

GIDALARDA KÜKÜRTDİOKSİT NİCELİĞİNİN İLETKENLİK YÖNTEMİ (KONDÜKTOMETRİ) İLE TAYİNİ VE DİĞER YÖNTEMLERLE KARŞILAŞTIRILMASI

THE DETERMINATION OF SULPHUR DIOXIDE IN FOOD BY CONDUCTOMETRIC METHOD AND COMPARISON WITH OTHER METHODS

Abdurahman AŞLAN

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, İZMİR

ÖZET: Gıdalarda antimikrobia, antioksidatif ve renk açmak amacıyla yaygın olarak kullanılan kükürt ve kükürt bileşikleri kalıntılarının nicel tayini, bu çalışmada geliştirilen iletkenlik yöntemi (kondüktometri) ile yapılarak, iometrik ve Monier-Williams yöntemleri ile karşılaştırılmış, bu yöntemin daha güvenilir sonuç verdiği çeşitli, konsantrasyonlarda kükürtdioksit miktarları ile iletkenlik arasındaki ilişkiyi veren korelasyon katsayılarının 0,99'dan yüksek olduğu, daha kısa sürede ve seri olarak uygulanabileceği saptanmıştır.

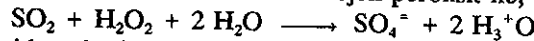
SUMMARY: The quantitative analysis of sulfur and sulfur dioxide residues, which are used in foods for antimicrobial, antioxidative and color stability purposes were developed. This conductometric method was applied in this research and compared with iometric and Monier-williams methods. It was determined that the recommended method had more reliable results, was more applicable serially in shorter periods and the correlation factor giving the relation between conductivity and sulphur dioxide amounts having various concentrations had higher values than 0,99.

GİRİŞ

Gıdaların bozulmadan uzun süre depolanması ve fiziksel, kimyasal yapılarının korunması amacıyla çok eski dönemlerden beri değişik yöntemlerle kullanılan kükürt ve bileşiklerinin kalıntıları gıdaların tadlarında arzu edilmeyen değişimlere, gıdalarda bulunan vitaminlerin parçalanarak yok olmasına, insanlarda bazı rahatsızlıklara neden olmaktadır. Bu konuda Codex Alimentarius komisyonu (ANONYMOUS, 1979) günlük maksimum kükürt alımını 0,7 mg SO₂ / kg vücut ağırlığı yada maksimum 50 mg SO₂ olarak sınırlamıştır.

Kuru kayısı, incir ve üzüm gibi doğrudan tüketilen gıdalarda bulunan kükürt ve bileşiklerinin miktarının hassas olarak tayini büyük bir öneme sahiptir. Bu amaçla AOAC tarafından önerilen standart yöntem, zamanımızda modifiye edilerek kullanılan Monier-Williams yöntemidir (ANONYMOUS, 1990 ; ANONYMOUS, 1981; ANONYMOUS, 1988; FAZIO, 1987). Standart yöntem olmamasına rağmen kükürtdioksit tayininde kullanılan önemli bir diğer yöntem ise iometrik titrasyon yöntemidir (ANONYMOUS, 1975). Bu iki yöntem dışında kolorimetrik (ANONYMOUS, 1975), Gaz-sıvı ve yüksek basınç sıvı kromatografisi (MIYAMOTO ve SAEKI, 1984; LAWRENCE ve CHADHA, 1987), enzimatik (FONONG, 1985; SIMITH, 1987; EDBERG, 1993), kulometrik (GREYSON ve ZELLER, 1987) yöntemleri ile de nicel kükürtdioksit tayini yapılabilmektedir. Ancak söz konusu bu yöntemlerin uygulanabilirlikleri ve geri kazanım oranları açısından standart yöntem olarak kullanılan Monier-Williams yöntemine tercih edilmeleri mümkün değildir.

