

## A pH-érték meghatározása és gyakorlati jelentősége az élelmiszeriparban\*

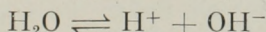
TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék, Budapest

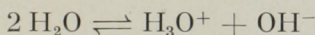
Érkezett: 1957. március 20.

A hidrogén-ionok, illetőleg általában a víz ionjai a kémiai, fizikai-kémiai és biológiai folyamatokra oly nagy hatást gyakorolnak, hogy jelentőségük csaknem minden iparban, de különösen a mezőgazdasági termékeket és terményeket feldolgozó, tartósító stb. élelmiszeriparokban nyilvánvaló. A víz ionjainak szerepe nemcsak abban nyilvánul meg, hogy a vízzel együtt minden nyersanyagban és késztermékben megtalálhatók, hanem elsősorban abban, hogy a kémiai reakciókat és biológiai folyamatokat reagensként, de legfőképpen katalizátorként befolyásolják. Így a hidrogén-ionok, illetőleg a hidrogén-ionkoncentráció a vizes oldatokban végbemenő reakciók sebességét, sőt irányát is megszabja. Minthogy pedig a víz disszociációs állandója pontosan ismeretes, az egyik ion koncentrációjából a másik könnyen kiszámítható.

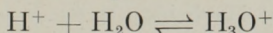
A víz disszociációs egyenlete:



mai ismereteink alapján a következőképpen módosul:



A hidrogénatomból ugyanis egy elektron lehasadása következtében először  $\text{H}^+$  keletkezik, a  $\text{H}^+$ -hoz azonban vizes oldatban mindig egy molekula víz kapcsolódik:



A hidratizált protont ugyan pontosan hidroxonium-ionnak, vagy röviden hidronium-ionnak nevezzük, minthogy azonban a gyakorlati mérések során kizárólag ennek az ionnak a jelen-

\*Részlet a pekingi műszerkiállításon 1956. október 13-án elhangzott előadásból (Szerk.)

létéről, illetőleg meghatározásáról van szó, nem okozhat félreértést, hogyha ennek az ionnak megnevezésére a gyakorlati közleményekben általánosan található „hidrogén-ion” elnevezést használjuk, s a  $H_3O^+$  megjelölés helyett a  $H^+$  megjelölést alkalmazzuk. Megerősíti ezt a gyakorlatot az a megfigyelés is, hogy *Sherman* szerint a vizgőz proton-affinitása 182 Kcal/Mol, ami 100 C°-on mintegy  $10^{-107}$  Mol/l protonkoncentrációnak felel meg, tehát víz jelenlétében mérhető protonkoncentráció nem lép fel.

A víz ionszorzata :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Az ionszorzat értéke a hőmérséklet függvénye, 22 C°-on  $K_w = 10^{-14}$ , ugyanezen hőmérsékleten legtisztább vízben a hidrogénion koncentráció  $[H^+] = \sqrt{K_w}$ , azaz  $1 \cdot 10^{-7}$  g  $H^+$ /l. Ennek az ionszorzatnak állandósága azonban nemcsak a neutrális víznek, hanem sav- és lúgodatnak, általában minden vizes oldatnak jellemző törvényszerűsége. Ennek megfelelően az  $OH^-$  koncentráció mindig

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Az aciditásfoknak megfelelően azonban a  $H^+$  és  $OH^-$  mennyiségeinek összege erősen változó és csak egy pontban : a közömbösítési pontban minimális értékű. Ekkor a  $H^+$  és  $OH^-$  koncentrációja azonos. Egy szorzat tényezőinek összege ugyanis akkor éri el a minimumot, ha a tényezők egymással egyenlők. A közömbösítési pontban, vagy a közömbös tiszta vízben tehát a  $H^+$ , illetőleg  $OH^-$  koncentráció minimális, egymással egyenlő és 22 C°-on kereken  $10^{-7}$  g/l. Savas oldatban a  $H^+$  koncentráció  $10^{-7}$ -nél nagyobb, lúgos oldatban ennél kisebb. Az  $OH^-$  koncentrációjának változása az előbbi összefüggésnek megfelelően ellenkező értelmű. Az ionszorzat állandóságának alapján elegendő az egyik ion koncentrációjának meghatározása és pedig általában egyszerűbb a  $H^+$  koncentrációjának mérése. Az eredmény számszerű kifejezésére *Sørensen* 1909-ben a koncentráció negatív tízesalapú logaritmusát vezette be és ezt pH-értéknek (pondus Hydrogenii) nevezte el. Ha tehát a  $H^+$  koncentráció  $10^{-7}$ , akkor  $\log [H^+] = -7$  és  $-\log [H^+] = 7 = \text{pH}$ , vagy általánosan

$$\text{pH} = -\log c_{H^+}$$

ahol  $c_{H^+}$  a hidrogénionok mennyisége g/l.

Az eredeti *Sørensen* definíció *Arrhenius* elektrolitelméletén épült fel, melynek értelmében a hidrogén-ionkoncentrációt az analitikai koncentráció és a disszociáció-fok szorzata egyértelműen meghatározza. Az elektrolitok újabb elmélete értelmében azonban még híg elektrolitoldatokban is az ellenkező töltésű ionok egymásra hatást gyakorolnak, s így meghatározásra nem a valódi hidrogén-ionkoncentráció, hanem az interionos egymásrahatás következtében csökkent, az ún. aktivitás ( $a_{H^+}$ ) kerül, amely a koncentráció és az egyéni aktivitási együttható szorzata :

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f_{H^+}$$

Minthogy pedig bennünket gyakorlatilag nem az egész ionkoncentráció, hanem valóban csak a hidrogénionok aktív koncentrációja érdekel, mert a különböző folyamatok katalízisét az aktív ionok befolyásolják, a mérésel meghatározható pH-érték megfelelő, helyes értelmezésű, ha a következő alakban definiáljuk :

$$\text{pH} = -\log a_{H^+} = -\log (c_{H^+} \cdot f_{H^+})$$

Ezt az értelmezést *S. P. L. Sørensen, Lindström—Lang* 1924-ben vezették be és az így definiált pH-értéket *paH*-nak is nevezik.

