

BAZI KONSERVE ÇEŞİTLERİNDE ÇİNKO, KURŞUN VE KALAY TAYİNİ

Mustafa Akpoyraz*

Fahrünnisa Pamuk**

Mustafa Aktürk***

Besin maddeleri, üretimlerinden başlayarak tüketimlerine kadar insan sağlığına zararlı olabilen birçok işlemlere, etkenlere ve kirlenmelere maruz kalmaktadır. Endüstrinin gelişmesine paralel olarak, çevremizi saran toprak, hava ve sular sürekli olarak kirlenmektedir. Bunun dışında, her yıl binlerce ton tarım ilacının kullanılması, besin maddelerine sorumsuzca bir takım koruyucu kimyasal bileşiklerin katılması, besinlerin işlenmesi ve saklanması sırasında gerekli teknik önlemlere uyulmaması sonucu sağlığa zararlı çeşitli maddeler insan vücuduna girmektedir. Bu nedenle, besin maddelerinin kimyasal analizi, günümüzde büyük bir önem taşımaktadır.

Son yıllarda, ekonomik ve sosyal sebeplerden dolayı konserve sanayi yurdumuzda yaygınlaşmaya başlamıştır. Konserve edilen besinlerde demir, bakır, kurşun, kalay, çinko ve krom gibi ağır metal iyonlarına rastlanmaktadır. Bunlar, sebze-lerin yetiştikleri topraktan gelebildikleri gibi, fabrikasyon sırasında kullanılan aletlerden ve esas yapısı demir ve kalaydan oluşan konserve kutusundan da gelebilir.

Ağır metal iyonlarının, belirli sınır değerlerinin üzerinde organizma için zararlı olmaları sebebiyle bunların konservelerdeki miktarlarını tayin etmek için birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, farklı metal iyonları için değişik yöntemler kullanılmıştır. Örneğin, konserve ve meyve sularındaki kalay ve demir tayini EDTA (1), kurşun tayini ditizon ile (2) titrimetrik olarak eskiden beri yapılmaktadır. Kalay tayininde spektrofotometrik yöntemler de kullanılmaktadır (3,-4). Günümüzde, sebze ve meyve sularında ağır metal iyonlarının tayin edilmesinde atomik absorpsiyon spektrofotometresinin, AAS, kullanılması oldukça yaygınlaşmıştır (5,6,7,8,9).

Bu çalışmada, değişik firmalar tarafından Türkiye'de üretilen çeşitli sebze konservelerinde çinko, kurşun, kalay miktar tayinleri yapılmış ve sonuçlar Ulus-

* A.Ü. Tıp Fak. Kimya Kürsüsü Doçenti

**A.Ü. Tıp Fak. Kimya Kürsüsü Öğretim Görevlisi

*** A.Ü. Tıp Fak. Kimya Kürsüsü Dr. Asistanı

lararası Standartlarda, Cetvel 1, verilen değerlerle karşılaştırılmıştır (10). Ayrıca, konserve suyundaki klörür ve sodyum iyonları ile pH'nın bulunan değerlere etkisi araştırılmıştır.

Cetvel 1 : Uluslararası standartlara göre bazı meyve suyu ve konservelerde bulunan ağır metal iyonlarının maksimum değerleri (mg/Kg)

Meyve suyu veya konserve	Pb	Zn	Sn
Domates suyu	0,3	5,0	250,0
Elma suyu	0,3	5,0	250,0
Üzüm suyu	0,3	5,0	150,0
Fasulye konservesi	0,3	5,0	250,0

MATERYEL VE METOD

A. Materyel

I. Kullanılan aletler

Çinko ve kurşun tayini için «Varian AA-1200 Model» atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Kalay tayinleri ise Unicam SP 600 spektrofotometresi yardımıyla kolorimetrik olarak yapıldı.

Örneklerin pH'ları «Corning Model 7» pH metre ile ölçüldü.

II. Reaktifler

1. Kurşun stok çözeltisi : 1,000 gr saf metalik kurşun, hacimca 1 : 1 oranında seyreltilmiş 10 ml nitrik asitte ısıtılarak çözüldü. Distile su ile litreye tamamlandı.

2. Çinko stok çözeltisi : 1,000 gr saf çinko tozu, hacimca 1 : 1 oranında seyreltilmiş 40 ml hidroklorik asitte ısıtılarak çözüldü. Çözelti, su ile litreye tamamlandı.