Gıdalarda kükürtdioksit tayini için yaygın olarak kullanılan Monier-Williams yöntemi ile iometrik yöntemin prensibi, örnekte bulunan bağlı ve serbest kükürt bileşiklerini asidik ortamda serbest kükürtdioksit dönüştürüp destile ederek tayinine dayanmaktadır. Monier-Williams yönteminde destile edilerek adsorblanan kükürtdioksit ortamda bulunan hidrojen peroksit ile;



denkleminin uyarınca sülfürik aside yükseltgenmekte ve daha sonra meydana gelen asid uygun bir baz ile, iometrik yöntemde ise adsorblanan kükürtdioksit, ortama ilave edilen konsantrasyonu bilinen iyot çözeltisi ile titre edilerek tayin edilmektedir. Her iki yöntemle yapılan çalışmalar sonucunda iometrik yöntemin Monier-Williams yöntemine göre daha düşük duyarlılığa ve geri kazanım oranına sahip olduğu, bu nedenle Monier-Williams yönteminin FAO tarafından resmi yöntem olarak kabul edildiği bilinmektedir (ANONYMOUS, 1986).

Bu çalışmada kükürtdioksitin adsorbsiyonu sonucu oluşan çözeltinin iletkenliğindeki artış takip edilerek duyarlılığı ve geri kazanımı daha yüksek, kısa sürede sonuç veren kondüktometrik bir yöntemin geliştirilmesi ve kükürtdioksit tayininde en çok kullanılan diğer iki yöntem ile karşılaştırılması yapılmıştır.

MATERYAL VE METOD

Materyal

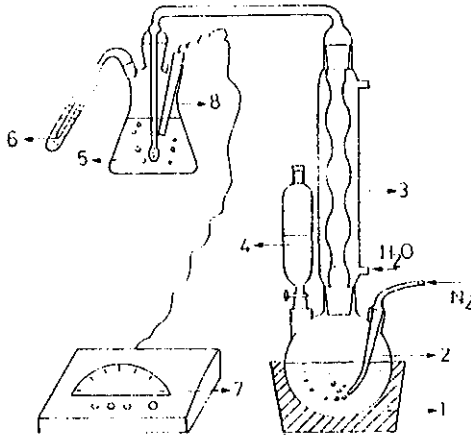
Çalışmamızda standart kükürtdioksit çözeltilerinin hazırlanması amacıyla kullanılan sodyum meta bisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve diğer kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

Kükürtdioksit miktarları saptanan kuru kayısı, kuru incir ve kuru üzüm örnekleri İzmir bölgesinde bulunan değişik fabrikalardan sağlanmıştır.

Metod

Gıdalarda kükürtdioksit tayininde kullanılan Monier-Williams yöntemi ile iometrik yöntem ANONYMOUS (1965) ve PEARSON (1976) tarafından bildirilen şekilde yapılmıştır.

İletkenlik yöntemi ile Kükürtdioksit tayini için Monier-Williams ve iometrik yöntemlerinin uygulanış şekillerine paralel olarak düzenlenen Şekil 1'de şematik olarak görülen tüm bağlantıları şilifli cam düzenek kullanılmıştır.

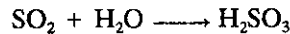


Şekil 1. İletkenlik yöntemi ile kükürtdioksit tayin düzenegi (1.elektrikli ısıtıcı; 2.reaksiyon balonu; 3.geri soğutucu; 4.asit ilave hunisi; 5.adsorpsiyon kabı; 6.kükürt dioksit tuzacı; 7.kondüktometre; 8.iletkenlik hücresi)

Reaksiyon kabına alınan değişik konsantrasyonlarda standart kükürt çözeltileri ya da gıda örnekleri tridestile su ile 250 ml'ye seyreltilmiş, düzenli ısıtılarak azot atmosferinde (30 ml/dak.) 15 ml % 88 lik fosforik asit ilave edilerek kaynatılmış ve açığa çıkan kükürtdioksit destile edilmiştir. Böylece 2 no'lu kaptaki 250 ml tridestile suda kükürtdioksitin adsorpsiyonu sonucu oluşan çözeltinin iletkenliği deney süresince, sabit kalıncaya kadar ölçülmüştür.

