

ΟΞΥΤΗΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Αναστασία Μπαδέκα
Αναπλ. Καθηγήτρια
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2020

Τα **οργανικά οξέα** τα οποία είναι παρόντα στα τρόφιμα επηρεάζουν το flavor (π.χ. δριμύτητα), το χρώμα (οι επιπτώσεις στις ανθοκυανίνες και άλλες χρωστικές επηρεάζονται από το pH), μικροβιολογική σταθερότητα (ευαισθησία Μ/Ο στο pH) και διατήρηση της ποιότητας (ποικίλες χημικές ευαισθησίες των συστατικών τροφίμων).

- Η **ογκομετρούμενη οξύτητα** των φρούτων και το περιεχόμενο των **σακχάρων** είναι δείκτης ωρίμανσης αυτών.
- Τα οργανικά οξέα βρίσκονται είτε γηγενώς είτε σχηματίζονται μέσω ζύμωσης, υδρόλυσης των εστέρων ή προστίθενται κατά τη διαδικασία παραγωγής ενός τροφίμου.

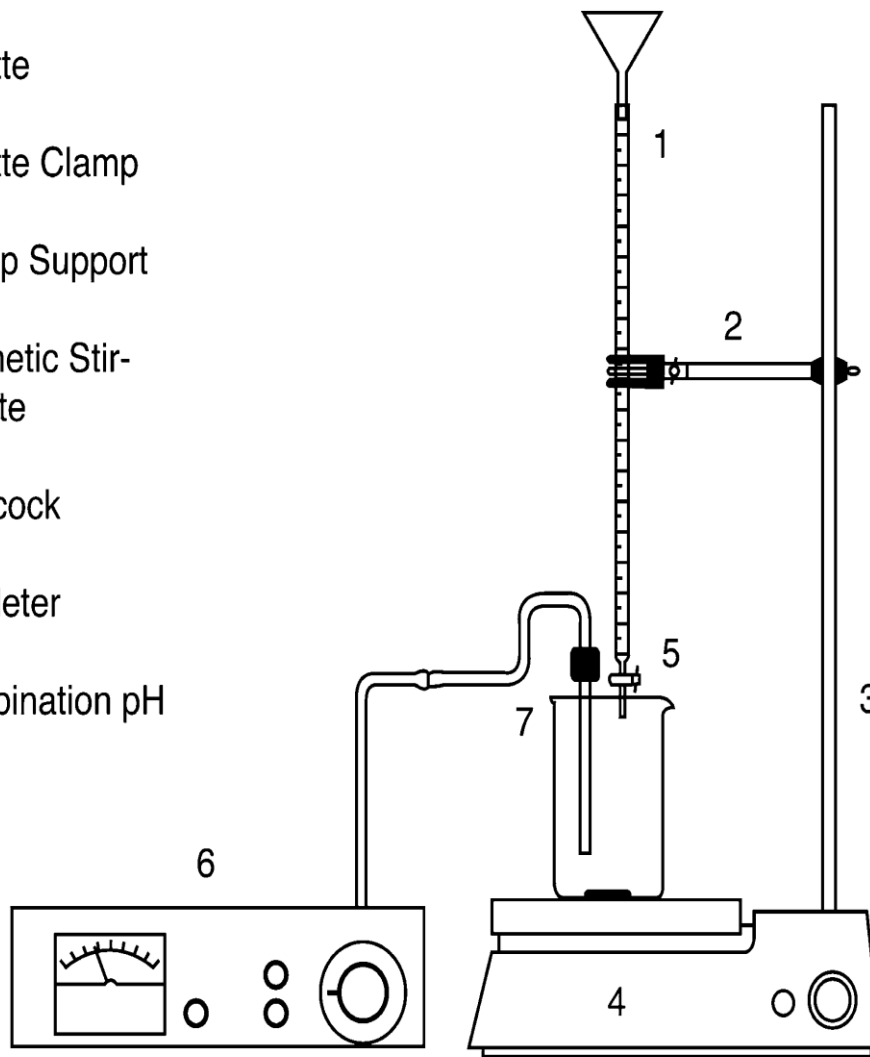
- **Οξύτητα** → (ογκομετρούμενη οξύτητα) μετρά τη συγκέντρωση **όλων** των οξέων που υπάρχουν σε ένα τρόφιμο (ελεύθερα) → **ολική οξύτητα** → τιτλοδότηση με βάση (π.χ. NaOH) συγκεκριμένης μοριακότητας π.χ. 0,1M και δείκτη συνήθως 1% αιθανολικού διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης (εμφάνιση ρόδινου χρώματος που διατηρείται για ~ 20 sec).
- **pH (ενεργός οξύτητα)** → η ποσότητα **ΜΟΝΟ** των H_3O^+ στο διάλυμα (υδρογονοκατιόντα) → συνήθως με pHμετρο, όμως υπάρχουν και χημικοί δείκτες pH.

- Το pH και η οξύτητα **δεν** είναι το ίδιο.
- Τα ισχυρά οξέα (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) έχουν πλήρη διάσταση $\rightarrow \text{pH} = 1$.
- Στα τρόφιμα μόνο ένα μικρό μέρος των οξέων βρίσκονται σε κατάσταση διάστασης (κιτρικό, μηλικό, τρυγικό κ.α.)

