

# **ΤΕΦΡΑ - ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ**

Α. Μπαδέκα

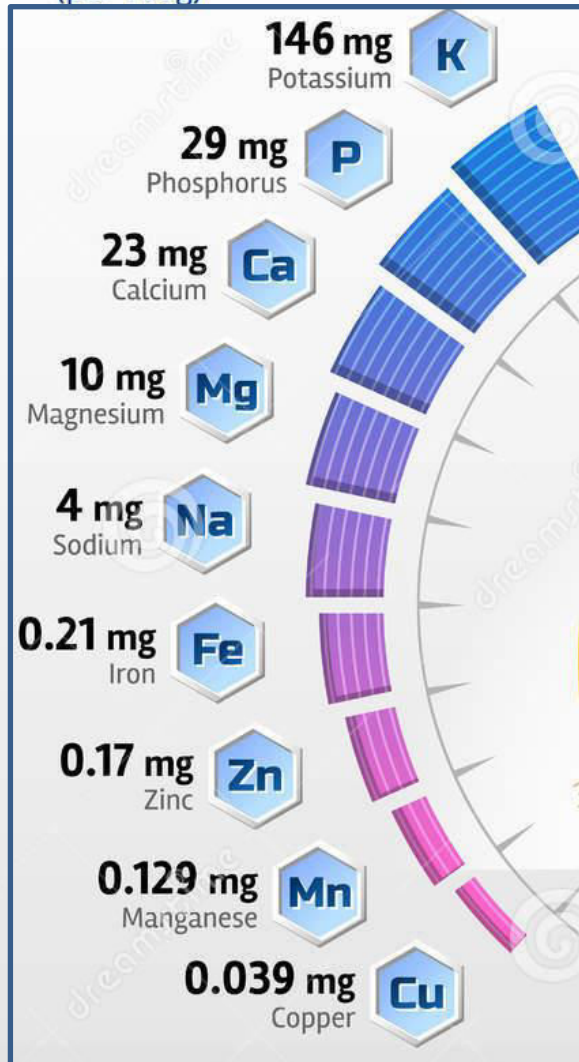
Αναπλ. Καθηγήτρια

Παν/μιο Ιωαννίνων 2020

- Η τέφρα είναι ένα μέτρο του ολικού ποσού των ανόργανων που βρίσκονται στο τρόφιμο ενώ το περιεχόμενο ανόργανων είναι μέτρο του ποσού συγκεκριμένων ανόργανων στοιχείων (Ca, Na, K, Cl).
- Είναι το ανόργανο υπόλειμμα μετά την απομάκρυνση του οργανικού περιεχομένου.
- Οι μέθοδοι βασίζονται στο γεγονός ότι τα ανόργανα συστατικά δεν χάνονται με τη θέρμανση λόγω της μη πτητικότητά τους.
- Οι 3 κυριότεροι τύποι για τον προσδιορισμό της τέφρας: ξηρή τεφροποίηση, υγρή τεφροποίηση και τεφροποίηση χαμηλής θερμοκρασίας με ξηρό πλάσμα.

# MINERALS

(per 100g)



**ENERGY**  
(per 100g)

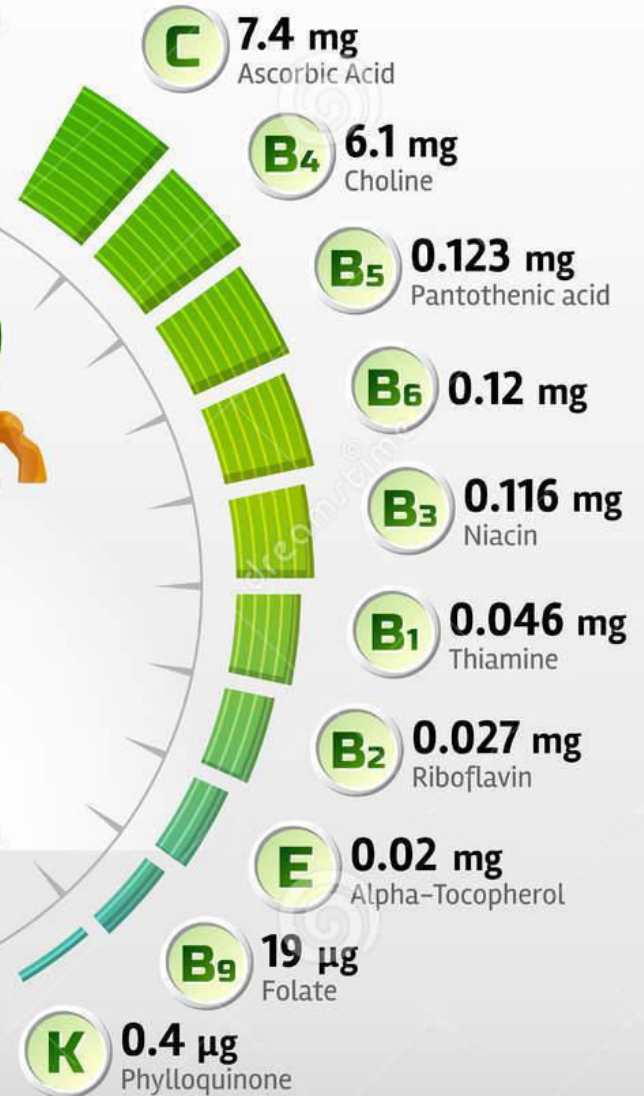


**40 kcal**



# VITAMINS

(per 100g)



**CARBOHYDRATES**  
**9.34 g**

**FAT**  
**0.1 g**

**PROTEIN**  
**1.1 g**

# Προετοιμασία δείγματος

- Συνήθως 1-10g δείγματος.
- Τα στερεά ψιλοαλέθονται.
- Τα δείγματα με υψηλή υγρασία θα πρέπει να ξηρανθούν.
- Δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε λίπος θα πρέπει να απολιπανθούν (με διαλύτη).
- Υπάρχει η επιμόλυνση από τα ανόργανα των υαλικών.
- Χρησιμοποιείται δις απεσταγμένο νερό.

