



Chemia żywności
Katedra Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 6

**Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej
i ogórków kiszonych metodą Mohra**

Chemia żywności

Gdańsk, 2016

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Składniki mineralne

Składniki mineralne to pierwiastki, które wraz z tlenem, węglem, wodorem i azotem wchodzi w skład organizmu człowieka. Podobnie jak witaminy, są zatem niezbędne do prawidłowego rozwoju naszego organizmu i muszą być dostarczane wraz z pożywieniem, ponieważ nie są przez nasz organizm wytwarzane.

Składniki mineralne dzielą się na:

- ✓ **makroskładniki** występujące w większych ilościach w organizmie (np. wapń, fosfor, potas, magnez, chlor, siarka, sód), których zawartość w organizmie przekracza 50 mg/kg suchej masy tkanek.
- ✓ **mikroskładniki** obecne w organizmie w mniejszych ilościach; które są jednak niezbędne do jego prawidłowego funkcjonowania regulując wiele procesów zachodzących w komórkach; należą do nich m.in. żelazo, cynk, miedź, molibden, jod, mangan, kobalt, fluor, selen i chrom.
- ✓ **substancje balastowe** pochodzące bezpośrednio lub pośrednio z zanieczyszczonego środowiska, niespełniające zazwyczaj żadnych pożytecznych funkcji fizjologicznych, często charakteryzujące się działaniem toksycznym.

Takie makroelementy jak: C, H, O, N, Ca, Mg, P, Na, K, S i Cl stanowią prawie 98,8% masy roślin i zwierząt i są głównym składnikiem białek, lipidów, cukrów, nukleotydów i układu kostnego oraz szkieletu zewnętrznego zwierząt. W postaci soli regulują ciśnienie osmotyczne i równowagę kwasowo-zasadową organizmu.

Dobowe zapotrzebowanie organizmu człowieka na makroelementy przekracza 100 mg, natomiast mikroelementy są potrzebne w mniejszych ilościach [1]. Pełnią one w organizmie wiele funkcji:

- wapń, fosfor, magnez, siarka, fluor są materiałem budulcowym kości, zębów, skóry, włosów, paznokci, tkanek miękkich;
- żelazo wchodzi w skład hemoglobiny (składnika krwi) oraz mioglobiny (występuje w mięśniach);
- żelazo, cynk, miedź, molibden, mangan, selen są częścią enzymów, cynk i jod hormonów, kobalt witaminy B12;
- wapń i magnez uczestniczą w wielu procesach w organizmie, m.in. w kurczliwości mięśni czy

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

przewodnictwie nerwowym;

– sód, potas i chlor biorą udział w procesach trawienia, wchłaniania i wydalania, utrzymują stały odczyn tkanek i cieczy oraz regulują krążenie cieczy ustrojowych;

– wapń, magnez, sód i potas oddziałują na prawidłowe funkcjonowanie niektórych narządów, układów i gruczołów wydzielania wewnętrznego [1].

Składniki mineralne dostarczane wraz z pożywieniem mają **charakter kwasotwórczy** lub **zasadotwórczy**. Do prawidłowego funkcjonowania organizmu niezbędne jest utrzymanie równowagi kwasowo-zasadowej, czyli odpowiedniego odczynu płynów ustrojowych, zwłaszcza krwi (pH 7,35–7,45).

Pierwiastki kwasotwórcze (niemetale – głównie fosfor, chlor i siarka) występują zwłaszcza w mięsie, drobiu, rybach, jajach i produktach zbożowych (mąka, kasze, pieczywo, makarony). Są to tzw. produkty zakwaszające. Wykorzystanie składników mineralnych z przetworów zbożowych jest ograniczone, ponieważ część z nich jest związana z błonnikiem i kwasami fitynowymi, co powoduje, że organizm człowieka ich nie trawi.