3. Kalay (IV) stok çözeltisi : 1,000 gr metalik kalay, önce 50 ml derişik sülfürik asitte kükürt dioksit buharları çıkıncaya kadar ısıtılarak çözüldü. Sonra 150 ml derişik sülfürik asit ilave edildi. Çözelti soğutuldu. Bu çözelti, içinde 650 ml distile su bulunan bir balonjojeye boşaltıldı. Su ile litreye tamamlandı (pH=0,85)

4. Amonyum klörür çözeltisi : % 20 lik amonyum klörür çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin pH'sı, hidroklorik asitle 0,85'e ayarlandı.

5. Seyreltik sülfürik asit çözeltisi : (pH=0,85)

6. Oksin çözeltisi (8 hidroksikolin) : pH=0,85 olan seyreltik sülfürik asit içinde % 4 lük çözeltisi hazırlandı.

7. Gümüş nitrat çözeltisi : 0,1 N
8. Potasyum kromat çözeltisi : % 1 lik

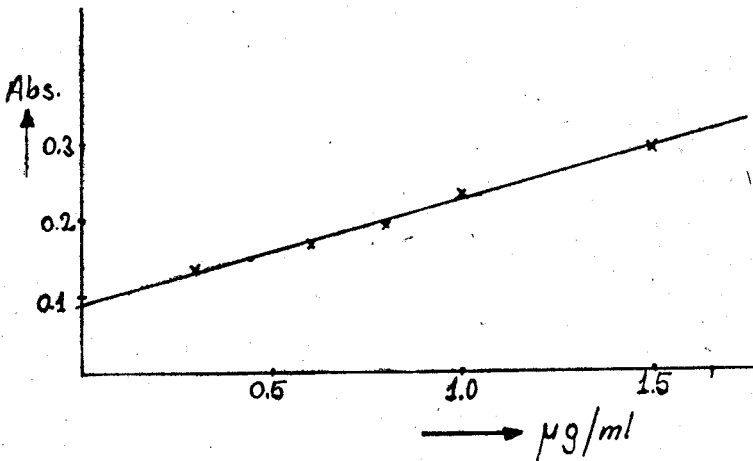
B. Metod

1. Konserve örneklerinin hazırlanması : Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çinko ve kurşun tayini için, 30 ml. konserve suyu alındı, üzerine 5 ml. derişik perklorik asit ve 5 ml. perhidrol konularak ısıtıldı. Berrak bir çözelti elde edliinceye kadar, arada perhidrol ilavesiyle ısıtmaya devam edildi. Elde edilen çözelti distile su ile 60 ml. ye tamamlandı.

2. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çinko tayini : Çinko tayininde konserve bulunan diğer maddelerin etkisini ortadan kaldırmak için standart ilavesi yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, yukarıda hazırlanan konserve çözeltisinden 5 deney tübüne ayrı ayrı 5 er ml. konuldu. Üzerlerine, konsantrasyonu 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$. olan çinko standart çözeltisinden sıra ile 0.3 0,6, 0.8, 1.0 ve 1.5 ml. ilâve edildi. Her örnek, distile su ile 10 ml. ye tamamlandı. Oksitleyici asetilen alevinde atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile 213,9 nm de örneklerin absorbsansları okundu. Konsantrasyon-absorbsans grafiğı çizildi. Elde edilen grafik, standart çözeltinin ilâve edilmediğı sıfır konsantrasyona ekstrapole edilerek, ordinatı kesim noktasından örnek konservedeki çinko konsantrasyonu hesaplandı. Şekil 1.

Bu yöntemle, değişik konserve sularında bulunan çinko konsantrasyonları Cetvel II. de verilmiştir.

