

KRYSTYNA LEMIESZEK-CHODOROWSKA

OZNACZANIE SO_2 W ARTYKUŁACH ŻYWNOSCI

Z Zakładu Badania Żywności i Przedm. Użytku PZH

W s t ę p

Do substancji nieorganicznych najczęściej stosowanych, jako środki konserwujące, należą, poza azotanami i azotynami, siarczyny. Działanie konserwujące wykazuje przede wszystkim wolny, niezdisocjowany kwas siarkawy, występujący w silnie kwaśnych środowiskach ($\text{pH} = 3$), podobnie jak kwas benzoesowy, salicylowy i octowy (2). W środowiskach obojętnych lub alkalicznych siarczyny ulegają dysocjacji, tracąc swoje własności antyseptyczne (1, 4). Dwutlenek siarki, w przeciwieństwie do kwasu benzoesowego, jest bardziej skuteczny w stosunku do pleśni i bakterii niż do drożdży (3). Szczególnie rasy drożdży winnych dobrze znoszą obecność kwasu siarkawego (3), natomiast drożdże dzikie są daleko mniej odporne.

Siarczyny są stosowane przede wszystkim do konserwowania owoców i jarzyn (oraz otrzymanych z nich produktów), poza tym do żelatyny i octu. Dwutlenek siarki jest również cennym środkiem, używanym do odkażania pomieszczeń, beczek, kadzi. Do najczęściej stosowanych soli należą siarczyny obojętne i kwaśne oraz metadwusiarczyny, zwane również pirosiarczynami. Wszystkie sole kwasu siarkawego mają gorzkawosłony i wybitnie siarkowy smak oraz ostry, drażniący zapach.

Dwutlenek siarki, jako związek nienasycony, łatwo utlenia się. Ze związkami o charakterze aldehydów i ketonów (będących normalnymi składnikami owoców i wina) tworzy połączenia addycyjne kompleksowe. Tanina i pektyny również wiążą kwas siarkawy (4). Działanie związanego kwasu siarkawego jest około 100-krotnie słabsze niż działanie kwasu wolnego. (3). SO_2 zapobiega zjawiskom brunatnienia (reakcje Maillarda), co ma specjalnie duże znaczenie przy suszeniu owoców i warzyw (jabłka, ziemniaki, kapusta, kalafior). Zapobiega on również brunatnieniu enzymatycznemu. Ze względu na swój redukujący charakter, SO_2 chroni przed utlenieniem kwas askorbinowy i karoten. Niszczy natomiast prawie całkowicie tiaminę.

Konserwowanie kwasem siarkawym jest korzystniejsze niż konserwowanie kwasem benzoesowym, ponieważ SO_2 daje się stosunkowo łatwo, chociaż niecałkowicie, usunąć w dalszych procesach produkcyjnych. Moszcze, przeznaczone do wyrobu wina, mogą być konserwowane jedynie SO_2 lub CO_2 (9). Wiadomo jest, że mocno siarkowane wina, np. niektóre gatunki francuskie „Sautern” wywołują silne bóle głowy (8). Ilość dwutlenku siarki, dopuszczona do wina we Francji jest stosunkowo wysoka i wynosi 450 mg/l SO_2 ogólnego, w tym 100 mg/l SO_2 wolnego (16). Według Richtera i Kny (17) wina konsumpcyjne nie powinny zawierać więcej niż 200 mg ogólnego SO_2 w litrze.

Stosowanie siarczynów do konserwowania mięsa jest na ogół niedozwolone (8, 14). Kwas siarkawy nie przeszkadza rozwojowi bakterii gnilnych, utrzymując równocześnie pozorną świeżość mięsa (8, 11, 15).

Ponieważ stosowanie dwutlenku siarki budzi zastrzeżenia higienistów, możliwe, że udałoby się zastąpić kwas siarkawy witaminą K_5 (12). Ta sama propozycja dotyczy również kwasu sorbowego.

Zdania, co do szkodliwości SO_2 , są podzielone. Według niektórych autorów, kwas siarkawy jest zupełnie nietoksyczny, a jedyną jego wadą ma być niszczenie witaminy B_1 (6). Zgodnie z *Hirschem* (14), siarczyny nie powinny budzić z fizjologicznego punktu widzenia żadnych zastrzeżeń. Innego zdania jest *Cremer* (13), który w doświadczeniach na królikach stwierdził, że wprowadzanie bardzo małych ilości kwasu siarkawego powoduje silne uszkodzenie bakteriobójczej siły krwi w stosunku do gronkocistów.

Według *Souci* i *Mergenthalera* (16) siarczyny nie są rakotwórcze. Podawanie ludziom jednorazowo 10 — 50 mg powodowało różne dolegliwości (16).

Dzienne maksymalne spożycie SO_2 , jak obliczyli *Reith* i *Willems* (18), nie przekracza 10 mg, nie uwzględniając wina.