Az így különbözőképpen definiált két pH-érték között gyakorlati szempontból az a legfontosabb különbség, hogy a koncentráción alapuló eredeti *Sørensen* pH-érték az oldatban levő idegen ionok mennyiségétől és minőségétől független, az aktivitást figyelembe vevő definíció viszont az esetleg jelenlevő idegen ionoktól is függ. Ez utóbbi definíció — mint láttuk — exakt, mérésénél és közelebbi értelmezésénél azonban nehézségeket okoz, hogy a kifejezésben szereplő egyéni (individuális) ionaktivitási együttható csak egyes esetekben ismeretes. Helyette a könnyebben meghatározható közepes aktivitási együtthatót alkalmazzák :

$$f_{\pm} = \sqrt{f_{+} \cdot f_{-}}$$

Így jutunk a pH-értéknek egy harmadik definíciójához, mely a következő :

$$\text{pH} = -\log (c_{H^+} \cdot f_{\pm})$$

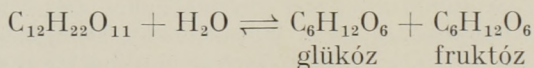
Látható tehát, hogy a pH értelmezésében kisebb-nagyobb különbségek mutatkoznak, ami egészen pontos fizikai-kémiai tudományos méréseknél külön megfontolást igényel. A pH-érték gyakorlati és különösen ipari felhasználásánál azonban viszonylagos számokra van szükség, amelyeket meghatározott

körülmények között állapítunk meg és azért egymással összehasonlíthatók. *Wagner* ajánlatára tehát megmaradhatunk az eredeti *Sørensen* definíció mellett. Tisztában kell lennünk azonban azzal, hogy ebben az esetben konvencionális pH skálával dolgozunk, amelynek értékei termodinamikailag nincsenek egyértelműen definiálva (*Kortüm*, 1942.). Ez a gyakorlati pH-skála pufferoldatok pH értékénél van rögzítve. A továbbiakban pH-értéken e konvencionális számokat értjük.

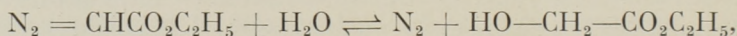
#### A pH mérés módszerei

A pH-mérés módszerei két csoportba: a nem elektrometriás és az elektrometriás módszerek csoportjaiba sorolhatók; a nem elektrometriásak ezen felül még további két alcsoportra oszthatók: katalitikus és kolorimetriás módszerekre.

A katalitikus módszerek azon a felismerésen alapulnak, hogy a  $H^+$  vizes oldatban végbemenő szerves reakciókat kitűnően katalizálja. A reakciósebesség meghatározásából tehát a hidrogén-ionkoncentráció mértékére következtetni lehet. Ez a legrégebbi módszer a pH-érték meghatározására; az első publikációk *Oswald*tól és *Arrhenius*tól származnak. Legalaposabban két reakciót tanulmányoztak: a szaharóz inverzióját



ahol a reakció lefolyása polariméterrel követhető, továbbá a diazoecetészter bomlását



mely a keletkezett nitrogén mennyiségével ellenőrizhető. Mindkét reakció híg vizes oldatban elsőrendűnek tekinthető ( $c_{H_2O} = \text{const.}$ ), azaz ha a reagáló anyagok kezdeti koncentrációja  $a$  és  $t$  idő alatt  $x$  Mol alakul át, akkor a reakciósebesség

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0,4343 \cdot t} \log \frac{a}{a-x} = K$$

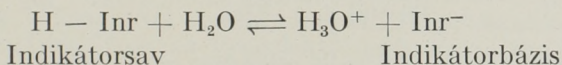
tehát konstans. Minthogy  $K$  a hőmérséklettel exponenciálisan változik, a hőmérséklet legpontosabb betartása szükséges. A sebességkonstansról feltételezték, hogy az a többi ionoktól függetlenül a hidrogén-ionkoncentrációval arányos:

$$K = K_H \cdot c_{H^+}$$

az arányossági tényezőt pedig ismert hidrogén-ionkoncentrációjú oldatban határozták meg. Ma tudjuk, hogy az összefüggés nem ilyen egyszerű és a sebességi állandó egyéb tényezőktől is függ, amelyeket *Duboux* vett számításba, de a módszer általános elterjedésének legfőbb akadálya az volt, hogy időtrabló és nem automatizálható.

El voltak és még ma is el vannak terjedve a pH-mérés kolorimetriás módszerei. Ezek elvileg azon alapulnak, hogy igen sok szerves festék színe (színabszorpciója) a látható fénytartományban a pH-értékkel változik. Ezek az indikátorok általában gyenge savak vagy lúgok, melyek ionjai más színűek, mint a nem disszociált vegyületé.

