

Mustok és borok nitráttartalmának fotometriás meghatározása

SIMKÓ NÁNDORNÉ és MATTYASOVSKY PÁL

Országos Borminősítő Intézet, Budapest

Érkezett: 1969. szeptember 17.

A magyar borok természetes nitráttartalmára vonatkozóan igen kevés irodalmi adat áll rendelkezésünkre. Soós (1) megemlíti ugyan a szőlő és bor nitráttartalmát, ezek az adatok azonban a német szakirodalomból vett értékek. Requinyi (2) könyvében szintén találunk utalást a borok nitráttartalmára, de számszerű adatok ebben sincsenek. Szerinte: „... a borokban nitrátokat alig, vagy egyáltalán nem találunk, a nitrátreakciókból a borok vízzel való hamisítására szoktak következtetni. Ez a reakció azonban sohasem döntő, hanem csak támogatja a bor elemzése által nyert adatokat”. Rakcsányi (3) könyvében találjuk: „A bor viszont természetes úton nem tartalmaz sem nitrátot, sem nitritet. Ha tehát vizezés történt, ez a hamisított borban levő nitrát, vagy nitritionok kimutatásával megállapítható”.

Intézetünkben 1961 óta foglalkozunk a magyar borok természetes nitráttartalmának vizsgálatával, mert tapasztalataink és a külföldi szakirodalom adatai szerint a természetes borok is tartalmazhatnak bizonyos mennyiségű nitrátot. Vízzel történő hamisítások bizonyítására a nitráttartalom mennyiségi megállapítása igen lényeges adatot szolgáltat. A nitráttartalom meghatározását az MSZ 9475–52 „Borvizsgálatok nitrát- és nitrittartalom kimutatása és meghatározása” írja le (4).

Az extraktív, magasabb fehérje és cukortartalmú borokban azonban a mennyiségi nitrátmeghatározás bizonytalan, ezért a zavart okozó anyagokat alkoholos kicsapással el kell távolítani. Intézetünkben ezt kipróbáltuk, de a minőségi kimutatás alapján várható nitráttartalomtól teljesen eltérő értékeket kaptunk. Tehát a szabványos módszer csak száraz, vagy legfeljebb 2% cukrot tartalmazó borokra használható, édes borokra és mustokra nem. Ezért olyan módszert kerestünk, amely egyaránt használható mustok, édes és száraz borok nitráttartalmának meghatározására.

A nitráttartalom meghatározásával számos kutató foglalkozott, így többek között Rebelein (5) és Schneider (6), a módszerük elve a következő:

A borban levő nitrátot cinkpor és kadmiumacetát segítségével – közvetlenül a borban előállított – kadmiumszivaccsal nitritté redukáljuk. A redukáló közeg lúgos kémhatású, melyet koncentrált ammóniumhidroxiddal, vagy 40%-os nátriumhidroxiddal biztosítunk. A nitrit a Griess–Ilosvay reagenssel egy festéket képez. A festék koncentrációja egyenesen arányos a nitrittartalommal. A keletkezett festék mennyiségét abszorpciós spektrofotométerrel mérjük.

Rebelein módszere

50 ml-es mérőlombikba a vizsgálandó bor 5 ml-éhez 5 ml deszt. vizet és 2 ml cc. NH_4OH -ot ad. Majd 500 mg (+25 mg) cinkport (p. a.) adagol. Erőteljesen összerázza a lombik tartalmát, majd további rázás és keverés nélkül 1 ml 5%-os kadmiumacetátot pipettáz a rendszerbe. A redukció 5 perc alatt végbemegy.

Ezután a lombikot jelig tölti deszt. vízzel és nitrátmentes analitikai szűrőpapíron szűri. A szűrlet 10 ml-éhez 10 ml Griess I. és II. egyenlő arányú keverékét adja. A színreakció 15 perc alatt teljes mértékben lejátszódik és azután az extinkciót fotometriásan 530 nm-nél méri.

Schneyder módszere

Rebeleintől eltérően a lúgos kémhatás biztosítására ammóniumhidroxid helyett 40%-os nátriumhidroxidot használ 28%-os ammóniumkloriddal.

50 ml-es mérőlombikba a vizsgálandó bor 5 ml-éhez 5 ml 28%-os ammóniumkloridot és 2,5 ml 40%-os nátriumhidroxidot mér. Az elegyhez 500 mg (± 25 mg) cinkport (p. a.) adagol, erőteljesen elkeveri és 1 ml 5%-os kadmiumacetátot pipettáz a lombikba.

Felhívja a figyelmet arra, hogy a lombikot azután rázás nélkül hagyjuk állni, hogy a keletkezett kadmiumszivacs össze ne csomósodjék. 5 perc alatt a redukció végbemegy, a lombikot jelig tölti és egyenletesen elkeveri, majd nitrátmentes analitikai szűrőpapíron szűri. A továbbiakban a módszer azonos a fent leírtakkal.

