

Kis alkoholtartalmú élelmiszerek etil-alkoholtartalmának meghatározása

NAGY TIBORNÉ, FERNANDEZ RAMON* és DÁNIEL PÉTER
Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Debrecen

Érkezett: 1980. december 5.

0,5 s % etil-alkoholt tartalmazó ital maximálisan fogyasztható adagja (átlagos testsúlyt figyelembe véve) férfiak esetében 1,5 dm³ a nőknél pedig 1,0 dm³, mely 1 óra alatt lebontható alkoholmennyiséget jelent, s fogyasztása olyan dolgozók számára is megengedhető, akinek tevékenysége fokozott figyelmet és összpontosítást igényel. (1, 2)

Vizsgálatunkat a kereskedelmi forgalomból származó különböző üdítő italok, alkoholmentes, alacsony alkoholtartalmú, valamint Borsodi világos sör (10,5 B°-os) alkoholtartalmának vizsgálatával kezdtük. A mérés eredményeit az 1 táblázat tartalmazza. Az 1. és 2. eredmény az azonos gyártási idejű termék két palackjában mért etilalkoholtartalom. A mutatkozó nem elhanyagolható különbséget két lehetséges okra vezethetjük vissza.

- a) A meghatározás módszerbeli, illetve reprodukálhatóságában mutatkozó pontatlansága.
- b) Ténylegesen meglévő különbség.

Ennek eldöntése érdekében a gyakorlatban használt néhány alkoholmeghatározási módszer reprodukálhatóságát ellenőriztük.

Oxiditrimetriás eljárás

Indikátoros végpontjelzéssel

A vizsgálatra felhasznált 10 palack Traubiszóda szénsavas üdítőitalból homogenizálással átlagmintát készítettünk. Minden egyes méréshez, mérőlombikkal bemért 100 cm³ üdítőitalt használtunk fel.

A vizsgálandó termék etilalkohol-tartalmát – az előírt körülmények között (3) – az oxidálásra felhasznált kálium-bikromát oldattal egyenértékű etilalkohol mennyisége jelenti. A bikromát oldat feleslegét vas(II)-ammónium-szulfát oldattal titráljuk vissza. A meghatározást vas-ortofenantrolin indikátor jelenlétében a kékes-zöld színből gesztenyebarnába történő színátcsapásig végezzük. A 10 párhuzamos mérés eredményét a 2. táblázatban foglaltuk össze.

* Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A minta megnevezése	Alkoholtartalom tf %	
	indikátoros végpontjelzés	potenciometrikus végpontjelzés
Traubiszóda	1. 0,050	0,056
Traubiszóda	2. 0,014	0,012
Traubiszóda	1. 0,019	0,018
Traubiszóda	2. 0,030	0,021
Traubiszóda	1. 0,031	0,042
Traubiszóda	2. 0,016	0,025
Traubiszóda	1. 0,009	0,006
Traubiszóda	2. 0,011	0,012
Márka-málna	1. 0,133	0,116
Márka-málna	2. 0,310	0,347
Márka-málna	1. 0,483	0,521
Márka-málna	2. 0,249	0,231
Márka-narancs	1. 0,059	0,067
Márka-narancs	2. 0,016	0,026
Orange	1. 0,036	0,050
Orange	2. 0,009	0,021
Róna	1. 0,008	0,017
Róna	2. 0,006	0,012

2. táblázat

Alkoholtartalom x tf. %	(Δx)	(Δx) ²
0,021	0,002	0,000004
0,025	0,002	0,000004
0,021	0,002	0,000004
0,025	0,002	0,000004
0,025	0,002	0,000004
0,021	0,002	0,000004
0,016	0,007	0,000049
0,025	0,002	0,000004
0,026	0,003	0,000009

$$\bar{X} = 0,023$$

$$\Sigma(\Delta x)^2 = 0,00009$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{0,00009}{10}} = 0,003$$

$$X = 0,023 \pm 0,003 \text{ tf. \%}$$

Potenciometrikus végpontjelzéssel

A potenciometrikus titrálás során az ekvivalencia pontot a titrálás folyamán bekövetkező koncentrációváltozásokra érzékeny elektród (ún. indikátor elektród) potenciáljának mérésével állapítottuk meg. (4, 5) A meghatározást P_x Meter Radelkis No 314 type OP-107 készülékkel végeztük. Indikátor elektródként Pt elektródot használtunk, amely az elektródfolyamatban részt vevő anyagok aktivitását, az aktivitással arányos potenciáljel kialakulásán keresztül jelzi.