Disszociációs egyensúly áll tehát be, mely színváltozással kapcsolatos :



Az indikátorok színüket nem ugrásszerűen, hanem fokozatosan változtatják. Az indikátorokat pufferoldatokban alkalmazzák. A pufferoldatok jól definiált pH-jú elegyek, amelyeket leg-egyszerűbben úgy állítanak elő, hogy gyenge savat, vagy gyenge bázist saját sójának oldatában, ill. szuszpenziójában oldanak fel. Ha pufferelegyekből ismert pH-jú oldatot sorozatát állítják elő s ezeket az oldatokat, valamint a vizsgálandó oldatot megfestik olyan indikátor egyenlő mennyiségével, mely az illető pH-intervallumban színét változtatja, a vizsgált oldat pH-ja egyszerű összehasonlítással könnyen megállapítható. Pontosabban végezhető a kolorimetriás mérés, ha az indikátorral színezett oldat fényabszorpcióját fotométerrel határozzák meg. A kolorimetriás pH-mérés megfelelő körülmények között ugyanolyan pontosan hajtható végre, mint az elektrometriás, ezért tájékoztató és gyors vizsgálatokra még ma is kiterjedten alkalmazott, további fejlődésének azonban gátat szab az a körülmény, hogy a korszerű ipari követelményeket nem elégíti ki.

A korszerű és az iparban jól felhasználható pH-méréssel szemben ugyanis a következő igények támaszthatók : legyen folyamatosan megvalósítható, tehát folyamatos ellenőrzésre alkalmas, legyen szabályozásra felhasználható, tehát a szükséges sav vagy lúg adagolását vezérlő berendezéshez kapcsolható és végül legyen könnyen kezelhető, a mért pH-érték minden bonyolultabb számítás nélkül könnyen leolvasható. Ezeket az igényeket csak az elektrometriás módszerek elégítik ki.

A pH-mérés elektrometriás módszere azon a törvényszerűségein alapszik, amelyet *Nernst* galvánelemekre állapított meg. Ennek értelmében az elektromotoros erő ( $E$ ) és a potenciálkülönbséget okozó hidrogén-ionok koncentrációja ( $c_1$ , ill.  $c_2$ ) között azonos elektródok esetében a következő összefüggés érvényes:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2};$$

Mint hogy az elektródreakcióban részt vevő ionok értéküské:  $n = 1$ , továbbá figyelembe véve azt, hogy  $R = 8,31$  Wsec,  $F = 96\,500$  Coul és a tízes alapú logaritmusokra átszámítás faktora 2,303, akkor 20 C°-on ( $273 + 20$ ) az elektromotoros erő

$$E = \frac{8,31 \cdot 293 \cdot 2,303}{96\,500} \log \frac{c_1}{c_2} = 0,0581 \cdot \log \frac{c_1}{c_2}$$

Mivel egyetlen elektród abszolút potenciáljának mérésére nincsen mód, a gyakorlatban a mérő elektródot egy másik, ún. összehasonlító elektróddal elemmé kapcsolják és az így keletkezett galvánelem elektromotoros erejét mérik. A pH-értéket legpontosabban olyan koncentrációs elemmel lehet meghatározni, amelynek egyik elektródja a vizsgálandó oldatot tartalmazó, másika pedig ismert hidrogén-ionkoncentrációjú oldattal készített hidrogén elektród. A diffúziós potenciáltól mentes elem elektromotoros ereje 20 C°-on:

$$E_h = 0,0581 \cdot \log \frac{[H^+]_x}{[H^+]}$$

ahol  $[H^+]$ , illetve  $[H^+]_x$  az ismert, illetőleg ismeretlen hidrogénion koncentrációját jelenti. Ha normál sósavoldatba merülő hidrogénelektrod hidrogén-ion koncentrációját 1-nek vesszük (normál hidrogénelektrod), akkor

$$E_H = 0,0581 \cdot \log [H^+]_x$$

azaz

$$\text{pH} = -\log [H^+]_x = \frac{-E_H}{0,0581}$$

Az ismert koncentrációjú hidrogénelektrod helyett a gyakorlatban összehasonlító elektródként rendszerint telített kalomel-elektrodot alkalmaznak. Ha a vizsgálandó hidrogénelektrod potenciálja kalomelektroddal szemben  $\varepsilon_{H,k}$ , a kalomel-elektroddnak normál hidrogénelektrodra vonatkoztatott poten-

ciálja pedig  $\varepsilon_k$ , akkor a vizsgálandó hidrogénelektrodnak a normál hidrogénelektrodra vonatkoztatott potenciálja 20 °C-on

$$\varepsilon_H = \varepsilon_{H, k} + \varepsilon_k = 0,0581 \cdot \log [H^+]_x$$

amiből

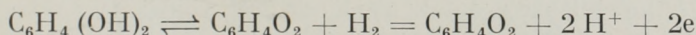
$$-\log [H^+]_x = \text{pH} = \frac{-\varepsilon_{H, k} - \varepsilon_k}{0,0581}$$

vagy általánosan

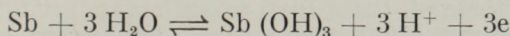
$$\text{pH} = \frac{-\varepsilon_{H, k} - 0,2376 + 0,00065 (t - 25)}{0,0591 + 0,0002 (t - 25)}$$

Más összehasonlító elektrodok felhasználásánál a pH-érték számítására megfelelő összefüggések állanak rendelkezésre.