# Ξηρή τεφροποίηση

- Φούρνος πύρωσης μεταξύ 500-600°C για ~24ώρες.
- Το νερό και άλλα πτητικά εξατμίζονται και οι οργανικές ενώσεις καίγονται παρουσία αέρα προς CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και N<sub>2</sub>.
- Τα ανόργανα μετατρέπονται σε οξειδία, θειικά, φωσφορικά, χλωρίδια κ.α.
- Συνήθως δεν είναι πτητικά αλλά κάποια μπορούν να χαθούν (π.χ. σίδηρος, μόλυβδος και υδράργυρος).
- Το δείγμα ζυγίζεται πριν και μετά την τεφροποίηση.

$$\% \text{ Ash (dry basis)} = \frac{M_{\text{ASH}}}{M_{\text{DRY}}} \times 100$$

$$\% \text{ Ash (wet basis)} = \frac{M_{\text{ASH}}}{M_{\text{WET}}} \times 100$$

- Χρησιμοποιούνται διάφορα χωνευτήρια (χαλαζίας, ryrex, πορσελάνη, σίδηρος, πλατίνα).
- Συνήθως πορσελάνης γιατί είναι φτηνά και ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες (<math><1200^{\circ}\text{C}</math>) και καθαρίζονται εύκολα.
- Ανθεκτικά στα οξέα αλλά μπορεί να διαβρωθούν σε αλκαλικές συνθήκες.
- Μειονέκτημα  $\rightarrow$  εύθραυστα στις απότομες αλλαγές θερμοκρασίας.
- Προσφάτως χρησιμοποιούνται φούρνοι μικροκυμάτων (αρχικά απομακρύνεται η υγρασία και στη συνέχεια μετατρέπονται σε τέφρα).
- Μειονέκτημα  $\rightarrow$  δεν αναλύονται πολλά δείγματα ταυτοχρόνως.

# Υγρή τεφροποίηση

- Ξηρό δείγμα + ισχυρά οξέα και οξειδωτικά μέσα και θερμαίνονται.
- Διάσπαση και απομάκρυνση του οργανικού περιβάλλοντος που μπορεί να περικλείει τα ανόργανα.
- Η θερμοκρασία και ο χρόνος θέρμανσης εξαρτάται από το δείγμα, τα οξέα και τα οξειδωτικά μέσα (10min για  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ ).
- Πλεονεκτήματα  $\rightarrow$  μικρή απώλεια πτητικών σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιο γρήγορη.
- Μειονεκτήματα  $\rightarrow$  ιδιαίτερη εργαστηριακή εμπειρία, απορροφητήρας.

# Τεφροποίηση Χαμηλής Θερμοκρασίας Πλάσματος

- Δείγμα σε ειδικό γυάλινο δοχείο υπό κενό. Ένα μικρό ποσό οξυγόνου διασπάται προς  $2O\cdot$  με χρήση ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ραδιοσυχνοτήτων.
- Η οργανική ύλη ταχύτατα οξειδώνεται και η υγρασία εξατμίζεται.
- Η θερμοκρασία  $<150^{\circ}C$   $\rightarrow$  λιγότερες απώλειες πτητικών ανόργανων.
- Μειονέκτημα  $\rightarrow$  ακριβός εξοπλισμός.



# Προσδιορισμός υδατοδιαλυτής και μη τέφρας.

- Η τέφρα διαλύεται με απεσταγμένο νερό και θερμαίνεται στο σημείο ζέσης. Το υπόλειμμα φιλτράρεται (διηθείται).
- Με ξήρανση του διηθήματος υπολογίζεται η υδατοδιαλυτή τέφρα.
- Η μη υδατοδιαλυτή τέφρα προσδιορίζεται μετά την έκπλυση, ξήρανση και τεφροποίηση του χαρτιού διήθησης.

# ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

- Το περιεχόμενο μετάλλων στο νερό και άλλα τρόφιμα είναι σημαντικό λόγω της θρεπτικής αξίας, τοξικολογικού δυναμικού και αποτελέσματα αλληλεπίδρασης με την επεξεργασία και υφή τροφίμων.
- Το ασβέστιο, ο φώσφορος, το νάτριο, κάλιο μαγνήσιο, χλώριο και θείο αποτελούν τα **μακροσυστατικά** μίας διατροφής (100mg/ημέρα από έναν ενήλικα).
- **Ιχνοστοιχεία** ονομάζονται αυτά που απαιτούνται σε μικρές ποσότητες (milli- ή micro-). Αυτά περιλαμβάνουν τον σίδηρο, ιώδιο, ψευδάργυρο, χαλκό, χρώμιο, μολυβδαίνιο, φθόριο, σελήνιο και πυρίτιο.

