

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

**Сравнительный анализ активной и общей титруемой кислотности  
различных видов молока и молочной продукции**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Елисеевой Татьяны Валерьевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

К.Х.Н., ДОЦЕНТ

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.В. Кузнецова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

Д.Х.Н., ДОЦЕНТ

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

## Введение

Молоко и разнообразная молочная продукция входят в рацион питания людей любого возраста. Их производят многочисленные предприятия в течение круглого года, хотя выработка молока животными носит сезонный характер. Для увеличения сроков хранения технологии производства предусматривают как термические способы обработки, так и введение различных консервантов не всегда полезных для здоровья. Поэтому люди, придерживающиеся здорового образа жизни, предпочитают готовить творог, сыры, йогурты и т.п. в домашних условиях, в том числе из пастеризованного и ультрапастеризованного молока. Однако, молоко не каждого и производителя оказывается пригодным для подобной целей. Причем объективных критериев пригодности нет, так как на упаковке не указаны режимы производственного процесса. Чаще всего качество молока оценивают по значениям активной и общей титруемой кислотности. Активная кислотность должна составлять  $pH$  6,6 – 6,7 при значениях общей титруемой кислотности 16 – 18 °Т. Однако эти показатели относятся только к сырому коровьему молоку и являются показателями его сортности при заготовках.

Определение активной и общей титруемой кислотности проводят либо титриметрическим, либо потенциометрическим методами. Объектами исследования, кроме молока, являются также сметана, сливки, мороженое, творог и т.п., различающиеся по консистенции, составу, а, следовательно, физико-химическим характеристикам. Однако потенциометрические методики определения кислотности в разных объектах однотипны: прибор калибруют по стандартным буферным растворам для  $pH$ -метрии с определенной ионной силой, а затем проводят  $pH$ -метрическое титрование. При этом неясно, как учитывалось влияние ионной силы и матрицы образцов.

Необходимость исследования влияния матрицы связана с такими особенностями измерений в биологических жидкостях, как адсорбция ионов и растворенных веществ на поверхности электрода, в результате которой приповерхностная концентрация искомого компонента оказывается

значительно выше, чем в растворе. Во-вторых, в состав растворенных веществ пробы могут входить группы, реагирующие с материалом чувствительной мембраны электрода. Также при работе с биологическими системами необходимо принимать во внимание такое явление как «суспензионный эффект», который объясняется присутствием белков, дисперсных частиц в биологических пробах, оказывающих сильное влияние на диффузионный потенциал ионоселективного электрода.

Данные литературы по влиянию матричного фона и суспензионного эффекта в биологических системах на электродную функцию стеклянного электрода противоречивы, а в молоке – отсутствуют. Кроме того, полиэлектролиты и другие компоненты исследуемого образца, а также сам измерительный элемент могут связывать воду. Связанные молекулы воды образуют плохо подвижные структурные единицы, вследствие чего уже не выполняют функции растворителя. Также связывание молекул воды приводит к снижению коэффициента активности потенциалопределяемого иона в биологических жидкостях.

Поэтому **целью** данной выпускной квалификационной работы явилось определение активной и общей титруемой кислотности различных видов молока для выбора продукта, наиболее приближенного к сырому коровьему и пригодного для дальнейшей переработки в другие молочные продукты.

### **Задачи исследования:**

1. Проанализировать данные литературы по методам определения активной и общей титруемой кислотности молока и молочной продукции.
2. Проверить влияние суспензионного эффекта молока на данные рН-метрических измерений.
3. Провести сравнительный анализ общей титруемой кислотности различных видов молока.
4. Проверить влияние суспензионного эффекта сметаны на данные рН-метрических измерений.
5. Определить значения активной и общей титруемой кислотности сметаны.

