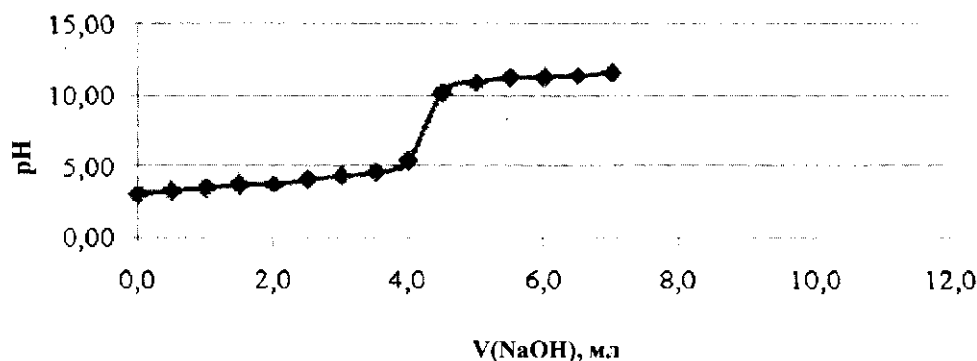
Объектами исследования являлись фруктовые пюре на основе малины, черники, яблок и смузи на их основе. Пюре имеют определенное значение pH.

Согласно литературным данным [5, 6] в продуктах консервного производства могут присутствовать следующие пищевые кислоты: яблочная, лимонная, аскорбиновая, винная и молочная.

Были выбраны две органические кислоты, которые входят в состав фруктовых пюре и продуктов на их основе в наибольшем количестве, – яблочная и молочная.

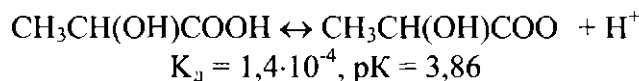
В соответствии с литературными данными [7] были построены кривые титрования яблочной и молочной кислот с концентрацией каждой приблизительно 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

На рисунке 1 представлена кривая титрования молочной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.



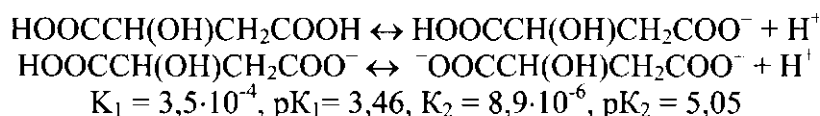
**Рисунок 1 – Кривая титрования молочной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>**

Молочная кислота является одноосновной карбоновой кислотой средней силы.



Как видно из полученной кривой, в диапазоне pH = 3– 4,5 наблюдается область буферного действия. Максимальная буферная емкость для этой кислоты будет наблюдаться при pH близком к 3,86. Таким образом, можно предположить, что если в состав продукта на основе фруктовых пюре будет входить несколько фруктовых кислот, молочная кислота и буферы на их основе, то буферная система на основе молочной кислоты будет работать при pH = 3,75–3,95.

На рисунке 2 представлена кривая титрования яблочной кислоты с концентрацией 0,0475 моль/ дм<sup>3</sup>. Яблочная кислота является слабой двухосновной карбоновой кислотой.



Поскольку константы диссоциации яблочной кислоты близки, отношение  $K_1$  к  $K_2$  меньше, чем  $10^4$ , то кислота будет титроваться как одноосновная. Область буферного действия у этой кислоты гораздо больше, чем у молочной и наблюдается при pH от 3,0 до 5,8. Однако наибольшая буферная емкость будет наблюдаться при pH равном  $pK_1$  и  $pK_2$ , т.е. при pH 3,46 и 5,05.

Так как во фруктовых пюре и продуктах на их основе преобладает яблочная кислота, нами исследовано изменение рН фруктовых пюре при добавлении различного объема буферного раствора, приготовленного на основе яблочной кислоты, которая является безвредной и разрешена для использования в производстве диетических и детских продуктов питания.

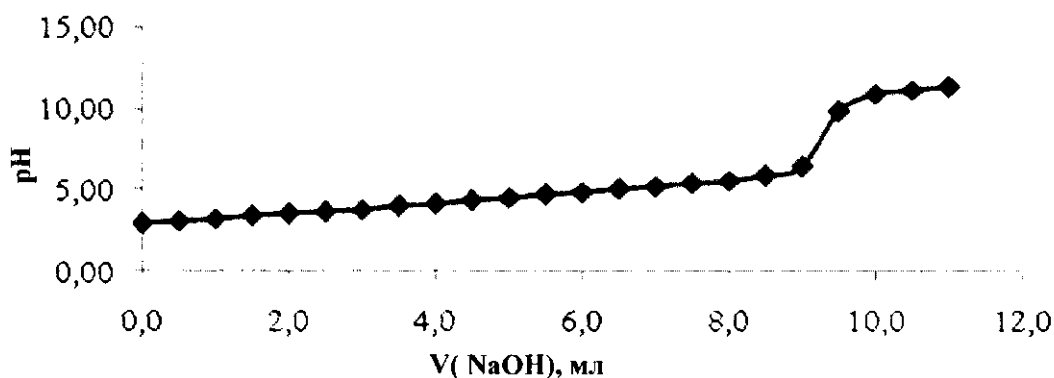


Рисунок 2 – Кривая титрования яблочной кислоты с концентрацией 0,0475 моль/дм<sup>3</sup>

