ارزیابی باقی‌مانده سدیم هیدروسولفیت در محصول قند واحدهای تولیدی استان زنجان و بررسی امکان اندازه‌گیری جایگزین

مهران محسنی[۱]، عباسعلی زمانی[۲]، کوروش کمالی[۳]، عادل میرزاعلیزاده[٤*]

۱- دکترای تخصصی مواد خوراکی، گروه کنترل غذا و دارو، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران.
۲- دکترای تخصصی شیمی تجزیه، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۳- دکترای تخصصی اپیدمیولوژی، گروه بهداشت و ایمنی مواد غذایی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران.
٤- کارشناسی ارشد بهداشت و ایمنی مواد غذایی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان، زنجان، ایران.
*نویسنده مسئول مکاتبات: alizade.zums@gmail.com
(دریافت مقاله: ۹۲/۱۲/۱۱ پذیرش نهایی: ۹۳/۱۲/٦)

چکیده

سدیم هیدروسولفیت یا بلانکیت ($Na_2S_2O_4$) به عنوان یک ماده رنگ‌زدای شیمیایی در صنعت قندریزی استفاده می‌شود. به سبب سمیت این ماده شیمیایی در مطالعه حاضر از روش حساس و دقیق پلاروگرافی جهت سنجش باقی‌مانده بلانکیت در قند استفاده شد. نتیجه‌بدست آمده از این روش با روش یدسنجی به عنوان روش معمول اندازه‌گیری در آزمایشگاه‌های مرجع، مورد مقایسه قرار گرفت. از میان کارخانه‌های قندریزی فعال استان زنجان، ۱۷ نمونه قند (با سه تکرار از تولیدهای مختلف) از هر واحد تولیدی طبق روش نمونه‌برداری استاندارد ایران انتخاب شد. سنجش پلاروگرافی نشان داد، مقدار باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند در محدوده کم‌تر از ۱/٤۰ تا ۱۳/۲٤ ppm تغییر می‌کند. با این حال در ٦ درصد نمونه‌های برداشت شده، مقدار بلانکیت بیش‌تر از بیشینه مجاز (۱۰ ppm) می‌باشد. بررسی آماری داده‌های روش پلاروگرافی نشان داد، کارخانه‌های قندریزی از نظر مقدار میانگین محتوی باقیمانده بلانکیت اختلاف معنی‌داری داشتند. محتوی بلانکیت در ۱۹ نمونه به صورت اتفاقی به روش یدسنجی نیز تعیین مقدار گردید. مقایسه‌ی بین دو روش نشان داد، روش یدسنجی میزان باقیمانده بلانکیت را بیش‌تر از حد معمول نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از سنجش میزان باقی‌مانده بلانکیت به روش پلاروگرافی با روش یدسنجی، اختلاف معنی‌داری داشته و نتایج نشان می‌دهد که روش پلاروگرافی از صحت و دقت مناسب‌تری برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: باقی‌مانده سدیم هیدروسولفیت، بلانکیت، سنجش پلاروگرافی، روش یدسنجی، قند

مقدمه

در صنایع غذایی ترکیب‌های گوگردی به طور معمول به عنوان عامل‌های نگه‌دارنده، دودی‌کردن و رنگ‌زدایی به کار گرفته می‌شوند. از این ترکیب‌های شیمیایی، به عنوان عامل رنگ‌زدا در صنایع مختلفی مانند صنعت قند و شکر، جهت تصفیه شربت و حذف ترکیب‌های رنگی طبیعی حاصل از چغندر قند و نیشکر (Smith and Paton, 1985) و ترکیب‌های رنگی ایجاد شده به هنگام تولید استفاده می‌شود (Kotzamanidis, 2000; Arvanitoyannis *et al*., 2000). از جمله ترکیب‌های آلی سولفورداری که به عنوان نگه‌دارنده و رنگ‌بر در صنعت غذایی کاربرد دارند، می‌توان به انیدرید سولفورو، پتاسیم بی‌سولفیت، پتاسیم متابی‌سولفیت، سدیم هیدروژن سولفیت، سدیم بی‌سولفیت و سدیم متابی‌سولفیت اشاره کرد. این ترکیب‌های شیمیایی در دسته‌ی مواد سالم طبقه‌بندی می‌شوند (Campbell, 2011; Kaufman *et al*., 2011).

سدیم هیدروسولفیت یا سدیم دیتیونیت ($Na_2S_2O_4$) با نام عمومی بلانکیت، جزو ترکیب‌های گوگرداری می‌باشد که به طور گسترده به عنوان ترکیب بی‌رنگ کننده در صنایع مختلف از جمله خشکبار (Schlottmann, 2004)، قند و شکر (Canadian Sugar Institute, 2010)، کاغذ و نساجی (De Carvalho and Schwedt, 2002) و احیاء کردن فیبرهای سلولزی (Williams, 1979) به کار برده می‌شود. رنگ‌زدایی این ترکیب از طریق سازوکار اکسایش-کاهش صورت می‌پذیرد (Asato, 2003).

مطالعه‌های پژوهشگران در حوزه علوم پزشکی و بهداشتی نشان داده که دریافت میزان بیش‌تر از حد مجاز ترکیب‌های گوگرددار سبب بیماری گوارشی (Orazzo, 2009; Nespoli *et al*., 2009)، استنشاقی (Riedel, 1992; Naujukat *et al*., 1992)، پوستی (Eckardt, 1973) و حتی چشمی (Johnson and Rajagopalan, 1979) می‌شود. سدیم هیدروسولفیت در صنایع غذایی از ماده‌های شیمیایی پرکاربرد است و در صنعت قندریزی برای رنگ‌بری و سفید کردن قندهای تولیدی استفاده می‌شود (Kreber, 1999; Haslett *et al*., 1999).

