

Égetett szeszek Fe-, Cu-, Ca-, Mg-, Na-tartalmának meghatározása atomabszorpciós módszerrel

VARJU MIHÁLY

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest

Érkezett: 1972. április 20.

Az égetett szeszekben állás során színmegettörés, szürkülés vagy csapadék-kiválás mehet végbe, mely minőségromlást eredményezhet. A csapadék főleg hőmérsékletesökkenés hatására válik ki. A folyamat a színmegettörés fázisában még reverzibilis lehet.

A jelen munkában néhány égetett szesz Fe-, Cu-, Ca-, Mg- és Na-tartalmát vizsgáltuk hibátlan és csapadékos mintákban.

A jó minőségű (I–II. osztályú) gyümölcspálinka maximum 5 mg/l Cu-t és maximum 3 mg/l Fe-t tartalmazhat. A szabvány e tekintetben a különböző gyümölcspálinkák között nem tesz különbséget. A borpárlat (I–II. osztályú) max. 6 mg/l Cu-t és Fe-t nem, a borseprő 8 mg/l Cu-t, a törkölypálinka 30 mg/l Cu-t és 20 mg/l Fe-t tartalmazhat.

Készítésük rendszerint hagyományos desztilláló-készülékekkel történik, melyek vasból és rézből készülnek.

A munka másodlagos célja az atomabszorpciós módszer közvetlen alkalmazhatóságának, a minták előzetes roncsolás nélküli vizsgálatának tanulmányozása volt az égetett szeszek fémnyomtartalmának analizisében. A termék minőségének gyors vizsgálata mind az előállítás közben, mind késztermékként fontos lehet, mert ennek alapján a fémnyomok okozta esetleges csapadékkiválás megfelelő kezeléssel (ioncsere, hidegen szűrés) megelőzhető.

Az atomabszorpciós spektrometriát több szerző alkalmazta az alkoholos italok fémnyomtartalmának közvetlen meghatározására (1). *Meredith* (2) égetett szeszek (whisky, gin, rum, sherry wine) Fe, *Strunk* és *Andreasen* (3) Cu közvetlen vizsgálatát végezte.

Hoffman és *mts.* (4) Ca, Mg, Na, Fe és Cu elemeket vizsgáltak atomabszorpciós és neutronaktivációs módszerrel. *Ramirez-Munoz* és *Roth* (5) Ca, Mg, K és Na atomabszorpciós mérési paramétereit tanulmányozták vizes és 40% alkoholos közegben. Kisebb eltérések ($\pm 2\%$) a minták alkoholtartalmában a mérés pontosságát nem befolyásolták.

A vizsgálatokból kitűnik, hogy az alkoholos italok fémnyomtartalmának közvetlen atomabszorpciós vizsgálatánál számottevő alapanyaghatás (matrix effektus) nincs. A közvetlen meghatározásnál tehát a minták a mérendő elem mérési tartományának koncentrációjára kell hígítani, amennyiben ez szükséges s ezután a mérés elvégezhető.

Vizsgálati anyag: 18 db égetett szesz mintát vizsgáltunk, melyek között a jellegzetes fajták hibátlan mintái mellett ezek csapadékos mintái is előfordultak.

Mintaelőkészítés: Csapadékos mintáknál nedves roncsolás után vizes oldatból, valamint a dekantált minta csapadékmentes alikvotjából közvetlenül is elvégeztük a meghatározást. A két mérés eredményeinek esetleges különbsége a fémek alkotórészek csapadékba ment mennyiségét adta meg. Elvégeztük néhány csapadékmentes minta nedves roncsolását is. Ennek és a közvetlen vizsgálatok eredményeinek összehasonlításából a közvetlen meghatározás pontosságára lehetett következtetni.

Nedves roncsolás: 50 ml mintát vízfürdőn szárazra pároltunk, a maradékot 2 ml $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$ (9:1) elegyével homokfürdőn 250 °C óvatosan elroncsoltuk, a színtelen maradékot bideszt. vízzel 25 ml-re feltöltöttük.

Közvetlen meghatározás: A 47–53%-tól eltérő alkoholtartalmú minták alkohol koncentrációját 50%-ra állítottuk be.

Az elemek meghatározása: Perkin Elmer 290 B atomabszorpciós spektrofotométerrel, levegő-acetilén gázkeveréket alkalmazva a készülékhez előírt paraméterek szerint (6).