Учитывая то, что буферная емкость возрастает с увеличением концентрации компонентов буферной смеси, были приготовлены буферные растворы на основе яблочной кислоты с рН 4,5 с использованием исходной концентрации кислоты 0,5 моль/дм<sup>3</sup>. При этом рассчитанная по формуле 4 буферная емкость составила 0,137, что практически на порядок выше, чем буферная емкость буферного раствора, полученного на основе яблочной кислоты с концентрацией 0,0475 моль/дм<sup>3</sup>.

Для определения области буферного действия была построена кривая титрования яблочной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (рисунок 3). На основании кривой титрования определены соотношения кислоты и соли этой кислоты для получения буферного раствора с рН 4,5.

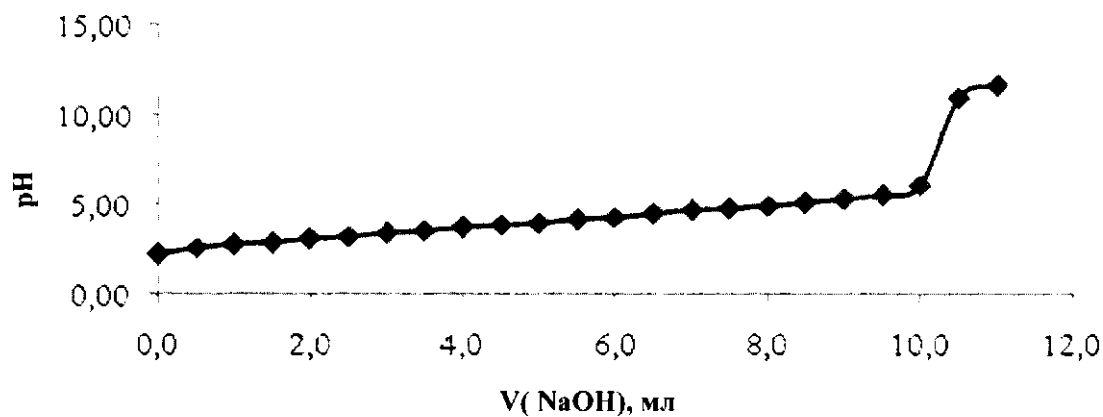


Рисунок 3 – Кривая титрования яблочной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>

На рисунке 4 представлено изменение рН пюре из малины и черники при добавлении к ним различного объема буферного раствора на основе яблочной кислоты с рН 4,5.

Как видно из приведенных данных, видимос изменение рН наблюдается при добавлении к 50 мл пюре 10 мл буферного раствора. Дальнейшее добавление буферного раствора приводит к незначительному изменению рН пюре. Вероятно, при рН  $\geq 3,7$  пюре из малины и при рН  $\geq 3,9$  пюре из черники наблюдается работа собственных буферных систем, входящих в состав этих пюре. Добавление одинаковых объемов буферного раствора к обоим видам пюре приводит к более значительному изменению рН пюре из черники. Это может свидетельствовать о большем значении буферной емкости собственных буферных систем, входящих в пюре из малины.

Такая же картина наблюдается при добавлении этого буферного раствора к пюре из яблок и к пюре из смородины (рисунок 5).