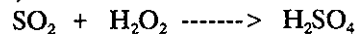
BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamızda kondüktometrik yöntemi, iometrik yöntem ile karşılaştırmak amacıyla 1. deneme grubu 10-1000 ppm SO_2 aralığında standart kükürt çözeltileri ile düzenlenmiş denemelerde elde edilen iletkenlik değerleri ile iometrik yöntemle tayin edilen SO_2 değerleri tablo 1 de verilmiştir. Bu denemelerde 250 ml tridestile suda kükürtdioksitin adsorpsiyonu sonucu ;



reaksiyon denkleminde uygun olarak meydana gelen sülfüroz asidinin disosiasyonu sonucu ortamda çözünen kükürtdioksit niceliğine bağlı olarak hidronyum (H_3^+O), bisülfid (HSO_3^-) ve sülfat ($\text{SO}_3^{=}$) iyonları oluşmakta ve bu iyonların mobiliteleri çözeltinin toplam iletkenliği olarak ölçülmektedir. Çizelge 1 den de görüldüğü gibi destile edilen ve adsorblanan kükürtdioksitin niceliği ile çözeltinin iletkenliği de doğru orantılı olarak çözeltinin iletkenliği de artmaktadır.

İletkenlik yönteminin Monier-Williams yöntemi ile karşılaştırılması amacı ile 2. deneme grubu 10-1000 ppm SO_2 aralığında standart kükürt çözeltileri ile düzenlenmiş, denemelerden elde edilen sonuçlar tablo 2 de verilmiştir. Söz konusu denemelerde destile edilen kükürtdioksit 250 ml tridestile su ve 1 ml % 11.5 H_2O_2 içeren adsorpsiyon kabında;



denkleminde uygun olarak sülfirik aside yükseltgenmiş, iletkenliği sabit kalıncaya kadar devamlı iletkenlik ölçülmüştür. Böylece sülfirik asidin disosiasyonu sonucu oluşan sülfat ($\text{SO}_4^{=}$), hidronyum (H_3^+O), bisülfat (HSO_4^-) iyonlarının iyonik mobiliteleri adsorpsiyon çözeltisinin toplam iletkenliğini meydana getirmiştir.

Çizelge 1. Kondüktometrik yöntem ile İodometrik Yöntemin Karşılaştırılması Amacıyla Düzenlenen 1. Deneme Grubunda Elde Edilen Sonuçlar (saf su iletkenliği $1,95 \cdot 10^{-6} S$)

Kükürtdioksit standart çözelti konsantrasyonu (ppm)	Adsorbsiyon çözeltisinin iletkenliği (μS)	İodometrik SO ₂ Tayini (ppm)	İodometrik yöntemin % geri kazanım oranı
10	21	8,10	81,00
20	47	16,50	82,50
30	64	24,70	82,33
40	83	32,90	82,25
50	109	41,20	82,40
60	126	48,50	80,83
70	140	55,36	79,08
80	154	63,10	78,88
90	179	71,05	78,94
100	210	76,05	76,05
150	290	112,20	74,80
200	375	149,00	74,50
300	555	220,00	73,33
400	700	290,00	72,50
500	830	355,80	71,16
700	1080	485,50	69,36
1000	1400	680,00	68,00

Çizelge 2. Kondüktometrik yöntem ile Monier-Williams yönteminin karşılaştırılması amacıyla düzenlenen 2. deneme grubunda elde edilen sonuçlar (saf su iletkenliği $2,05 \cdot 10^{-6} S$).