- **Ultra ιχνοστοιχεία** (βανάδιο, κασσίτερος, νικέλιο, αρσενικό και βόριο) τα οποία ελέγχονται για τυχόν βιολογική δράση, αλλά δεν έχουν ακόμη ξεκάθαρο βιολογικό ρόλο.
- Κάποια μέταλλα έχουν τοξική δράση κι επομένως θα πρέπει να αποφεύγονται (μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο και αλουμίνιο).
- Τα απαραίτητα μέταλλα, όπως το φθόριο και το σελήνιο, είναι γνωστό ότι είναι επικίνδυνα όταν καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες παρόλο που έχουν σημαντική βιολογική δράση όταν καταναλώνονται σε κατάλληλα επίπεδα.

- Τα μέταλλα είναι θρεπτικής και λειτουργικής σημασίας και γι αυτό τα επίπεδά τους στα τρόφιμα πρέπει να είναι γνωστά ή/και να είναι ελεγχόμενα. Κάποια μέταλλα υπάρχουν σε υψηλές ποσότητες στα τρόφιμα.
- **Π.χ.** το γάλα περιέχει **ασβέστιο** ίσο με 300mg/ κύπελλο (240 ml). Όμως η περιεκτικότητά του σε τυρί τύπου cottage είναι πολύ χαμηλό λόγω της δράσης του οξέος προκαλώντας την αποδέσμευσή του από την καζεΐνη και έτσι χάνεται στο κλάσμα του ορού γάλακτος.

- Παρομοίως ένα μεγάλο μέρος του **φωσφόρου**, **ψευδαργύρου**, **μαγνησίου**, **χρωμίου** και **χαλκού** που βρίσκονται στον κόκκο σιτηρών χάνεται κατά την αφαίρεση του πίτουρου.
- Σύμφωνα με το νόμο εμπλουτισμού για το αλεύρι, ο σίδηρος μπορεί να αναπληρωθεί στο λευκό αλεύρι σε επίπεδα τα οποία συναντώνται φυσικά στο κόκκο σιταριού πριν την απομάκρυνση του πίτουρου.

- Ο εμπλουτισμός κάποιων τροφίμων επιτρέπει την προσθήκη μετάλλων πάνω από τα επίπεδα που βρίσκονται φυσικώς.
- Τα δημητριακά προγεύματος συνήθως εμπλουτίζονται με **ασβέστιο, σίδηρο και ψευδάργυρο**, τα οποία θεωρούνται περιορισμένα στη διατροφή.
- Ο εμπλουτισμός αλατιού με **ιώδιο** έχει περιορίσει τη διόγκωση του θυρεοειδούς τις ΗΠΑ.
- Σε άλλες περιπτώσεις η προσθήκη μετάλλων γίνεται για τη λειτουργικότητά τους.

- Το **αλάτι** προστίθεται για γεύση, για τροποποίηση της ιοντικής ισχύος η οποία επιδρά στη διαλυτότητα της πρωτεΐνης και άλλων συστατικών τροφίμων, καθώς και ως συντηρητικό.
- Αυτό αυξάνει σημαντικά το περιεχόμενο του νατρίου σε επεξεργασμένα τρόφιμα (κρέατα, τουρσιά και τυριά).
- Ο **φώσφορος** μπορεί να προστεθεί ως φωσφορικά άλατα για την αύξηση της ικανότητας συγκράτησης νερού.
- Το **ασβέστιο** μπορεί να προστεθεί για προώθηση της ζελατινοποίησης των πρωτεϊνών και πηκτών.



- Το νερό είναι ένα σημαντικό μέρος της επεξεργασίας τροφίμων και η ποιότητά του είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων.
- Το νερό χρησιμοποιείται για πλύσιμο, ξέπλυμα, λεύκανση, ψύξη και ως συστατικό σε διάφορα σκευάσματα.
- Η μικροβιολογική ασφάλεια του νερού είναι επίσης πολύ σημαντική.
- **Επομένως το περιεχόμενο μετάλλων στο νερό είναι πολύ σημαντικό για την παρασκευή των τροφίμων.**
- Νερά τα οποία περιέχουν μεγάλη ποσότητα μετάλλων μπορεί να έχουν αποτέλεσμα το θόλωμα αναψυκτικών και ποτών. Οι ιδιότητες υφής φρούτων και λαχανικών μπορεί να επηρεαστεί από την σκληρότητα του νερού κατά την επεξεργασία τους.

- Ο διαχωρισμός των μετάλλων από τα τρόφιμα είναι συνήθως συγκεκριμένος (ιδιαίτερος) όπως οι τιτλοδοτήσεις (συμπλοκομετρικές ή καθίζησης), καύση ή όξινη εκχύλιση, πιο εξειδικευμένες (χρωματομετρία, επιλεκτικά ηλεκτρόδια, ατομική φασματοσκοπία απορρόφησης, επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα-φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής).

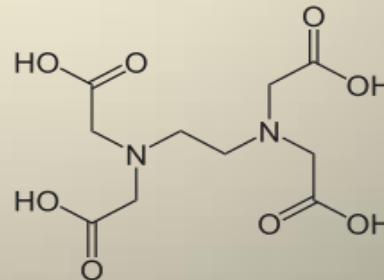
- Παράγοντες όπως το pH, η φύση του δείγματος, η θερμοκρασία και άλλες αναλυτικές συνθήκες και αντιδραστήρια μπορούν να επηρεάσουν την ικανότητα της αναλυτικής μεθόδου ποσοτικοποίησης ενός μετάλλου.
- Πολύ συχνά υπάρχουν ενώσεις που παρεμποδίζουν την ανάλυση και θα πρέπει να απομακρυνθούν ή να αδρανοποιηθούν για ακριβή ανάλυση.