Выпускная квалификационная работа состоит из двух глав (обзора литературы и экспериментальной части). В первой главе были рассмотрены методы определения активной и общей титруемой кислотности молока и молочной продукции. Во второй главе рассмотрены подготовка и характеристика исходных веществ; методы и методика исследования; влияние суспензионного эффекта молока и сметаны на данные рН-метрических измерений; сравнительный анализ активной и общей титруемой кислотности различных видов молока, сметаны и обсуждение результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

С целью определения наличия и влияния суспензионного эффекта молока на работу стеклянного электрода было проведено сравнение значений рН стандартных буферных растворов до и после 5- и 10-кратного титрования, а также значений эквивалентного объема фиксанального стандартного раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование 0,05 моль/л раствора серной кислоты, и найденной концентрации серной кислоты также до и после 5- и 10-кратного титрования.

Титрование 0,05 моль/л раствора серной кислоты щелочью проводили следующим образом: в стакан помещали 25 мл раствора серной кислоты, погружали комбинированный электрод и титровали при постоянном перемешивании фиксанальным 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия до резкого изменения рН с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. Значение эквивалентного объема щелочи находили по дифференциальной кривой.

Из полученных данных можно сделать вывод, что значения рН стандартных буферных растворов, эквивалентного объема щелочи и концентрации серной кислоты различаются незначимо. Следовательно, при малых выборках титрования молока, суспензионный эффект не наблюдается.

Методика определения активной и общей титруемой кислотности заключалась в следующем: в стакан для титрования помещали 25 мл молока, погружали комбинированный электрод и титровали при постоянном перемешивании 0,1 моль/л стандартным раствором гидроксида натрия до заметного изменения рН с последующим незначительным изменением аналитического сигнала. По первой точке титрования определяли активную кислотность. По эквивалентному объему щелочи, найденному по дифференциальной кривой, рассчитывали общую титруемую кислотность по формуле:

$$K = Vm \times 4$$

где 4 – коэффициент пересчета расхода гидроксида натрия на 100 мл молока;

$V_T$  – объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Были проанализированы 3 вида молока:

- Молоко пастеризованное «Белая Долина» ООО «Молочный комбинат Энгельсский» г. Энгельс 2.5 м.д.ж ГОСТ 31450 – 2013 срок хранения 7 суток;
- Молоко ультрапастеризованное «Белая Долина» ООО «Молочный комбинат Энгельсский» г. Энгельс 2.5 м.д.ж ГОСТ Р 31450 – 2013 срок хранения 4 месяца;
- Молоко коровье сырое, деревенское.

Результаты титрования представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения активной и общей титруемой кислотности различных видов молока (n=5, P=0,95)

	$V_T$ , мл	Активная кислотность, рН	Общая титруемая кислотность, К, °Т
Молоко пастеризов.	3,44±0,14	6,75±0,01	13,8±0,3
Молоко ультрапастериз.	3,82±0,06	6,72±0,01	15,3±0,4
Молоко сырое коровье	4,46±0,11	6,64±0,01	17,8±0,4

Как видно из данных таблицы 1, значение активной кислотности сырого коровьего молока удовлетворительно совпадает с данными литературы (рН 6,6) и показывает, что все молоко является свежим. Активная кислотность молока обусловлена наличием органических кислот (молочной, аскорбиновой, лимонной и др.), кислыми солями (натриевые и калиевые соли ортофосфорной, лимонной, угольной кислот), белками, образующими буферную систему. На

величину активной кислотности влияет только та часть кислых соединений, которая находится в диссоциированном виде.

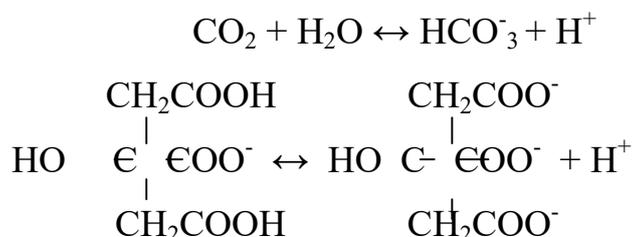
Также показателем свежести молока является значение общей титруемой кислотности, выраженной в градусах Тернера. Градусы Тернера показывают количество миллилитров 0,1 моль/л раствора гидроксида натрия, необходимое для нейтрализации 100 мл молока ( $K_{\text{теор.}}=12-26 \text{ }^\circ\text{T}$ ). Кислотность свежего коровьего молока составляет от 16 до 18  $^\circ\text{T}$ , но в некоторых случаях может достигать 22-30  $^\circ\text{T}$ . Она обусловлена кислыми солями - дигидрофосфатами и дигидроцитратами (около 9-13  $^\circ\text{T}$ ), белками - казеином и сывороточными белками (от 4 до 6  $^\circ\text{T}$ ), углекислотой, кислотами (молочной, лимонной, аскорбиновой, свободными жирными и др.) и другими компонентами молока (в сумме они дают около 1-3  $^\circ\text{T}$ ).