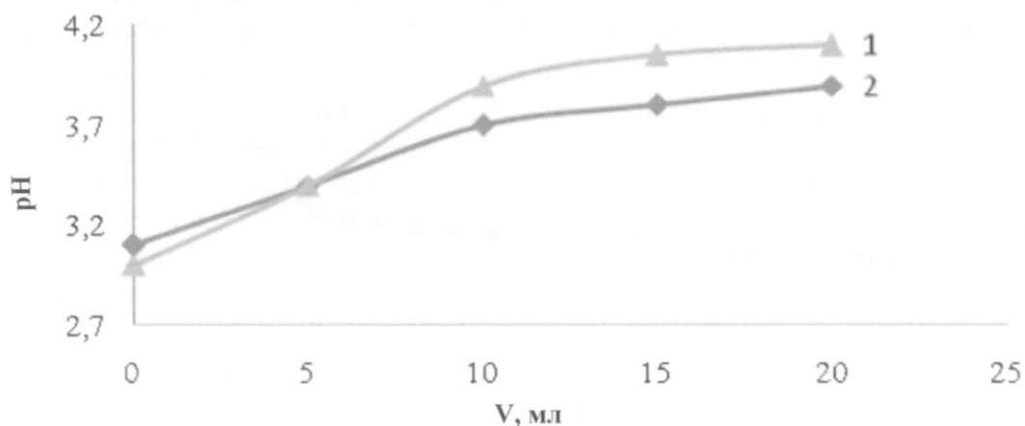


Рисунок 4 – Изменение pH пюре из черники (1) и малины (2) при добавлении буферного раствора на основе яблочной кислоты с pH 4,5

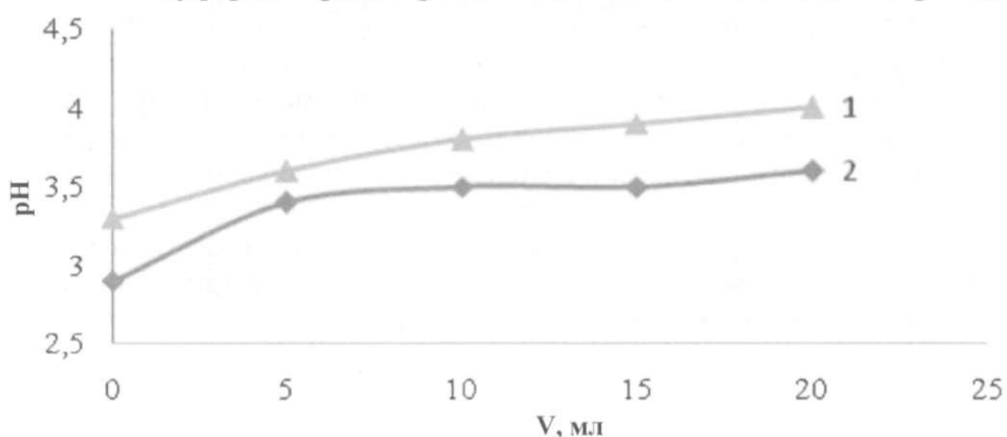


Рисунок 5 – Изменение pH пюре из яблок (1) и смородины (2) при добавлении буферного раствора на основе яблочной кислоты с pH 4,5

Действие собственных буферных систем, входящих в состав пюре из смородины, наблюдается при  $\text{pH} \geq 3,4$ . pH пюре из яблок плавно возрастает при добавлении буферной системы на основе яблочной кислоты, что вполне объяснимо. Яблочное пюре содержит собственный яблочный буфер в состав которого входят соли разного состава (одно- и двузамещенные). Однозамещенная соль яблочной кислоты, входящая в состав добавляемого буфера, будет приводить к увеличению концентрации солей, что, в свою очередь, приведет к незначительному росту pH.

Интерес представляло исследование буферных свойств яблочного пюре, так как именно этот вид фруктового пюре содержит собственный буфер на основе яблочной кислоты.

Приготовлены две пробы на основе яблочного пюре: одна проба с добавлением к исходному пюре яблочной кислоты, а другая – соли яблочной кислоты.

Проба № 1: к 50 мл яблочного пюре добавлено 18 мл яблочной кислоты с концентрацией  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ . При этом получена смесь с pH равным 2,90. Исходное значение pH яблочного пюре – 3,30.

Проба № 2: к 50 мл яблочного пюре добавлено 11 мл соли яблочной кислоты с концентрацией  $0,25 \text{ моль/дм}^3$ . Получившаяся смесь имела pH равным 3,90. Исходное значение pH яблочного пюре – 3,30

Интересно, что прибавление меньшего объема яблочной кислоты или соли яблочной кислоты к исходному пюре не приводило к заметному изменению pH. Это может свидетельствовать о том, что помимо яблочного буфера пюре содержит и другие буферные системы, ко-

торые именно в этом диапазоне рН имеют большую буферную емкость.

Определена буферная емкость полученных проб по HCl и по NaOH. Кривые представлены на рисунке 6 и 7.