طی فرآیند تولید در صنعت قندریزی، در اثر به کارگیری حرارت بالا در تهیه شربت و در نتیجه تجزیه بلانکیت، دیتیونیت ($S_2O_4^{2-}$) در محلول به‌جا می‌ماند.

$$Na_2S_2O_4 \xrightarrow{H_2O} 2Na^+ + S_2O_4^{2-} \quad (۱)$$

دیتیونیت ترکیب آنیونی است که در محیط‌هایی با pHهای مختلف بر اثر واکنش اکسایش و کاهش تبدیل به شکل‌های مختلف گوگرد مانند انیدرید سولفورو، سولفیت، سولفیت هیدروژن، تیوسولفات و سولفات می‌شود که مقدار زیاد دریافت آن‌ها سرطانزا می‌باشد (Ellis *et al*., 1997; Lendle 2004).

$$۲S_۲O_۴^{۲-} + H_۲O \rightarrow S_۲O_۳^{۲-} + HSO_۳^- \quad (۲)$$

$$S_۲O_۴^{۲-} + S_۲O_۳^{۲-} + ۲H_۲O + H^+ \rightarrow H_۲S + ۳HSO_۳^- \quad (۳)$$

باقی‌مانده بلانکیت پس از ورود به دستگاه گوارش، پرزهای معده و روده را از بین می‌برد (Luo, 2011; Chen *et al*., 2011) و در دراز مدت با از بین بردن آنتی‌اکسیدان‌ها، سبب سرعت بروز سرطان دستگاه گوارشی می‌گردد (Agar, 2000; Kucukatay *et al*., 2000; Meng 2003). استنشاق مستقیم آن سبب

تحریک سیستم تنفسی انسان می‌شود (Schlottmann, 2004). هم‌چنین در بلوک کردن هورمون‌های بدن به ویژه انسولین موثر بوده، بنابراین به طور مستقیم نیز سبب تسریع دیابت می‌گردد (Kucukatay, 2007; Agar *et al*., 2007).

از دید سازمان‌های مسئول صدور تاییدیه بهداشت مواد غذایی، از قبیل سازمان غذا- دارو و سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، اندازه‌گیری باقی‌مانده بلانکیت در قند از مهم‌ترین عامل‌های کنترل کیفیت قند می‌باشد. طبق استانداردهای ملی ایران به شماره استانداردهای ۳٦٨٠، ۳٦٦٦ و ۳٦٧٩، بیشینه مقدار باقی‌مانده بلانکیت به ترتیب در تولید قند کله، کلوخه و حبه، ۱۰ ppm تعریف شده است. ولی طبق استاندارد انجمن بین المللی شیمیدانان کشاورزی (AOAC) (USDA, 2006) و استاندارد بین المللی کدکس (CAC) (Codex Alimentarius Commission, 2001) بیشینه سطح مجاز باقی‌مانده این ماده در قند و شکر، ۱۵ ppm تعیین شده است.

از روش‌هایی که برای سنجش میزان باقی‌مانده بلانکیت در مواد غذایی استفاده می‌شود، می‌توان به روش اندازه‌گیری کمپلکس رنگی سولفیت/روزانیلین (بعد از واکنش با فرم‌آلدئید) به‌وسیله اسپکتروفتومتر در طول موج ٥٦٠ نانومتر (Decnopweever and Kraak, 1997)، کولن‌سنجی (Ekkad and Huber, 1996)، کروماتوگرافی گازی با نورتابی شیمیایی (Lavigne, Delcroix, 1996; Tusseau *et al*., 1996)، فلوروسانس-کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (Rethmeier, 1997; Rabenstein *et al*., 1997)، کروماتوگرافی یونی با کارایی بالا (Ruiz, 1994; Santillana *et al*., 1994)، یدسنجی (Hernandez, 1998; Miranda *et al*., 1998; Li and Zhao, 2006)، و روش مونیر- ویلیامز (Trenerry, 1996; Chaethong, 2012; Tunnarut *et al*., 2012) اشاره کرد.

روش یدسنجی، روش پرکاربردی است که در آزمایشگاه‌های کنترل مواد غذایی و بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کشور برای سنجش بلانکیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. نقطه پایانی حجم‌سنجی از طریق تغییر رنگ شناساگر مشخص می‌شود و میزان بلانکیت باقی‌مانده با مقدار ید مصرف شده اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به این موضوع که روش یدسنجی برای سنجش انیدرید سولفورو باقی‌مانده در شکر کاربرد دارد و هم‌چنین اساس سنجش بر پایه تشخیص چشمی می‌باشد، به همین دلیل احتمال وقوع خطای دید و نیز اشتباه در سنجش میزان دقیق بلانکیت وجود دارد.

روش پلاروگرافی برای اندازه‌گیری دیتیونیت و ترکیب‌های حاصل از آن به صورت محلول در آب استفاده شده است. این روش در مطالعه سینتیک تجزیه دیتیونیت در محلول‌های آبی گزارش شده است. الکترولیت کمکی در این روش آمونیوم هیدروژن فسفات و آمونیوم هیدروکسید ۰/۵ مولار به همراه تریتون x-۱۰۰ بود (De Carvalho and Schwedt, 2002). در مطالعه حاضر تلاش شده است با بهره‌گیری از دستگاه پلاروگرافی مقدار باقی‌مانده بلانکیت در محصول قند اندازه‌گیری می‌شود. محلول الکترولیت به‌کاربرده شده در روش ارایه شده متفاوت با روش‌های پیشین است و برای نخستین‌بار گزارش می‌شود. این روش جدید راه حلی برای رفع مشکل سنجش

باقی‌مانده بلانکیت در صنعت قند ریزی خواهد بود. دقت و صحت بسیار مناسب به همراه ابزارهای موجود وکاربری آسان این روش سبب خواهد شد تا قابل استفاده در سازمان‌های کنترل‌کننده و کارخانه‌های تولیدی باشد. با مقایسه داده‌های حاصل از دو روش پلاروگرافی و یدی‌سنجی، کفایت روش سنجش پلاروگرافی را به عنوان یک فن آوری قابل کاربرد در اندازهگیری مقدارهای بسیار ناچیز در حد (ppm) باقی‌مانده بلانکیت در قند بررسی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

جمع‌آوری نمونه‌ها

به منظور برآورد میزان باقی‌مانده بلانکیت در نمونه قند خردشده استان زنجان، از میان ۲۳ واحد قندریزی موجود در استان، ۱۷ کارخانه قندریزی فعال در زمان اجرای تحقیقات در نظر گرفته شد و از هر کارخانه، ۳ نمونه از تولیدهای مختلف بر اساس روش نمونه برداری استاندارد تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۳٦۷۹ انتخاب گردید.

تجهیزات دستگاهی

دستگاه مورد استفاده در این کار تحقیقاتی، دستگاه پلاروگراف ۷۹۷ ساخت شرکت متروهم سوییس می‌باشد.

آماده‌سازی نمونه

جهت آماده‌سازی نمونه‌های قند برای انجام آزمایش تعیین مقدار باقی‌مانده بلانکیت به روش پلاروگرافی، ۲۰ گرم از قند توسط ترازوی دیجیتال توزین و با آب دیونیزه به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.