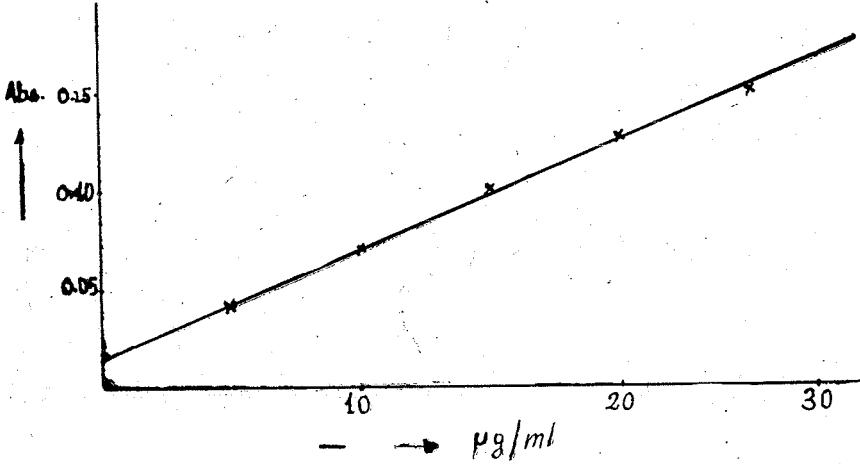
3. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile kurşun tayini : Çinko tayininde olduğı gibi, standart ilâvesi yöntemi kullanıldı. Konserve çözeltisinden 5 deney tübüne 5 er ml. konuldu. Üzerlerine, konsantrasyonu 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$. olan kurşun standart çözeltisinden sıra ile 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 2.5 ml. ilâve edildi.



Şekil 1 : Çinko için konsantrasyon-absorbsans grafiğı

Örnekler, distile su ile 10 ml ye tamamlandı. Oksitleyici asetilen alevinde ve 217 nm de örneklerin absorbsansları okundu. Konsantrasyon-absorbans grafiği çizildikten sonra, ekstrapolasyonla kurşun konsantrasyonu hesaplandı. Şekil 2.

Bu yöntemle, çeşitli konserve sularında bulunan kurşun konsantrasyonları Cetvel II de verilmiştir.



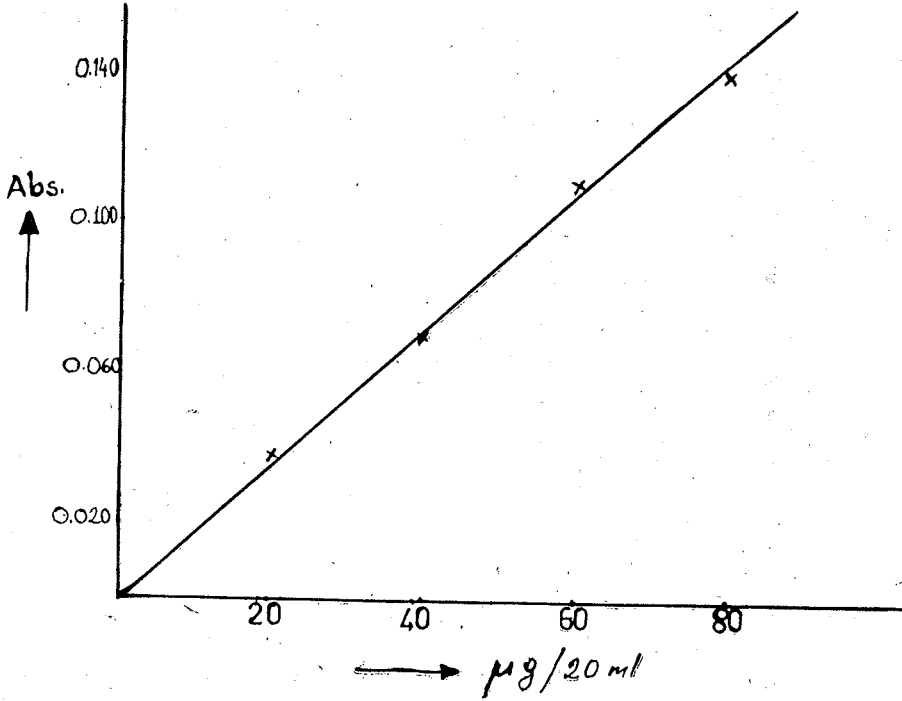
Şekil 2 : Kurşun için konsantrasyon-absorbans grafiği

4. Kolorimetrik kalay tayini

a. Kalay (IV) standart grafiğinin çizilmesi: İçinde 5 er ml amonyum klörür ve 25 er ml oksin reaktifi bulunan 4 tane ayırma hunisine, konsantrasyonu 100 µg/ml olan kalay standart çözeltisinden sıra ile 0,2, 0,4, 0,6 ve 0,8 ml konuldu. İyiye karıştırıldıktan sonra 15 dakika bekletildi. Oluşan kalay-IV-oksin kompleksi 20 ml kloroform ile 5 dakika çalkalanarak ekstrakte edildi. Ekstraktlar, 1 saat bekletildikten sonra 385 nm de saf kloroform körüne karşı absorbsansları okundu. Konsantrasyon-absorbans grafiği çizildi. Şekil 3.