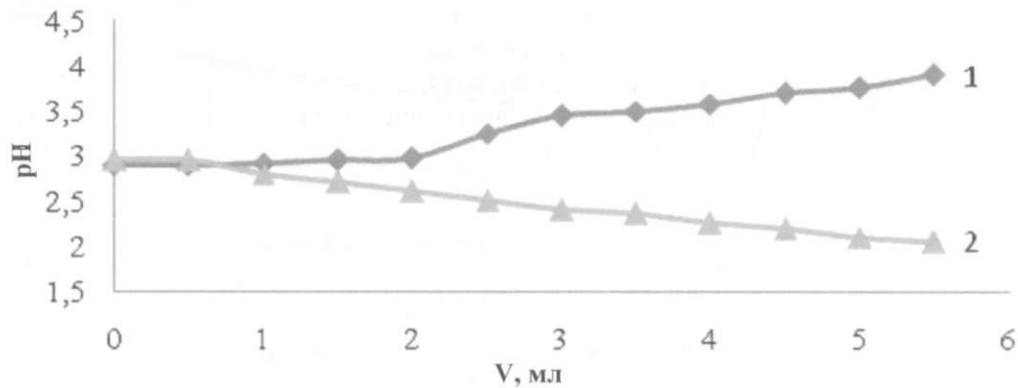


Рисунок 6 – Буферная емкость пробы № 1 по NaOH (1) и по HCl (2)

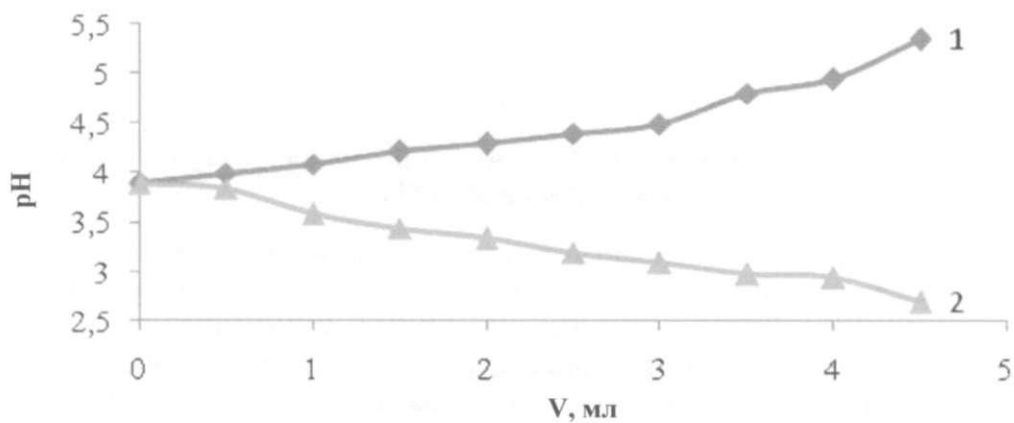


Рисунок 7 – Буферная емкость пробы № 2 по NaOH (1) и по HCl (2)

Как видно из приведенных данных, добавление яблочной кислоты к пюре позволяет получить систему с высокой буферной емкостью в диапазоне рН 2,90–3,00. Вероятно, добавление яблочной кислоты приводит к смещению области высокой буферной емкости от рН равного  $pK_1 = 3,46$  в сторону более низкого значения рН, равного 3,0–2,90.

Кроме того, анализ данных, представленных на рисунках 6 и 7, позволяет сделать вывод, что проба № 1, полученная добавлением к яблочному пюре яблочной кислоты, обладает большей буферной емкостью, чем проба № 2, полученная добавлением соли яблочной кислоты к яблочному пюре. Тем не менее добавление к яблочному пюре соли яблочной кислоты позволяет повысить величину рН, при этом полученная смесь обладает достаточно высокой буферной емкостью.

Исследовано изменение рН пяти образцов смузи при добавлении к ним растворов яблочной кислоты и ее соли и растворов молочной кислоты и ее соли, так как яблочная кислота и ее соли и молочная кислота и ее соль входят в состав некоторых образцов смузи и эти компоненты являются безвредными и рекомендованы для использования в пищевых продуктах.

Состав смузи представлен в таблице 1.

Каждый из представленных образцов разбавлялся в два раза, при этом величина рН практически не изменялась.

На рисунке 8 представлено изменение величины рН образца смузи № 1 при добавлении к нему яблочной кислоты с концентрацией  $0,2 \text{ моль/дм}^3$  и соли яблочной кислоты такой же концентрации.

