

Πείραμα 6^ο

Προσδιορισμός ασβεστίου στα τρόφιμα

Εισαγωγή

Το ασβέστιο είναι απαραίτητο ανόργανο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό και συνιστά 1,5-2% του βάρους του. Από αυτό το 99% βρίσκεται στα οστά και τα δόντια και το 1% βρίσκεται στο πλάσμα και σε άλλα σωματικά υγρά. Οι ημερήσιες ανάγκες του οργανισμού σε ασβέστιο είναι για τους ενήλικες άνδρες και γυναίκες 800 mg, ενώ σε ιδιαίτερες καταστάσεις, όπως η εγκυμοσύνη και γαλουχία στις γυναίκες είναι τα 1200 mg και στα παιδιά κατά το πρώτο έτος της ζωής τους είναι 360-540 mg. Η έλλειψη ασβεστίου στον ανθρώπινο οργανισμό και ειδικότερα στις γυναίκες, δημιουργεί την οστεοπόρωση. Το ασβέστιο είναι απαραίτητο στοιχείο που συμβάλλει στη φυσιολογική πήξη του αίματος, ενώ παρατεταμένη ελάττωση του ασβεστίου στο αίμα προκαλεί την τετανία, η οποία χαρακτηρίζεται από ανώμαλη σύσπαση των μυών και από μυϊκούς πόνους.

Πηγές ασβεστίου στα τρόφιμα

Γαλακτοκομικά προϊόντα, μικρά ψάρια, φυλλώδη λαχανικά, κρόκος αυγού, όσπρια, ξηροί καρποί, σπόροι δημητριακών

Απορρόφηση ασβεστίου

Ο οργανισμός του ανθρώπου, στην καλύτερη περίπτωση και όταν υπάρχει μέγιστη ανάγκη σε ασβέστιο, μπορεί να απορροφήσει μέχρι και το 60% του προσλαμβανόμενου ασβεστίου. Η απορρόφηση του ασβεστίου γίνεται κυρίως στα πρώτα τρία τέταρτα του λεπτού εντέρου, όπου η πεπτόμενη μάζα είναι όξινη.

Η απορρόφηση του ασβεστίου από τον οργανισμό επηρεάζεται από:

- παρουσία της βιταμίνης D
Τρόφιμα πλούσια σε βιταμίνη D είναι γάλα ενισχυμένο με βιταμίνη D, δημητριακά του πρωινού, παχιά ψάρια (ρέγκα, σκουμπρί, σολομός, σαρδέλα και τόνος), το συκώτι, ο κρόκος του αυγού, το βούτυρο, το τυρί κλπ.
- Η λακτόζη βελτιώνει την απορρόφηση του ασβεστίου
- Υπερβολική πρόσληψη φωσφόρου παρεμποδίζει την απορρόφηση του ασβεστίου. Τροφές πλούσιες σε φωσφόρο είναι ορισμένα είδη τυριού, ψάρια, μοσχάρι, χοιρινό, αγκινάρες καιμανιτάρια
- Η κατανάλωση πρωτεϊνών με μέτρο αυξάνει την απορρόφηση ασβεστίου, λόγω σχηματισμού εύκολα απορροφήσιμων αλάτων του με τα αμινοξέα λυσίνη και αργινίνη. Μεγάλες ποσότητες πρωτεϊνών ζωικής προέλευσης συντελούν στην αυξημένη αποβολή του ασβεστίου με τα ούρα
- Δίαιτα πλούσια σε αλάτι εμποδίζει την απορρόφηση του ασβεστίου

- Δίαιτα πλούσια σε οξαλικά άλατα (π.χ. σπανάκι και άλλα πράσινα λαχανικά), φυτικά οξέα (π.χ. σιτηρά και ολόκληρα όσπρια) ή φυτικές ίνες, περιορίζει την απορρόφηση του ασβεστίου
- Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση ασβεστίου είναι το στρες, το κάπνισμα, τα αλκοολούχα ποτά, η υπερβολική κατανάλωση καφεΐνης, η έλλειψη σωματικής άσκησης και η πρόοδος της ηλικίας

Μέθοδοι Προσδιορισμού του ασβεστίου

Κλασικές (Ογκομετρική, σταθμική)

Φασματοφωτομετρικές (φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, φασματοφωτομετρία με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα και φασματογράφο μάζας ICP-MS)