A közvetlen meghatározásnál 50% etilalkoholt tartalmazó, a roncsolásos vizsgálatoknál vizes standard oldatokkal dolgoztunk.

A meghatározás érzékenysége az egyes elemeknél: vizes oldatban Fe 0,2 $\mu\text{g/ml/1\%}$ absz., Cu 0,1 $\mu\text{g/ml/1\%}$ absz., Mg 0,01 $\mu\text{g/ml/1\%}$ absz., Ca 0,1 $\mu\text{g/ml/1\%}$ absz. és Na 2,0 $\mu\text{g/ml/1\%}$ absz. Az alkoholos oldatban az érzékenység átlag a $2\times$ -re nőtt. Így a közvetlen meghatározás az érzékenység növekedése miatt is előnyös.

A mérés hibája: $\pm 2\%$.

pH-mérés: üvegelektóddal kalomel elektróddal szemben.

Eredmények és értékelésük

A módszer értékelése

A direkt meghatározás eredményei átlag 4,3%-kal alacsonyabbak, mint a nedves roncsolással előkészített mintákban mért eredmények.

Ez az eltérés, figyelembe véve a viszonylag alacsony koncentrációkat, nem jelentős. Így más szerzőkkel egybehangzóan (2, 3, 4) megállapítható, hogy az égetett szeszek fémmomtartalmának közvetlen atomabszorpciós vizsgálata megfelelő pontossággal elvégezhető.

Az eredmények értékelése

A minták színe színtelen és sárga között változik. A hibátlan és csapadékos minták színe közül azok színe sötétebb, melyeknek magas (> 1 mg/l) az Fe-tartalmuk (5, 8, 12, illetve 2, 6, 7, 10 minták) ezeknek Cu tartalma is mindig magasabb az átlagnál (csupán a 8. számú import borpárlat kivétel). Ha a mintákhoz 10 mg/l Fe-t adtunk, színük sötétebbé vált. 20 mg/l Cu hozzáadásától nem változott. Az előbbi jelenség *Warwicker* (7) megállapításának megfelel, aki skót whiskynél a Fe-tartalmat 0,6–3,6 mg/l-re növelve hasonlóképpen a szín mélyülését figyelte meg. *Hoffman* és *mts.* (4) szintén hangsúlyozták, hogy az égetett szeszek színét és tisztaságát a Cu-és Fe-tartalom befolyásolhatja.

A vizsgálati eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

Égetett szeszek Fe-, Cu-, Mg-, Ca- és Na-tartalma

Minta száma	Mintafajta	pH-érték	Fém-tartalom mg/l												Minőség	
			Fe			Cu			Mg			Ca				Na
			F	D	Δ%	F	D	Δ%	F	D	Δ%	F	D	Δ%	D	
1	Borseprő	3,7	0,2	0,1	50	56,5	50,7	10	0,4	0,3	25	—	0,6	—	4,0	Csapadékos
2	Borseprő	3,0	6,2	6,2	—	26,0	25,0	4	1,2	1,1	9	3,6	2,9	20	4,3	Csapadékos
3	Borseprő	3,5	0,4	0,4	—	—	12,4	—	0,6	0,6	—	—	0,9	—	1,5	Hibátlan
4	Borseprő	4,2	0,1	0,1	—	10,2	9,8	4	0,2	0,2	—	—	1,3	—	1,8	Hibátlan
5	Törköly	4,7	1,2	1,0	17	6,1	6,0	2	—	2,0	—	—	7,2	—	4,5	Hibátlan
6	Borpárlat	4,4	1,1	0,3	73	19,5	19,0	3	7,8	7,5	4	25,4	25,5	1	13,2	Csapadékos
7	Borpárlat	4,4	1,6	0,5	69	22,6	20,0	12	1,0	0,8	20	2,7	2,6	4	3,3	Csapadékos
8	Borpárlat	4,5	—	1,4	—	—	1,3	—	—	0,8	—	—	0,7	—	4,4	Hibátlan
9	Barack	4,5	0,3	0,1	66	10,9	5,4	50	1,4	1,2	14	8,0	5,8	27	16,0	Csapadékos
10	Barack	4,1	3,1	2,2	29	9,7	9,8	1	0,6	0,6	—	3,7	3,6	3	4,1	Csapadékos
11	Barack	5,1	0,2	0,2	—	6,3	5,8	8	—	0,3	—	—	2,3	—	1,8	Hibátlan
12	Vegyes gyümölcs	4,6	—	1,7	—	—	7,9	—	—	0,9	—	—	5,9	—	4,0	Hibátlan
13	Vegyes gyümölcs	5,1	0,7	0,6	14	5,4	5,5	2	3,9	3,9	—	25,7	24,4	5	4,3	Hibátlan
14	Szilva	5,1	0,4	0,4	—	4,0	3,8	8	1,0	0,9	10	5,2	5,3	2	2,1	Hibátlan
15	Szilva	4,8	—	0,2	—	—	5,9	—	—	2,4	—	—	14,0	—	7,0	Hibátlan
16	Apricot Br.	5,8	—	0,1	—	—	0,6	—	—	3,2	—	—	13,2	—	26,5	Export
17	Slivovitz	6,2	—	0,1	—	—	0,2	—	—	1,2	—	—	5,1	—	28,3	Export
18	Plum Brandy	6,2	—	0,1	—	—	1,6	—	—	0,6	—	—	1,6	—	29,0	Export
Átlagérték		4,6	1,0			11,5			1,6			7,0			8,9	
Szélső értékek*		3,7–5,5	0,1–1,9			0–24,9			0–3,4			0–14,9			0–18,5	
Hibátlan minták átlaga		5,0	0,6			5,1			1,4			6,9			9,6	
Csapadékos minták átlaga		4,0	2,0			24,2			2,1			7,3			7,5	