Kwas siarkawy ulega w przewodzie pokarmowym szybkiemu ultenieniu, przechodząc do moczu i częściowo do kału.

Mimo że poglądy co do szkodliwości kwasu siarkawego są podzielone, to jednak zawartość jego w artykułach żywnościowych musi być ograniczona, chociażby tylko z tego powodu, że nadmiar SO_2 wpływa niekorzystnie na właściwości smakowe i zapachowe konserwowanego produktu. Kwas siarkawy, jako środek konserwujący dopuszczony z ograniczeniami, dozwolony jest w Polsce do produktów wymienionych w rozporządzeniu, w ilościach nie przekraczających podanych maksymalnych dawek.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do kontrolowania ilości SO_2 obecnego w produkcie istnieje wiele metod. W niektórych produktach, jak np. octy i wina, rozporządzenie określa maksymalną zawartość ogólnego i wolnego dwutlenku siarki. Oznaczenie przeprowadza się tutaj zwykle przez bezpośrednie miareczkowanie jodem. W innym materiale, w którym wystarcza tylko oznaczenie SO_2 ogólnego, najczęściej przeprowadza się destylację i przedestylowany kwas siarkawy oznacza miareczkowo lub wagowo. Każda z tych metod wykazuje pewne wady. Bezpośrednie miareczkowanie jodem prowadzi do zbyt wysokich wyników, ponieważ jod utlenia równocześnie szereg substancji towarzyszących; jak kwas askorbinowy, siarkowódór, amoniak. *Rentschler* (21), wspomina o tym, że w niekonserwowanych sokach owocowych i moszczach winogronowych przy bezpośrednim miareczkowaniu jodem znajdowano około 30 mg SO_2 (1). Poza tym przy płynach silnie zabarwionych, jak np. czerwone wina i moszcze, bardzo trudne jest uchwycenie przejściowego zabarwienia (niebieskie zabarwienie skrobi z jodem), co w rezultacie prowadzi do przemiareczkowania i również zbyt wysokich wyników. Pewną pomoc może tu stanowić rozcieńczenie badanych płynów wodą oraz stosowanie żółtego oświetlenia miareczkowanych roztworów, dzięki czemu daje się nieco lepiej obserwować zmianę zabarwienia. *Tanner* i *Rentschler* (19), dla uniknięcia tych trudności, stosowali do silnie zabarwionych płynów, metodę elektrometryczną, używając do miareczkowania roztwór jo-

du. W ten sposób eliminują oni tylko błąd, pochodzący z maskowania barwy przejściowej, natomiast nie usuwają innych czynników, wiążących jod. Niektórzy autorzy, w celu wiązania kwasu askorbinowego, polecają przed miareczkowaniem dodawanie roztworu soli miedzi, co wydaje się ryzykowne, ponieważ wiadomo, że miedź katalitycznie przyspiesza utlenianie kwasu siarkawego. Richter i Kny (17) stosują metodę fotometryczną z zielenią malachitową. Przy winach białych oznaczenie przeprowadzają bezpośrednio, przy innych produktach po uprzedniej destylacji.

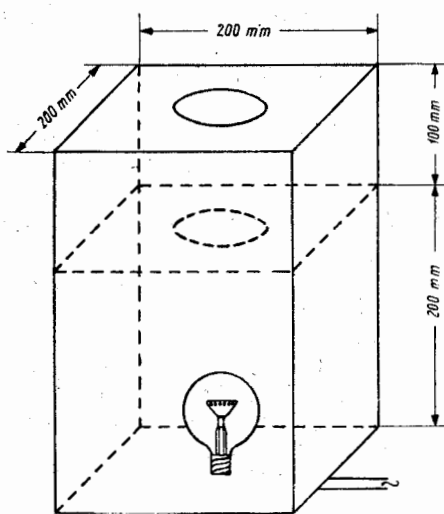
Joslyn (20) porównywał — na białych winach — metodę bezpośredniego miareczkowania jodem z metodą kolorymetryczną, fuksynowo-formaldehydową. Stwierdził on, że metoda kolorymetryczna daje wyższe wyniki dla wolnego, a niższe dla ogólnego SO_2 .

Zaletą metody miareczkowej jest to, że pozwala na oznaczanie SO_2 wolnego i ogólnego. Natomiast przy metodzie destylacyjnej oznacza się tylko kwas siarkawy całkowity. Zasada metody destylacyjnej polega na wydzieleniu SO_2 z produktu w kwaśnym środowisku i przepędzeniu go w strumieniu dwutlenku węgla, który ma zapobiegać utlenianiu kwasu siarkawego w kolbie destylacyjnej. Według niektórych autorów (23, 24) stosowanie dwutlenku węgla jest zbędne. Do zakwaszania materiału używa się kwasu solnego lub fosforowego. Podobno kwas solny lepiej rozkłada połączenia kompleksowe kwasu siarkawego. Oznaczenie prowadzi się z chłodnicą zwrotną, w celu zatrzymania substancji, które są trudniej lotne niż kwas siarkawy. Przedestylowany SO_2 jest utleniany w odbieralniku za pomocą jodu, bromu lub wody utlenionej. Niekiedy miareczkowanie jodem odbywa się w trakcie destylacji (10, 25, 26). Dość dużo metod (29, 30) opiera się na miareczkowaniu alkalimetrycznym, po utlenieniu SO_2 do H_2SO_4 wodą utlenioną. Niektórzy autorzy, nie zadowolając się oznaczeniem miareczkowym, przeprowadzają jeszcze oznaczenie wagowe, przy czym wytrącają SO_2 w postaci siarczanu baru lub siarczanu benzydyny (23, 24).