Kükürtdioksit standart çözelti konsantrasyonu (ppm)	Adsorbsiyon çözeltisinin iletkenliği (μS)	Monier-Williams yöntemi ile SO ₂ Tayini (ppm)	Monier-Williams yöntemi ile % geri kazanım oranı
10	42	9,50	95,00
20	84	18,90	94,50
30	120	27,81	92,70
40	164	36,80	92,00
50	208	46,10	92,20
60	249	55,50	92,50
70	304	64,26	91,80
80	345	74,48	93,10
90	380	84,96	94,40
100	425	93,70	93,70
150	640	141,00	94,00
200	815	185,2	92,60
300	1230	274,8	91,60
400	1610	354,8	88,70
500	2050	440,00	88,00
700	2700	611,10	97,30
1000	3600	858,00	95,80

çözeltisinin iletkenliği Şekil 1'de görülen deney düzeneğinde doğrudan ölçülmekte, gıda örneklerindeki kükürtdioksit miktarı ise Şekil 2' de verilen standart grafiklerden ya da kükürtdioksit iletkenlik ilişkisini veren koralasyon denklemlerinden hesaplanabilmektedir ve diğer yöntemlerde bulunan titrasyon gibi işlemlere gerek duyulmamaktadır. Ayrıca deney koşulları değiştirilmediği takdirde adsorbsiyon

Çizelge 1 ve 2 de verilen deney sonuçları dikkate alınarak iletkenlik değerleri ile standart kükürtdioksit çözelti konsantrasyonları arasında çizilen grafikler şekil 2 de görülmektedir.

1. deney grubundan elde edilen iletkenlik sonuçları ile çizilen grafiğin denklemi :

$$y = 1,444 x + 51,62$$

Koralasyon katsayısı; $r = 0,994262$,

2. deney grubundan elde edilen iletkenlik sonuçları ile çizilen grafiğin denklemi ;

$$y = 3,7088 x + 51,32$$

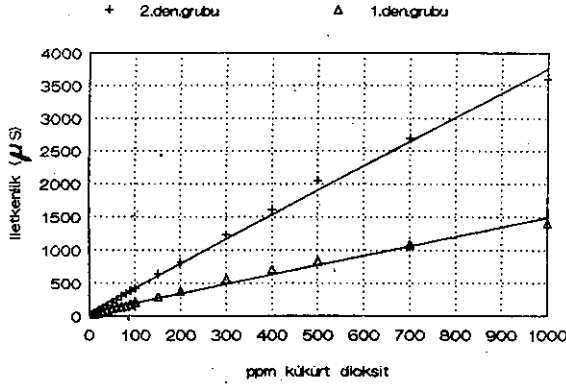
Koralasyon katsayısı; $r = 0,997979$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3'de ise iodometrik ve Monier-Williams yöntemleri ile yapılan kükürtdioksit tayinlerinin Çizelge 1 ve 2 de verilen geri kazanım oranlarının standart kükürt çözelti konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir.

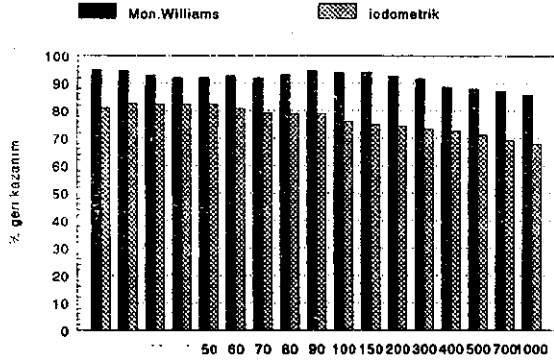
Tüm denemeler oda sıcaklığında en az iki kez tekrarlanarak yapılmış, paralel deneyler arasındaki farklılıkların % 1 den düşük olduğu görülmüştür. Her iki deney grubunda da iletkenlik yöntemi ile elde edilen doğrunun koralasyon katsayısı 1'e çok yakındır. Çizelge 1 incelendiği takdirde adsorbsiyon çözeltisinde hidrojen peroksit bulunması sonucu kükürtdioksitin sülfata yükseltgenmesinin daha fazla iletkenlik artışı sağladığı ve elde edilen grafiğin koralasyon katsayısının daha yüksek olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksitin yükseltgeme potansiyeli yüksek olduğu için kükürtdioksitin adsorblanmadan kaçma olasılığı diğer yöntemlere göre daha düşüktür.