* Közepes eltérés alapján számolva

Jelmagyarázat: F = feltárás után mért érték

D = közvetlen mért érték

Δ% = (F – D) az F %-ában

A pH átlagértéke 4,6, értékét viszonylag szűk határértékek közt változtatja (pH 3,7–5,5). A pH-t az alapanyag savtartalma és a hígításhoz használt vizek pH-ja befolyásolja (3. táblázat).

A közepes eltérés alapján számolt határértékeken kívül esik a 2. és 3. számú borseprő-minta és az exportminták (16., 17., 18. sz. minták) pH értéke. Az egyes fajták pH és fémtartalom átlagértékeit a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

Égetett szeszek pH- és fémtartalom átlagértékei

Mintafajta	pH- érték	Fe mg/l	Cu mg/l	Cu/Fe	Mg	Ca	Ca/Mg	Na mg/l
					mg/l			
Borseprő	3,8	1,6	22,2	14	0,9	2,7	3	3,2
Borpárlat	4,4	1,4	14,5	10	3,2	9,6	3	7,0
Barack	4,6	1,2	8,9	7	0,8	4,7	6	7,3
Vegyes gyümölcs	4,8	1,2	6,6	6	2,4	15,8	6	4,1
Szilva	5,0	0,3	4,9	16	1,7	9,6	6	4,5
Export szilva	6,1	0,1	0,8	8	1,4	6,6	5	27,9

3. táblázat

Néhány szeszhígításhoz használt vízminta analízise

Minta	pH- érték	Nk°	HCO ₃	Ca	Mg	Na	Fe
			mg/l				
Kútvíz	7,5	67	468	71	62	10	0,3
Kútvíz	7,5	32	209	50	20	10	0,1
Kútvíz	7,8	45	432	55	37	33	0,1
Kútvíz	7,6	55	460	48	57	23	—
Dunavíz	7,9	13	233	52	26	19	0,2
Ivóvíz (Bp.)	7,6	19	306	70	42	20	—

A szőlő alapanyagú minták pH-átlaga a legalacsonyabb. Feltételezhető, hogy ezek alapanyaga több szerves savat tartalmaz, mely a desztillálás során a szeszebe átjutva az alacsonyabb pH-t eredményezi. Az egyes gyümölcspálinka fajták pH-átlagai kisebb mértékben térnek el egymástól. Az export égetett szeszek magasabb pH-ját a hígításhoz használt lágyított víz okozhatja, melyet a magas Na-tartalmak is mutatnak.

A pH és a minták fémtartalma közt összefüggés van. A csapadékos minták pH-ja alacsonyabb (pH 4) a hibátlan mintáknál (pH 5). A savasabb pH-jú minták több fémet képesek oldani, így a csapadékképződés lehetősége is megnő.