Reith i Willems (18) stosują miareczkowanie kompleksometryczne, które ma być bardziej specyficzne niż alkalimetryczne, jednak uważają, że ten drugi sposób daje wystarczającą dokładność. Norma radziecka (27) podaje metodę alkalimetryczną oraz wagową (tę ostatnią do celów arbitrażowych). Do win i koniaków stosuje się tam bezpośrednio miareczkowanie jodem (28). Norma polska do przecierów owocowych podaje metodę miareczkową (5). Z wymienionych metod wybrałam do oznaczania SO_2 wolnego i ogólnego w octach i winach metodę bezpośredniego miareczkowania jodem. Wypróbowałam sposób podany w Materiałach do Polskiego Kodeksu Żywnościowego (26), metodę opisaną u Pijanowskiego (3) oraz metodę autorów francuskich Warcolliera i Le Moala (33). Według sposobu podanego w Kodeksie SO_2 wolny i ogólny oznacza się w dwóch oddzielnych próbkach. Wolny — po zakwaszeniu próbki, ogólny — po rozłożeniu połączeń kompleksowych w ługu i następnym zakwaszeniu. Z różnicy można obliczyć SO_2 związany. Autorzy francuscy (33) miareczkują moszczę w obecności węglanu sodu, co ma ułatwiać uchwycenie barwy przejściowej. Poza tym zwracają uwagę na to, że czas działania ługu nie powinien przekraczać 5 min. Według moich obserwacji wyniki otrzymane przy 5 min. są niższe niż przy 15 min., a dodawanie węglanu sodu nie wpływa na ułatwienie miareczkowania.

Zgodnie z Pijanowskim (3) dwutlenek siarki wolny i związany oznacza się w tej samej próbce. Suma tych oznaczeń daje zawartość SO_2 ogólnego.

W moich oznaczeniach posługiwałam się tym ostatnim sposobem. Przy octach metoda miareczkowania nie nastęrcza żadnych trudności. Natomiast przy winach, nawet tak zwanych białych (niekiedy barwa takiego wina jest ciemno herbaciana), zawsze należy stosować żółte oświetlenie, ułatwiające uchwycenie końca miareczkowania. Posługiwałam się filtrem uzyskanym z nasyconego roztworu chromianu potasu, wzorując się na pracy Benvegnina i Capta (31), w której jednak opis przyrządu jest nie-



Ryc. 1.

jasny. Stosowany przeze mnie przyrząd (ryc. 1) jest pudłem o dwóch przegrodach, łączących się ze sobą otworem o średnicy 8 cm. Taki sam otwór jest wycięty w górnej ściance pudła. W dolnej, większej części jest umocowana żarówka matowa (40 watt). Jedna z bocznych ścian pudła jest ruchoma, wysuwana do góry. Na otworze, znajdującym się w przegrodzie, oddzielającej dwie części pudła, umieszcza się płytkę Petriego z nasyconym roztworem chromianu potasu. Na zewnętrznym otworze przykrywanym szklaną matową płytką, ustawia się kolbkę z miareczkowanym płynem, który powinno się osłaniać od promieni słonecznych. Za koniec miareczkowania przyjmuje się moment powstania szarego, matowego zabarwienia, utrzymującego się przez 30 sekund.

Metodę sprawdziłam na occie, winie białym i winie czerwonym, do których, po oznaczeniu próby ślepej, dodawałam znane ilości SO_2 .

Wyniki zawarte są w tabeli I.

Przy oznaczaniu SO_2 ogólnego w innych produktach (poza winem i octem) oparłam się na metodzie destylacyjnej wg Monier — Williamsa, stosowanej przez A.O.A.C. (30) i normę duńską (29). Gruszczyński i Słomińska-Czyżowa (22) również stosowali tę metodę. Destylat jest tu chwytny do 30%-owego, obojętnego roztworu H_2O_2 i miareczkowany 0,1 — n NaOH, przy błękitie bromofenolowym. Dla większości produktów destylację prowadzi się w ciągu 1 godz., po uprzednim 15 min. przepuszczeniu przez cały aparat CO_2 .