محلول‌سازی

محیط آزمایش برای سنجش ماده شیمیایی بلانکیت (ماده آلی با قابلیت انحلال در آب) یک محلول آبی به نسبت غلیظ (قند در آب) می‌باشد. در روش پلاروگرافی باید از یک محلول الکترولیت استفاده کرد، الکترولیتی که برای انتقال جرم در کار حاضر انتخاب شد، محلولی از مخلوط اسید و باز با pH مناسب در محیط آبی بود. الکترولیت حامل به کار گرفته شده مخلوطی از استیک اسید و سدیم هیدروکسید در حجم معینی از آب دیونیزه می‌باشد.

جهت آماده‌سازی الکترولیت مقدار ۰/٤ گرم سدیم هیدروکسید (۰/۰۱ مول) با ترازوی دیجیتال توزین گردید و با آب دیونیزه به حجم ۵۰ ml رسانده شد (محلول ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید). مقدار ml ۱/۱٤۳ از محلول استیک اسید (۰/۰۲ مول) با کمک پیپتور برقی با آب دیونیزه به حجم ۵۰ ml رسانده شد (محلول ۰/٤ مولار استیک اسید). سپس ۵ ml از محلول سدیم هیدروکسید و ۵/۵ ml از محلول استیک اسید تهیه شده با آب دیونیزه به حجم ۲۵۰ ml رسانیده شد. محلول الکترولیت تهیه شده دارای pH = ٤/٦ می‌باشد.

جهت آماده‌سازی محلول استاندارد، مقدار ۱ گرم از ماده سدیم هیدروسولفیت (بلانکیت) را توسط ترازوی دیجیتال توزین و درون بالن ۱۰۰۰ ml با آب دیونیزه به حجم رسانده شد.

اندازه‌گیری به روش پلاروگرافی

بهترین تنظیم دستگاهی برای سنجش باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند، بر طبق روش ثبت شده در اداره ثبت اختراع/ اداره کل مالکیت صنعتی ایران با عنوان «تعیین مقدار باقی‌مانده سدیم هیدروسولفیت در

قند بـه روش ولتامتریـک» توسـط (عـادل میرزاعلیـزاده، ۱۳۹۲)، بر اساس جدول شماره ۱ تعریف و اندازه‌گیری طبق این روش انجام گردیـد (Mirza Alizadeh *et al.*, 2014). در شکل ۱ یک نمونه پلارگرام در انـدازه‌گیـری دیتیونیت آورده شده اسـت. بـرای سـنجش بـاقی‌مانـده بلانکیت در نمونه‌های قند مرحله‌های زیر انجام شد:

۱) انتقال ۱۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت به درون سل پلاروگرافی

۲) تزریـق گـاز نیتـروژن بـرای هـوازدایی از محلـول الکترولیت ۳۰۰ ثانیه

۳) اضافه نمودن ۱۰ میلـی‌لیتـر محلـول نمونـه قنـد (۲۰ درصد وزنی حجمی) به درون سل پلاروگرافی

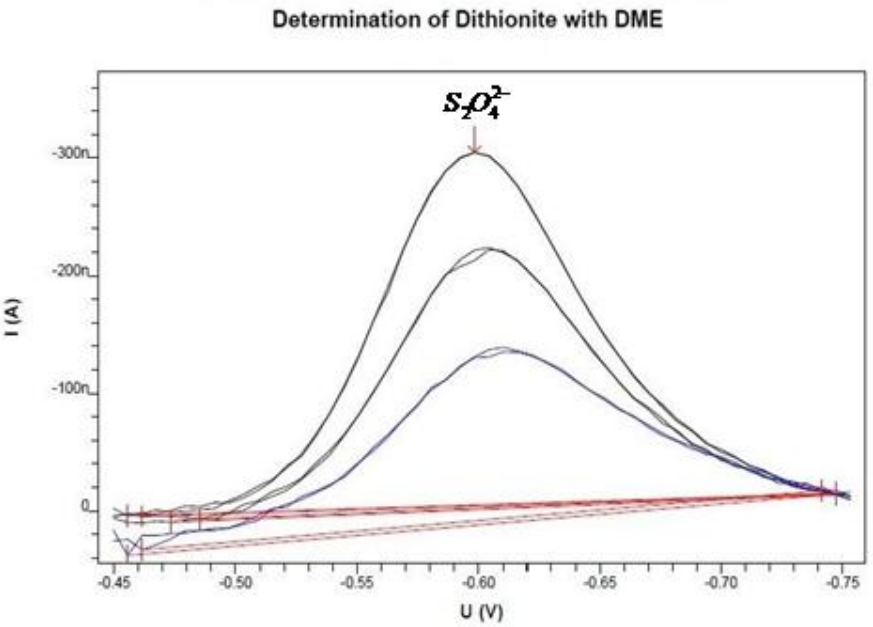
٤) همزدن محلول و الکترولیت مورد آزمایش ۱۰ ثانیه

۵) اندازه‌گیری جریـان توسـط دسـتگاه بـا ۳ تکـرار در محدوده ولتاژ تعیین شده (جدول ۱)

٦) رسم منحنی درجه‌بندی و تعیین غلظت دیتیونیت ($S_2O_4^{2-}$) بر حسب (ppm)

جدول ۱- شرایط بهینه در اندازه‌گیری بلانکیت به روش پلاروگرافی در نمونه‌های قند

Working electrode	DME	Start potential	-۰/٤۵ v
Stirrer speed/RDE	۲۰۰۰ rpm	End potential	-۰/۷۵ v
Mode	DP	Voltage step	٦ mV
Purge time	۱۰ s	Voltage step time	۰/٤ s
Addition purge time	۱۰ s	Sweep rate	۱۵ mV/s
Equilibration time	۳ s	Peak potential (Ep)	- ۰/٦۰ v
Pulse amplitude	۰/۰۹ v	Mercury drop size	٤



شکل ۱- نمودار پلاروگرام رسم شده از سنجش باقی‌مانده بلانکیت در نمونه قند توسط دستگاه پلاروگراف