b. Konserve örneklerinin, kalay tayini için hazırlanması ve kalay tayini : Uzun boyunlu 100 ml lik bir balona 10 ml konserve suyu, 1 ml derişik sülfürik asit ve 5 ml perhidrol konularak, karışım berraklaşınca kadar dikkatlice ısıtıldı. Sonra içinde biraz distile su bulunan 100 ml lik bir behere aktarıldı. Balon seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile bir kaç kez çalkalanarak yıkama çözeltisi behere alındı. Çözeltinin pH sı oda sıcaklığında amonyakla 0,85'e ayarlandı. Bu çözelti, içinde 5 ml amonyum klörür bulunan bir ayırma hunisine aktarıldı. Beher, 2-5 ml amonyum klörür çözeltisi ile çalkalandıktan sonra, çözelti önceki ayırma hunisine alındı. Üzerine 25 ml oksin reaktifi ilave edilerek iyice karıştırıldı. Arada çalkalanarak 15

dakika bekletildi. Meydana gelen kalay-IV-oksin kompleksi, 20 ml kloroformla 5 dk. ekstrakte edildi. Hafif sarı renkli olan ekstrakt'ın absorbanı, ekstraksiyondan 1 saat sonra 385 nm de saf kloroform körüne karşı okundu. Sonra, kalay standart grafiğinden yararlanarak kalay konsantrasyonu hesaplandı. Bulunan sonuçlar Cetvel II de verilmiştir.



Şekil 3 : Kalay için standart konsantrasyon-absorbans grafiği

5. Sodyum ve Klörür tayini : Konserve suyundaki klörür miktarı, ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile potasyum kromat indikatörü yanında titre edilerek, tayin edildi. Sodyum miktarlar ise, Perkin Elmer Marka AAS ile ölçüldü.

Konserve sularının pH değerleri oda sıcaklığında Corning, Model 7 pH metre ile ölçülmüştür.

Konservelerde bulunan sodyum ve klörür miktarları ile ölçülen pH değerleri cetvel II de gösterilmiştir.

Cetvel II : Çeşitli konserve sularında bulunan Cl, Na, Zn, Pb, ve Sn miktarları (Na ve Cl miktarları mg/ml olarak, Pb, Zn ve Sn miktarları ise $\mu\text{g/ml}$ olarak verilmiştir)

Firma Adı	Cinsi	pH	Na	Cl	Zn	Pb	Sn
A	Taze fasulye	5,1	23,0	15	2,4	2,2	10,3
B	»	5,1	9,0	3,6	2,6	3,1	88,0
C	»	5,0	12,7	6,3	0,8	3,8	—
D	»	4,9	—	—	4,0	3,8	1,6
E	»	5,3	—	5,8	2,7	1,7	1,2
F	»	5,0	—	7,1	2,5	1,8	1,6
G	»	5,3	—	4,2	2,5	2,3	0,7
H	»	5,1	—	11,2	2,1	0,0	0,0
D	Patlıcan	4,8	—	8,2	1,8	0,0	0,5
D	Bezelye	6,1	9,5	5,4	0,7	14,8	10,0
J	»	6,1	10,5	5,4	1,6	3,3	5,0
H	»	5,5	—	6,1	2,7	6,9	1,3
E	»	6,0	—	7,8	2,0	2,4	0,6
F	»	6,2	—	7,3	1,5	0,0	1,9
C	»	6,2	—	12,4	3,3	2,8	0,5
K	»	6,3	—	10,7	1,8	2,7	0,2
B	»	6,3	—	7,0	1,5	0,0	0,4
A	Türlü	4,4	13,0	3,5	0,6	0,6	5,4
H	»	4,0	6,3	3,8	0,7	0,0	—
L	»	4,8	5,2	5,9	0,8	2,0	—
J	»	4,6	—	—	2,9	1,9	0,0
F	»	5,2	—	5,2	1,6	2,7	1,0
C	»	5,1	—	8,7	3,6	0,0	0,1
H	Bamya	4,5	—	4,3	9,0	7,3	1,6
J	»	4,3	—	5,5	4,5	4,8	0,9
L	»	5,0	—	6,0	6,9	0,0	0,6

