

Gyors csersavmeghatározás borban

KOLTA REZSŐ ÉS ZUKÁL ENDRE

Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék, Budapest

Érkezett: 1955. november 17

A csersavmeghatározásra igen sok módszert dolgoztak ki, de ezek legnagyobb részét nehézkesek és pontosságuk sem kielégítő. A különböző meghatározási módszerek ritkán adnak azonos eredményeket. Ennek főleg az az oka, hogy az egyes eljárások nem választják el a természetes cserzőanyagok különböző csoportjait (gallotanninok, depsidek, kondenzált cserzőanyagok stb.), noha ezek kémiai szempontból különbözőek, és a kapott eredményt „csersav”-nak tekintik anélkül, hogy megállapítanák pontosabban milyen vegyületek vagy vegyületcsoportok ezek.

Ezen körülmény fennáll az irodalomból az alábbiakban ismertetett meghatározási módokra és fennáll az általunk kidolgozott eljárásra nézve is, figyelembe véve azonban ezen csersavmeghatározások gyakorlati jelentőségét, a módszerek pontossága kielégítőnek tekinthető.

Az egyik legrégebbi és még ma is alapvető jelentőségű a *Neubauer* és *Löwenthal* (1) által kidolgozott meghatározási módszer. Lényegében azon alapul, hogy permanganát oldattal a szesztelenített bor összes oxidálható anyagait, tehát a csersavat és színezőanyagot is meghatározzuk. A vizsgálandó bor másik részletéből aktív szénnel kivonjuk a színezéket és a csersavat és újból hasonló módon meghatározzuk az oxigénfogyasztást. A két titrálás különbségéből kiszámítható a csersav és a színezék mennyiségének az összege. *Braemer* (2) és *Laborde* (3) foszforwolframsavat és formaldehid-sósavat használnak a szőlőcsersav kimutatására. A nagyszámú kimutatási mód közül megemlíthetők a bromvízzel, az ólomsókkal és a fenilhidrazinnal történő lecsapások, melyeket gravimetriás meghatározássá is kifejlesztettek. *Schulte* (4) módszere a csersav különböző oldhatóságán alapul, vízben, alkoholban és éterben.

Az osztrák hivatalos módszer (5) szerint ammoniaklikus cinkacetáttal csapják le a csersavat, a kicsapódott cinktannátot kénsavban oldják és a tannint permanganáttal titrálják. Másik meghatározás szerint a csersavat rézacetáttal csapják ki, a kivált réztannátot CuO -vá izzítják és ezt mérik. A svajci élelmiszerkönyv *Bonifazi* és *Capt* (6) módszerét javasolja, mely szerint a réztannát csapadékot jóoldattal titrálják. A ferritannátnak, vagy a cinktannátnak a gravimetriás meghatározása (7), valamint kolorimetriás meghatározások szintén használatosak. *Krishna* és *Rahn* (9) savanyú közegben titántrikloriddal csapják le a csersavat, és a lecsapó reagens feleslegét vastimsóval titrálják meg. *Astruc* és *Castel* (10) az összredukciót határozzák meg Fehling-oldattal, majd a csersavat permanganáttal oxidálják, és ólomecetes derítés után a maradékredukciót állapítják meg. A beállítást ismert töménységű csersavoldattal végzik. Hasonlóan tiszta csersavat használ vonatkoztatási alapnak az egyik amerikai hivatalos eljárás (11). Aktívszénrel való kezelés előtt és után meghatározzák a redukáló képességet permanganáttal vagy kolorimetriásan nátriumwolframáttal és foszformolibdénssavval. *Menaul* (12) ólomacetáttal csapja le a cserzőanyagot, a lecentrifugált csapadékot pedig kénsavban oldja. Az oldatban a csersav nátriumwolframáttal reagálva ($\text{W}^{\text{VI}}-\text{W}^{\text{V}}$) kék színeződést ad, ami kolorimetriásan kiértékelhető. E módszer borra alkalmazva nem jól vált be, mivel a csapadék feloldása után gyakran kolloid zavarosság keletkezik, ami a szűrést megnehezíti és az optikai meghatározásokat zavarja. *Diemair*, *Janecke* és *Krieger* (13) szerint, a csapadékot foszforsavban oldva és foszfátion-feleslegét alkalmazva ezt a nehézséget elkerülhetjük. E javított módszer szerint 10 ml bort 2 ml 1%-os zselatinoldattal és 10 ml ólomecettel elegyítenek. Erős összerázás után a keletkezett csapadékot 10—15 percig 2—3000/perc fordulattal centrifugálják. A csapadékot 3 ml 12,5%-os foszforsavval és 20—30 ml vízzel erősen rázva oldják, és még 1 ml 10%-os nátriumfoszfátot adnak az oldathoz, összekeverik és szűrik. A tiszta szüredéket 100 ml-es mérőlombikban 2 ml nátriumwolframat reagenssel és 10 ml 20%-os nátriumkbonátoldattal elegyítik, majd feltöltés után a keletkezett kék színeződést *Pulfrich* fotométerrel (S 66-os szűrő) mérik. A komplex W^{V} vegyület színmaximumát 30—45 perc alatt éri el. Az extinkció — a közlemény szerint — követi a Lambert—Beer-törvényt. E módszer must és bor csersavtartalmának meghatározásán kívül alkalmas a szőlőlevél és kocsány vizsgálatára is, ha alkohol-éteres vagy vizes kivonatot készítünk belőle.