- Απομόνωση του μετάλλου από το δείγμα ή απομάκρυνση των μετάλλων που παρεμβάλλονται χρησιμοποιώντας επιλεκτικές καταβυθίσεις ή χρήση ρητινών ιονανταλλαγής. Π.χ. το νερό πρέπει να βράσει έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά τα οποία παρεμποδίζουν τις κλασικές μεθόδους ανάλυσης μετάλλων.
- Αυτές οι μέθοδοι απαιτούν αντιδραστήρια, γυαλικά και εξοπλισμό τα οποία είναι διαθέσιμα σε ένα βασικό αναλυτικό εργαστήριο και δεν απαιτούν ακριβό εξοπλισμό.

- Συνήθως τα τρόφιμα αποτεφρώνονται πριν από τις κλασσικές αναλύσεις γιατί πρέπει τα μέταλλα να ελευθερώνονται από την οργανική μήτρα του τροφίμου.

# EDTA Complexometric Titration

- Ο υποκαταστάτης αιθυλενοδιαμινο-τετραοξικός εστέρας (EDTA) σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα (1:1) με διάφορα ιόντα μετάλλων.
- Η σταθερότητα των συμπλόκων μετάλλου-EDTA αυξάνεται με το σθένος του ιόντος, παρόλο που υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των ιόντων παρόμοιου σθένους λόγω της χημείας συντονισμού τους.



- Η ισορροπία συμπλοκοποίησης εξαρτάται ισχυρά από το pH. Με αύξηση του pH οι χηλικές θέσεις του EDTA πρωτονιώνονται με αποτέλεσμα τη μείωση στην αποτελεσματικότητά του.
- Τα τελικά σημεία ανιχνεύονται με χρήση χηλικών μέσων (μετάλλων) τα οποία έχουν σταθερές συντονισμού μικρότερες από το EDTA (π.χ. μικρότερη συγγένεια με τα ιόντα μετάλλων) και παράγουν διαφορετικά χρώματα σε κάθε μία από τις ελεύθερες και συμπλοκοποιημένες καταστάσεις τους.

- Τέτοιοι δείκτες είναι οι **Calmagite & Eriochrome Black T** οι οποίοι αλλάζουν χρώμα από μπλε σε ροζ όταν συμπλοκοποιούνται με το ασβέστιο ή το μαγνήσιο. Όταν το χρώμα αλλάζει από ροζ σε μπλε είναι το τελικό σημείο της τιτλοδότησης με το EDTA.
- Το pH επιδρά με διάφορους τρόπους και θα πρέπει να ελέγχεται για την καλύτερη επίδοση. Θα πρέπει να είναι 10 και περισσότερο για το ασβέστιο ή μαγνήσιο για να σχηματίσει σταθερά σύμπλοκα με το EDTA.



- Επίσης, η ευκρίνεια του τελικού σημείου αυξάνεται με αύξηση του pH. Όμως, το μαγνήσιο και το ασβέστιο καταβυθίζονται ως υπεροξειδία σε pH=12, επομένως το pH δεν πρέπει να είναι υπερβαίνει το 11 έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η διαλυτότητά τους.
- Συνήθως σε pH=10±0.1 με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας.

## WATER HARDNESS-EDTA TITRATION

### Titration of Water Sample

Dilute 25 ml sample (or such volume to require <15 ml titrant) to 50 ml in a flask.



Bring pH to 10±0.1 by adding 1–2 ml buffer solution (NH<sub>4</sub> in NH<sub>4</sub>OH, combined with Na<sub>2</sub>EDTA and MgSO<sub>4</sub> or MgCl<sub>2</sub>) and 1–2 drops Calmagite indicator solution.



Titrate with a standard solution of ca. 0.01 M EDTA to a blue endpoint.

### Standardization of EDTA

Weigh 1.000 mg CaCO<sub>3</sub> into a 500-ml Erlenmeyer flask and add HCl (1 : 1 dilution with water) until dissolved. Add 200 ml H<sub>2</sub>O and boil a few minutes to expel CO<sub>2</sub>. Let cool.



Add a few drops of methyl red indicator and adjust to intermediate orange color with 3 N NH<sub>4</sub>OH or HCl (1 : 1) as required. Transfer to 1 L flask and dilute to volume.



Titrate calcium standard solution with EDTA solution, to Calmagite endpoint.



Determine CaCO<sub>3</sub> equivalents as mg CaCO<sub>3</sub>/ml EDTA solution.

### Calculations

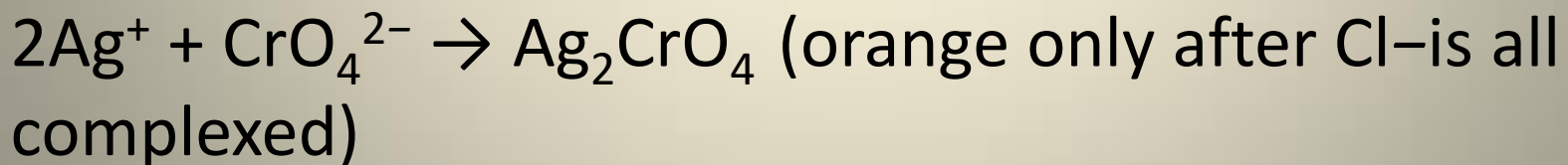
Hardness (EDTA) as mg CaCO<sub>3</sub>/L = (mg CaCO<sub>3</sub>/ml EDTA x ml EDTA)/L sample

Procedure for determination of water hardness by EDTA titration. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Method 2340, Hardness. [Adapted from (10).]