Méreelektrodként a hidrogéngáz elektródon kívül leggyakrabban a kinhidron-, antimón- és üvegelektrodot alkalmazják, amelyek közül az üvegelektrodnak különösen az ipari gyakorlatban van mind nagyobb jelentősége. A hidrogéngáz-elektrod, amelynél a hidrogénnel telített oldatba platinázott platinadrót vagy lemez kerül, meglehetősen nehezen kezelhető, helyette nyolcnál kisebb pH-jú oldatokban kinhidron elektródot alkalmaznak. Ezt úgy állítják elő, hogy a vizsgálandó oldatot reverzibilis redox-rendszert képviselő kinhidronnal telítik s sima (nem platinázott) platina vagy arany elektródot helyeznek be. Ez az elektród olyan hidrogénelektrodnak tekinthető, mely a hidrogént a kinon-hidrokinon között lejátszódó egyensúlyi reakcióból kapja :

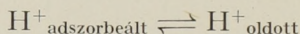


Számos esetben, amikor a közönséges hidrogéngáz-elektrod az 1 atm nyomású hidrogén redukáló hatása miatt nem használható, a kinhidron elektród jól beválik. Használatánál főképpen arra kell ügyelni, hogy a vizsgálandó oldatban a kinon : hidrokinon 1 : 1 arányát változtató reakciók ne játszódjanak le, mert azok hibás pH-értékekhez vezetnek. Közelítő, 0,2—0,3 egységnyi pontosságú mérésre igen jól használható az antimón elektród, amelynek potenciálmeghatározó folyamata vázlatosan a következő :



Az elektromotoros erő, illetőleg a pH-érték kiszámításához egy konstans meghatározása szükséges, amelyet ismert pH-jú pufferoldatban eszközölt méréssel állapítanak meg. Az antimon

elektrod kb. 3—8 pH-intervallumban ad megbízható értékeket. A mérés egyszerű, ezért régebben folytonos pH mérőkben alkalmazták. Ma helyét mindinkább az üvegelektrod foglalja el. Az üvegelektrod voltaképpen nagyon vékony üvegmembrán. Ha ennek a membránnak két oldalán különböző hidrogénionkoncentrációjú oldatok vannak, akkor — mint arra *Cremer* és *Haber* már 1910 előtt rámutattak — potenciálkülönbség lép fel, mely a pH-értékek különbségével arányos. A potenciálkülönbség voltaképpen az adszorbeált és az oldatban levő hidrogén-ionok között alakul ki, a potenciálmeghatározó elektrod folyamat:



Gyakorlatilag jól használható üvegelektrod anyagának főleg két követelményt kell kielégítenie: a hidrogénionokkal való adszorpciós telítődés minél kisebb hidrogénion-koncentrációnál következzen be és az üveg fajlagos vezetőképessége minél nagyobb legyen. Emellett azonban az üveg kémiaiilag és mechanikailag is kellő ellenálló képességet tanúsítson. Az ezeknek a követelményeknek megfelelő és *Mac Innes* javaslatára készített nátrium-üvegelektroddal (Corning glass 015, vagy jénai elektrod-üveg) 2—10 pH-intervallumban lehet méréseket végezni és a méréseket oxidációs vagy redukációs folyamatok, illetőleg nehézfémionok vagy fehérjék nem zavarják. Ezért az üvegelektrod a korszerű pH-méréstechnika legelterjedtebben használt mérőelektrodja. Újabban olyan lítium és céziumüvegelektrodok is készülnek, amelyekkel 13 pH-ig lehet mérni.

A mérőelektrodoknak általában két típusa ismeretes: a merülő és a folytonos áramlású elektrod. Az elsőt egyes mérésekre, míg a másodikat állandó ellenőrzésre használják. A merülő elektrod alakja aszerint változik, hogy a mérés milyen mennyiségű folyadékban, illetőleg milyen anyagban történik. Így megkülönböztetnek makro és mikro elektrodokat, továbbá harang, tű, lándzsa, gömb stb. alakú elektrodokat.

A pH kísérleti meghatározásánál az összeállított galvánelemben diffúziós potenciál is fellép. A diffúziós potenciál teljes kiküszöbölésére, vagy értékének pontos kiszámítására jelenleg nem rendelkezünk megbízható és általánosan alkalmazható eljárással. Ezért ipari vizsgálatoknál a diffúziós potenciált figyelmen kívül hagyhatjuk, amikor is az eredmény — legkedvezőtlenebb esetben — egy-két tized pH-ra lehet hibás.

Az elektrometriás pH-mérésre felhasznált rendszerekben a mérő és összehasonlító elektrod között fellépő elektromotoros



erőt, melyből a pH-értéket számítjuk ki, többféle módon határozhatjuk meg. Pontos és elterjedt eljárás az egyensúly állapotában áramfogyasztással nem járó kompenzációs módszer *Poggendorf—Reymond* szerint; elsősorban laboratóriumi meghatározásokra használják. A feszültségkülönbség leolvasására egyszerű eljárás millivoltmérő alkalmazása. Ez a módszer azonban áramfogyasztással jár, mely az elektródok polarizációját és ezzel kapcsolatban feszültségváltozást okozhat. Ezt a hátrányt a felpotenciometriás eljárás az előbbi két módszer kombinálásával küszöböli ki. A legmodernebb módszer csővoltmérő alkalmazása, melynek előnye, hogy a feszültségkülönbséget jelentős áramfogyasztás nélkül általában közvetlenül mutatja, illetőleg regisztrálja, s ebből következően a mérés pontossága a galvánelem belső ellenállásától független. Űzési mérésekre, elsősorban a pH-érték folytonos ellenőrzésére, továbbá a pH-érték szabályozására, de laboratóriumi készülékekben is újabban ezt a módszert használják.