Kísérleti rész

Mivel a zselatin-ólomecetes lecsapás és a centrifugálás nehézkessé teszi a Diemair-féle eljárást, megvizsgáltuk mennyire befolyásolja a kapott eredményt, ha nem csapjuk ki a cserzőanyagot, hanem kicsapás nélkül közvetlenül borban végezzük a meghatározást.

Előzetes vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a színintenzitás igen jelentős mértékben függ az oldat lúgosságától, tehát az irodalom (13) által ajánlott foszforsavas-nátriumfoszfátos-oldás nem csak a szűrést segíti elő, hanem a pH beállításával a kapott eredményeket is reprodukálhatóbbá teszi.

E tájékoztató vizsgálatainkat tiszta csersavval (Acidum tannicum „Merck”) végeztük és megállapítottuk, hogy a kék oldat extinkciója nem követi a Lambert—Beer-törvényt. Mivel nem lineáris az összefüggés a csersavtartalom és az oldat extinkciója között, a kapott eredményeket diagram segítségével lehet csak kiértékelni. Az összehasonlító diagramot Merck-féle Acidum tannicummal készítettük el, mivel redukálóképessége nem különbözik lényegesen a szőlőcsersavétól (10, 11, 13).

A színintenzitás eleinte növekszik, de 30—60 perc között nem változik a leolvashatóság pontosságán belül. Erre vonatkozó eredményeinket mutatja az 1. táblázat :

1. táblázat

S 66-os szűrő, 1 cm-es kuvetta

Idő (perc)	Cersav, mg/50 ml			
	1	2	3	4
5	0,31	0,55	0,67	0,80
10	0,36	0,61	0,77	0,87
20	0,39	0,63	0,82	0,91
30	0,40	0,66	0,83	0,92
40	0,40	0,67	0,83	0,92
60	0,40	0,67	0,82	0,91
90	0,40	0,67	0,81	0,90
120	0,38	0,65	0,79	0,90

A módszer leírása

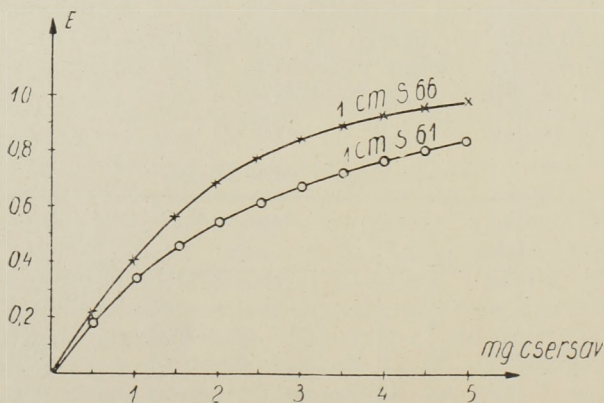
Szükséges oldatok :

1. Wolframát reagens. 20,0 g nátriumwolframátot ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és 16,0 g nátriumarzenátot ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 16 ml tömény sósavval (1,19 fs) és kb. 100 ml vízzel visszafolyó hűtő alatt 2 óráig forralunk. Lehűlés után 1000 ml-es

mérőlombikba öntjük. Hozzáadunk 300 ml 12,5%-os foszfor-savat, (1,068 fs) és 10,0 g nátriumfoszfát ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vizes oldatát, majd jelig töltjük.

2. Szódaoldat. 75 g nátriumkarbonátot (Na_2CO_3 sicc) vízben oldunk és 1000 ml-es mérőlombikban desztillált vízzel jelig töltjük.

5–10 ml fehér bort, illetve 1–2 ml vörös bort (1–5 mg csersav) 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk. (Ha a vizsgálandó bor vagy must nem teljesen tiszta, úgy centrifugáljuk vagy azbeszttel szűrjük.) Hozzáadunk 5 ml wolframatreagenset, desztillált vízzel kb. 30–35 ml-re hígítjuk és 5 ml szódaoldattal elegyítjük, majd jelig töltjük a lombikot. A keletkezett kék szín extinkcióját 30–60 perc múlva Pulfrich-fotométeren 1 cm-es küvettában S 61-es vagy S 66-os szűrővel megállapítjuk. Az eredményt tiszta csersavoldattal készített diagram vagy táblázat segítségével értékeljük ki (1. ábra, 2. táblázat).