Przy oznaczaniu tą metodą kwasu siarkawego w moszczach, syropach i przecierach pomidorowych nie napotkałam na trudności. Natomiast przy badaniu suszonych owoców i warzyw oraz żelatyny wyniki były początkowo całkowicie niezadowolające. Dopiero po zastąpieniu kwasu fosforowego kwasem solnym oraz przedłużeniu czasu destylacji do 3 godz. otrzymywałam wyniki zbliżone do teoretycznych.

Większość spotykanych przepisów zaleca, przy oznaczaniu SO_2 w suszu, prowadzenie destylacji w ciągu $1\frac{1}{2}$ godz. Jedynie Järvinen (32) wspomina o trudnościach przy oznaczaniu dwutlenku siarki w suszonych owocach. W bardzo interesującej i obszernej pracy Reitha i Willemsa (18), których wyniki na ogół były bliskie teoretycznych, ilość SO_2 dla fig i suszonych

T a b e l a I
Oznaczenie SO₂ metodą miareczkową

Nr próby	Rodzaj materiału	SO ₂ w mg					Procent błędu
		Oznaczono w próbce kontrolnej		Badano	Teoretycznie wyliczono	Znaleziono	
		wolny	ogólny	ogólny	ogólny	ogólny	
1	Wino białe owocowe słodkie	0,39	1,60	14,11	15,71	16,02	+ 1,97
2	"	0,39	1,60	14,11	15,71	15,95	+ 1,53
3	"	0,39	1,60	14,11	15,71	16,02	+ 1,97
4	"	0,39	1,60	18,82	20,42	21,03	+ 2,93
5	"	0,39	1,60	18,82	20,42	20,97	+ 2,69
6	"	0,39	1,60	18,82	20,42	20,97	+ 2,69
7	Wino owocowe czerwone pół-słodkie	0,84	5,20	14,11	19,31	19,02	+ 3,16
8	"	0,84	5,20	14,11	19,31	19,92	+ 3,16
9	"	0,84	5,20	14,11	19,31	19,79	+ 2,12
10	"	0,84	5,20	11,76	16,96	17,39	+ 2,53
11	"	0,84	5,20	11,76	16,96	17,25	+ 1,71
12	"	0,84	5,20	11,76	16,96	17,25	+ 1,71
13	Ocet spirytusowy	0,07	0,21	9,41	9,63	9,34	- 3,01
14	"	0,07	0,21	9,41	9,63	9,31	- 3,32
15	"	0,07	0,21	9,41	9,63	9,38	- 2,59
16	"	0,07	0,21	14,11	14,32	14,16	- 1,11
17	"	0,07	0,21	14,11	14,32	14,19	- 0,91
18	"	0,07	0,21	14,11	14,32	14,19	+ 0,49
19	"	0,07	0,21	18,82	19,03	18,98	- 0,003
20	"	0,07	0,21	18,82	19,03	18,95	- 0,004
21	"	0,07	0,21	18,82	19,03	18,95	- 0,004

śliwek wynosiła 50 — 70%. Przyczyny tych błędów, których autorzy nie umieli wyjaśnić, należy przypuszczalnie szukać w zbyt krótkim czasie destylacji, w ciągu którego kwas siarkawy nie zdąży przedyfundować z gębi owoców. Metodę destylacyjną wypróbowałam początkowo na czystych roztworach siarczynów. Używałam obojętnej, bezwodnej siarczyn sodu, Na₂SO₃ cz.d.a., po uprzednim oznaczeniu w nim zawartości SO₂ metodą jodometryczną. Destylację prowadziłam w normalnych warunkach tak, jak następnie przy próbach badanych. Zaobserwowałam, że błąd oznaczenia jest mniejszy przy próbach o większym stężeniu, z czego wynikałoby, że w warunkach oznaczenia CO₂ nie zapobiega całkowicie utlenieniu w kolbie destylacyjnej, a tylko znacznie zmniejsza je. Przypuszczenie to wydaje się być potwierdzone przez fakt że przy energicznie prowadzonej destylacji, błąd oznaczenia jest mniejszy niż przy bardzo ostrożnym gotowaniu.

Otrzymane wyniki zawarte są w tabeli II.

Ponieważ metoda destylacyjna jest stosowana do moszczów, w których ewentualnie mogą znajdować się inne kwasy lotne (np. mrówkowy, jako środek konserwujący lub octowy, który może pochodzić z nieprawidłowej

T a b e l a II
Oznaczenie SO₂ w roztworach wodnych metodą destylacyjną

Nr próby	mg SO ₂		procent błędu
	teoretycz.	znaleziono	
1	23,52	23,01	— 2,2
2	23,52	23,33	— 0,81
3	23,52	23,33	— 0,81
4	23,52	23,17	— 1,48
5	23,52	23,33	— 0,81
6	23,52	23,33	— 0,81
7	47,05	47,01	— 0,08
8	47,05	46,86	— 0,40
9	47,05	46,70	— 0,72
10	47,05	46,86	— 0,40
11	47,05	46,54	— 1,08
12	47,05	46,70	— 0,72

fermentacji), sprawdziłam, czy nie przeszkadzają one w oznaczaniu SO₂. Przekonałam się, że ilości tych kwasów, wynoszące około 50 mg w próbce, nie wpływają na otrzymywane wyniki.