# Τιτλοδότηση καταβύθισης

- Όταν τουλάχιστον ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης τιτλοδότησης είναι αδιάλυτο τότε αυτό καταβυθίζεται.
- Λίγες από τις σταθμικές μεθόδους μπορούν να προσαρμοστούν έτσι ώστε να δώσουν ακριβείς ογκομετρικές μεθόδους.
- Κάποιοι από τους κυριότερους παράγοντες που εμποδίζουν την προσαρμογή είναι οι μεγάλοι χρόνοι που είναι απαραίτητοι για την πλήρη καταβύθιση → αποτυχία της αντίδρασης να σχηματίσει ένα μόνο προϊόν συγκεκριμένης σύνθεσης και έλλειψη δεικτών για το τελικό σημείο της αντίδρασης.

- Παρόλα αυτά, δύο μέθοδοι τιτλοδότησης καθίζησης χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων έως σήμερα.
- Η μέθοδος Mohr για τον προσδιορισμό του χλωρίου είναι μία άμεση τιτλοδότηση ή εμπροσθογκομέτρηση (βασίζεται στο σχηματισμό ενός στερεού πορτοκαλί χρώματος).



## SALT — MOHR TITRATION

### Titration of Butter Sample

Weigh about 5 g of butter into 250-ml Erlenmeyer flask and add 100 ml of boiling H<sub>2</sub>O.



Let stand 5–10 min with occasional swirling.



Add 2 ml of a 5% solution of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> in d H<sub>2</sub>O.



Titrate with 0.1 N AgNO<sub>3</sub> standardized as below until an orange-brown color persists for 30 sec.

### Standardization of 0.1 N AgNO<sub>3</sub>

Accurately weigh 300 mg of recrystallized dried KCl and transfer to a 250-ml Erlenmeyer flask with 40 ml of water.



Add 1 ml of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> solution and titrate with AgNO<sub>3</sub> solution until first perceptible pale red-brown appears.



From the titration volume subtract the milliliters of the AgNO<sub>3</sub> solution required to produce the endpoint color in 75 ml of water containing 1 ml of K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.



From the next volume of AgNO<sub>3</sub> calculate normality of the AgNO<sub>3</sub> as:

$$\text{Normality AgNO}_3 = \frac{\text{mg KCl}}{\text{ml AgNO}_3 \times 74.555 \text{ g KCl/mole}}$$

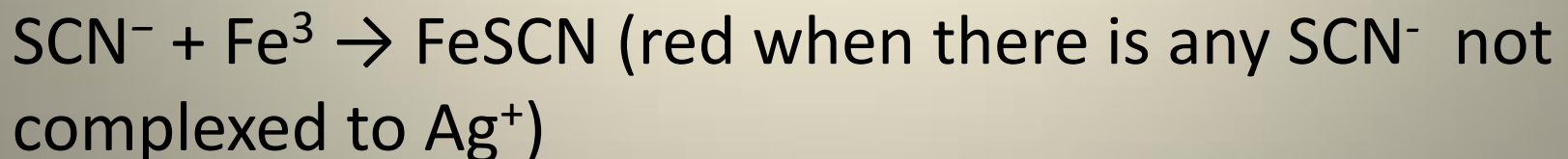
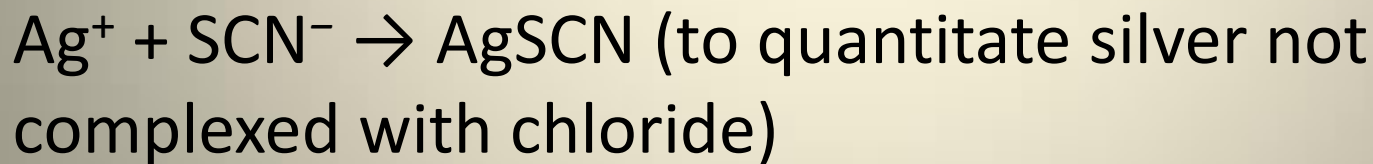
### Calculating Salt in Butter

$$\text{Percent salt} = \frac{\text{ml } 0.1 \text{ N AgNO}_3 \times 0.585}{\text{g of sample}}$$

[0.585 = (58.5 g NaCl/mol)/100]

Procedure of Mohr titration of salt in butter. AOAC Method 960.29 [Adapted from (5)].

- Η μέθοδος **Volhard** είναι έμμεση ή οπισθοογκομέτρηση στην οποία περίσσεια πρότυπου διαλύματος νιτρικού αργύρου προστεθεί στο διάλυμα δείγματος που περιέχει χλώριο. Η περίσσεια αργύρου ογκομετρείται με χρήση θειοκυανιούχου καλίου ή αμμωνίου με δείκτη ιόντα σιδήρου.



## SALT — VOLHARD TITRATION

### Titration of Sample

Moisten 5 g of sample in crucible with 20 ml of 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in water.



Evaporate to dryness.



Char on a hot plate under a hood until smoking stops.



Combust at  $500^\circ\text{C}$  for 24 hr.



Dissolve residue in 10 ml of 5 N  $\text{HNO}_3$ .



Dilute to 25 ml with d  $\text{H}_2\text{O}$ .