Таблица 1 – Состав смузи и их активная кислотность

Номер образца	Компоненты смузи	Исходное значение рН
1	Яблоки, малина, сахар, молоко, вода	4,15
2	Яблоки, черника, сахар, молоко, вода	3,55
3	Черника, яблоки, сахар, молоко, вода	3,45
4	Яблоки, черная смородина, сахар, молоко, вода	3,60
5	Яблоки, банан, черника, вода	3,60

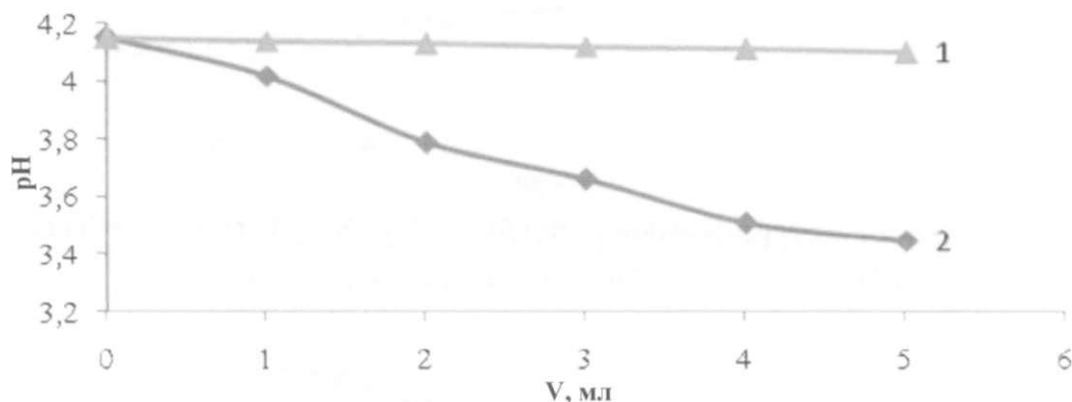


Рисунок 8 – Изменение рН образца № 1 смузи при добавлении яблочной кислоты (2) и ее соли (1)

Образец содержит собственный яблочный буфер, так как в состав этого образца смузи входят яблоки. Добавление соли яблочной кислоты не приводит к заметному изменению рН, так как, вероятно, при этом происходит изменение концентрации одно- и двузамещенных солей. Добавление же яблочной кислоты приводит к заметному изменению рН смузи, что может использоваться при получении продукта с фиксированным значением рН.

Образец № 1 содержит и молоко. Поэтому добавление молочной кислоты и ее соли приводит к изменению рН полученной смеси. Так, добавление лактата натрия (соли молочной кислоты) приводит к увеличению рН, а добавление самой кислоты приводит к снижению рН смеси. Однако при рН близком к 4 добавление молочной кислоты практически не изменяет величину рН, так как это – зона максимальной буферной емкости молочнокислого буфера.

На рисунке 9 представлено изменение величины рН образца смузи № 1 при добавлении к нему молочной кислоты (2) и ее соли (1).

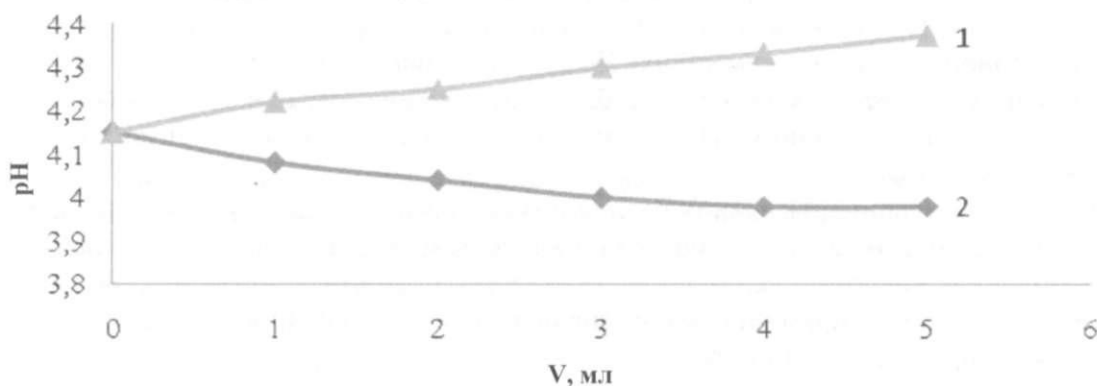


Рисунок 9 – Изменение рН образца № 1 смузи при добавлении молочной кислоты (2) и ее соли (1)

Изменение рН образцов смузи № 2 и № 3 при добавлении яблочной кислоты и ее соли и молочной кислоты и ее соли, представленное на рисунках 10–13, практически идентично. Это связано с тем, что в состав этих смузи входят одни и те же компоненты, но, вероятно, с разным содержанием.