Po wypróbowaniu metody na wodnych roztworach siarczynów zastosowałam ją do moszczu, syropu owocowego, przecieru pomidorowego, suszu owocowego i warzywnego oraz mięsa i żelatyny. Najpierw przeprowadzałam zawsze oznaczenia kontrolne w celu stwierdzenia pierwotnej zawartości SO₂ w produkcie, a następnie dodawałam ilość Na₂SO₃, odpowiadającą 11,76 — 47,05 mg SO₂. Ze względu na szybkie utlenianie siarczynów nie przygotowywałam roztworu wzorcowego, a do każdej próbki odważałam siarczyn oddzielnie. Naważkę Na₂SO₃ w której obliczałam teoretyczną zawartość SO₂ na podstawie przeprowadzonego uprzednio oznaczenia jodometrycznego, rozpuszczałam bezpośrednio przed dodaniem jej do kolby destylacyjnej.

Niektórzy autorzy (18) posługiwali się płynem wzorcowym, sprawdzając w nim zawartość SO₂ bezpośrednio przed i zaraz po dodaniu go do kolby destylacyjnej. Wyniki oznaczeń zebrane są w tabeli III. Próby 20 — 22 są próbami kontrolnymi, to znaczy ilość dodanego do nich SO₂ była mi, w momencie wykonywania oznaczenia, nieznana.

METODYKA

A. Oznaczenie SO₂ wolnego i ogólnego w winie i octach

1. O d c z y n n i k i: a) 0,02 — n roztwór jodu, b) 1 — n NaOH, c) 30%-owy NaOH, d) H₂SO₄ (1 + 4), e) 2%-owy roztwór skrobi, f) nasycony roztwór K₂CrO₄.

2. S p o s ó b o z n a c z e n i a: 50 ml wina pipetuje się do kolbki stożkowej, z korkiem doszlifowanym (poj. 200 ml), dodaje 2 ml roztworu skrobi i miareczkuje bezpośrednio 0,02 — n roztworem jodu, przy zastosowaniu żółtego oświetlenia, aż do momentu, gdy szare zabarwienie utrzyma się w ciągu 30 sek. W ten sposób jest oznaczona zawartość SO₂ wolnego. Do tej samej próbki dodaje się 20 ml 1 — n NaOH miesza i odstawia na 15 min. Następnie dodaje się 10 ml H₂SO₄ (1+4) i miareczkuje 0,02 — n

Tabela III
Oznaczenie SO₂ metodą destylacyjną

Nr próby	Rodzaj materiału	SO ₂ w mg				Procent błędu
		Oznaczono w próbach kontr.	Dodano	Teoretycznie wyliczono	Znaleziono	
1	Moszcz z wiśni	0	47,05	47,05	46,70	- 0,72
2	„	0	23,52	23,52	23,52	0
3	Moszcz z wiśni pasteryz.	0	47,05	47,05	45,64	- 3,00
4	„	0	23,52	23,52	22,66	- 3,66
5	„	0	23,52	23,52	22,82	- 2,97
6	Moszcz z wiśni siarkowany	20,33	23,52	43,85	43,43	- 0,96
7	„	20,33	23,52	43,85	42,72	- 2,60
8	„	20,33	11,76	32,09	31,41	- 2,10
9	Moszcz truskawkowy siarkowany	20,46	11,76	32,22	32,37	+ 0,47
10	„	20,46	11,76	32,22	32,37	+ 0,47
11	„	20,46	23,52	43,98	44,04	+ 0,14
12	Przecier pomidorowy siarkowany	36,65	23,52	60,17	60,22	+ 0,08
13	„	36,65	11,76	48,41	48,39	- 0,04
14	„	36,65	12,23	48,88	48,56	- 0,69
15	„	36,65	19,29	55,94	55,67	- 0,48
16	„	36,65	14,49	51,14	49,68	- 2,85
17	Sok wiśniowy (syrop)	2,92	47,05	49,97	49,04	- 1,86
18	„	2,92	47,05	49,97	49,20	- 1,54
19	Jabłka suszone	0	47,05	47,05	45,64	- 2,99
20	„	0	23,52	23,52	23,30	- 0,93
21	„	0	47,05	47,05	45,96	- 2,31
22	„	0	23,52	23,52	23,42	- 0,42
23	Marchew suszona	0	47,05	47,05	45,96	- 2,31
24	„	0	47,05	47,05	46,28	- 1,63
25	„	0	23,52	23,52	22,82	- 2,98
26	„	0	23,52	23,52	22,82	- 2,98
27	Żelatyna	0	23,52	23,52	23,14	- 1,61
28	„	0	23,52	23,52	22,98	- 2,30
29	„	0	47,05	47,05	46,28	- 1,63
30	„	0	15,24	15,24	14,65	- 3,91
31	Mięso wołowe	0	47,05	47,05	47,34	+ 0,62
32	„	0	47,05	47,05	47,02	- 0,06
33	„	0	23,52	23,52	23,17	- 1,49
34	„	0	23,52	23,52	22,85	- 2,84

roztworem jodu (jak wyżej), otrzymując zawartość SO_2 związanego. 1 ml 0,02 — n jodu odpowiada 0,00064 g SO_2 . Suma ilości SO_2 wolnego i związanego daje zawartość ogólnego dwutlenku siarki. Przy miareczkowaniu wina czerwonego można je rozcieńczyć 50 ml wody destylowanej wygotowanej.