Titrate with standardized  $\text{AgNO}_3$  solution (from the Mohr method) until white  $\text{AgCl}$  stops precipitating and then add a slight excess.



Stir well, filter through a retentive filter paper, and wash  $\text{AgCl}$  thoroughly.



Add 5 ml of a saturated solution of  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  to the combined titrate and washings.



Add 3 ml of 12 N  $\text{HNO}_3$  and titrate excess silver with 0.1 N potassium thiocyanate.

### Standardization of Potassium Thiocyanate Standard Solution

Determine working titer of the 0.1 N potassium thiocyanate standard solution by accurately measuring 40–50 ml of the standard  $\text{AgNO}_3$  and adding it to 2 ml of  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  indicator solution and 5 ml of 9 N  $\text{HNO}_3$ .



Titrate with thiocyanate solution until solution appears pale rose after vigorous shaking.

### Calculating Cl Concentration

Net volume of the  $\text{AgNO}_3$  = Total volume  $\text{AgNO}_3$  added – Volume titrated with thiocyanate  
1 ml of 0.1 M  $\text{AgNO}_3$  = 3.506 mg chloride

Procedure for Volhard titration of chloride in plant material. AOAC Method 915.01. [Adapted from (5).]

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Συνήθως χρησιμοποιούνται για πολλά τρόφιμα που περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε χλωριούχα. Π.χ. επεξεργασμένα τυριά και κρέατα.
- Εύκολα αυτοματοποιούνται και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων. Π.χ. περιεκτικότητα σε πατατάκια (Mohr).
- Επίσης υπάρχουν test strips για γρήγορο ποσοτικό προσδιορισμό του αλατιού σε τρόφιμα (εύρος 0,3-10%).



# Colorimetric Methods

- Τα χρωμογόνα είναι χημικές ενώσεις οι οποίες όταν αντιδράσουν με την ένωση ενδιαφέροντος σχηματίζουν έγχρωμο προϊόν.
- Είναι αρκετά επιλεκτικά και αντιδρούν με ένα μεγάλο εύρος μετάλλων.
- Κατά την αντίδραση σχηματίζεται ένα διαλυτό προϊόν το οποίο μπορεί να ποσοτικοποιηθεί λόγω της απορρόφησης φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος.

- Ισχύει ο νόμος του Beer και η συγκέντρωση προσδιορίζεται με τη βοήθεια πρότυπης καμπύλης εάν και σε μερικές περιπτώσεις μπορεί άμεσα να ποσοτικοποιηθεί με βάση τη γραμμομοριακή απορροφητικότητα του συμπλόκου χρωμογόνο-μέταλλο.
- Τα δείγματα πρέπει να τεφροποιηθούν ή χρήση άλλης επεξεργασίας έτσι ώστε να απομονωθούν ή ελευθερωθούν τα μέταλλα από τα οργανικά σύμπλοκα (παρεμπόδιση της δραστηρότητας του χρωμογόνου).

- Τα μέταλλα πρέπει να διαλυτοποιηθούν (ξηρή τέφρα) και να διαχειριστούν με τέτοιο τρόπο που να μην μπορεί να καταβυθιστούν. Το διαλυμένο μέταλλο μπορεί να αναχθεί ή να οξειδωθεί για να εξασφαλιστεί η σύνδεσή του με το χρωμογόνο. Σε ιδανικές συνθήκες αυτή η αντίδραση είναι ταχύτατη.
- Προσοχή στην επιμόλυνση.

# Προσδιορισμός σιδήρου σε κρέας.

- Το ολικό περιεχόμενο σιδήρου προσδιορίζεται φωτομετρικά.
- Η απορρόφηση στα 562nm μετατρέπεται σε συγκέντρωση σιδήρου μέσω πρότυπης καμπύλης (πρότυπο διάλυμα).
- Στα κρέατα, αυτή η μέθοδος έχει συσχετιστεί με μία μέθοδο ειδική για το σίδηρο αίμης. Προσδιορισμός του λόγου του σιδήρου της αίμης προς τον ολικό σίδηρο (ο πρώτος είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμος).

- Μία ενδιαφέρουσα πτυχή αυτής της μεθόδου, που ενδιαφέρει ένα επιστήμονα τροφίμων, είναι το γεγονός ότι το αντιδραστήριο φεροζίνης (σιδηροζίνης) αντιδρά μόνο με τον δισθενή σίδηρο και όχι με τον τρισθενή.
- Η προσθήκη του ασκορβικού οξέος στο δεύτερο προς το τελικό στάδιο είναι απαραίτητο για να μετατρέψει όλον τον σίδηρο σε ανιχνεύσιμη δισθενή μορφή.
- Η επανάληψη της πορείας με και χωρίς την προσθήκη του ασκορβικού οξέος επιτρέπει τον προσδιορισμό του ολικού και δισθενούς σιδήρου, αντίστοιχα. Ο τρισθενής σίδηρος υπολογίζεται από τη διαφορά.

## IRON DETERMINATION OF MEAT—COLORIMETRIC ASSAY

### Preparation of Standards

Prepare solutions of 10, 8, 6, 4, 2  $\mu\text{g}$  iron/ml from a stock solution of 10  $\mu\text{g}$  iron/ml.  
Make dilutions using 0.1 N HCl.

### Analysis of Sample

Place  $\sim 5$  g sample into crucible and accurately weigh.



Heat on hot plate until well charred and sample has stopped smoking.