Pierwiastki zasadotwórcze (metale – głównie wapń, sód, potas i magnez) występują w przeważającej ilości w mleku, serach twarogowych, warzywach, owocach. Są to tzw. produkty odkwaszające (alkalizujące). Od wzajemnych proporcji tych produktów w diecie zależy oddziaływanie spożywanego jedzenia na odczyn płynów ustrojowych. Organizm tylko w określonym stopniu może sam go regulować. Zakwaszenie organizmu jest przyczyną zmęczenia, senności, bólów głowy, podatności na infekcje, a także niezdrowego wyglądu skóry. Planując wyżywienie, należy dbać o to, by w diecie znalazła się odpowiednia ilość produktów zasadotwórczych [1].

Składniki mineralne w ustroju człowieka są zawsze rozpuszczone w wodzie, dlatego gospodarka wodna i gospodarka składnikami mineralnymi ściśle się ze sobą wiążą. Woda może stanowić 45–75% masy ciała, u osób dorosłych jest to zwykle około 60%. W płynach ustrojowych w największej ilości występują sód, chlor i potas.

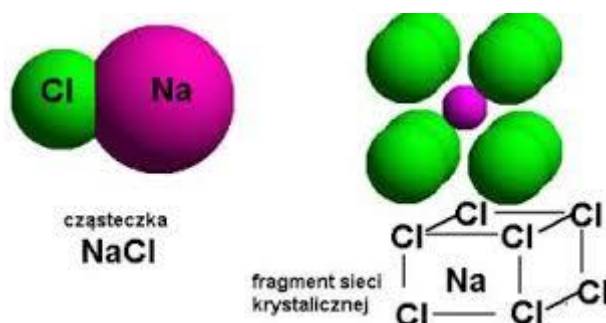
Doskonałymi źródłami wody bogatej w makro- i mikroelementy są naturalne wody mineralne, wody źródlane, soki owocowe i warzywne, mleko i napoje mleczne. Na stężenie składników mineralnych w wodzie pitnej największy wpływ ma jej pochodzenie (gleby otaczające źródła wodociągowe), a także gotowanie, które może obniżać zawartość niektórych pierwiastków (wapnia, cynku). Napoje takie jak herbata czy piwo noszą nazwę bezelektrolitowych, ponieważ zawartość

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

jonów jest w nich znikoma [1].

Więcej informacji o składnikach mineralnych można znaleźć w dalszych pozycjach literaturowych [2-6].

1.2. Chlorek sodu; maksymalne dzienne spożycie [7]



Rys. 1 Chlorek sodu

Chlorek sodu (Rys. 1) jest krystalicznym związkiem chemicznym, zwyczajowo nazywanym solą kuchenną, składającym się z kationów sodu i anionów chlorkowych. Sód odpowiedzialny jest za transport składników odżywczych (aminokwasów, węglowodanów, witamin) w tkankach. Utrzymuje równowagę kwasowo-zasadową, reguluje gospodarkę wodno-elektrolitową organizmu oraz zapewnia właściwe przewodzenie impulsów nerwowych i prawidłową czynność komórek mięśniowych. Natomiast chlor jest głównym anionem płynów pozakomórkowych, występuje w soku żołądkowym i ślinie (gdzie pełni rolę aktywatora amylazy). Uczestniczy także w regulacji gospodarki wodnej i równowagi kwasowo-zasadowej [7].

Poza wieloma zaletami, z punktu widzenia biochemicznego, sól kuchenna, a głównie jej składnik – kation sodu, może stanowić źródło poważnych zagrożeń, kiedy spożywana ilość soli jest zbyt duża oraz kiedy jest stosowana zbyt często.

Pomimo wielu akcji propagujących zdrowy styl życia i racjonalne odżywianie, konsumenci nie są świadomi wysokiej zawartości sodu w codziennych racjach pokarmowych. Sód jest dostarczany do organizmu człowieka głównie (około 90%) w postaci soli kuchennej, która jest podstawowym dodatkiem do żywności, stosowanym jako konserwant, dodatek technologiczny lub substancja poprawiająca smak. Zaledwie 10% chlorku sodu dostarczamy z nieprzetworzonych produktów spożywczych, gdzie występuje on w charakterze naturalnego składnika (warzyw, mleka, mięsa czy ryb). 50-60% pochodzi z dodatku w procesach kulinarnych i doprawiania żywności przy stole, 30-40% z produktów przetwarzanych przemysłowo [7].