W occie przeprowadza się oznaczenie zupełnie podobnie jak przy winach, stosując mocniejszy roztwór lugu (20 ml 30% -owego).

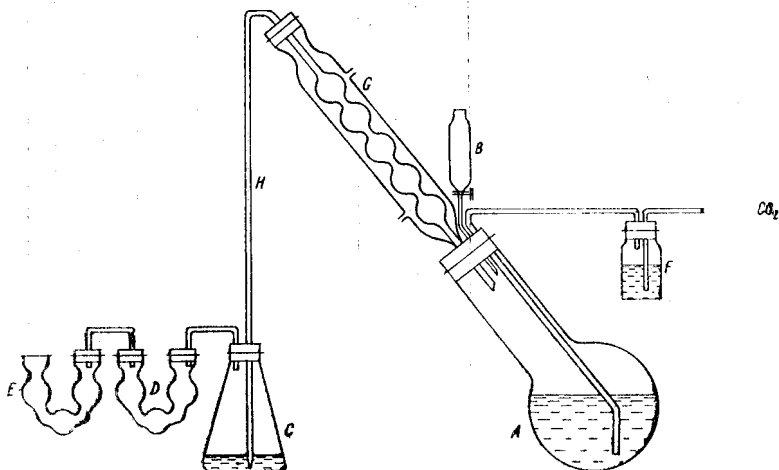
B. Oznaczanie SO_2 ogólnego w moszczach, syropach, przecierach, suszu owocowym i warzywnym, żelatynie i mięsie.

1. Odczynniki: a) kwas fosforowy 25% -owy, b) HCl 10% -owy, c) NaOH 0,1 — n, d) H_2O_2 3% -owy (obojętny), e) H_2SO_4 (1+4), f) KMnO_4 0,1 — n, g) $\text{Ba}(\text{OH})_2$: 3,5 g w 100 ml wody, h) Na_2CO_3 : 10,6 g bezw Na_2CO_3 w 100 ml wody, i) błękit bromofenolowy : 0,040 g + 0,6 ml 0,1 — n NaOH rozpuszcza się w wodzie do obj. 100 ml.

Ponieważ perhydrol zawiera zwykle wolny kwas siarkowy, należy go usunąć w następujący sposób: 100 ml perhydrolu rozcieńcza się 20 ml wody, dodaje 10 kropeł błękitu bromofenolowego, a następnie kroplami roztwór $\text{Ba}(\text{OH})_2$, aż do całkowitego zobojętnienia (zmiana barwy z żółtej w fioletowoniebieską). Odstawia się na 24 godz. do wytrącenia siarczanów, po czym sączy dwukrotnie przez podwójny sączek szwedzki (OOH), aż do otrzymania zupełnie przezroczystego płynu. W wodzie utlenionej, pozbawionej siarczanów, oznacza się zawartość H_2O_2 w następujący sposób: 5 ml przesączonego roztworu uzupełnia się w kolbie miarowej do 250 ml. Do 10 ml tak rozcieńczonego roztworu dodaje się 200 ml wody i 20 ml H_2SO_4 i miareczkuje 0,1 — n roztworem KMnO_4 (1 ml 0,1 — w KMnO_4 odpowiada 0,001701 g H_2O_2). Następnie przygotowuje się odczynnik, zawierający 3% H_2O_2 .

I. Oznaczanie SO_2 w produktach płynnych (moszcze, syropy, przeciery)

Do kolby destylacyjnej (A) (ryc. 2) poj. 750 ml daje się 150 ml wody i 10 ml 25% -owego kwasu fosforowego. Do odbieralnika (C), którym jest kolbka stożkowa poj. 200 ml, pipetuje się 15 ml 3% H_2O_2 i do dwóch ru-



Ryc. 2.

rek Peligota (E, D) po 5 ml. Kolba destylacyjna jest połączona z odbieralnikiem, poprzez chłodnicę kulkową (G), rurką szklaną (H), wyciągniętą u dołu w kapilarę i sięgającą prawie dna kolbki. Po zmontowaniu całej aparatury (korki gumowe) przepuszcza się w ciągu 15 min. CO_2 z butli, który przechodzi przez płuczkę (F), zawierającą roztwór Na_2CO_3 . Następnie, nie przerywając strumienia CO_2 , wpuszcza się przez rozdzielacz (B), możliwie szybko, 10 — 20 ml (w zależności od spodziewanej ilości SO_2) badanego płynu splukując rozdzielacz 10 ml wody i podgrzewa kolbę. Destylację prowadzi się w ciągu 1 godz., ogrzewając zawartość kolby dość energicznie. Nie należy stosować pumeksu, gdyż absorbuje on SO_2 . Po godzinie wylacza się wodę w chłodnicy i destyluje nadal do momentu, aż rurka nad odbieralnikiem stanie się gorąca. Szybkość strumienia CO_2 reguluje się w ten sposób, ażeby można było liczyć w płuczce oddzielne pęcherzyki gazu i aby płyn w odbieralniku nie był podciągany do góry.