Ash in furnace at ca 550°C until ash is white.



Dissolve ash in small amount 1 N HCl and dilute to 50 ml volume with 0.1 N HCl



Transfer 0.500 ml of diluted sample and standards into 10 ml test tubes.



Add 1.250 ml ascorbic acid (0.02% in 0.2 N HCl, made fresh daily). Vortex and let set 10 min.



Add 2.000 ml 30% ammonium acetate. Vortex. (pH needs to be  $>3$  for color development)



Measure absorbance at 562 nm. Determine iron concentration in sample digest ( $\mu\text{g}$  iron/ml) from standard curve.

Procedure for determination of iron in meat by colorimetry. [Adapted from (11).]

# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Η χρωματομετρία χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μετάλλων στα τρόφιμα και είναι μία εναλλακτική μέθοδος έναντι της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης και άλλων μεθόδων.
- Γενικά είναι πολύ ειδικές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν παρουσία και άλλων μετάλλων, έτσι δεν απαιτείται εξαντλητικός διαχωρισμός/ απομόνωση του μετάλλου που μας ενδιαφέρει.

- Είναι «σταθερές» και συχνά δεν επηρεάζονται από την μήτρα τροφίμου και επομένως μπορούν να περιορίσουν τη χρήση άλλων μεθόδων ανάλυσης μετάλλων.
- Είναι εύκολες, εύχρηστες, οικονομικές με ακρίβεια και ευαισθησία (AAS).

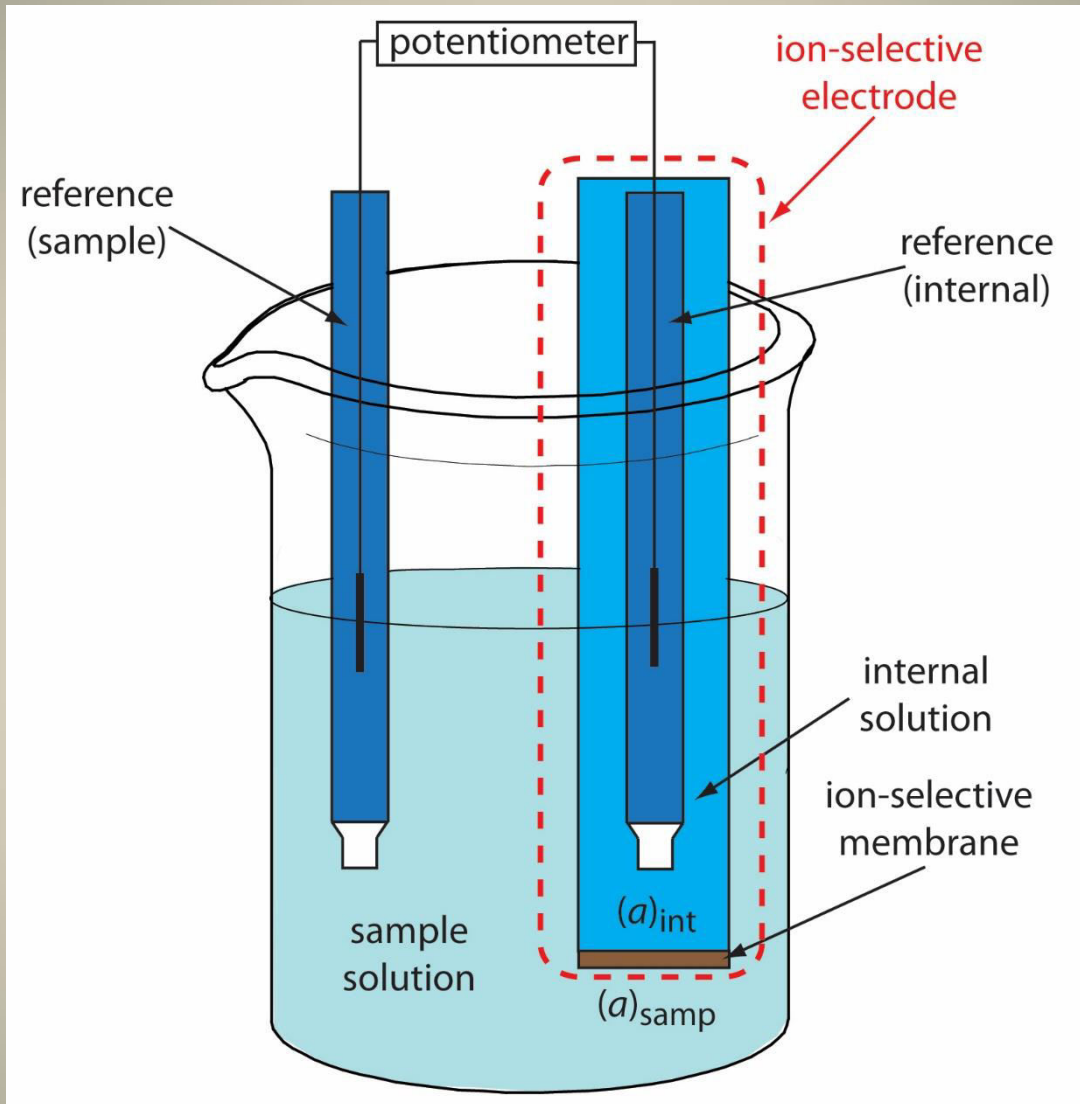


# Ion-Selective Electrodes

- Πολλά ηλεκτρόδια έχουν δημιουργηθεί για την επιλεκτική μέτρηση διάφορων κατιόντων και ανιόντων, όπως το βρώμιο, κάλιο, χλώριο, φθόριο, νάτριο και θείο.
- Ένας αισθητήρας επιλεκτικός τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να δρα ως «ηλεκτρόδιο γέφυρα» μεταξύ 2 ηλεκτροδίων αναφοράς τα οποία είναι προσεκτικά σχεδιασμένα για να παράγουν ένα σταθερό και επαναλαμβανόμενο δυναμικό.