رسم منحنی درجه‌بندی

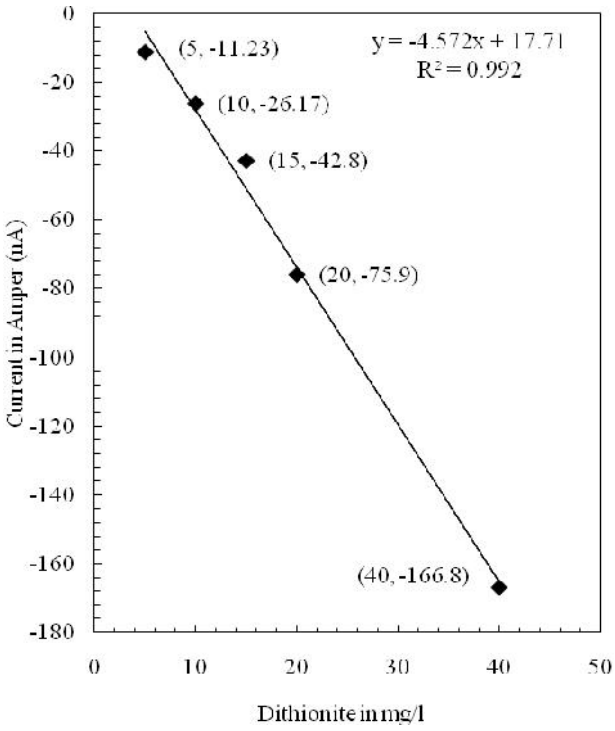
در شروع کار بـه روش سـنجش پلاروگرافـی جهـت رسم منحنی درجه‌بندی بـرای انـدازه‌گیـری نمونـه‌هـای حقیقی قند، پس از محلول‌سازی و تنظیم پراسـنجه‌هـای دستگاهی طبق شرایط بهینه به دست آمـده (جـدول ۱)، غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ٤۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده بلانکیت در ۲۰ گرم از ساکاروز خالص آماده و نمـودار درجه‌بندی برای محلـول‌هـا رسـم گردیـد (نمـودار ۱). همچنین برای اندازه‌گیری حد تشخیص (LOD) و حـد کمـی شـدن (LOQ) روش بـه ترتیـب سـه و ده برابـر انحراف استاندارد عرض از مبدا تقسیم بر شیب منحنـی درجه‌بندی محاسبه گردید (Miller and Miller, 2010; Shrivastava and Gupta, 2011; Armbruster and Pry August, 2008):

$$Signal_{LOD} = y_b + ۳s_b \qquad (۱)$$

$$Signal_{LOQ} = y_b + ۱۰s_b \qquad (۲)$$

در این رابطه yb و sb بـه ترتیـب میـانگین سـیگنال، انحراف استاندارد اندازه‌گیـری شـده از آزمـایش شـاهد می‌باشد. مقدار سیگنال بـه دسـت آمـده را در معادلـه‌ی درجه‌بندی ($y = -4.572x + 17.71$) قرار داده و مقدار حد تشـخیص (LOD) و حـد کمـی شـدن (LOQ) بـه ترتیب برابر ۱/٤۰ و ٤/٦٦ میلـی‌گـرم بـر کیلـوگرم قنـد بدست آمد.

با توجه به این‌که در بیش‌تـر آزمایشـگاه‌هـای کنتـرل مواد غذایی معاونـت غـذا و داروی کشـور و همچنـین آزمایشگاه‌های همکـار مـورد تاییـد وزارت بهداشـت و سازمان ملـی اسـتاندارد ایـران از روش یدسـنجی بـرای اندازه‌گیری مقدار باقی‌مانـده بلانکیـت در قنـد اسـتفاده می‌شود، برخی از داده‌های به دست آمده از نمونـه‌هـای قند خردشده با روش سنجش پلاروگرافـی بـا داده‌هـای به‌دست آمده از روش یدسنجی مقایسه شدند.



نمودار ۱- منحنی درجه‌بندی رسم شده برای نمونه‌های حقیقی قند

اندازه‌گیری به روش یدسنجی

روش اندازه‌گیری یدسنجی بر اساس روش‌های استاندارد آزمایش‌های کنترل کیفی فرآورده‌های غذایی (SOP)، مرکز آزمایشگاه‌های مرجع کنترل غذا و دارو وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی انجام شد(FDO, 2002).

محلول‌های مورد نیاز برای اندازه‌گیری باقی‌مانده بلانکیت به روش یدسنجی عبارت بودند از ۲۰ گرم قند با ۵۰ ml آب مقطر در قیف دکانتور (محلول A)، محلول ۱۰ ml فسفریک اسید ۲۵٪ (۱ نرمال) با ۵۰ ml آب مقطر در بالن ۲۵۰ cc (محلول B) و محلول ۲۰ ml پتاس ۱ نرمال با ۳۰ ml آب مقطر در ارلن ۲۵۰ cc (محلول C) می‌باشد.

جهت سنجش باقی‌مانده بلانکیت به روش یدسنجی نخست مقداری از قند آسیاب می‌شود. درون یک ارلن به حجم ۲۵۰ ml به مقدار ۲۰ گرم از قند پودر شده را توزین و در ۵۰ ml آب مقطر حل می‌کنیم و سپس محلول آماده شده را به یک قیف دکانتور منتقل می‌کنیم (A).

در بالن درب سمباده‌ای ۵۰ ml آب مقطر را همراه با ۱۰ ml فسفریک اسید ۲۵٪ اضافه کرده و بر روی شعله قرار داده، حرارت می‌دهیم تا به حالت جوش درآید و عمل تقطیر انجام گیرد (B). در انتهای خروجی شیشه‌آلات، ارلن به حجم ۲۵۰ ml (C)، حاوی مقدار ۳۰ ml آب مقطر و ۲۰ ml پتاس ۱ نرمال قرار می‌دهیم تا محلول تقطیر شده حاصل از بالن (B) به درون آن جریان یابد. شکل (۲) ابزار روش یدسنجی را در اندازه‌گیری دیتیونیت نشان می‌دهد.

شکل ۲- ابزار مورد استفاده جهت سنجش باقی‌مانده بلانکیت به روش یدسنجی

شیرِ قیف دکانتور حاوی نمونه قند را باز کرده تا با اضافه شدن بر روی بالن حاوی فسفریک اسید در حال جوش عمل تقطیر صورت گیرد. در حدود ۱ الی ۱/۵ ساعت طول می‌کشد تا حاصل عمل تقطیر در ارلن حاوی پتاس نرمال به حدود ۱۰۰ ml – ۷۵ برسد. با تمام شدن محلول قندی، شیر دکانتور را بسته و نخست ارلن را از دستگاه جدا و سپس حرارت را قطع می‌کنیم. بعد از پایان این مرحله، درون ارلن حاوی پتاس نرمال و محلول تقطیر شده، چند قطره معرف فنل فتالئین افزوده، رنگ محلول ارغوانی می‌شود.