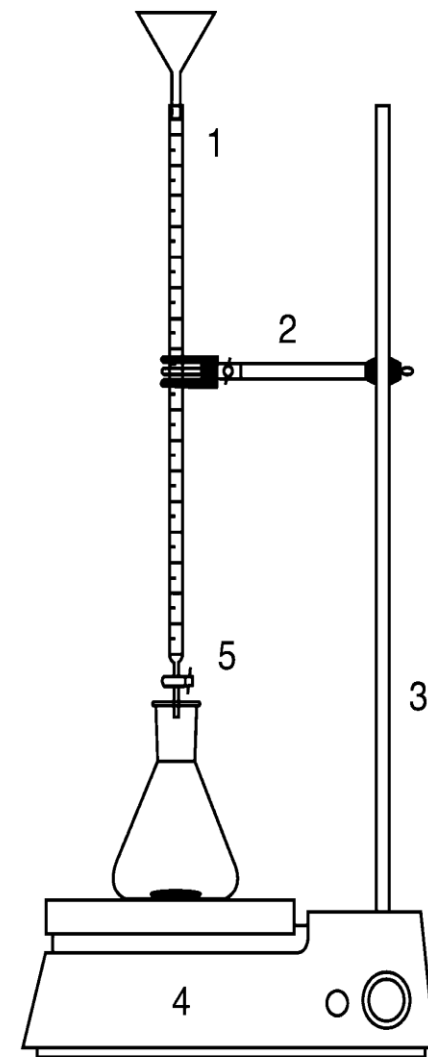
Π.χ. διαλύματα HCl και CH_3COOH (0.1N) \rightarrow
μέτρηση pH

- Το HCl $\rightarrow \text{pH} = 1,02$
- Το CH_3COOH $\rightarrow \text{pH} = 2,89$ (μόνο το 1% ιονίζεται).

1. Burette
2. Burette Clamp
3. Clamp Support
4. Magnetic Stirring Plate
5. Stopcock
6. pH Meter
7. Combination pH Probe



Potentiometric Titration



Colorimetric Titration

$$\% \text{ acid } \left(\frac{\text{wt}}{\text{wt}} \right) = \frac{N \times V \times Eqwt}{W \times 1000} \times 100$$

N= κανονικότητα του διαλύτη τιτλοδότησης (NaOH)

V = όγκος του NaOH (ml)

Eqwt = ισοδύναμο βάρος του επικρατέστερου οξέος (mg/mEq)

W = μάζα δείγματος (g)

1000 = συντελεστής μετατροπής mg σε g

$$\% \text{ acid } \left(\frac{wt}{vol} \right) = \frac{N \times V_1 \times Eqwt}{V_2 \times 1000} \times 100$$

N = κανονικότητα του διαλύτη τιτλοδότησης (NaOH)

V_1 = όγκος του NaOH (ml)

Eqwt = ισοδύναμο βάρος του επικρατέστερου οξέος (mg/mEq)

V_2 = όγκος υγρού δείγματος (ml)

1000 = συντελεστής μετατροπής mg σε g

Παράδειγμα:

- Χρησιμοποιήθηκαν 17,5 ml διαλύματος 0,085 N NaOH για την ογκομέτρηση 15 ml δείγματος χυμού → η ολική οξύτητα, εκφρασμένη σε κιτρικό οξύ (MW = 192, EW = 64 – 3 καρβοξυλομάδες) είναι ίση με 0,635% wt/vol.

$$\% \text{ acid } \left(\frac{wt}{vol} \right) = \frac{0.085 \times 17.5 \times 64}{15 \times 1000} \times 100 = 0.635\%$$

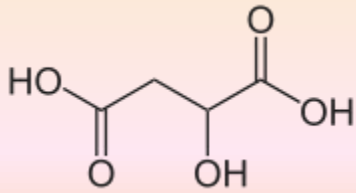
- Τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα χημικά δείγματα. Περιέχουν όλα τα οξέα (και τα παράγωγά τους) από τον κύκλο του Krebs, λιπαρά οξέα, αμινοξέα → όλα συνεισφέρουν στην οξύτητα.
- Δεν υπάρχει διαχωρισμός για αυτό η ογκομετρούμενη οξύτητα εκφράζεται σε αντίστοιχο κυρίαρχο/ επικρατέστερο οξύ.
- Σε διάφορα τρόφιμα οξέα με μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι 2 και το κυρίαρχο μεταβάλλεται με την ωρίμανση.
- Π.χ. στα σταφύλια το μηλικό οξύ είναι το κυρίαρχο πριν την ωρίμανση και το τρυγικό οξύ κυριαρχεί στο ώριμο φρούτο. Επομένως δεν υπάρχει ασάφεια στο ποιο οξύ θα χρησιμοποιηθεί για την έκφραση της οξύτητας.