Προσδιορισμός με εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων

Ογκομετρική μέθοδος προσδιορισμού του ασβεστίου

Αρχή μεθόδου

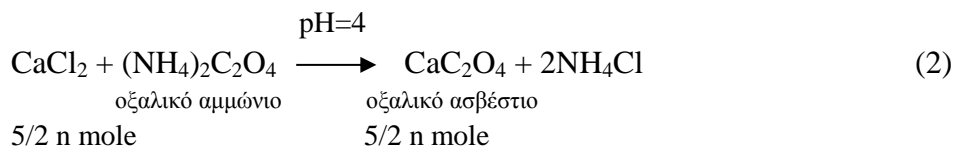
Το ασβέστιο καταβυθίζεται σε pH=4 ως οξαλικό ασβέστιο, στο οποίο επιδρά H_2SO_4 προκειμένου να απελευθερωθεί οξαλικό οξύ. Στη συνέχεια το οξαλικό οξύ τιτλοδοτείται εν θερμώ με πρότυπο διάλυμα $KMnO_4$.

Σχετικές αντιδράσεις

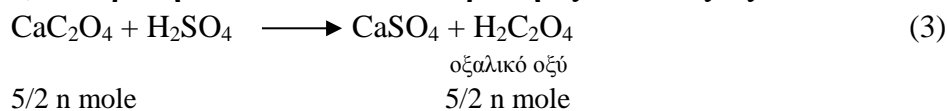
1) Επίδραση πυκνού HCl (Υγρή πέψη ή χώνευση)



2) Καταβύθιση οξαλικού ασβεστίου

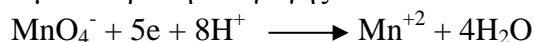


3) Επίδραση H_2SO_4 και απελευθέρωση οξαλικού οξέος

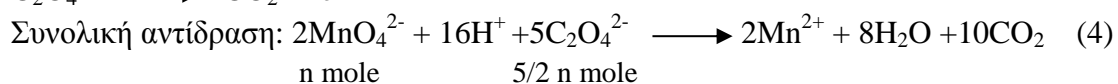
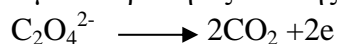


4) Τιτλοδότηση οξαλικού οξέος με πρότυπο διάλυμα $KMnO_4$

Ημιαντίδραση αναγωγής



Ημιαντίδραση οξειδωσης



Τρόφιμα που θα αναλυθούν

Θα αναλυθούν ως προς την περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο τα εξής τρόφιμα:

- 1) σπανάκι
- 2) πιπεριά
- 3) λάχανο
- 4) κίτρινο τυρί

Συσκευές –Σκεύη-Αντιδραστήρια

Χωνευτήρια πορσελάνης ή λευκόχρυσου ή χαλαζία

Λύχνος Bunsen

Τρίγωνο για την τοποθέτηση του χωνευτηρίου στον λύχνο

Τρίποδας

Κλίβανος αποτέφρωσης

Ξηραντήρας

Ογκομετρικές φιάλες των 100,00 mL

Ογκομετρικά σιφώνια των 50,00 mL

Ποτήρια ζέσεως των 100 και 250 mL

Κωνικές φιάλες των 250 mL

Δοκιμαστικοί σωλήνες

Διηθητικό χαρτί Whatman No 1, διαμέτρου 12,5 cm

Χωνιά διήθησης

Προχοϊδες όγκου 50 mL

Θερμαντική πλάκα

Χαρτί ηλιοτροπίου

Πυκνό HCl

Διάλυμα NH₃ 10% w/v

Διάλυμα CH₃COOH 10% w/v

Στερεό (NH₄)₂C₂O₄

Κορεσμένο διάλυμα CaCl₂

Διάλυμα H₂SO₄ 10% w/v

Διάλυμα KMnO₄ 0,01 M

Πειραματική πορεία

1. Ξηρά αποτέφρωση

Σε χωνευτήριο (το οποίο έχει προηγουμένως καθαριστεί, πυρακτωθεί, κρυώσει σε ξηραντήρα και ζυγιστεί), ζυγίζονται με ακρίβεια 2-3 g τροφίμου. Το χωνευτήριο με το δείγμα τροφίμου θερμαίνεται αρχικώς σε λύχνο Bunsen μέχρι να απανθρακωθεί και να σταματήσει η έκλυση καπνού. Στη συνέχεια το δείγμα πυρώνεται στους 500-550 °C μέχρι να γίνει πλήρης αποτέφρωση και να παραχθεί τέφρα με ομογενή υφή και χρώμα λευκό έως ανοικτό γκρι. Μετά το πέρας της αποτέφρωσης, το χωνευτήριο με την τέφρα του εξεταζόμενου τροφίμου τοποθετείται σε ξηραντήρα ώστε να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