Az élelmiszeriparban alkalmazott pH-mérők három csoportba sorolhatók: laboratóriumi, hordozható és beépített készülékek csoportjára. A laboratóriumi pH-mérő ma a legáltalánosabb laboratóriumi készülék. A laboratóriumi készülékkel szemben fennálló követelmény a nagy pontosság és egyszerű kezelhetőség, utóbbi biztosítására az újabb készülékek önműködő hőmérsékletkompenzátorral vannak ellátva és közvetlen leolvasásúak. Áramellátásuk többnyire a hálózathoz történik, a korszerű készülékekre ugyanis még a nagyobb hálózati feszültség- és frekvencia-változások sincsenek hatással és gyakorlatilag stabilisabbak, mint a telepes készülékek. A hordozható készülékeknek célja a szabad földön vagy az üzem különböző részlegében szükséges pH-mérés gyors és pontos kivitelezése. A hordozható készüléknek tehát könnyűnek, egyszerű kezelhetőnek, közvetlenül leolvashatónak kell lennie, hogy az előképzettség nélküli munkások is használhassák. Áramellátása telepről történik, jól védett, masszív elektródokkal kell őket ellátni, amelyek tág pH tartományban legyenek felhasználhatók, nehogy egy korlátozott használhatóságú elektród hibás leolvasásokra, illetőleg következtetésekre adjon lehetőséget. A beépített készülékek egyes üzemi folyamatok pH-értékét mérik, regisztrálják és szabályozzák. Csak masszív, megbízható, könnyen kezelhető, közvetlenül leolvasható olyan készülékek felelnek meg, amelyek gyorsan ellenőrizhetők, illetőleg az esetlegesen meghibásodott alkatrészek (elektronikus berendezés, elektródok stb.) gyorsan cserélhetők. Az üzemi, beépített készü-

lékek többnyire jól védett, folytonos áramlású üvegelektrodokkal működnek.

### *A pH-mérés jelentősége az élelmiszeriparban*

A hidrogénion-koncentráció katalitikus hatása a kémiai, fizikai-kémiai és biológiai folyamatokra olyan általános, hogy a pH-érték mérésére, illetőleg ellenőrzésére csaknem az egész élelmiszeripar területén, mind a gyártás folyamán, mind a fél- és késztermékekben szükség van. Minthogy az egyes folyamatok meghatározott pH-intervallumokban játszódnak le optimálisan, szükséges a pH-érték önműködő szabályozása is, mely folyamat olyan sav-, illetőleg lúgadagoló berendezés beiktatásával történik, amelyet folytonos pH-mérő vezérel. A következőkben néhány gyakorlati példán kívánom bemutatni, hogy a minőségi termelést, illetőleg gyártást a pH-érték ellenőrzésével hogyan lehet biztosítani.

*Talajtan.* Az élelmiszeripar nyersanyagát a mezőgazdaság szolgáltatja, a mezőgazdasági termelés eredményessége és a termékek minősége pedig a talaj állapotának, többek között pH-értékének függvénye. Ismeretes, hogy a kultúrnövények egészséges fejlődése csak bizonyos pH-intervallumban biztosított, s ezenkívül a csírázási képesség és a növekedés csökkenett, illetőleg növénybetegségek léphetnek fel. Így *Hudig* és *Meyer* szerint, a herfélék termésmennyisége 7,4 pH-jú talajon hétszerese annak, amit 5,2 pH-jú talajon figyeltek meg. A burgonyarothadás 5,2 pH-jú és annál savanyúbb talajon ritkán fordul elő, viszont a cukorrépa gyökérrothadása enyhén alkalikus reakcióval, tehát meszezéssel megszüntethető. A folytonos mezőgazdasági termelés kationok felhasználásával jár, ami a talaj savanyodását vonja maga után. Elősegítik ezt a folyamatot a fiziológiailag savanyú reakciójú műtrágyák (pl. ammónszulfát, ammónklorid) is. A savanyodás mértéke és sebessége a talaj pufferkapacitásának függvénye, melynek megállapítása szintén pH-méréssel történik; a talajok meszezésének szükségességét ugyancsak a talaj pH-értéke alapján bírálják el. Ez azért is fontos, mert a talaj termékenysége szempontjából döntő jelentőségű talajbaktériumok tevékenysége neutrális talajokban optimális. A talaj pH-értéke a talaj fizikai állapotára is befolyást gyakorol, a talaj-kolloidok szerkezetét változtatja, ami a savanyú, illetőleg alkálitalajok szemcseszerkezetén jól megfigyelhető. A talaj pH ismeretében megfelelő javítási eljárás alkalmazható.

*Tartósító ipar.* A tartósító ipar feladata az élelmiszerek romlását okozó mikroorganizmusok elpusztítása, illetőleg tevé-

kenységük korlátozása. A mikroorganizmusok minden élettevékenységére döntő befolyást gyakorol a közeg hidrogénion-koncentrációja. Minden mikroorganizmusra nézve megállapítható az a pH-érték, mely számára optimális. Ennek megfelelően vannak erősen, közepesen és gyengén savtűrő, illetve savat egyáltalán nem tűrő mikroorganizmusok. A rothasztók és némely toxintermelő baktériumok (*Cl. botulinum*) gyengén lúgos közegben tenyésznek. A rothasztó mikroorganizmusok elleni legjobb védelem tehát a közeg kellő mértékű megsavanyítása. Ezen a felismerésen alapszik az ecetsavval vagy egyéb étkezési savakkal való tartósítás. A hatás szempontjából az ecetsav azért a legjobb, mert ennek alkalmazásával már 4,7 pH-értéknél fejlődésgátló hatás figyelhető meg, míg pl. borkősavat adagolva, a fejlődésgátlás csak 3,9 pH-nál következik be. Sav adagolása helyett a megfelelő pH-érték a termékben tejsavas erjedés útján termelt tejsavval is biztosítható. Erre kitűnő példa a mezőgazdasági termékek (pl. lúgozott répaszelet) silózása, amikor 3,5 pH a káros fehérjebontást teljesen megakadályozza. Ecetsav adagolásával állítják elő a hal-marinádokat, amelyek 4,0—4,3 pH-értékre beállítva, egyéb kémiai konzerválószerrel nélkül is jól tárolhatók. (*Seeler.*)