1. ábra

2. táblázat

Idő: 40 perc, 1 cm-es küvetta			Idő: 40 perc, 1 cm-es küvetta		
Csersav, mg/50 ml	Szűrő S 61 S 66		Csersav, mg/50 ml	Szűrő S 61 S 66	
	0,5	0,19		0,21	3,0
1,0	0,34	0,40	3,5	0,72	0,88
1,5	0,45	0,56	4,0	0,77	0,92
2,0	0,54	0,67	4,5	0,81	0,96
2,5	0,61	0,76	5,0	0,83	0,98

Munkánk második részében módszerünket összehasonlítottuk a Neubauer—Löwenthal-módszerrel és a Diemair—Janecke—Krieger-módszerrel (3. táblázat). Azt találtuk, hogy a Neubauer—Löwenthal-módszer adja a legnagyobb értékeket, míg a másik két módszerrel kapott eredmények nem mutatnak szá-

Csersavtartalom, mg/lit.

3. táblázat

Bor	Neubauer— Löwenthal	Diemair— Janecke— Krieger	Saját módszer
Móri ezerjő	285	225	230
Balatonfüredi rizling	215	180	195
Balatonmelléki	293	230	230
Pecsenyebor, fehér	280	220	230
Fiatal fehérbor, I.	318	270	270
Fiatal fehérbor, II.	110	70	70
Pecsenyebor, színes	500	400	420
Fiatal színes bor	435	370	385
Szekszárdi kadarka	1680	1450	1550
Soproni kékfrankos	1420	1250	1250

mottevő eltérést. Ez igazolja tehát azt a feltevésünket, hogy a zselatin-ólomecetes kicsapás must vagy bor vizsgálata esetén elhagyható. A Neubauer—Löwenthal módszerrel kapott eredmények azt a nézetet látszanak alátámasztani, hogy aktív-szenes kezeléssel számottevő nem cserzőanyag természetű oxidálható anyagot is kivonunk a borból (pl. reduktonok, aldehidek stb.).

Köszönetet mondunk professzorunknak, Telegdy—Kováts Lászlónak, hogy munkánkat figyelemmel kísérte és hasznos tanácsaival támogatta.

ÖSSZEFOGLALÁS

A szerzők a borban a csersavat kicsapás nélkül határozzák meg. A nátriumwolframat reagenset a csersav kékszínű komplex Wv. vegyületté redukálja, ami fotométerrel kiértékelhető. Tiszta csersav (Acidum tannicum „Merck”) segítségével készített diagramból következtetnek a bor csersav-tartalmára.

МЕТОД ДЛЯ БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДУБИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ В ВИНЕ

Колта Р. и Зукал Э.:

Авторы определяют дубильную кислоту в вине без осаждения. Волфрамат натрия восстанавливается дубильной кислотой и образованное комплексное соединение измеряется фотометром. Полученные

данные сопоставляются диаграммой полученной с применением чистой (*Acidum tannicum* „Merck“) дубильной кислоты и таким образом определяется содержание дубильной кислоты в вине.

Kolta R. u. Zukál E. : Schnelle Gerbsäurebestimmung in Wein.

Verfasser bestimmen die Weingerbsäure ohne Fällung. Das Natriumwolframatreagens wird durch Gerbsäure zu blauer Komplexverbindung W^V reduziert, die mit Stufenphotometer ausgewertet wird. Von einer Eichkurve der reinen Gerbsäure (*Acidum tannicum* „Merck“) wird der Gerbsäuregehalt von Wein abgelesen.

IRODALOM

- (1) *Löwenthal J.—Neubauer C.* : Z. analyt. Chem. 16. 33. (1877.) Ann. Oenol. 2. 2. (1872.)
- (2) *Braemer S.* : Bull. Soc. Histoire natur. Afrique N. Alger 1889. 141.
- (3) *Laborde J.* : Compt. rend. 146. 1411. (1909).
- (4) *Schulle W. J.* : Pharm. Weekblad 59. 412. (1922).
- (5) Österreichisches Lebensmittelbuch. Wien, J. Springer 1926.
- (6) *Bonifazi G.—Capt B.* : Schweizer Lebensmittelbuch. Bern, Zimmermann & Co. A. G. 1937.
- (7) *Dekker J.* : Die Gerbstoffe. Berlin, Gebr. Borntraeger 1913.
- (8) *C. A. Mitchell* : Analyst 48. 2. (1923). Z. analyt. Chem. 77. 234. (1929).
- (9) *Krishna S.—Rahn N.* : Ber. dtsh. chem. Ges. 61. 771. (928). Z. Unters. Lebensmitt. 62. 532. (1931).
- (10) *Astruc H.—Castel A.* : Annal. Falsific. et Fraudes 25. 477. (1932).
- (11) Methods of Analysis A. O. A. C. 1950. 134.
- (12) *Menaul P. J.* : Jagricult. Res. 1923. 257.
- (13) *Diemair W.—Janecke H.—Krieger G.* : Z. analyt. Chem. 133. 346. (1951).