Şekil 3'de verilen her iki yöntem için geri kazanım oranları incelendiği takdirde Monier-Williams yönteminin incelenen 10 - 1000 ppm aralığında 300 ppm SO₂ ye kadar % 90'ın üzerinde geri kazanım oranına sahip olduğu, iodometrik yöntemde ise ancak 60 ppm SO₂ ' ye kadar aynı oranı da geri kazanımın meydana geldiği görülmektedir. Bu konuda yapılan çeşitli çalışmalar da bu durumu doğrulamaktadır (STONYS, 1987) .

İletkenlik yönteminde adsorbsiyon



Şekil 2. 1. ve 2. deney gruplarından elde edilen verilere göre çizilen iletkenlik-kükürtdioksit konsantrasyonu grafikleri.



Şekil 3. İodometrik ve Monier-Williams yöntemleri ile yapılan kükürtdioksit tayinlerinde geri kazanım oranlarının standart kükürtdioksit konsantrasyonu ile değişimi.

Çizelge 3. Bazı Kuru Üzüm, İncir ve Kayısı Örneklerinde İletkenlik ve Monier-Williams Yöntemleri ile Saptanan Kükürtdioksit Miktarları

Örnek	İletkenlik yöntemi ile SO ₂ (ppm)	Monier-Williams yöntemi ile SO ₂ (ppm)	% geri kazanım
Kuru kayısı 1	2860,4	2555	89,32
Kuru kayısı 2	1495,5	1220	81,58
Kuru kayısı 3	1239,5	1035	83,50
Kuru kayısı 4	2569,4	2161	84,10
Kuru incir 1	5078,6	4227	83,23
Kuru incir 2	6533,7	5439,5	83,25
Kuru üzüm 1	330,4	282,9	85,62
Kuru üzüm 2	257,7	229,7	89,13

çözeltisinden inert gaz akışı ile sürüklenerek hata kaynağı oluşturan kaçak kükürtdioksitin tutulması amacıyla herhangi bir tuzaga da gerek yoktur. Çünkü aynı deney koşullarında meydana gelecek olan bu tip hatalar standart grafiği ve koralasyon denklemini, dolayısıyla gıda örneklerindeki kükürtdioksit miktarlarını etkilemeyecektir. Analizin güvenilir ve hatasız olması için gerek gıda örneklerindeki kükürtdioksit tayininin gerekse standart grafiklerin elde edildiği deney gruplarının aynı koşullarda ve deney düzeninde yapılması gerekmektedir.

Çalışmamızda gıda örneklerinde bulunan kükürtdioksit miktarının saptanması amacı ile koralasyon sayısının ($r:0,997979$) diğer yöntemlere göre daha yüksek ve Monier-Williams yönteminin benzer uygulaması olan hidrojen peroksit (2. deney grubu) yöntemi seçilmiştir.

Bu amaçla değişik işletmelerden sağlanan kuru üzüm, kuru kayısı ve kuru incir örneklerinin kükürtdioksit seviyeleri tarafımızdan geliştirilen iletkenlik (H₂O₂ 'li) ve Monier-Williams yöntemleri ile ayrı ayrı tayin edilmiş, saptanan sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3 incelendiği takdirde iletkenlik yöntemi ile elde edilen değerlerin Monier-Williams yöntemi ile elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Gıda örneklerinde bulunan kükürtdioksit miktarlarının hesaplanması iletkenlik yöntemiyle elde edilen değerler ile çizilen standart grafik ya da hesaplanan koralasyon denklemi dikkate alınarak aynı deney koşullarında Monier-Williams yöntemine göre daha doğru ve gerçekçi sonuç vermektedir.