محلول ارغوانی را با حدود ۱۵ ml سولفوریک اسید ۱ نرمال اسیدی کرده تا رنگ محلول بی‌رنگ گردد. در حدود ۱ ml چسب نشاسته به محلول فوق افزوده و توسط پیپت ۱ ml حاوی ید ۰/۰۲ نرمال به رنگ آبی کم‌رنگ می‌رسیم و به مدت ۳۰ ثانیه محلول را ثابت نگه‌داشته و سپس مقدار انیدرید سولفورو در نمونه مجهول قند با فرمول زیر محاسبه گردید:

گرم در تن انیدرید سولفورو = ۳۲/۰۳ × حجم ید مصرفی

آنالیز آماری

برای تفسیر آزمون آماری نتیجه‌ها، از نرم‌افزار ۱۸ SPSS استفاده شد. سطح معنی‌دار بودن در این مطالعه برابر ۰/۰۵ انتخاب گردید.

یافته‌ها

ماده اولیه جهت تولید قند در کارخانه‌های قندریزی استان، شکر می‌باشد. به همین دلیل نخست مقدار بلانکیت در این نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. به این منظور غلظت ۲۰ گرم از ٦ نمونه شکر (محصولی از ٦ کارخانه تولید شکر از چغندر و نیشکر) که عمده‌ترین مصرف کارخانه‌های قندریزی استان را تشکیل می‌دهند را در بالن ۱۰۰ ml با آب دیونیزه به حجم رسانیده و برای اندازه‌گیری بلانکیت، وارد دستگاه تزریق شد. داده‌های به‌دست‌آمده از روش پلاروگرافی نشان می‌دهد که نمونه‌های شکر از نظر بلانکیت، ۰ ppm می‌باشد، که دلیل آن وجود مرحله سولفاته کردن و استفاده از گاز گوگرد به جای بلانکیت است. با روش یدسنجی مقدار بلانکیت موجود در همین نمونه‌ها در محدوده‌ی ۱۰ تا ۱۵ ppm اندازه‌گیری شد که بیش‌تر از مقدار پیش‌بینی شده صفر است.

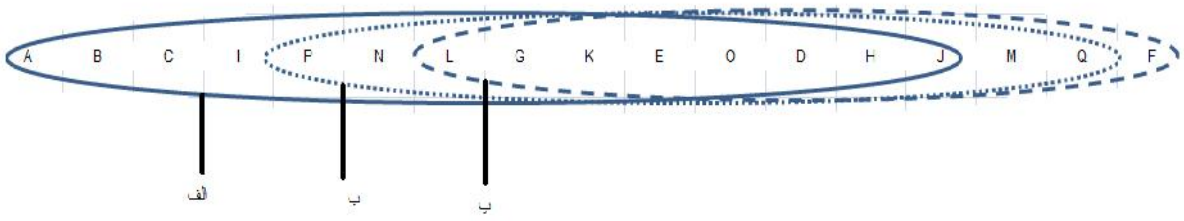
در جدول (۲) نتیجه‌های به دست آمده از سنجش مقدار باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند خردشده کارخانه‌های قندریزی استان زنجان به روش سنجش پلاروگرافی آورده شده است. مقدار بلانکیت در نمونه‌های قند در محدوده بین کم‌تر از ۱/٤۰ تا ppm ۱۳/۲٤ تغییر می‌کند و در بیش‌تر نمونه‌های قند مقدار آن کم‌تر از حد استاندارد سفارش شده می‌باشد. با این حال در ٦ درصد نمونه‌های برداشت شده از کارخانه‌های مختلف مقدار بلانکیت بیش از بیشینه مجاز (۱۰ ppm) می‌باشد. هم‌چنین داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که در بین ۱۷ کارخانه‌ی قندریزی فعال تولید کننده قند خردشده در استان زنجان، در ٤ کارخانه مقدار بلانکیت کم‌تر از ۱/٤۰ ppm در سه زمان نمونه‌برداری از تولیدهای مختلف مشاهده شده است که به طور میانگین ۲۳/۵۳ درصد از کل نمونه‌ها را تشکیل می‌دهد.

جدول ۲- اندازه‌گیری مقدار باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند خردشده کارخانه‌های قندریزی استان

کارخانه قندریزی	نمونه اول (ppm)	نمونه دوم (ppm)	نمونه سوم (ppm)
A	*< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰
B	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰
C	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰
D	< ۱/۴۰	۱۰/۹۰	< ۱/۴۰
E	۶/۳۳	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰
F	۱۳/۲۴	۶/۶۲	< ۱/۴۰
G	< ۱/۴۰	۵/۱۳	< ۱/۴۰
H	۷/۸۳	۴/۷۶	< ۱/۴۰
I	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰
J	< ۱/۴۰	۴/۳۹	۸/۴۵
K	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	۵/۵۷
L	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	۴/۵۳
M	۷/۲۶	۳/۷۴	۴/۹۷
N	< ۱/۴۰	۴/۳۴	< ۱/۴۰
O	< ۱/۴۰	۴/۳۴	۵/۵۵
P	< ۱/۴۰	< ۱/۴۰	۵/۰۳
Q	۱۱/۸۳	< ۱/۴۰	۴/۶۷

* حد تشخیص در روش بهینه شده پلاروگرافی برای نمونه‌های حاوی بلانکیت ۱/۴۰ ppm می‌باشد.

بررسی توزیع نرمال داده‌های بدست آمده در جدول (۱) با آزمون کولموگروف- اسمیرنوف نشان داد که داده‌ها توزیع نرمال ندارند (Sig.=0.00). به همین دلیل آزمون کروسکال- والیس که یک آزمون ناپارامتری است برای مقایسه مقدار بلانکیت بین کارخانه‌های مختلف استفاده شد. نتیجه این مقایسه نشان داد که کارخانه‌های قندریزی مختلف از نظر مقدار میانگین قند محتوی باقیمانده بلانکیت از نظر آماری متفاوت هستند (Sig. =۰/۲۳). هم‌چنین از آزمون تعقیبی پست‌هاک، توکی نیز استفاده شد که نتیجه این آزمون نشان داد، برخی از کارخانه‌های قندریزی از نظر محتوی باقی‌مانده بلانکیت شبیه هم می‌باشند. شکل (۳) نتیجه‌ی مقایسه محتوی دیتیونیت در قند تولید شده در کارخانه‌های مختلف نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز نشان داده شده است کارخانه‌های تولیدی از نظر محتوی دیتیونیت در قند تولیدی در سه گروه الف (Sig. =۰/۲۳)، ب (Sig. =۰/۲۷) و پ (Sig. =۰/۰۵) قرار می‌گیرند.