Увеличение общей титруемой кислотности по сравнению с активной кислотностью молока обусловлено буферными свойствами молока, т.е. способностью поддерживать постоянную величину pH при добавлении небольших количеств кислот или оснований. В молоке существует несколько буферных систем – белковая, цитратная, фосфатная, гидрокарбонатная, лактатная.

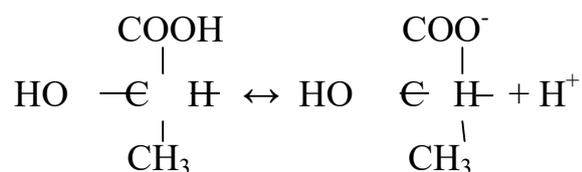
Так, буферная способность фосфатов связана со взаимным переходом дигидроортофосфатов в гидроортофосфаты:



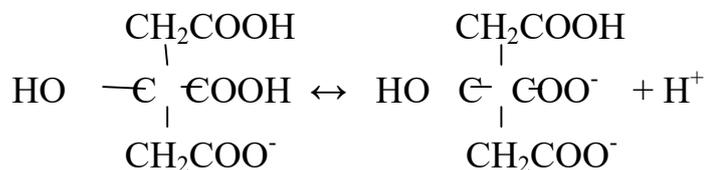
При исчерпании емкости фосфатного буфера начинает проявляться буферность гидрокарбонатной системы и гидроцитратной:



Молочная кислота, продуцируемая молочнокислыми бактериями, также проявляет буферные свойства:



Далее в процесс вовлекается дигидроцитратная буферная система:



Из вышеприведенных реакций видно, что образование новых протонов происходит под действием щелочи на белки. Следовательно, белки молока под действием щелочи разрушаются и их количество уменьшается. Это было подтверждено данными рефрактометрического измерения содержания белка в молоке при различных значениях pH.

Таким образом, определение величины активной кислотности в ед. pH позволяет выявить только часть кислых соединений, находящихся в диссоциированном виде, а определение общей титруемой кислотности – всех компонентов, имеющих кислотный характер.

Значения общей титруемой кислотности сырого коровьего, пастеризованного и ультрапастеризованного молока были проверены на однородность. Для сравнения дисперсий использовали критерий Фишера, для сравнения средних - критерий Стьюдента. Расчеты показали, что все значения значимо отличаются друг от друга. Наиболее приближено к сырому коровьему молоку ультрапастеризованное молоко.

Это объясняется различной технологией обработки пастеризованного и ультрапастеризованного молока. Первое нагревается от 63 до 98 °С. Ультрапастеризованное молоко проходит более глубокую обработку. Молоко обрабатывается при температуре 139°С с мгновенным нагревом всего за 4 секунды.

Были определены значения активной и общей титруемой кислотности сметаны и выявление суспензионного эффекта в этом растворе.

Для данного анализа использовали сметану «Белая Долина» ООО «Молочный комбинат Энгельсский» г. Энгельс 20 м.д.ж. ГОСТ 31452-2012 срок хранения 21 сутки.

Измерение проводили следующим образом: в стакан для титрования помещали 5 г сметаны, добавляли 30 мл дистиллированной воды, погружали комбинированный электрод и титровали при постоянном перемешивании 0,1 моль/л стандартным раствором гидроксида натрия аналогично титрованию молока.

Общую титруемую кислотность (К, °Т) рассчитывали по формуле:

$$K = Vm \times 20$$

где 20– коэффициент пересчета расхода гидроксида натрия на 100 г сметаны;

$V_t$  – объем титранта, пошедший на титрование, мл.