- Ο αισθητήρας είναι διαφόρων τύπων (π.χ. γυαλί, κρύσταλλος, πολυμερές κ.α.), ο καθένας δίνει ειδικευμένο σήμα το οποίο δημιουργεί ένα δυναμικό στον αισθητήρα.
- Ο ακριβής μηχανισμός μεταφοράς φορτίου στον αισθητήρα δεν είναι εντελώς κατανοητός. Θεωρείται ότι προκαλείται από επιλεκτικά υλικά που είναι ενσωματωμένα στον αισθητήρα και έχει περιγραφεί ότι δρα όπως οι μπάλες του μπιλιάρδου όταν συγκρούονται.

- Η εσωτερική επιφάνεια του αισθητήρα είναι σε επαφή με ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο αναφοράς (άνοδος) μέσω ενός διαλύματος που περιέχει σταθερή συγκέντρωση του προς μελέτης ιόντος, ενώ η εξωτερική επιφάνεια είναι σε επαφή με ένα θετικό ηλεκτρόδιο αναφοράς (κάθοδος) μέσω των διαλυμάτων δείγματος που περιέχουν διάφορες συγκεντρώσεις του ιόντος.
- Έτσι το δυναμικό διαφέρει μεταξύ εσωτερικού και εξωτερικού διαλύματος.



# ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

- Αλάτι και νιτρικά σε επεξεργασμένα κρέατα, περιεχόμενο άλας στο βούτυρο και τυρί, ασβέστιο στο γάλα, νάτριο σε προϊόντα χαμηλής περιεκτικότητας σε νάτριο, διοξείδιο του άνθρακα σε αναψυκτικά, επίπεδα καλίου και νατρίου σε κρασί και νιτρικά σε κονσερβοποιημένα λαχανικά.
- Μπορεί να εφαρμοστούν σε τρόφιμα που περιέχουν π.χ.  $<100\text{mg Na}/100\text{g}$ .

- Το κυριότερο πλεονέκτημα των ISE είναι η ικανότητά τους να μετρούν πολλά ανιόντα και κατιόντα άμεσα. Είναι πολύ απλές τεχνικές (ένα pHμετρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βολτόμετρο).
- Είναι ανεξάρτητες από τον όγκο δείγματος κατά τις άμεσες μετρήσεις, ενώ η θολότητα, το χρώμα και το ιξώδες δεν παρεμποδίζουν.

- Το κυριότερο μειονέκτημά τους είναι ότι δεν μπορούν να μετρήσουν κάτω από το 2-3ppm, παρόλο που υπάρχουν κάποια ηλεκτρόδια που είναι ευαίσθητα κάτω από 1ppb.
- Σε χαμηλά επίπεδα μέτρησης ο χρόνος απόκρισης του ηλεκτροδίου είναι αργός.
- Επίσης κάποια ηλεκτρόδια έχουν υψηλό ρυθμό πρόωρης αστοχίας ή βραχύ χρόνο λειτουργίας και πιθανόν υψηλό θόρυβο.

# ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ

- Για την επισήμανση, επεξεργασία και για τη διατροφή μας ενδιαφέρουν μόνο μερικά μέταλλα, το οποία μπορούν να αναλυθούν με τις κλασσικές μεθόδους.
- Οι κλασσικές μέθοδοι που είναι διαθέσιμες για την ανάλυση μετάλλων ποικίλουν.
- Η επιλογή της μεθόδου θα πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη την ακρίβεια, ευαισθησία, το όριο ανίχνευσης, εξειδίκευση και τις αλληλεπιδράσεις.



- Επίσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το κόστος της ανάλυσης, η διαθεσιμότητα του εξοπλισμού, ο χρόνος ανάλυσης σε σύγκριση με τον αναλυτικό όγκο.
- Σε ένα μικρό εργαστήριο με εκπαιδευμένο προσωπικό οι κλασικές μέθοδοι ανάλυσης γίνονται γρήγορα, με ακρίβεια και με μικρό κόστος.
- Εάν πρέπει να αναλυθεί ένας μεγάλος αριθμός δειγμάτων για ένα συγκεκριμένο στοιχείο υπάρχει ένας παράγοντας υπέρ της χρήσης της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής (ανάλογα με το μέταλλο).

- Ο φούρνος γραφίτη στην AAS μπορεί να κάνει αναλύσεις συγκεντρώσεων ppb (η ευαισθησία των κλασικών μεθόδων δεν καλύπτει την ανάλυση).
- Για τα περισσότερα ανόργανα στη βιομηχανία τροφίμων αυτός ο βαθμός ευαισθησίας δεν απαιτείται.
- Τα μοντέρνα όργανα μπορούν να ποσοτικοποιήσουν όλο το φάσμα των μετάλλων σε ένα στάδιο (έως ppb). Είναι αρκετά ακριβά, όμως οι απαιτήσεις κάποιων δειγμάτων ίσως να δικαιολογεί το κόστος αυτών των οργάνων.