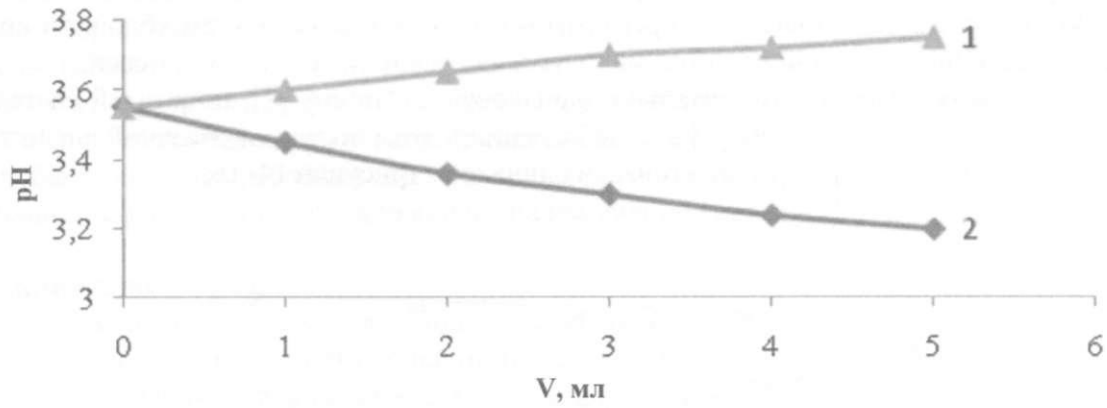


Рисунок 10 – Изменение pH образца смузи № 2 при добавлении яблочной кислоты (2) и ее соли (1)

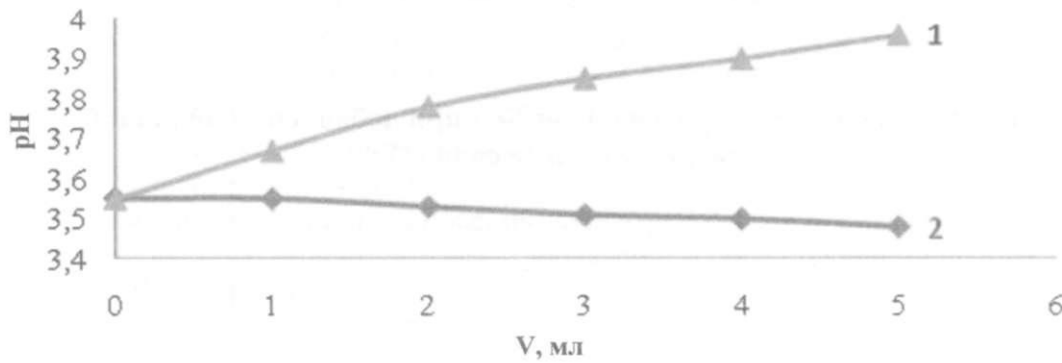


Рисунок 11 – Изменение pH образца смузи № 2 при добавлении молочной кислоты (2) и ее соли (1)

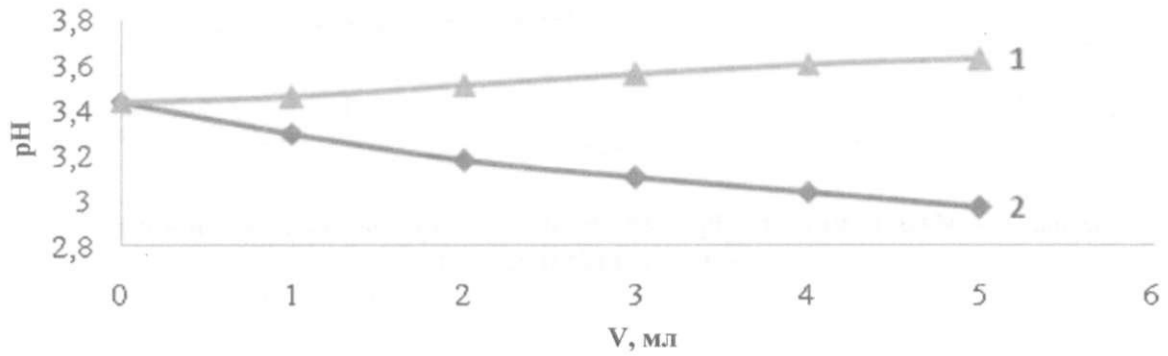


Рисунок 12 – Изменение pH образца смузи № 3 при добавлении яблочной кислоты (2) и ее соли (1)