Az égetett szeszek Fe- és Cu-tartalma véleményünk szerint elsősorban a desztilláló, a hűtő és a tartóedényzet anyagától, az alapanyag savtartalmától és pH-jától függ, az alapanyag Cu- és Fe-tartalmának nincs szerepe.

A minták átlagos Fe-tartalma 1,0 mg/l és értéke viszonylag szűk határértékek között változik (0,1–1,9 mg/l). Hoffman (4) 0,2–1,9 mg/l, Warwicker (7) 0,3–1,3 mg/l határértéket ad meg.

A csapadékos minták átlagos Fe-tartalma mintegy 3-szorosa a hibátlan minták átlagértékének. A csapadékos minták Fe-tartalmának átlag 48%-a

válík le a csapadékkal, így valószínű, hogy a Fe-nek a csapadék kiválásában szerepe van. *Warwicker* (7) szerint a csapadékkiválás kritikus pH tartománya pH 4–5. A vizsgált csapadékos mintákra is érvényes ez a megállapítás, csupán a 2. számú mintában nincs Fe-kiválás, amit az alacsony pH magyarázhat.

A hibátlan minták *Cu-tartalmának* átlaga viszonylag magas (5,1 mg/l), a határértéke 0–24,9 mg/l. *Strunk* (3) különböző égetett szeszekben 1 mg/l alatti értékeket mért, *Hoffman* (4) 0,5–23,3 mg/l határértékeket ad meg. A csapadékos minták *Cu-tartalma* átlag mintegy 5-szöröse a nem csapadékosokénak. Ez okozza a magas felső határértéket is.

A csapadékos mintákból a Cu-nak átlag 13%-a válík le. Így feltételezhető, hogy a Cu-nak csak kis része képez csapadékot, de képződésében mégis szerepet játszik. *Rankine* (8) szerint a kiválás kritikus pH-ja 4,2, csökken a csapadék-képződés pH 4,2 és 2,5 között. Jelen esetben megfigyelhető, hogy a csapadékos minták többségének pH-ja (6., 7., 9., 10. számú minta) a kritikus pH közelében van, a csapadékkiválás általában pH 4 és 4,5 között történik és a minták Cu koncentrációja többnyire 10 mg/l-nél magasabb. Ez utóbbi érték a Cu kritikus koncentrációhatárának tekinthető.

A Cu-nál jól megfigyelhető a pH és a fémtartalom közti összefüggés. Minél magasabb a pH értéke, annál alacsonyabb az előállítás során a hűtőből és edényzetből kioldott Cu (és Fe) mennyisége. *Rankine* (8) vizsgálatai szintén ezt bizonyították. A *Cu/Fe viszonyszám* viszont mutatja, hogy a pH csökkenésével viszonylag több Cu oldódik ki, mint Fe. Ezt a Cu savakban való jobb oldékony-sága magyarázhatja.

Az *Mg, Cu és Na mennyiségét* elsősorban a hígításhoz használt víz fémmennyiségét tartalmazó befolyásolja. A vizsgált mintákban az Mg átlagos mennyisége 1,6 mg/l, határértékei 0–3,4 mg/l a Ca mennyisége átlag 7,0 mg/l, ill. határértékei 0–14,9 mg/l és a Na átlaga 8,9, illetve határértékei 0–18,5 mg/l.

Hoffman (4) Mg-nál 0,1–3,9 mg/l, Ca-nál 0,2–6,3 mg/l és Na-nál 0,3–10,2 mg/l határértéket ad meg. *Meuron* (9) borpárlatban 18,2 mg/l Na értéket állapított meg. A vizsgált mintákban a *Ca/Mg arány* eléggé állandó (3–6).

A csapadékos mintákban a Mg, ill. Ca átlag 10% körüli mennyisége kerül csapadékba, tehát az Fe-hez és a Cu-hoz hasonlóan a csapadék keletkezésében szerepük lehet, jóllehet a csapadékban nem válík le jelentős Ca és Mg mennyiség. *Warwicker* (7) a Mg- és Ca-karbonát csapadék képződésének lehetőségét hangsúlyozza és demineralizált víz használatát javasolja. Ezzel kapcsolatban tanulságos lehet égetett szesz előállító üzemek által szeszhígításhoz használt vizminták analízisének néhány adatát bemutatni (3. táblázat). Látható, hogy a vizsgált minták Ca és Mg tartalma és keménysége magas, tehát szeszhígítási célra nem alkalmasak. Az adatok egyben magyarázatul szolgálhatnak egyes minták kiugróan magas Mg, Ca és Na tartalmához (például 6,13 számú minták). Az exportminták közepes Mg és Ca tartalom mellett kiugróan magas Na-tartalmúak, amit lágyított víz használata magyarázhat.