- Το **κιτρικό** και **μηλικό** οξύ είναι τα πιο κοινά οξέα στα **φρούτα και λαχανικά**, όμως κάποια **φυλλώδη λαχανικά** μπορεί να περιέχουν σημαντικές ποσότητες **οξαλικού οξέος**.
- Το **γαλακτικό** οξύ είναι το οξύ των **γαλακτοκομικών** και η ογκομετρούμενη οξύτητα χρησιμοποιείται για την καταγραφή της πορείας ζύμωσης του **γαλακτικού οξέος** στην παραγωγή τυριού και γιαουρτιού.

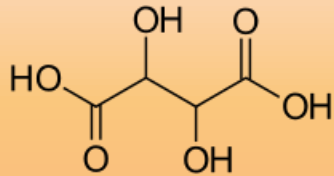
- Το **ελαϊκό** οξύ στο **ελαιόλαδο**. Η οξύτητα είναι δείκτης ποιότητας του ελαιολάδου (όσο μικρότερη καλύτερο ελαιόλαδο). Όταν βρεθεί αυξημένη οξύτητα

α) υδρόλυση των τριγλυκεριδίων → απελευθέρωση λιπαρών οξέων,

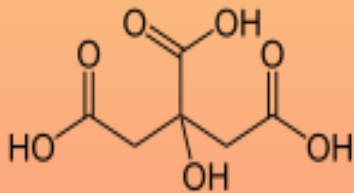
β) προσβολή από έντομα ή ανάπτυξη ανεπιθύμητων χημικών αντιδράσεων, ανάπτυξη μικροοργανισμών (αποθήκευση, διαχείριση ελιών)



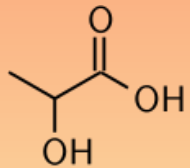
μηλικό οξύ, MW = 134.09, EW = 67.05



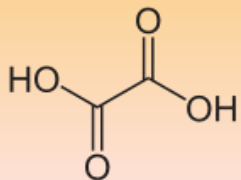
τρυγικό οξύ, MW = 150.09, EW = 75.05



κιτρικό οξύ, MW = 192.12, EW = 64.04



γαλακτικό οξύ, MW = 90.08, EW = 90.08



οξαλικό οξύ, MW = 90.04, EW = 45.02

<i>Fruit</i>	<i>Principal Acid</i>	<i>Typical Percent Acid</i>	<i>Typical °Brix</i>
Apples	Malic	0.27–1.02	9.12–13.5
Bananas	Malic/citric (3:1)	0.25	16.5–19.5
Cherries	Malic	0.47–1.86	13.4–18.0
Cranberries	Citric	0.9–1.36	
	Malic	0.70–0.98	12.9–14.2
Grapefruit	Citric	0.64–2.10	7–10
Grapes	Tartaric/malic (3:2)	0.84–1.16	13.3–14.4
Lemons	Citric	4.2–8.33	7.1–11.9
Limes	Citric	4.9–8.3	8.3–14.1
Oranges	Citric	0.68–1.20	9–14
Peaches	Citric	1–2	11.8–12.3
Pears	Malic/citric	0.34–0.45	11–12.3
Pineapples	Citric	0.78–0.84	12.3–16.8
Raspberries	Citric	1.57–2.23	9–11.1
Strawberries	Citric	0.95–1.18	8–10.1
Tomatoes	Citric	0.2–0.6	4

Πτητική οξύτητα

Όταν λαμβάνουν χώρα ζυμώσεις είναι επιθυμητό να είναι γνωστή η οξύτητα που προέρχεται από το οξικό οξύ και πώς συνεισφέρουν φυσικά τα άλλα οξέα του προϊόντος.

Πρώτα μετρείται η ολική οξύτητα, στη συνέχεια διώχνεται το οξικό (με ήπιο βρασμό και ανάδευση) και ακολουθεί δεύτερη ογκομέτρηση (ρυθμισμένη οξύτητα).

Από την αφαίρεση **ολική οξύτητα – ρυθμισμένη οξύτητα = πτητική οξύτητα.**

Οίνος:

Ανάδευση του οίνου με χαμηλή θέρμανση για την απομάκρυνση του CO₂.

Προσθήκη κρυστάλλων τρυγικού οξέος για την απελευθέρωση των πτητικών οξέων.

Στη συνέχεια ακολουθεί απόσταξη μεθ' υδρατμών για την παραλαβή των πτητικών οξέων και στη συνέχεια γίνεται ογκομέτρηση όπως για την ολική οξύτητα. Εκφράζεται ως % οξικό οξύ.

Άλλες μέθοδοι

- Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και η ηλεκτροχημεία χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των οξέων στα τρόφιμα.
- Ως ανιχνευτής χρησιμοποιείται ο δείκτης διάθλασης (RI), UV και για κάποια οξέα ηλεκτροχημικός ανιχνευτής (βολταμετρία ή πολαρογραφία) .
- Π.χ. ασκορβικό οξύ → 265 nm
- Άλλα οξέα απορροφούν στα 200nm και χαμηλότερα.
- Προσδιορισμός συγκεκριμένων οξέων (διαχωρισμός) και η μετρούμενη συγκέντρωσή τους μπορεί να είναι κατά 50% υψηλότερη από εκείνη που προσδιορίζεται με ογκομέτρηση.