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

Według zaleceń Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), maksymalne dzienne spożycie soli ze wszystkich źródeł nie powinno przekraczać 5 g, co równa się 2 g sodu. Często pojęcia sól i sól są stosowane jako synonimy, jednak z chemicznego punktu widzenia sól zawiera ok. 39% wagowych sodu. W związku z tym 1 g soli zawiera 0,4 g sodu.

Dieta składająca się w większości z nieprzetworzonych produktów pochodzenia roślinnego (bez dodatku soli) dostarcza około 0,6 g sodu dziennie. Obserwowana w ostatnich latach zmiana sposobu żywienia, związana z ogólną zmianą stylu życia spowodowała, szczególnie w społeczeństwach krajów wysoko rozwiniętych, zwiększenie spożycia produktów wysoko przetworzonych, zawierających duże ilości dodatkowej soli. Wynika z tego fakt spożywania przez statystycznego Europejczyka nadmiernych ilości chlorku sodu, szacowanych na około 10 - 15 g na dobę [7].

Najistotniejsze konsekwencje zdrowotne długoterminowego spożywania nadmiernych ilości chlorku sodu to podwyższenie ciśnienia tętniczego krwi, a w związku z tym zwiększone ryzyko wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych i chorób nerek. Poza tym, nadmierne spożywanie sodu może prowadzić do uszkodzenia śluzówki żołądka i pojawienia się metaplazji jelitowej, która może być przyczyną zmian nowotworowych w żołądku i przełyku. Na skutek wydalania przez nerki nadmiaru spożytego sodu wraz z wapniem, istnieje także zwiększone ryzyko powstania osteoporozy, ponieważ na każde 500 mg Na^+ tracone jest około 10 mg Ca^{2+} [7].

Częściej obserwowanym zjawiskiem jest nadmierne pobieranie chlorku sodu do organizmu, natomiast niedobory są związane z jego znacznymi stratami przy wzmożonym wysiłku fizycznym, intensywnym poceniu się, a także nasilonych biegunkach czy wymiotach. Ponadto przy niewłaściwym stosowaniu leków moczopędnych i nadużywaniu środków przeczyszczających następuje utrata jonów Na^+ . Skutkiem jest przemieszczanie się wody ze zwiększoną różnicą stężeń osmotycznych między płynami przestrzeni wewnątrzkomórkowej i zewnątrzkomórkowej, co może spowodować obrzęk komórek [7].

Zawartość soli (jonów chlorkowych) w produktach spożywczych może być oznaczana argentometrycznie za pomocą metody Mohra lub metody Volharda.

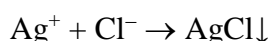
6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

1.3. Argentometryczne oznaczanie jonów chlorkowych

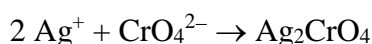
1.3.1. Oznaczanie chlorków za pomocą metody Mohra

Zasada oznaczenia

Metoda Mohra polega na bezpośrednim miareczkowaniu **obojętnego roztworu** chlorku mianowanym roztworem AgNO_3 w obecności K_2CrO_4 jako wskaźnika. Gdy praktycznie cała obecna w roztworze ilość jonów chlorkowych Cl^- wydzieli się w postaci chlorku srebra:



nadmiar roztworu AgNO_3 wytrąca chromian srebra:



którego czerwono-brunatne zabarwienie wskazuje końcowy punkt miareczkowania.

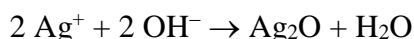
Odczyn roztworu powinien być obojętny, ponieważ w roztworze kwaśnym jony wodorowe łączą się z jonami CrO_4^{2-} , tworząc jony HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



Powoduje to zmniejszenie stężenia jonów CrO_4^{2-} , a w bardziej kwaśnych roztworach osad nie wytrąca się wcale.

Ag_2CrO_4 , jako sól słabego kwasu, ulega rozpuszczeniu w kwaśnych roztworach.