Intézetünkben mindkét eljárást kipróbáltuk, de konstans extinkciós értékeket egy esetben sem kaptunk. A további kísérleteinknél *Schneyder* módszeréből indultunk ki.

A redukciót először savas közegben kíséreltük meg. Mivel nem kaptunk reprodukálható extinkciós értékeket, ezért visszatértünk a *Schneyder* által javasolt bázikus közeghez. A végzett vizsgálatoknál azonban nem minden esetben kaptunk jól reprodukálható eredményeket, véleményünk szerint a redukció nem volt teljes. Ezért kétszeres mennyiségű nátriumhidroxid oldatot használtunk, s ekkor már jól reprodukálható eredményekhez jutottunk.

Az általunk javasolt eljárás

Szükséges vegyszerek:

Ammóniumklorid p. a.

Nátriumhidroxid p. a.

Cinkpor p. a.

Kadmiumacetát p. a.

Szulfanilsav p. a.

Naftilamin p. a.

Ecetsav p. a.

Az oldatok készítéséhez az alább megadott mennyiségeket mérjük be és a ott jelzett térfogatokra töltjük fel.

28%-os ammóniumklorid: 70 g NH_4Cl deszt. vízzel 250 ml-re

40%-os nátriumhidroxid: 100 g NaOH deszt. vízzel 250 ml-re

5%-os kadmiumacetát: 5 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1$ ml cc. CH_3COOH deszt. vízzel 100 ml-re

20%-os ecetsav: 50 ml cc. CH_3COOH deszt. vízzel 250 ml-re

Griess–Ilosvay I.: 1,5 g szulfanilsav + 50 ml cc. CH_3COOH deszt. vízzel 250 ml-re.

Griess–Ilosvay II.: 60 mg naftilamin + 50 ml cc. CH_3COOH deszt. v:zzel 250 ml-re.

A meghatározás menete: 5 ml vizsgálandó bort 50 ml-es mérőlombikba pipettázunk, majd 5 ml 28%-os ammóniumkloridot és 5 ml 40%-os nátriumhidroxidot mérünk hozzá. Rázással óvatosan összekeverjük, majd 500 mg (± 25 mg) cinkport (p. a.) adagolunk hozzá és erélyesen összerázzuk a lombik tartalmát. Ezután 1 ml 5%-os kadmiumacetátot pipettázunk a lombikba, de vigyázunk,

hogy a keletkezett kadmiumszivacs össze ne csomósodjék, ezért lehetőleg úgy pipettázzuk a kadmiumacetátot a lombikba, hogy annak falán ne csurogjon végig, hanem közvetlenül a folyadékba csepegtessük. A keletkezett kadmiumszivacs hatására az oldat kítisztul. 5 perc múltán a lombikot jelig töltjük deszt. vízzel, majd nitrátmentes analitikai szűrőpapíron szűrjük. Ezután kémcsőbe 5 ml Griess I. és 5 ml Griess II. reagenst pipettázzunk és a vizsgálandó oldat szűrletéből 10 ml-t mérünk hozzá. Referencia oldatként a másik kémcsőbe 10 ml szűrlethez 10 ml 20%-os ecetsavat adunk.

A mérések elvégzéséhez kalibrációs görbét veszünk fel. A kalibrációs görbe felvételéhez szükséges törzsoldat készítése:

105 C°-on 20 percig szárított p. a. KNO_3 -ból 0,0815 g-ot bemérünk 500 ml-es mérőlombikba. Az oldat koncentrációja 100 mg/l NO_3 . Az oldat készítéséhez nitrátmentes bort használunk. Ebből az oldatból rendre a következő mennyiségeket mérjük 50 ml-es mérőlombikokba: 0,75 – 1,0 – 1,25 – 1,5 – 2,0 – 3,0 ml-t. Az eredeti nitrátmentes borból hozzáadunk 4,25 – 4,00 – 3,75 – 3,50 – 3,00 – 2,00 ml-t. Az így kapott törzsoldathoz 5 ml 28%-os ammóniumkloridot, valamint 5 ml 40%-os nátriumhidroxidot adunk. Továbbiakban a meghatározás menete címszó alatt leírt módon járunk el. A vizsgálatok elvégzésénél és a kalibrációs görbe felvételénél a következőkre ügyeljünk:

1. Deszt. vízzel kimosott és kiszárított edényekkel dolgozzunk.

2. Vegyszereink nitrátmentesek legyenek.

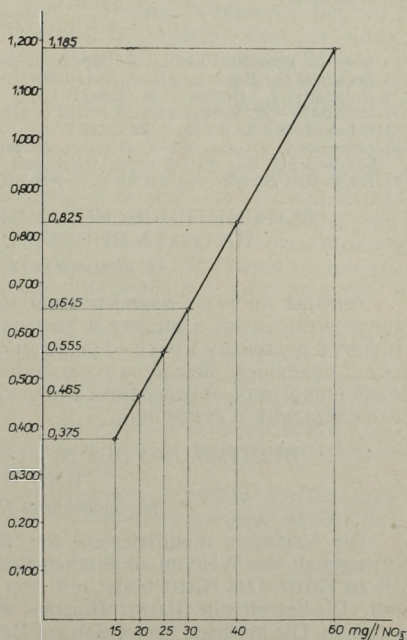
3. A redukáló közegeként használt nátriumhidroxid oldat minden esetben friss legyen, mert a karbonátosodás a redukiót gátolja.