شکل ۳- کارخانه‌های متفاوت و مشابه از نظر محتوی دیتیونیت در قند تولیدی

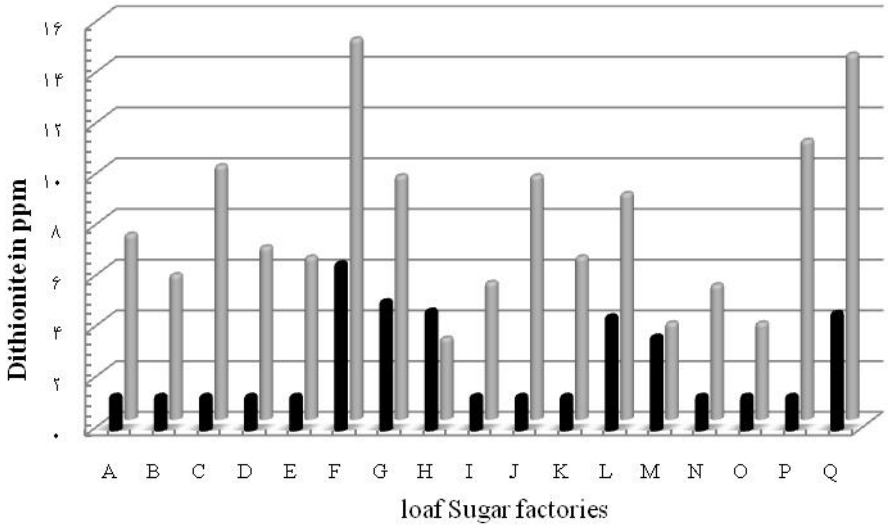
با توجه به این‌که در بیش‌تر آزمایشگاه‌های کنترل مواد غذایی معاونت غذا و داروی کشور و هم‌چنین آزمایشگاه‌های همکار مورد تایید وزارت بهداشت و سازمان ملی استاندارد ایران از روش یدسنجی برای اندازه‌گیری مقدار باقی‌مانده بلانکیت در قند استفاده می‌شود. محتوی بلانکیت در ۱۹ نمونه‌ی قند خردشده با روش سنجش یدسنجی نیز اندازه‌گیری شد. داده‌های بدست آمده در جدول (۳) آورده شده است. مقدار بلانکیت در نمونه‌های قند به روش یدسنجی در محدوده بین ۳/۲ تا ppm ۵۰/۰۰ تغییر می‌کند که مقدار بیش‌تری از روش پلاروگرافی است.

جدول ۳- مقایسه مقدارهای باقی‌مانده بلانکیت به دست آمده در دو روش یدسنجی و پلاروگرافی

نمونه	روش پلاروگرافی (ppm)	روش یدسنجی (ppm)	نمونه	روش پلاروگرافی (ppm)	روش یدسنجی (ppm)
A	< ۱/٤۰	۷/۳	K	< ۱/٤۰	٦/٤
B	< ۱/٤۰	٥/۷	L	٤/٥۳	۸/۹
C	< ۱/٤۰	۱۰	M	۳/۷٤	۳/۸
D	< ۱/٤۰	٦/۸	N	< ۱/٤۰	٥/۳
E	< ۱/٤۰	٦/٤	O	< ۱/٤۰	۳/۸
F	٦/٦۲	۱٥	P	< ۱/٤۰	۱۱
G	٥/۱۳	۹/٦	Q	٤/٦۷	۱٤/٤
H	٤/۷٦	۳/۲	R	۱۳/۲٤	٤۷
I	< ۱/٤۰	٥/٤	S	۱۱/۸۳	٥۰
J	< ۱/٤۰	۹/٦			

با توجه به نمودار (۲) و داده‌های جدول (۳) می‌توان دریافت که روش یدسنجی، به مراتب پاسخ بیش‌تری را نسبت به میزان باقی‌مانده بلانکیت نشان می‌دهد. این اختلاف می‌تواند به دلیل سنجش میزان حضور انیدرید سولفورو (SO_2) در روش یدسنجی باشد (روش یدسنجی جهت سنجش باقی‌مانده انیدرید سولفورو در شکر تعریف و به کار گرفته می‌شود)، در حالی که در

روش پلاروگرافی، اندازه‌گیری باقی‌مانده بلانکیت ($S_2O_4^{2-}$) انجام می‌شود.



نمودار ۲- مقایسه پاسخ روش یدسنجی (خاکستری) و پلاروگرافی (سیاه) در سنجش باقی‌مانده بلانکیت در قند

به منظور مقایسه بهتر دو روش، در ساکاروز خالص که حاوی دتیونیت نمی‌باشد مقدار مشخصی از بلانکیت اضافه و محلول حاصل به روش یدسنجی و پلاروگرافی اندازه‌گیری شد که نتیجه‌های این آزمایش نشان می‌دهد به روش یدسنجی، مقدار بیش‌تری بلانکیت به دست می‌آید (جدول ٤).

جدول ٤- نتایج حاصل از منحنی درجه‌بندی در نمونه‌های حقیقی به روش یدسنجی*

۲۰ g Sucrose	$Na_2S_2O_4$	روش پلاروگرافی (ppm)	روش یدسنجی (ppm)
۲۰g S	۰ ppm	غیرقابل اندازه‌گیری	۱۱/۸۵
۲۰g S	۱۰ ppm	۱۰/٦۱±۰/٤۷	۳۳/٦۳±۲/۵۳

*سه اندازه‌گیری تکراری

بحث و نتیجه‌گیری

داده‌های به دست آمده از سنجش پلاروگرافی نشان می‌دهد که در بین ۱۷ کارخانه‌ی قندریزی فعال تولید کننده قند خردشده در استان زنجان، مقدار باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند در محدوده بین کم‌تر از ۱/٤۰ تا ۱۳/۲٤ ppm تغییر می‌کند و در بیش‌تر نمونه‌های قند مقدار آن کم‌تر از حد استاندارد سفارش شده می‌باشد. با این حال در ٦ درصد نمونه‌های برداشت شده از کارخانه‌های مختلف مقدار بلانکیت بیش از بیشینه مجاز (۱۰ ppm) می‌باشد. هم‌چنین در ٤ کارخانه مقدار بلانکیت کم‌تر از ۱/٤۰ ppm در سه زمان نمونه‌برداری از تولیدهای مختلف مشاهده شده است که به طور میانگین ۲۳/۵۳ درصد از کل نمونه‌ها را تشکیل

می‌دهد. اما در کارخانه‌های دیگر در تولیدهای مختلف، بلانکیت بیش از حد تشخیص روش دیده شد.