2. Κατεργασία της τέφρας για τον προσδιορισμό του ασβεστίου

Η τέφρα του τροφίμου (στην οποία περιέχονται και ιόντα Ca^{++}) μεταφέρεται ποσοτικά σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL, με προσθήκη 5,0 mL πυκνού HCl και στη συνέχεια γίνονται εκπλύσεις του χωνευτηρίου με απιονισμένο νερό, μέχρι ο όγκος του διαλύματος στο ποτήρι ζέσεως να είναι περίπου 40 mL. Το ποτήρι ζέσεως με το διάλυμα της τέφρας τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα και τίθεται σε βρασμό για 5 min. Στη συνέχεια ψύχεται και διηθείται σε ογκομετρική φιάλη των 100,00 mL. Το ποτήρι ζέσεως εκπλένεται με απιονισμένο νερό και τα εκπλύματα μεταφέρονται στην ογκομετρική φιάλη των 100,00 mL. Τέλος, η ογκομετρική φιάλη συμπληρώνεται στον όγκο με απιονισμένο νερό (Διάλυμα Δ1).

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, λαμβάνονται 50,00 mL διαλύματος Δ1 και εξουδετερώνονται με διάλυμα NH_3 10% w/v, μέχρι το διάλυμα να γίνει ασθενώς βασικό. Στη συνέχεια, γίνεται επίδραση διαλύματος CH_3COOH 10% w/v, προκειμένου: α) να ρυθμιστεί το pH στο επιθυμητό (pH=4) και β) να διαλυτοποιηθεί τυχόν ίζημα φωσφορικού ασβεστίου από φωσφορικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Ο έλεγχος του pH γίνεται με χαρτί ηλιοτροπίου.

Στο διάλυμα προστίθενται 0,8 g στερεού οξαλικού αμμωνίου και τίθεται σε έντονο βρασμό για 1 min αρχικά και στη συνέχεια σε ήπιο βρασμό για 15 min στη θερμαντική πλάκα. Μετά την καταβύθιση του ιζήματος οξαλικού ασβεστίου, το διάλυμα διηθείται από διηθητικό χαρτί Whatman No 1, διαμέτρου 12,5 cm. Στο ίζημα γίνονται συνεχείς εκπλύσεις με μικρές ποσότητες ζεστού νερού, προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια των οξαλικών ιόντων. Για να διαπιστωθεί η πλήρης απομάκρυνση των οξαλικών ιόντων από το ίζημα, το διήθημα συλλέγεται σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου προστίθενται σταγόνες κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου. Αν στο δοκιμαστικό σωλήνα παρατηρηθεί λευκό ίζημα, οι εκπλύσεις με ζεστό νερό συνεχίζονται, μέχρις το διήθημα να είναι διαυγές.

Το ίζημα με το διηθητικό χαρτί μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 250 mL και προστίθεται 60,0 mL διαλύματος H_2SO_4 10% w/v. Η κωνική φιάλη θερμαίνεται στη θερμαντική πλάκα έως 70°C και στη συνέχεια ογκομετρείται εν θερμώ με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,010 M, μέχρι εμφανίσεως ρόδινης χροιάς στο διάλυμα. Καταγράφεται η κατανάλωση του διαλύματος KMnO_4 0,010 M.

Υπολογισμοί

- Από την κατανάλωση του διαλύματος KMnO_4 0,010 M, υπολογίζονται τα $n_{\text{MnO}_4^-}$.
- Από τη στοιχειομετρία της οξειδαναγωγικής αντίδρασης (4) προκύπτει ότι:
$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 5/2 n_{\text{MnO}_4^-}$$
- $n_{\text{Ca}^{++}} = n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ (από αντιδράσεις 1, 2, 3)

Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε το % w/w περιεχόμενο ασβέστιο του τροφίμου και συγκρίνετέ το με τη βιβλιογραφία.
2. Ποιος δείκτης χρησιμοποιείται στην τιτλοδότηση του οξαλικού οξέος με πρότυπο διάλυμα KMnO_4 ;

3. Για ποιο λόγο απαιτείται η πλήρης απομάκρυνση των οξαλικών ιόντων από το ίζημα οξαλικού ασβεστίου;