Po rozłączeniu aparatury splukuje się koniec rurki szklanej (H) do odbieralnika, do którego przenosi się również ilościowo zawartość rurek Peligota. Po dodaniu 5 kropeł błękitu bromofenolowego miareczkuje się SO_2 , utleniony do kwasu siarkowego, 0,1 — n ługiem, do momentu otrzymania zabarwienia fioletowoniebieskiego. 1 ml 0,1 — n NaOH odpowiada 0,003205 SO_2 .

II. Oznaczanie SO_2 w suszu owocowym, suszu warzywnym, żelatynie i mięsie

Oznaczenie przeprowadza się podobnie jak przy produktach płynnych z tą różnicą, że daje się tutaj do kolby 20 g badanego, rozdrobnionego produktu i 200 ml wody, CO_2 przepuszcza się w ciągu 1 godz., delikatnie ogrzewając kolbę następnie dodaje się przez rozdzielacz 40 ml 10⁰/₀-owego HCl i destyluje w ciągu 3 godz. Przy oznaczaniu żelatyny należy początkowo ogrzewanie kolby destylacyjnej prowadzić b. delikatnie, ażeby uniknąć przypalenia produktu i pęknięcia kolby.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

1. Wyniki otrzymane metodą miareczkową dla wina są zawsze wyższe od wartości wyliczonych teoretycznie, co jest przypuszczalnie spowodowane trudnością w uchwyceniu końcowego punktu miareczkowania, chociaż zastosowanie oświetlenia żółtego w znacznym stopniu ułatwia oznaczenie. Błąd pomiarów wynosi od + 1,53 do + 3,16⁰/₀.

2. Przy octach fermentacyjnych wyniki są zwykle niższe od spodziewanych, co daje się ewentualnie tłumaczyć ułatwianiem się SO_2 podczas miareczkowania. Błąd oznaczenia zawarty jest w granicach: — 3,32 do + 0,49⁰/₀.

3. Błąd pomiarów przy oznaczaniu SO_2 w roztworach wodnych metodą destylacyjną wynosi od — 2,2 do — 0,08⁰/₀. Przy czym dla wyższych zawartości i bardziej stężonych roztworów błąd jest mniejszy. Znane przepisy polecają na ogół dodawanie do kolby destylacyjnej 300 ml wody. Zmniejszyłam tę ilość do 150 ml, przez co otrzymałam większą dokładność wyników.

4. Uzyskane wyniki dla produktów płynnych (moszcze, syropy, (przecierzy pomidorowe) są na ogół niższe od wartości teoretycznych. Błąd oznaczenia wynosi od — 3,66 do + 0,47⁰/₀.

5. Błąd wyników otrzymanych dla produktów stałych (susze owocowe i warzywne oraz żelatyna i mięso) wynosi od $-3,91$ do $+0,62\%$.

6. Próby badane nadesłane były przez Rzeszowskie Zakłady Przetwórstwa Owocowo-Warzywnego (moszcze, soki, przeciery) oraz przez Łódzką Wytwórnnię Win (wino białe i czerwone). Moszcz z wiśni oraz susze były przygotowane w laboratorium. Ocet, produkcji Stoł. Zakł. Przem. Tere-nowego, zakupiono na rynku.

WNIOSKI

1. Oznaczanie SO_2 wolnego i ogólnego w winach i octach za pomocą miareczkowania jodem jest metodą szybką i przy zastosowaniu oświetlenia żółtego (do win białych i czerwonych) nadaje się do pomiarów seryjnych, gdzie nie jest wymagana bardzo ścisła dokładność.

2. Metoda destylacyjna Monier-Williamsa może być stosowana do wszystkich produktów, w których wystarcza oznaczenie tylko SO_2 ogólnego.

3. Kwas fosforowy nadaje się do destylacji produktów płynnych, przy produktach suchych lepsze wyniki otrzymuje się z kwasem solnym.