مقایسه داده‌های حاصل از سنجش میزان باقی‌مانده بلانکیت به روش پلاروگرافی با روش یدسنجی، اختلاف معنی‌داری را بین این دو روش نشان می‌دهد. سبب این اختلاف می‌تواند ناشی از این باشد که طبق استاندارد ملی ایران، روش یدسنجی جهت سنجش میزان باقی‌مانده انیدرید سولفورو در شکر تعریف شده است. بدین صورت که در صنعت تولید شکر از چغندر قند و نیشکر، برای رنگبری و سفیدکردن شکر حاصله و هم‌چنین به عنوان نگه‌دارنده، از گاز انیدرید سولفورو در مرحله‌ای با عنوان سولفیتاسیون استفاده می‌شود. سنجش باقی‌مانده انیدرید سولفورو در شکر نهایی یکی از آزمایش‌های معمول جهت تایید بهداشتی بودن محصول می‌باشد. این در حالی است که در صنعت قندریزی با توجه به حذف مرحله سولفیتاسیون و عدم کاربرد گاز انیدرید سولفورو، از ماده شیمیایی سدیم هیدروسولفیت (بلانکیت) در مرحله نهایی تولید، قسمت آپارات پخت (قبل از قالب‌ریزی شربت جهت تولید قند) جهت رنگبری و سفید کردن قند تولیدی استفاده می‌شود. در این صورت سنجش باقی‌مانده بلانکیت می‌تواند یکی از آزمایش‌های لازم جهت تایید بهداشتی بودن محصول باشد. در حقیقت استفاده از روش یدسنجی برای سنجش باقی‌مانده ماده سدیم هیدروسولفیت در قند می‌تواند اشتباه‌های فراوانی از قبیل عدم سنجش دقیق میزان باقی‌مانده بلانکیت در قند را به دنبال داشته باشد که این خود می‌تواند دلیل بر اعتراض‌های بیش از حد واحدهای قندریزی به گزارش نتایج آزمون آزمایشگاه‌های کنترل مواد غذایی و بهداشتی باشد.

هم‌چنین از مزایای روش پلاروگرافی می‌توان به حد تشخیص پایین، منحنی درجه‌بندی ضریب همبستگی نزدیک به یک (R^2 = ۰/۹۹۲) و محدوده‌ی خطی مناسب، دستیابی سریع به نتیجه اشاره کرد. اما به کارگیری روش یدسنجی با توجه به محدودیت‌ها و مشکلات فراوان در سنجش از قبیل: مدت زمان سنجش طولانی، حساسیت معرف‌ها، تازگی محلول‌ها و معرف‌ها، تغییر در pH محلول‌ها در طول زمان و در نتیجه تبدیل عنصر گوگرد به شکل‌های مختلف گوگردی، جهت سنجش باقی‌مانده بلانکیت در نمونه‌های قند، می‌تواند عدم اطمینان از نتایج آزمایش و گزارش ناصحیح را بدنبال داشته باشد که این موضوع در کنار عدم اطلاع دقیق از میزان باقیمانده بلانکیت حد مجاز گزارش شده در این محصول، به نوبه خود می‌تواند سبب اعتراض‌های فراوان کارخانه‌های قندریزی نسبت به گزارش آزمایش اعلام شده از سوی آزمایشگاه سازمان‌های مسئول باشد. روش ارایه شده پلاروگرافی بسیار آسان و کاربر دوست می‌باشد.

سپاسگزاری

این کار تحقیقاتی بر گرفته از نتایج پایان نامه‌ی دوره کارشناسی ارشد بهداشت و ایمنی مواد غذایی می‌باشد. از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زنجان به دلیل تامین هزینه‌های این پژوهش سپاسگزاری می‌گردد. هم‌چنین از سرکار خانم فیروزه آقاجانلو کارشناس محترم آزمایشگاه کنترل مواد غذایی معاونت غذا و داروی دانشگاه علوم پزشکی زنجان و نیز از آقای مهندس حسین ولی نژاد کارشناس محترم آزمایشگاه کنترل غذا و داروی دانشکده داروسازی دانشگاه علوم

پزشکی زنجان به جهت همکاری در اجرای طرح کمال تشکر را داریم.

منابع

- سازمان غذا و دارو (۱۳۸۱). روش‌های استاندارد آزمایشات (SOP) کنترل کیفی فراورده‌های غذایی در آزمایشگاه‌های کنترل غذا وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، ویرایش اول.

- Agar, A., Kucukatay, V., Yargicoglu, P., Aktekin, B., Kipmen-Korgun, S., Gumuslu, D., *et al*. (2000). The effect of sulfur dioxide inhalation on visual evoked potentials, antioxidant status, and lipid peroxidation in alloxan-induced diabetic rats. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 39(2): 257-264.
- Armbruster, D.A. and Pry, T. (2008). Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. The Clinical Biochemist Reviews, 29(1): 49–52.
- Asato, R. (2003). Bleaching Agents, reduction-oxidation. Yves Sakai, University of Hawaii http://makahiki.kcc.hawaii.edu/chem/redox_title.html.
- Campbell, M., Kaufman, F., Kim, A. and Wu, K. (2011). Evidence on the developmental and reproductive toxicity of sulfur dioxide. Reproductive and Cancer Hazard Assessment Branch Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency.
- Canadian Sugar Institute (2010). Sugar From Plant to Food. <http://www.sugar.ca/english/>, Accessed 2010.
- Chaethong, K., Tunnarut, D. and Pongsawatmanit, R. (2012). Quality and Color Parameters of Dried Chili and Chili Powder Pretreated by Metabisulfi te Soaking with Different Times and Concentrations. Kasetsart Journal: Natural Science 46: 473 - 484.
- Codex Alimentarius Commission (1999). Codex standard for sugars. Codex Standard 212.
- De Carvalho, L.M. and Schwedt, G. (2002). Spectrophotometric Determination of Dithionite in Household Commercial Formulations Using Naphthol Yellow S. Microchimica Acta, 138: 83-87.
- Decnopweever, L.G. and Kraak, J.C. (1997). Determination of sulphite in wines by gas-diffusion flow injection analysis utilizing spectrophotometric pH-detection. Analytica Chimica Acta, 337: 125.
- Eckardt, R.E. (1973). Recent developments in industrial carcinogens. Journal of Occupational Medicine, 15(11): 904-907.
- Ekkad, N. and Huber, C.O. (1996). A coulometer for determination of residual sulfite following the dechlorination of water. Analytica Chimica Acta, 332(2-3): 155-160.
- Ellis, M.k., Mcpherson, G.J. and Ashcroft, N. (1997). Investigation of the reductive metabolism of the azo dye 'Coriacide Black SB' in rats. Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists, 81(2): 52-56.
- Hernandez, L.S., Miranda, J.M. and García, G. (1998). The effect of So_2 and NaCl in the degradation of organic coatings. Corrosion Prevention & Control, 45(6): 181-188.
- Johnson, J.L. and Rajagopalan, K.V. (1979). The oxidation of sulphite in animals systems. Ciba Foundation Symposium, (72): 119-133.
- Kotzamanidis, C.Z., Arvanitoyannis, I.S., Skaracis, G.N. and Hadjiantoniou, D.C. (2000). Implementation of hazard analysis critical control point (HACCP) to a production line of beet sugar, molasses and pulp: a case study. Zuckerindustrie, 125(12): 970-977.
- Kreber, B., Haslett, A.N. and Mcdonald, A.G. (1999). Use of sodium dithionite for controlling kiln brown stain development in radiata pine sapwood. Forest Products Journal, 49(1): 57-62.
- Kucukatay, V., Agar, A., Gumuslu, S. and Yargicoglu, P. (2007). Effect of sulfur dioxide on active and passive avoidance in experimental diabetes mellitus: relation to oxidant stress and antioxidant enzymes. International Journal of Neuroscience, 117(8): 1091-1107.