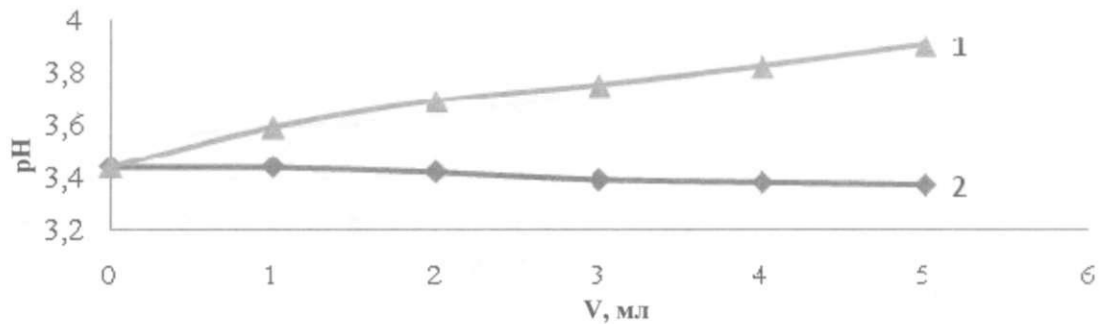


Рисунок 13 – Изменение pH образца смузи № 3 при добавлении молочной кислоты (2) и ее соли (1)



Увеличение pH таких смесей возможно при добавлении соли яблочной кислоты и соли молочной кислоты. Снижение же величины pH возможно только добавлением яблочной кислоты, так как добавление молочной кислоты мало изменяет величину pH этих смесей.

Образцы смузи № 4–5 имеют приблизительно одинаковую величину pH, но разный состав. Тем не менее закономерность изменения pH при добавлении к этим образцам яблочной кислоты и ее соли и молочной кислоты и ее соли практически одинаковы (рисунки 14–16).

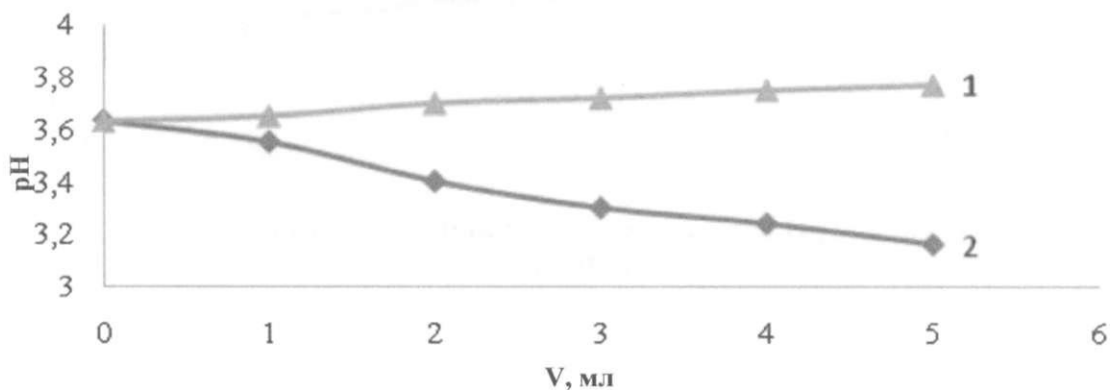


Рисунок 14 – Изменение pH образца смузи № 4 при добавлении яблочной кислоты (2) и ее соли (1)

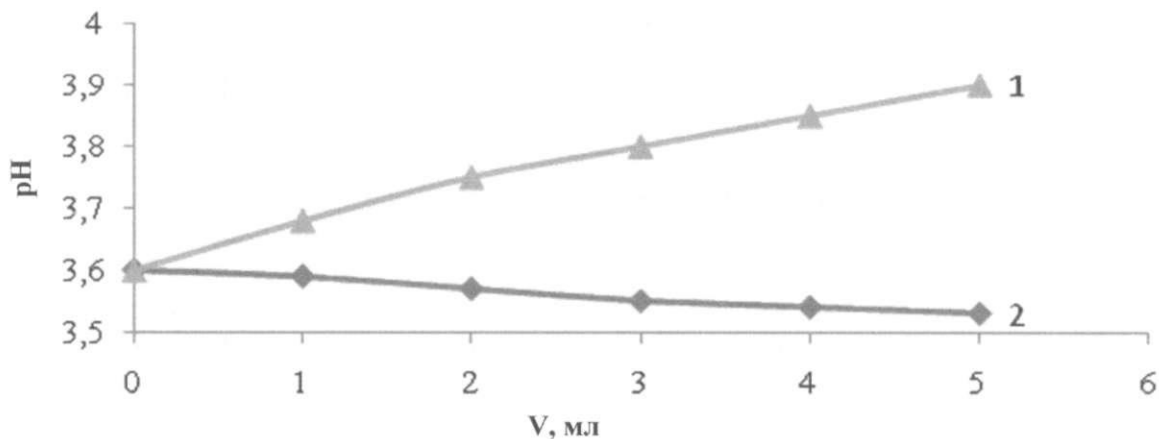


Рисунок 15 – Изменение pH образца смузи № 4 при добавлении молочной кислоты (2) и ее соли (1)