Kémiai konzerválásnál savtermészetű tartósítószerrel, pl. kénessav, benzoésav hatása a pH-tól függ. Újabb kutatások alapján ugyanis kiderült, hogy e tartósítószerrel a csírafejlődésgátló hatást a nem disszociált  $H_2SO_3$  molekula fejt ki. A nem disszociált molekulának az összes kénessavtartalomhoz viszonyított aránya pedig a közeg pH-jának függvénye. 4,0 pH-érték felett az összes kénessavnak csak mintegy 0,5%-a marad disszociálatlan. Ezért kénessavval csak olyan terméket lehet eredményesen tartósítani, amelynek pH-ja 4 alatt van, vagy erre van beállítva.

A hőkezeléses tartósításnál megállapítást nyert, hogy a kisebb pH-jú termékek könnyebben sterilizálhatók, mint azok, amelyek nagyobb pH-val rendelkeznek. Általában a mikroorganizmusok 4,5 pH alatti közegben 100 C° alatti hőmérsékleten könnyen és kellő gyorsasággal elpusztíthatók, 4,5 feletti értéken viszont 100 C°-nál nagyobb hőmérsékleten végzett nyomás alatti sterilizálás szükséges. Ennek értelmében a pH mesterséges csökkentésével pl. citromsav, borkősav, vagy egyéb sav hozzáadásával, romlási veszély nélkül lehet némely savszegény, nagy pH-jú főzeléket 100 C°-on sterilizálni. Ezt a felismerést azonban a tartósítóipari gyakorlatban csak bizonyos esetekben lehet alkalmazni, mert a sav hozzáadása a konzerv eredeti

izét, jellegét megváltoztatja. A gyümölcsök természetes pH-értéke a fajtától, valamint az érettségtől függ. *Adam* szerint az éretlen szeder pH-ja 2,8, ami a teljes érésgig 3,5-re emelkedik. Az éréssel járó változás gyümölcsönként más- és más, de azonos érettségi állapotban a pH az egész idényben állandó. A pH-érték ellenőrzése tehát a gyümölcs érettségének megállapítására megfelelő eszköz. Tartósított gyümölcskészítmények, lekvárok és jamek készítésénél a pektin kötőképességét 2,9—3,0 körüli optimális savasság biztosítja. Minél kisebb a savasság, azaz minél inkább meghaladja a pH a 3,0 értéket, annál kevésbé van meg az optimális, vágható konzisztencia.

Gyümölcskocsonyák készítése általában ugyancsak a pH-érték függvénye. Az optimális pH pontos beállítása így különös gondosságot igényel, mert 3,0 pH alatt a gél szilárdsága erősen csökken és szinerézis figyelhető meg.

A dobozolt konzervek korróziója növekszik a savassággal, a doboz konzervek tartalmának ily értelmű ellenőrzése a pH-mérés további lehetőségére mutat rá.

*Húsipar.* A hús ideális közeg a baktériumok szaporodására. A baktériumok fejlődési sebessége a leölt állat szöveteinek pH-értékétől függ. *Szmorodinceva, Voljerc* és munkatársai megállapították, hogy az állat húsának reakciója közvetlenül a leölés után általában a semleges pont körüli s csak a hullamerevség beálltakor kezd a tejsav felhalmozódásával párhuzamosan a savanyú irányba tolni. Más vizsgálatok szerint a leölés előtti ijedség vagy fáradtság eltávolítja az izmokból a glikogént és jelentősen csökkenti az utána bekövetkező tejsavképződést. A leölés előtti etetés és pihentetés viszont bőségesebb tejsavképzést idéz elő. Természetesen a kisebb pH-jú húsokban a baktériumok szaporodása lassúbb, tehát tárolóképeségük jobb. Ezért fontos a húsok, fagyasztott húsok pH-értékének ellenőrzése, mely lándzsatípusú üvegelektroddal végezhető s így lehetőség nyílik az üzem számára, hogy az előbb feldolgozandó húsokat kiválassza. A magasabb pH-jú hús ugyanis besózva rövidebb idő múlva kezd romlani, mint az alacsonyabb pH-jú. A helyes tárolás ellenőrzésére is alkalmas módszer a pH-érték meghatározása, mert a helytelen raktározás folytán beáll rothadás során, proteolízis következtében ammónia és aminok keletkeznek és a pH 7,5—8,0-ra emelkedik.

Hal- és rákfélék pH-jának változása *Cupping* vizsgálatai szerint hasonló értelmű és ezért a minőség ellenőrzésére a pH-érték meghatározása nélkülözhetetlen.