A vizsgálatokból kitűnik, hogy a különböző italfajták fémmennyiségének átlagértékei különbözőek, így célszerű lehet ezt a minőségi normákban is kifejezésre juttatni. Az egyes fajtákra adott technológia mellett a fémek koncentrációja jellemző lehet, így ennek vizsgálata eredetmeghatározásánál kiegészítő vizsgálatul szolgálhat. A hibátlan és csapadékos minták fémmennyiségének átlagértékeiből következtetni lehet arra a kritikus koncentráció-tartományra, melyben a csapadékkiválás már bekövetkezhet. Így Fe-nél az 1 mg/l feletti, Cu-nál a 10 mg/l feletti mennyiség tűnik határértéknek.

A vizsgált minták között voltak olyanok, melyek nehézfém-tartalma a szabvány által megengedett mennyiséget meghaladta. Így a vizsgálat az egészségre káros mennyiségek megállapításában is szükséges lehet. A fémmennyiség és az italok pH-ja közötti összefüggés arra mutat, hogy az előállítás során

kioldott fémnyomok mennyisége elsősorban az italok savtartalmától, ill. pH-jától függ. A csapadék kiválását az ital pH-ja és a fémek koncentrációja befolyásolja. A csapadék valószínűleg nagyrészt szerves anyagokból áll, de fémeket is tartalmaz. A fémek okozta csapadékkiválás a nyerstermékek, valamint a hígításra használt vizek analízise alapján megelőzhető, így e vizsgálatokat indokolt-nak tartjuk.

IRODALOM

- (1) *Varju, M.*: ÉVIKE 17, 64, 1971.
- (2) *Meredith, M. K. et col.*: J. A. O. A. C. 53, 12, 1970.
- (3) *Strunk, D. H., Andreasen, A. A.*: J. A. O. A. C. 50, 338, 1967.
- (4) *Hoffman, C. M. et col.*: J. A. O. A. C. 51, 580, 1968.
- (5) *Ramirez-Munoz, J., Roth, M. E.*: Flame Notes, 4, 48, 1969.
- (6) Analytical methods for atomic absorption spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, 1968.
- (7) *Warwicker, L.*: J. Sci. Food Agr. 11, 709, 1960; 14, 365, 1963.
- (8) *Rankine, B. C.*: J. Sci. Food Agr. 12, 188, 1961.
- (9) *Meuron, H. J.*: J. A. O. A. C. 46, 299, 1963.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe-, Cu-, Ca-, Mg-, Na, В ВОДКАХ МЕТОДОМ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ

M. Varjü

Авторы исследовали содержание Fe-, Cu-, Ca-, Mg-, Na- в разных водочных образцах методом атомной абсорпции. Результаты непосредственных измерений идентичны с результатами полученных после предварительного разложения. Между цветом и содержания Fe-, Cu образцов имелись зависимости. Содержание Ca-, Mg, Na зависит от качества воды применяемой для разбавления.

BESTIMMUNG DES Fe-, Cu-, Ca-, Mg-, Na-GEHALTES VON GEBRANNTEN ALKOHOLEN MITTELS DER ATOMABSORPTIONSMETHODE

M. Varju

Der Verfasser untersuchte den Fe-, Cu-, Ca-, Mg- und Na-Gehalt verschiedener gebrannter Alkoholproben mittels der Atomabsorptions-Methode. Die Resultate der direkten Messung zeigten mit den — nach vorheriger Aufschliessung erhaltenen — Resultaten eine gute Übereinstimmung.

DETERMINATION OF THE CONTENTS OF Fe, Cu, Ca, Mg and Na IN SPIRITS BY ATOMIC ABSORPTION METHOD

M. Varju

The content of iron, copper, calcium, magnesium and sodium in samples of spirits were determined by atomic absorption method. The results obtained by direct measurement were in a fair accordance with the data established after a previous decomposition. A correlation was found between the colour of the samples and their content of iron and copper, respectively. The contents of calcium, magnesium and sodium depend on the quality of waters used in the manufacturing process.