W roztworach silnie zasadowych ($\text{pH} > 10,5$) następuje wytrącanie osadu Ag_2O



Metody Mohra nie można stosować do oznaczania chlorków w obecności anionów tworzących w roztworach obojętnych trudno rozpuszczalne sole srebrne (Br^- , I^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), kationów tworzących trudno rozpuszczalne chromiany (Ba^{2+} , Pb^{2+}) oraz substancji redukujących AgNO_3 do srebra metalicznego (np. Fe^{2+}).

Metodą Mohra można oznaczać bromki. Nie można jednak oznaczać jodków i tiocyjanianów, gdyż jodek i tiocyjanian srebra silnie adsorbują jony chromianowe, przez co punkt równoważności nie jest wyraźny. Metodę tę można stosować do oznaczania srebra przez dodanie nadmiaru mianowanego roztworu NaCl , który odmiareczkuje się roztworem AgNO_3 .

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

1.3.2. Oznaczanie chlorków za pomocą metody Volharda

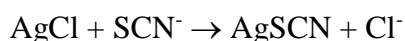
Zasada oznaczenia

Metoda Volharda polega na dodaniu nadmiaru mianowanego roztworu AgNO_3 do zakwaszonego kwasem azotowym roztworu chlorków. Nadmiar AgNO_3 odmiareczkuje się mianowanym roztworem KSCN lub NH_4SCN w obecności ałunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika. Po wytrąceniu srebra kropla nadmiaru roztworu tiocyjanianu powoduje powstawanie różowego zabarwienia, ponieważ tworzy się czerwony kompleks FeSCN^{2+} .

Zawartość chlorków oblicza się z różnicy początkowej objętości roztworu AgNO_3 i objętości dodanego nadmiaru, którą określa się na podstawie zużytej objętości roztworu tiocyjanianu.

Dużą zaletą metody Volharda jest możliwość miareczkowania chlorków w **środkowisku kwaśnym**. Nie zawsze można tak zobojętnić roztwór jak, tego wymaga metoda Mohra. W metodzie Volharda nie przeszkadzają takie aniony, jak PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lub AsO_4^{3-} oraz kationy, które ulegają hydrolyzie, np. Al^{3+} , Fe^{3+} .

W metodzie Volharda miareczkowany roztwór znajduje się w zetknięciu z dwoma osadami: AgCl i AgSCN o różnej rozpuszczalności (AgSCN jest trudniej rozpuszczalny niż AgCl). Po odmiareczkowaniu więc AgNO_3 tiocyjanianem, nadmiar dodanego NH_4SCN zaczyna reagować z uprzednio wytrąconym AgCl , na skutek czego roztwór odbarwia się w ciągu około minuty.



Na skutek powyższej reakcji zużycie tiocyjanianu jest znacznie większe niż to konieczne do osiągnięcia punktu równoważności. Aby tego uniknąć dodaje się niewielką ilość nitrobenzenu i „wyklóca” zawiesinę. Nitrobenzen ulega silnej adsorpcji na powierzchni cząstek osadu, lepiej zwilża osad niż woda i oddziela fazę stałą od roztworu wodnego, uniemożliwiając tym samym reakcję jonów SCN^- z AgCl . Ponadto nitrobenzen zapobiega adsorpcji AgNO_3 na osadzie AgCl .

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie Studentów z rolą i znaczeniem soli kuchennej w diecie człowieka oraz przeprowadzenie oznaczania chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra.

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

2.2. Wykonanie ćwiczenia [4]

Analizowane produkty spożywcze

- sok z kapusty kiszonej
- sok z ogórków kiszonych

Odczynniki chemiczne

- 0,1 M roztwór NaOH
- 5% roztwór K_2CrO_4
- 0,1 M roztwór $AgNO_3$
- 2 % roztwór fenoloftaleiny w etanolu

Szkoło laboratoryjne, sprzęt i akcesoria

- kolba stożkowa 100 ml 6 szt.
- kolba stożkowa 250 ml 3 szt.
- kolba miarowa 100 ml 2 szt.
- pipeta 1 ml 2 szt.
- pipeta 10 ml 3 szt.
- pipeta 20 ml 2 szt.
- pipeta Pasteura z gumką 2 szt.
- cylinder miarowy 50 ml 1 szt.
- biureta 1 szt.
- lejek do biurety 1 szt.
- zlewka 100 ml 6 szt.
- płyta grzejna 2 szt.