*Erjedési iparok.* Az erjedési iparok voltaképpen enzimevényekén alapulnak, mely enzimek vagy a nyersanyagban fordulnak elő, vagy az alkalmazott mikroorganizmusok révén fejtenek ki hatást. A gyártás eredményessége, illetőleg a késztermék minősége attól függ, hogy a kívánatos enzimhatáshoz feltétlenül szükséges pH-érték mennyiben van biztosítva. Az enzimek ugyanis általában érzékenyek a közeg pH-értékével szemben s a hidrogénion-koncentráció reverzibilis vagy irreverzibilis befolyást gyakorol. Az élesztő szaharázát pl. 3 alatti pH-érték irreverzibilisen inaktíválja, míg *Northrop* szerint, kristályos tripszin híg sósavban főzve sem veszíti el hatóképességét. Az enzimeknek optimális pH-intervallumuk van, ezért az erjedéses folyamatok pH-értékének állandó ellenőrzése szükséges. De a hidrogénion-koncentráció a mikroorganizmusok életlehetőségeit is — mint arra már előbb rámutattam — befolyásolja, tehát a pH-ellenőrzés az optimális enzimaktivitás biztosításán felül, a mikroorganizmusok élettevényességének ellenőrzésére is kiterjed. A sörgyártás egyes folyamatainak, a malátázásnak, cefrekészítésnek, erjesztésnek, ászokolásnak és a készterméknek is megvan az optimális pH-értéke. Így a sör állóképessége és habtartóssága pH 3,2-től 5,4-ig a legjobb. A szeszgyártásnál a melaszcefrét 5—6 pH-ra gondosan kell beállítani, és ugyancsak állandó ellenőrzést igényel az anyaélesztő készítésére felhasznált cefre pH-értéke is. A butanolos acetonos erjesztésnél erjedés közben vajsav keletkezik, mely a továbbiakban butanollá redukálódik. Ez a redukció azonban csak bizonyos pH-értéken következik be, ezen alul degenerációs tünetek lépnek fel, a butilalkohol- és acetontermelés a minimumra csökken. A boriparban a fiatal bor pH-értékének ismerete lehetőséget nyújt a derítés pontos és gazdaságos keresztülvitelére ; a derítésre szükséges zselatin mennyisége a pH-érték függvénye.

*Tejipar.* Egészséges tehenek friss tejének pH-értéke 6,4—6,6 pH-érték között ingadozik. Ez értéktől való eltérés az állat betegségére, fertőzésre, vagy tejhamisításra enged következtetni. Éppen ezért szükséges a tej pH-értékének az ellenőrzése, annál is inkább, mert 5,7 pH-nál — a kazein izoelektromos pontján — a kazein könnyen kicsapódik, tehát az ilyen tej fogyasztásra nem alkalmas. Hasonlóképpen lényeges egyéb tejtermékek mint író, savó, tejszín, tejföl, tejpör pH-értékének ellenőrzése. A vajkészítés és sajtgyártás első fázisa a tejszín, illetőleg a tej érlelése, azaz megfelelő aciditásra beállítása. Ugyancsak jól indikálja a pH-érték változása a sajtérés előrehaladását, mely így tudományosan ellenőrizhető. A vizsgálatot nem a

sajtminta szuszpenziójában, hanem lándzsatípusú elektróddal közvetlenül a sajtban végezzük. Így pl. ömlesztett sajt különböző adagjainak pH-ja az eredeti sajt korától és fajtájától függően más és más, de az előállítás után esetleg bekövetkezett különböző típusú bakteriális romlásokat a pH emelkedése vagy csökkenése jellemzi.

*Baromfiipar.* A tyúktojás tárolási idejének meghosszabbítására irányuló kutatásokban a pH-mérések nagy jelentőségűek. A friss tojás pH-értéke a tárolás során ugyanis változik és a fehérjék eredetileg 8,0 körüli pH-értéke csakhamar 9 fölé nő. Megállapítást nyert, hogy a legkedvezőbb tárolás úgy érhető el, ha a tojásfehérje pH-ját a tojásalbumin izoelektromos pontjához közel tartják.

*Sütőipar.* Kenyérsütésnél, egyéb körülmények mellett, a tészta pH-jának nagy fontossága van. A liszt sütőképessége elsősorban pH-értékétől függ. A liszt pH-értéke raktározás közben jelentősen csökken, aminek következtében kedvezően változnak a sikér kolloid tulajdonságai. Amennyiben ez a csökkenés pl. nedves lisztben nem következik be, mikroorganizmusok szaporodhatnak el, jelentős pH-növekedés következhet be és dohos szag észlelhető. A jó liszttel készített tészta pH-értéke 6,1 körüli, a kelesztés során széndioxid veszteség miatt pH-emelkedés figyelhető meg, majd az utókelesztés alkalmával a széndioxid fejlődése következtében a pH 5,9 körülire áll be. A leggyakoribb kenyérbetegséget, a nyúlósodást okozó *Bacillus mesentericus vulgatus* 5,0-nál kisebb pH mellett életképtelen. Meleg időben tehát a kenyértésztát tejsavval vagy ecetsavval erre a pH-ra kell beállítani. A méréseket lándzsatípusú elektróddal végezzük. Megfigyelések azt mutatják, hogy a tészta savaságának mesterséges növelésekor a gyártott kenyér pH-ja ugyanakkora lesz, mint az aciditás növelése nélkül.