4. A kalibrációs görbe felvételénél a legnagyobb koncentráció 60 mg/l lehet. Az eredményeink minden esetben azonosak voltak, azonban a műszert gyártó cég adatai szerint, 1000 extinkció érték fölött a készülék csak tájékoztató adatot ad, a pontos mérési eredmény érdekében ily esetekben a kívánt pontosságot hígítással érhetjük el.

Az extinkció értékeket MOM 202 spektrofotométeren mértünk. Ezeknek az adatoknak alapján felvett kalibrációs görbét az 1. ábra tünteti fel.

Kísérleteinket a kalibrációs görbe felvételéhez azért kezdtük 15 mg/lit. nitrát-koncentrációnál, mert intézetünkben végzett korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy a magyar borok természetes nitráttartalmának átlagértékei ezt a határt nem haladják meg (7).

A következő években a minták számát növeltük. Csak olyan minták adatait vettük figyelembe kísérleteinknél, amelyek feltételezhetően természetes borok voltak. A minták



1. ábra

Hazai borok nitráttartalma

Borvidék	Átlag NO_3 tart mg/l
Tokajhegyalja	10,8
Pécs	14,1
Kecskemét	3,4
Badacsony	7,5
Eger	12,9

Évjárat	Vizsgált minták száma db
1963	70
1964	322
1965	142
1966	218
1967	230

egy részét szőlőként gyűjtöttük be, az intézetben préseltük és erjesztettük. A minták másik részét pedig az Országos Mezőgazdasági Fajta- és Termelési Technikai Minősítő Intézet küldte be elemzésre.

A minták kiértékelésénél azt tapasztaltuk, hogy a megvizsgált 982 db minta nitráttartalma az 1. táblázat szerinti átlagértékek körül mozog.

Az eddig használt szabványos vizsgálati módszerrel és a most ismertett módszerrel mért eredmények minden esetben egyezők voltak.

Az eljárás előnye:

A szabványos módszerrel szemben alkalmas cukortartalmú borok, és mustok nitráttartalmának meghatározására is.

További előnye, hogy nem kell minden esetben új törzsoldatot készíteni. A módszerrel mért értékek mindig megbízhatóbbak a szubjektív kolorimetriás meghatározásnál.

I R O D A L O M

- (1) Soós I.: Borászati kémia. Budapest. 1955.
- (2) Requinyi G.: Borászat. Budapest. 1948.
- (3) Rakcsányi L.: Borászat. Budapest. 1967.
- (4) MSZ 9475-52. Borvizsgálatok nitrát és nitráttartalom kimutatása és meghatározása.
- (5) Rebelein, H.: D. L. R. 8, 233, 1967.
- (6) Schneider, J. und Vlcek, G.: Der Nitratgehalt authentischer österreichischer Weihe. Sonderdruck aus Mitteilungen Rebe und Wein, Obstbau und Fruchterverwertung. 1968.
- (7) Hajós Gy., Bártfai, Kosinszky V. és Papházy G.: ÉVIKE, 7, 258, 1961.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА ВИНОГРАДНЫХ СОКОВ И ВИН

H. Шимко и П. Маттяшовски

Авторы провели модификацию метода Ребелема. Содержание нитрата вин редуцировали в нитрит в щелочной среде помощью пористого кадмия. Нитрит с реагентом Грисс – Илошвай образует красящее вещество. Это количество красящего вещества измерили спектрометрически при 530-нм. Метод подходящий для определения содержания нитрата и нитрита виноградных соков, сладких и сухих вин.

BESTIMMUNG DES NITRATGEHALTES VON MOSTEN UND WEINEN

N. Simkó und P. Matyasovszky

Die Verfasser modifizierten die Methode Rebeleins. Sie reduzierten den Nitratgehalt von Wein im alkalischen Medium vermittlems eines Cadmiumschwammes zu Nitrit. Das Nitrit bildet mit dem Reagens von Gries – Ilosvay einen Farbstoff. Die betreffende Farbstoffmenge wurde bei 530 nm spektrophotometrisch gemessen. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des Nitrat- bzw. Nitritgehaltes von Mosten, Süß- und Trockenweinen.