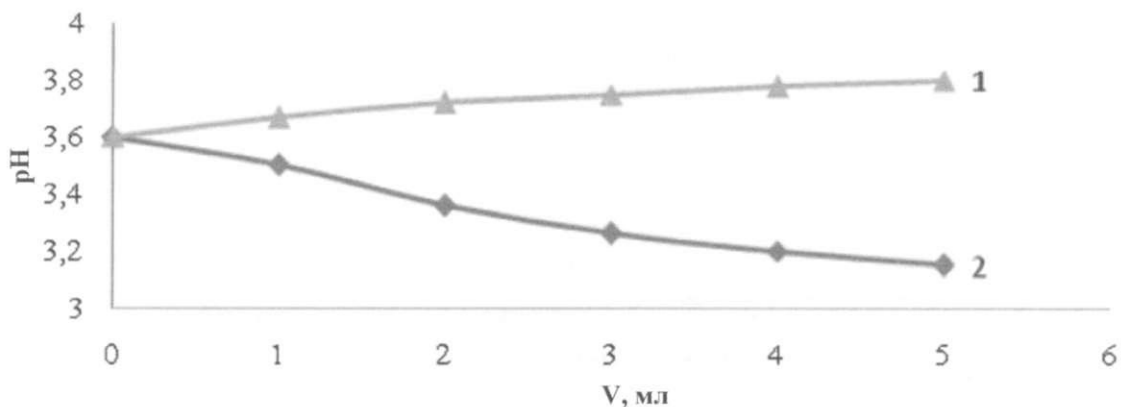


Рисунок 16 – Изменение pH образца смузи № 5 при добавлении яблочной кислоты (2) и ее соли (1)

Это связано, вероятно, с тем, что в состав каждого из образцов входит пюре из яблок, которое содержит собственный яблочнокислый буфер. Этот буфер имеет достаточно высокую буферную емкость в диапазоне рН 3,3–3,6.

Поэтому чтобы увеличить рН таких смесей, необходимо добавлять соль яблочной кислоты или соль молочной кислоты, если в состав смеси входит молоко.

Чтобы уменьшить рН таких смесей, необходимо добавлять яблочную кислоту, так как добавление молочной кислоты мало влияет на изменение кислотности при рН ниже 3,6.

### **Заключение**

Все исследованные фруктовые пюре и продукты на их основе содержат собственные буферные системы с достаточно большой буферной емкостью. Диапазон рН, в котором наблюдается наибольшая буферная емкость этих систем, определяется, прежде всего, значениями рН соответствующих фруктовых кислот. Учитывая то, что в состав всех пюре входит несколько фруктовых кислот и их соединений, собственные буферные системы проявляют наибольшую буферную емкость в следующих диапазонах рН: яблочное пюре – приблизительно 2,9–3,1; пюре из черники – приблизительно 3,9; пюре из малины – приблизительно 3,7; пюре из смородины – приблизительно 3,4. Фруктовые пюре и смеси на их основе с определенным значением рН и достаточной буферной емкостью можно получать добавлением к ним яблочной кислоты и ее соли или молочной кислоты и ее соли с концентрацией не ниже 0,2 моль/дм<sup>3</sup>. Для фруктовых пюре и смесей на их основе, имеющих рН больше 4,0, снизить рН можно добавлением яблочной кислоты, а повысить рН – добавлением соли молочной кислоты. Для пюре и смесей на их основе, имеющих рН 3,4 – 3,6, снизить рН можно добавлением яблочной кислоты, а повысить рН – добавлением соли яблочной кислоты или соли молочной кислоты.

### **Литература**

- 1 Фримантл, М. Химия в действии в 2-х ч. – М. : Мир, 1991. – Часть 1. – 528 с.
- 2 Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учебн. пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : Новое знание; Минск: Новое знание, 2010. – 542 с.
- 3 Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в двух книгах / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятников. – М. : Химия, 1990. Книга 1. – 480 с.
- 4 Марх, А.Т. Технохимический контроль консервного производства / А.Т. Марх, Т.Ф. Зыкина, В.Н. Голубев. – М. : Агропромиздат, 1989. – 304 с.
- 5 Самсонова, А.Н. Фруктовые и овощные соки. Техника и технология. – 2-е издание. – М. : Агропромиздат, 1990. – 288 с.
- 6 Фруктовые и овощные соки: научные основы и технологии: для студентов высших уч. заведений / перевод с нем. Ю.А. Колесникова, Н.Ф. Берестеня, А.В. Орещенко. – 3-е издание переработ и доп. – СПб. : Профессия, 2004. – 640 с.
- 7 Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – М. : Высш. шк., 1989. – Ч. 1. Количественный анализ. – 384 с.

*Поступила в редакцию 23.12.2013*