A sütőipar egyéb ágazataiban, így a sütőcukrászatban a kekszék tésztájának pH értéke a késztermék színe, porúszerkezete és állóképessége között szoros összefüggés van. Savanyú oldalon a keksz világosabb színű, tömöttebb és jól tárolható, míg a lúgos oldalon sötétebb színű, porózusabb, de könnyebben kiszárad. A tészta emulzifikáló képességére is a pH-érték hatást gyakorol, a savanyúbb emulzió stabilabb. Végül kekszyártásban akkor lép fel repedezés, ha a pH savas oldalon van. Olyan esetekben pedig, amikor kívánt színárnyalatig kell folytatni a sütést, előfordul, hogy a keményítő és a cukor karamellizációja következtében fellépő színeződés miatt a termék nem sül ki kellőleg. Ez akkor történik meg, ha a keverék túl

savas, vagy túl alkalikus. A legjobb eredmények a 7—8 pH tartományban érhetőek el.

*Cukoripar.* A pH mérést és szabályozást a cukoripar egyik legfontosabb műveletének tekinthetjük, a gyártás egyes fázisainak automatizálását a folytonos pH-mérő alkalmazása tette lehetővé. A répából diffúzióval előállított nyerslé sok oldott és szuszpendált szennyezést tartalmaz, melyet meszes tisztítással távolítanak el. A mésztej az eredetileg savanyú nyerslevet (kb. 5,5 pH) neutralizálja és ezáltal az inverzióveszélyt, mely cukorvesztéseket eredményezhet, megszünteti. Az oldott szennyeződések kalciumsók alakjában leválnak. Már régen felismerték e művelet pontos pH-szabályozásának szükségességét, miáltal a legjobb hatásfokú derítés biztosítható. A szükségesnél kevesebb mészhozzáadása ugyanis cukorvesztéseket okoz, túlmeszesedő pedig erősen színezett vegyületeket eredményező cukorbomlásra és a bepárlók csöveire lerakódó mészsók keletkezésére ad alkalmat. A folytonos derítésre szolgáló berendezésbe vezetett lé pH-értéke áramlási-típusú pH-mérővel ellenőrizhető, mely mérő nemcsak jelző és regisztráló berendezéssel kapcsolatos, hanem a mészsadagolást szabályozza. Ennek az automatikus ellenőrzésnek előnye nyilvánvalóak. Az üzem folyamatosan működhet, bármikor leolvashatjuk a pH-értéket és a regisztráló grafikonok az üzem működéséről naponta pontosan beszámolnak. Ugyanilyen módon automatizálható az első és második szaturáció is, mely műveletekben először a mészhozzáadást kalciumkarbonát alakjában eltávolítják, majd a szűrt levét széndioxiddal az optimális alkalitásra állítják be. A létisztítás pH-mérése alapuló automatizálása a tudományos alapokon nyugvó élelmiszeriparnak egyik legfontosabb vívmánya.

*Egyéb élelmiszer iparágak.* A kávé, tea, kakaóbab fermentációjánál, alkoholmentes italok gyártásánál, emulziós ételízestők, mayonnaise készítésénél a pH-mérésnek ugyancsak nagy jelentősége van. Így a kávékivonat savassága a pörkölés mértékétől függ, gyengén pörkölt kávé kivonata savasabb, mint az erősebben pörkölté. A mayonnaise készítésénél pedig a pH megfelelő beállításával a víz felületi feszültségét csökkentve máskéülben oldhatatlan anyagokat lehet szuszpendálni, tehát a pH szabályozásával a termelés gazdaságosabbá tehető.

*Egyéb ipari alkalmazások.* Az egyéb ipari alkalmazások közül különösen jelentős savas üzemi szennyvizek automatikus neutralizálása. A savas szennyvíz közvetlenül csatornába, vagy folyóba bocsájtása ugyanis tilos. A közömbösítést mésztejjel szokták végezni és azt olyan mennyiségben adagolják a vízhez,

hogy annak savasságát megszüntessék. A víz pH-értékének szokásos módon való állandó ellenőrzése sok munkával jár és az eredmény késedelmesen mutatkozik. Ennek következtében biztonság okából a mésztejadagolást állandóan túlméretezik, ami gazdasági szempontból is hátrányos. A neutralizálást automatikusan lehet megoldani oly módon, hogy a mésztej-bebocsátó szelepet pH-mérővel kapcsolatos szabályozó berendezés vezérli. Így a víz pH értéke állandóan a kívánt értéken — pl. 7 — tartható. A semlegesített víz elfolyó vezetékében is alkalmazható további pH-mérő és jelző, mely a víz meg nem engedett reakciójánál a csatornába épített tolózárat működteti.

*Összefoglalva* megállapítható, hogy a pH-mérés és szabályozás a minőségi termelés fontos eszköze, melyet azonban az élelmiszeriparban még koránt sem jelentőségének megfelelően tanulmányoznak és alkalmaznak. A jövő tudományos feladata ennek a hiányosságnak kiküszöbölése és a pH-mérés lehetőségeinek az élelmiszeripar összes ágazatában való alkalmazása.

#### IRODALOM

- Erdey-Grúz T. és Schay G.* : Elméleti fizikai kémia. Budapest, 1954.  
*Erdey-Grúz T. és Prosz J.* : Fizikai-kémiai praktikum. Budapest, 1955.  
*Evans, R. S.* : Food Manufacture, 30, 5, 1955.  
*Kordatzki, W.* : Taschenbuch der praktischen pH-Messung. München, 1949.  
*Kömüves Fr.* : Magyar Kém. Lapja. 6, 19, 1951.  
*Netter, H.* : Biologische Physikochemie, Potsdam, 1950.  
*Szigeth L.* : Magyar Kém. Lapja. 5, 131, 1950.