Выявление суспензионного эффекта также проводили сравнением значений стандартных буферных растворов до и после титрования (таблица 2):

Таблица 2 - Значения рН стандартных буферных растворов до и после титрования сметаны (n = 3, P = 0,95)

Теоретические значения	Значения до титрования сметаны	Значения после титрования сметаны
4,01	4,01±0,01	4,05±0,01
6,86	6,87±0,01	6,81±0,02
9,18	9,14±0,02	9,04±0,03

Проверка значений на однородность по критериям Фишера и Стьюдента показала их значимое различие. К тому же, после измерения на стакане, в котором проводили измерение, а также на электроде образовывался «жирный налет». Данное загрязнение могло быть вызвано коагуляцией белков, жиров и других компонентов сметаны в результате титрования. После проведения данного эксперимента, чтобы избавиться от налета, регенерацию

электрода проводили его промыванием в растворе 0,1 моль/л HCl в течение 1 часа.

Результаты титрования сметаны представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Эквивалентный объем щелочи, активная и общая титруемая кислотности сметаны ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

$V_T$ , мл	pH	K, °T
$3,50 \pm 0,20$	$4,34 \pm 0,01$	$70,0 \pm 5,0$

Как видно из данных таблицы 3, значение титруемой кислотности сметаны совпадает с данными литературы ( $K_{\text{теор.}} = 60-100$  °T), но т.к. имеет место суспензионный эффект, то данные не являются достоверными.

Поэтому, исходя из всего вышесказанного, можно уверенно утверждать, что стандартизация pH-метрических измерений, предложенная в ГОСТ, не пригодна для измерений в сметане.

Известно, что общую концентрацию, в том числе связанных ионов, также можно определить методом стандартных добавок. Поэтому нами была предпринята попытка определить общую титруемую кислотность молока методом стандартных добавок.

Методика заключалась в следующем: в стакан для титрования помещали 25 мл пастеризованного молока, погружали комбинированный электрод и титровали при постоянном перемешивании 0,1 моль/л стандартным раствором серной кислоты. По полученным данным строили график зависимости ( $10^{(E/S)} \cdot V_{\text{общ.}} - V_{\text{доб. к-ты.}}$ ). Отсутствие прямой на данном рисунке свидетельствует о том, что под действием кислоты белок свернулся и осел на электрод. Следовательно, данный метод не пригоден для определения общей титруемой кислотности пастеризованного молока. Аналогичный эксперимент был проведен с сырым коровьим молоком. График титрования для сырого коровьего молока аналогичен графику титрования для пастеризованного молока, т.е. также произошла коагуляция белка. Следовательно, данный метод не является информативным.

## **Выводы:**

1. Проведен обзор литературы по определению активной и общей титруемой кислотности молока и молочных продуктов. Установлено, что значения активной кислотности свежего сырого коровьего молока составляют 6,55 - 6,75 ед. рН, а общей титруемой кислотности 16-18 °Т. Значение общей титруемой кислотности сметаны составляют 60-100 °Т. Значения активной и общей титруемой кислотности пастеризованного и ультрапастеризованного молока в литературе отсутствуют.
2. Проведено сравнение значений рН стандартных буферных растворов, значений эквивалентного объема стандартного раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование 0,05 моль/л раствора серной кислоты, до и после 5- и 10-кратного титрования молока. Установлено, что при малых выборках титрования молока, суспензионный эффект не наблюдается.
3. Проведен сравнительный анализ общей титруемой кислотности пастеризованного, ультрапастеризованного и сырого коровьего молока. Установлено, что наиболее близким по составу к сырому коровьему молоку является ультрапастеризованное молоко, которое далее может быть использовано для переработки в другие молочные продукты.
4. Проведено сравнение значений рН стандартных буферных растворов до и после титрования сметаны. Установлено, что значения рН значительно различаются и компоненты сметаны осаждаются на поверхности электрода и стенках стакана. Следовательно, в растворе сметаны имеет место суспензионный эффект.
5. Установлено, что метод стандартных добавок не пригоден для определения общей титруемой кислотности молока вследствие коагуляции белка под действием кислоты.