Sonuç olarak deney koşullarını değiştirmemek koşulu ile aynı deney düzeninde seri halde gıda örneklerinde bulunan serbest ve toplam kükürtdioksit niceliklerini önerilen iletkenlik yöntemi ile diğer yöntemlere göre, daha hassas ve doğru saptamak mümkündür. İletkenlik yönteminde deney sonu adsorbsiyon çözeltisinin iletkenliğinin artmadığı ya da 10 dakika süre ile sabit kaldığı değer olarak belirlenmelidir. Ayrıca sistemde ikinci bir kükürtdioksit tuzasına da gerek yoktur. Gıda örnekleri ile yapılan denemeler sonunda adsorbsiyon çözeltisinin iletkenliğinin destilasyon başladıktan 40-60 dakika sonra sabit kaldığı, bu sürenin de diğer yöntemlerde verilen destilasyon sürelerine uygun olduğu görülmektedir (ANONYMOUS, 1990).

Seri olarak kükürtdioksit analizi yapan laboratuvarlar için bu çalışmada önerilen iletkenlik yöntemi gerek doğruluk ve duyarlılık, gerekse hız ve zaman açısından diğer yöntemlere göre önerilebilir. Ancak deneyleri tekrarlanabilirlik açısından aynı düzenekte ve koşullarda kükürtdioksit tayininin yapılması gereklidir. Bu diğer yöntemler için de geçerlidir. Bu nedenle deney koşullarının ve düzeneğinin standardizasyonu önemlidir.

KAYNAKLAR

- ANONYMOUS, 1965. Official Methods of Analysis of the association of analytical Chemists, 466-468, 12 th.
- ANONYMOUS, 1975. Official Methods of Analysis of the Association of analytical Chemists, 366-368, 13 th Ed.
- ANONYMOUS, 1979. Guide to the safe use of food additives, second series, Joint FAO/WHO Food standarts Programme, FAO/WHO, Italy.
- ANONYMOUS, 1981. Fruits, Vegetables and derived products- Determination of total sulphur dioxide content. Intern. Standart ISO 5522.
- ANONYMOUS, 1986. Manuals of Food Quality Control. 7. Food Analysis; General Techniques, additives, contaminants and composition. FAO Food and Nutrition Paper, 14/7, 62-64.
- ANONYMOUS, 1988. TS 485, Kuru Kayısı ve Zerdali Standartı, TSE, Ankara.
- ANONYMOUS, 1990. Official Methods of Analysis of the Association of analytical Chemists, (2), 1157-1160, 15th Ed.
- EDBERG, U., 1993. Enzymatic determination of sulfide in food: NMKL interlaboratory Study, J. AOAC International, Vol. 76, No. 1, 53-58.
- FAZIO, T., 1987. Food-Additives Analytical Manual (2), 279-285, U.S. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition Office of Physical Sciences, Washington D.C.
- FONONG, T. 1986. Amperometric determination of sulfite with sulfite oxidase immobilized at a platinum electrode surface. Anal. Chim. Acta, 84, 287-290.
- GREYSON, J., ZELLER, S., 1987. analytical Coulometry in Monier-Williams Sulfite in Food Determinations, American Labor. 19(7), 46, 48-51.
- LAWRENCE, J.F., CHANDHA, R.K., 1987. Headspace Liquid Chromotography Technique for the determination of sulfite in food, J. Chromotography, 398, 355-359.
- MIYAMOTO, F., SAEKI, M., 1984. Microdetermination of sulphur dioxide by gas chromatography after seperation by bubling, J.Jap. Soc. of Food Sci. and Tech. 31 (11) 685-690.
- PEARSON, D., 1976. The Chemical Analysis of Foods, 28-33, 7th. Ed. Churchill Livingstone.
- SMITH, V.J., 1987. Determination of sulfite using a sulfite oxidase Enzyme electrode, Anal Chem. 59(8), 2256-2259.
- STONYS, D.B., 1987. Determination of sulfur dioxide in foods by modified Monier-Williams. distillation and polarographic detection, J. Assos. Off. Chem. 70(1), 114-117.