BULGULAR ve TARTIŞMA

Değişik firmalara ait 26 tane sebze konserveğinde ölçülen çinko, kurşun, kalya, sodyum ve klorür miktarları ile pH değerleri cetvel II. de topluca görülmektedir. Sonuçların incelenmesinden, ağır metal iyonu miktarları ile konserve suyunun pH ları arasında bir ilişki bulunamamıştır. İncelenen matellerin, oldukça soy ve zor çözünen metaller olması, pH değerlerinin de genellikle 4 den büyük olması sebebiyle pH ile bu metallerin miktarı arasında bir bağıntı kurulamadığı sonucuna va-

rılmıştır. Öte yandan, konserve suyundaki tuz miktarları da, ağır metal iyonlarının çözünürlüğünü pek etkilememektedir. Bu durumda sebzelerin yetiştiği toprağın ve konserve kutularının yapıldığı malzemenin sonuçla üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Bulunan sonuçlar Uluslararası standart değerlerle karşılaştırılınca, kalay miktarlarının hepsinde, çinko miktarlarının ise bamyı konserveleeri hariç diğerlerinde, müsaade edilen sınır değerlerin çok altında olduğu görülmektedir.

Ölçülen kurşun miktarları ise Uluslararası standartlara göre müsaade edilen değerlerin çok üstünde bulunmaktadır. Kurşun metali, toksik olduğundan bu kurşunun kaynakları üzerinde durulması, ayrıca AAS ye paralel olarak kurşun için daha duyarlı olan diğer yöntemlerle analizler yapılarak sonuçların karşılaştırılması yararlı olacaktır.

ÖZET

Türkiye'de üretilen değişik firmalara ait 26 tane sebze konserveğinde çinko, kurşun ve kalay miktarları tayin edildi. Ayrıca, konserve suyundaki klörür ve sodyum iyonları ile pH nın, bulunan değerlere etkisi araştırıldı.

Konserve suyundaki tuz miktarları ve pH değerleri ile ağır metal iyonlarının konsantrasyonları arasında bir ilişki bulunamadı. Tayin edilen kalay ve çinko miktarları genellikle Uluslararası standart değerlerin altında, kurşun miktarları ise, Uluslararası standart değerlerin çok üzerinde bulundu.

SUMMARY

Determination of Zinc, Lead and Tin in Canned Vegetable Samples

In a total number of 26 canned vegetable samples produced by different firms, the amounts of zinc, lead and tin were determined.

No direct relation could be found between metal ion concentrations and the pH and salt contents of the samples. The amounts of tin and zinc were, generally lower, whereas lead concentrations were higher than those of International maximum permissible levels.

LİTERATÜR

1. Zohm H : Determination of tin and iron in canned vegetables and fruit juices, Z Lebensmittelunters U Forsch 149 : 30, 1972
2. Zurlo N, Meshia E : Microdeterminatione titrimetrica del piombocan dithizone nell'aria e nei materiali biologici, Clinica del lavoro dell' Universitat di Ilano 45 : 12, 1954

3. Glathe M : Colorimetric determination of small amounts of tin in canned foods, *Chem-Mikrobiol Lebensm* 3 : 125, 1974
4. Deguchi M, Smuda Y, Yashiki M : Spectrophotometric determination of tin in canned foods with catechol violet, *J Hyg Chem* 20 : 233, 1974
5. Eyrich W : Determination of tin in canned fruits and vegetables, *Dt Lebensmitt Rdsch* 68 : 280, 1972
6. Snodin D : Rapid method for the determination of lead in fruit juice and other beverages, *J Ass Publ Analysts* 11 : 47, 1973
7. Hoover W L : Collaborative study of a method for determining lead in plant animal products, *J Ass Off Analyt Chem* 55 : 737, 1972
8. Lachia M, Robles J : Influence of the method of mineralisation of samples in the analysis of plant materials, *An Edafol Agrobiol* 33 : 91, 1974
9. Şentürk A : Besinlerin nitelik kontrolünde atomik absorpsiyon spektrofotometresinin uygulanışı, *Spektroskopi Dergisi* 1 : 89, 1975
10. Joint FAO/WHO Food Standart Programme. Codex Alimentarius Commission List of Maximum Levels Recommended for Contaminants by the Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission First Series Ca-C, *Fal* 2, 1973