4. Czas destylacji dla produktów płynnych wynosi 1 godz., dla produktów stałych — 3 godz.

5. Najwygodniej jest prowadzić oznaczenia z próbkami o zawartości SO_2 w granicach 20 — 50 mg.

К. Лемешек-Ходоровска

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА (SO_2) В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Содержание

Разработан метод количественного определения сернистого газа в пищевых продуктах. Вино и уксусная кислота определялись иодометрическим методом. Ошибка при определении уксусной кислоты колеблется от $-3,32$ до $+0,49\%$, для вина от $+1,53$ до $+3,16\%$. Для более точного определения переходной окраски во время титрования красных и белых вин титрование велось при желтом освещении (Аппарат типа *Benvegnina* и *Capta*).

Для других продуктов (винное сусло, сиропы, сухие фрукты и овощи, желатин, мясо) применялся дистилляционный метод по *Monier-Williams'y*. Ошибка при определении колеблется от $-3,66$ до $+0,47\%$; для продуктов сухих от $-3,91$ до $+0,62\%$. При дистилляции жидких продуктов употреблялась фосфорная кислота, время дистилляции один час. При продуктах твердых употреблялась соляная кислота, время дистилляции 3 часа.

К. Lemieszek-Chodorowska

SO_2 DETERMINATION IN FOODSTUFFS

Summary

The method of quantitative determination of SO_2 in foodstuffs was elaborated. Wines and vinegars were estimated by means of iodometric method. The estimation error for vinegars amounts to: -3.32 to $+0.49\%$, for wine: $+1.53$ to $+3.16\%$. For

the purpose of more accurate presentation of the transistory colour, red and white wines were titrated in yellow light employing Benvegnin and Capt's type of apparatus.

Fof other products (must, sirups, sieved foodstuffs, dried fruits and vegetables, gelatine, meat) distillation method (after Monier-Williams) was employed. Estimation error for liquid products amounts to: -3.66 to $+0.47\%$; for solid products: -3.91 to $+0.62\%$.

For distillation of liquid products phosphoric acid was used, time of distillation — 1 hour. For solid products hydrochloric acid was used, time of distillation — 3 hours.

PIŚMIENNICTWO

1. *Jacobs M. B.*: The Chemistry and Technology of Food and Food Products, III, 1790—1, 1957—9, New York, 1951. — 2. *Cruess W. V.*: ref. ZUL, 71, 485, 1936. — 3. *Pijanowski E.*: Zarys technologii produktów owocowych i warzywnych, I, II, 216—8, 454, 518, 607, 612, 616, Warszawa 1951. — 4. *Łachecka B.*: Przem. Spoż., 11, 151, 1957. — 5. PN — A — 75022/52. — 6. *Schillak R.*: Przem. Spoż., 4, 296, 1950. — 7. *Karpf L.*: Polskie prawo żywnościowe, 78, 348, Warszawa 1950. — 8. *Krauze S.*: Artykuły żywności i przedmioty użytku, II, 284, Warszawa 1947. — 9. *Pijanowski E.*: Zarys technologii produktów owocowych i warzywnych, III, 423, 480, 518, Warszawa 1953. — 10. *Cox H. E.*: The Chemical Analysis of Food, 33—34, London 1950.
11. *Leach A. E., Winton A. L.*: Food Inspection and Analysis. IV wyd., 896, 898, New York. — 12. ref. Przem. Spoż., 12, 283, 1958. — 13. *Cremer H.*: ZUL, 70, 315, 1935. — 14. *Hirsch P.*: Chemische Konservierung von Lebensmitteln, 37, Dresden — Leipzig, 1952. — 15. *Bömer A., Juckenack A., Tillmans J.*: Handbuch der Lebensmittelchemie, I, 1006, Berlin, 1933. — 16. *Souci S. W., Mergenthaler E.*: Fremdstoffe in Lebensmitteln, 34, München, 1958. — 17. *Richter J., Kny L.*: ZUL, 106, 337, 1957. — 18. *Reith J. F., Willems J. J. L.*: ZUL, 108, 270, 1958. — 19. *Tanner H., Rentschler H.*: Mitt. 42, 514, 1951. — 20. *Joslyn M. A.*: ref. ZUL, 106, 158, 1957.
21. *Rentschler H.*: Mitt., 42, 251, 1951. — 22. *Gruszczyński T., Słomińska-Czyżowa E.*: Roczniki PZH, 4, 115, 1953. — 23. *Röthenfusser S.*: ZUL, 58, 98, 1929. — 24. *Schätzlein Ch.*: ZUL, 79, 164, 1940. — 25. Schweizerisches Lebensmittelbuch 306, Bern 1937. — 26. Materiały do Polskiego Kodeksu Żywnościowego, 272, Warszawa 1948. — 27. Gost — 5431, 50. — 28. Gost — 5666 — 58. — 29. Nordisk Metodik — Komite For Levnedsmidler, nr 18, 1954, M.D.C. — 664, 8, 035, 12. — 30. Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural Chemists.
31. *Benvegnin L., Copt E.*: Mitt., 22, 365, 1931. — 32. *Järvinen K. K.*: ZUNG, 49, 283, 1925. — 33. *Warcollier M. M., Le Moal.*: Ann. Fals.: 22, 333, 1929.