a) *Przygotowanie próbki* – do kolby stożkowej poj. 100 ml pobrać 10 ml soku, dodać ok. 50 ml wody destylowanej, ogrzać do wrzenia. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zobojętnić roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Obliczyć kwasowość soku, wynik wyrazić w % kwasu mlekowego ($M_{\text{kwasu mlekowego}} = 90 \text{ g/mol}$). Analogiczną analizę wykonać w trzech powtórzeniach. Jako wynik końcowy przyjąć wartość średnią z tych analiz.

b) *Oznaczanie właściwe* – do kolby miarowej poj. 100 ml odmierzyć 10 ml soku, dodać taką samą objętość NaOH, jaką zużyto na zobojętnienie w pkt. a (nie dodawać fenoloftaleiny). Całość uzupełnić do kreski wodą. Pobrać 20 ml tak zobojętnionego i rozcieńczonego soku do kolby stożkowej poj. 250 ml. Dodać 1 ml K_2CrO_4 jako wskaźnika. Miareczkować roztworem $AgNO_3$ do wystąpienia trwałej barwy brunatno-czerwonej powstałego chromianu srebra.

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszonej i ogórków kiszonych metodą Mohra

Obliczenie wyników

Wynik miareczkowania przeliczyć na chlorek sodu. Procentową zawartość chlorku sodu w badanym soku obliczyć uwzględniając objętość użytego do miareczkowania roztworu azotanu srebra, jego stężenie i rozcieńczenie badanego soku w roztworze miareczkowanym.

1 ml 0,1 M roztworu AgNO_3 odpowiada 5,85 mg NaCl lub 3,55 mg Cl

Schemat rozcieńczeń:

10 ml → 100 ml
↓
20 ml

Interpretacja wyników

Zawartość chlorków (w przeliczeniu na NaCl) wynosi 1,2-2,5% w kapuście kiszonej i 1,5-3,5% w ogórkach kiszonych [4].

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Sprawozdanie powinno zawierać opis części eksperymentalnej, zestawienie uzyskanych wyników wraz z opracowaniem statystycznym oraz dyskusją otrzymanych rezultatów.

4. LITERATURA

1. Kaźmierczak M., *Wyroby cukiernicze. Tom II Technologie produkcji cukierniczej*. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne Sp. z o.o., Warszawa, 2014. Dostęp on-line http://sklep.wsip.pl/uploads/tx_evosenk/table_of_contents/upload_temp_ppvetw.pdf (30.01.2016)
2. Sikorski Z.E. *Chemia Żywności*, Wyd. 6, WNT, Warszawa, 2012
3. Kumirska J., Gołębiowski M., Paszkiewicz M., Bychowska A., *Analiza żywności*, skrypt elektroniczny dla studentów Ochrony Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, 2010, ISBN 978-83-7326-711-4, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010.
4. Klepacka M. (red.), *Analiza żywności*, Fundacja Rozwój SGGW, Warszawa 2005.
5. Brzozowska A. (red.), *Składniki mineralne w żywieniu człowieka*. Wydawnictwo AE w Poznaniu, Poznań, 1990.
6. Krelowska-Kulas M., *Badanie jakości produktów spożywczych*, PWE, Warszawa, 1993.

6. Oznaczanie chlorków w soku z kapusty kiszanej i ogórków kiszonych metodą Mohra

7. Michalak-Majewska M., Gustaw W., Zalewska-Korona M., Jabłońska-Ryś E., Sławińska A., Radzki W., Skrzypczak K., Ciołkowska A., *Zawartość chlorku sodu w wybranych warzywach konserwowanych oraz ich udział w realizacji dziennego maksymalnego spożycia soli.* w książce *Trendy w żywieniu człowieka* (Karwowska M., Gustaw W. red.), Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków, 2015. str. 203-212. (dostęp on-line http://www.up.lublin.pl/files/foodscience/sesja-pan/materialy/trendy_w_zywieniu_czlowieka.pdf (31.01.2016))