- LavigneDelcroix, A., Dominique, T., Martine, P. (1996). Validation of a chromatographic chemiluminescence detector. Sciences Des Aliments: international journal of food science and technology, 16(3): 267-280.
- Lendle, D.H. (2004). Sodium Dithionite. SIDS Initial Assessment Report (CAS N°: 7775-14-6).
- Li, Y.J. and Zhao, M.P. (2006). Simple methods for rapid determination of sulfite in food products. Food Control, 17(12): 975-980.
- Luo, L., Chen, S., Jin, H., Tang, C. and Du, J. (2011). Endogenous generation of sulfur dioxide in rat tissues. Biochemical and Biophysical Research Communications, 415(1): 61-67.
- Meng, Z. (2003). Oxidative damage of sulfur dioxide on various organs of mice: sulfur dioxide is a systemic oxidative damage agent. Inhalation Toxicology, 15(2): 181-195.
- Miller, N.J. and Miller, C.J. (2010). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Sixth Edition. Printed by Ashford Colour Press Ltd, Gosport, UK, pp.124–5.
- Mirza Alizadeh, A., Mohseni, M., Zamani, A.A. and Kamali, K. (2014). Polarographic determination of sodium hydrosulfite residue (dithionite) in sugar and loaf sugar. Food Analytical Methods, 7(6): 1-6.
- Orazzo, F., Nespoli, L., Ito, K., Tassinari, D., Giardina, D., Funis, M., *et al*. (2009). Air pollution, aeroallergens, and emergency room visits for acute respiratory diseases and gastroenteric disorders among young children in six Italian cities. Environmental Health Perspectives, 117(11): 1780-1785.
- Rethmeier, J., Rabenstein, A., Langer, M. and Fischer, U. (1997). Detection of traces of oxidized and reduced sulfur compounds in small samples by combination of different high-performance liquid chromatography methods. Journal of Chromatography A, 760(2): 295-302.
- Riedel, F., Naujukat, S., Ruschoff, J., Petzoldt, S. and Rieger, C.H. (1992). SO2-induced enhancement of inhalative allergic sensitization: inhibition by anti-inflammatory treatment. International Archives of Allergy and Immunology, 98(4): 386-391.
- Ruiz, E., Santillana, M.I., De Alba, M., Neeto, M.T. and Garcia-Castellano, S. (1994). High-Performance Ion Chromatography Determination of Total Sulfites in Foodstuffs. Journal of Liquid Chromatography, 17(2): 447-456.
- Schlottmann, U. (2004). Sodium dithionite, CAS N°: 7775-14-6. Advisory Committee on Existing Chemicals of the Association of German Chemists (GDCh), 19-22 October 2004 BASF AG, Germany.
- Shrivastava, A. and Gupta, V.B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. Chronicles of Young Scientists, 2(1): 21-25.
- Smith, P. and Paton, N. (1985). Sugar cane flavonoids. Sugar Technology Reviews, 12: 117-142.
- Trenerry, V.C. (1996). The determination of the sulphite content of some foods and beverages by capillary electrophoresis. Food Chemistry, 55(3): 299-303.
- USDA (2006). Determination of Sulfites. the Association of Official Agricultural Chemists.
- Williams, W.J. (1979). Handbook of Anion Determination, Butterworths, London, pp. 503.

Evaluation of sodium hydrosulfite residue in sugar crop in Zanjan province and investigation the new alternative method for determination

Mohseni, M.[1], Zamani, A.A.[2], Kamali, K.[3], Mirza Alizadeh, A.[4]*

1- Department of Food and Drug Control, School of Pharmacy, Zanjan University of Medical Science, Zanjan-Iran.
2- Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan-Iran.
3- Department of Food Safety and Hygiene, School of Health, Zanjan University of Medical Science, Zanjan-Iran.
4- M.Sc of Food Safety and Hygiene, School of Health, Zanjan University of Medical Science, Zanjan-Iran.
*Corresponding author email: alizade.zums@gmail.com
(Received: 2014/3/2 Accepted: 2015/2/25)

Abstract

Sodium hydrosulfite/blanket is used as a decolorizing agent for the bleaching of produced sugar in the sugar industry. Due to sensitivity of using this chemical substance with defined allowed range in sugar product, the sensitive and exact method of voltammetry/polarography was used to measure the residual blanket in this product and moreover, its results were compared with titration method as a common method for measurement of this substance in reference laboratories. Among the active sugar plants in Zanjan province, three different samples of loaf sugar batch were selected from each production unit based on sampling method of Standard and Industrial Research of Iran and all samples were evaluated using polarography 797 VA Computrace. Then, some of the samples evaluated by the polarography method were also checked with titration method and the results of the two methods were compared with each other. Statistical analysis of obtained data from polarography method shows that various sugar factories have different average sugar content values in blanket residual. Comparative system shows that titration method gives a more than usual response to the amount of blanket residual. Polarography method shows that the dithionite content in the samples ranged from <1.40 to 13.24 ppm. However, in 6 percent of obtained samples from different plants, amount of blanket is more than allowable maximum (10 ppm). Comparing the results obtained from assessment of blanket residual amount in polarography method with titration method, shows significant differences between methods.

Key words: Sodium hydrosulfite residue, Blankit, Polarographic determination, Iodine titration method, Sugar