Az indikátorelektrod potenciálját összehasonlító elektródhoz viszonyítva mérjük. Rendszerünkben e célra kalomel (Hg; Hg₂Cl₂; Cl⁻) elektródot használtunk, amely a mintaoldat aktivitásától független, állandó feszültséget szolgáltat. Titrálás során a titrálóoldathoz, a titrálendő oldathoz való adagolása után meg-

vártuk, amíg az oldatban az egyensúly beállt, s az indikátorelektrod potenciálja felvette az egyensúlyi viszonyoknak megfelelő értéket. (A folyamat meggyorsítása érdekében a titrálandó oldatot mágneses keverővel kevertettük.) A mért eredmények alapján az ekvivalenciapont meghatározását grafikus úton végeztük.

Az elektrodpotenciál különbség ábrázolva a térfogat függvényében, az ekvivalencia ponthoz tartozó titráló oldat térfogata könnyen leolvasható. A 10 párhuzamos mérés eredményét a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Alkoholtartalom x tf. %	(Δx)	(Δx^2)
0,046	0,010	0,000100
0,054	0,002	0,000004
0,054	0,002	0,000004
0,054	0,002	0,000004
0,059	0,003	0,000009
0,059	0,003	0,000009
0,054	0,002	0,000004
0,059	0,002	0,000004
0,059	0,003	0,000009
0,059	0,003	0,000009

$$\bar{X} = 0,56 \quad \Sigma(\Delta X)^2 = 0,000156$$

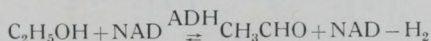
$$\sigma = \sqrt{\frac{0,000156}{10}} = 0,004$$

$$\bar{X} = 0,056 \pm 0,004 \text{ tf. \%}$$

A párhuzamos mérések és a számított szórás alapján tehát megállapíthattuk, hogy az oxiditrimetriás eljárás jól reprodukálható. Az egyes palackok közötti jelentős etilalkohol tartalom-különbség nem a meghatározás pontatlanságából ered. A módszer megbízhatóságának ellenőrzése érdekében további összehasonlító vizsgálatokat végeztünk.

Enzimés meghatározás

Az etilalkohol meghatározására igen pontos és specifikus módszer az enzimatikus alkoholtartalom-meghatározás. (6) Az alkohol-dehidrogenáz (ADH) gyenge lúgos közegben katalizálja az etil-alkohol és a nikotin-amid-adenin-dinukleotid (NAD) közötti oxidációs-redukációs folyamatot. A keletkező $\text{NAD} - \text{H}_2$ mennyisége az etil-alkohol mennyiséggel arányos és az extinkció 337, illetve 366 millimikronnál mérhető. A gyakorlati kivitel során Fermognost Blutalkohol-Testet használtunk. A reakció során az ADH enzim szemikarbazid-glikokoll pufferben ($\text{pH} = 8,7$) egy hidrogénátviteli reakciót katalizál



Az extinkció mérését SPECORD UV VIS Carl Zeiss Jena DDR spektrofotométerrel végeztük. Az extinkció értékét DIGI-CORD FOTO OPTIKA I. SZ. N° 7937 kijelző készüléken vizuálisan olvastuk le.

Alt. abs. etilalkohol felhasználásával 0,1–1,0 tf% koncentráció tartományban kalibrációs görbét vettünk fel. E szerint az extinkció 0,5 tf.% koncentráció értékig lineárisan változik. Így a vizsgálandó oldatok előkészítését ennek figyelembevételével végeztük el.

A módszerek összehasonlító vizsgálata

A vizsgálatok során a termékek metilalkohol tartalmát is meghatároztuk. (7) Megállapítottuk, metilalkoholt nyomokban sem tartalmaznak. Az oxidí-titrimetriás meghatározás (indikátoros végpontjelzéssel és potenciometrikus titrálással), valamint az enzimes módszer ellenőrzésére és a reprodukálhatóság megállapítására 5 féle, különböző etilalkoholtartalmú termékből 5–5 párhuzamos mérést végeztünk. A kapott eredményeket táblázatosan foglaltuk össze.

4. táblázat

A minta megnevezése	Alkoholtartalom tf. %		
	Indikátoros végpontjelzéssel	Potenciometrikus végpontjelzéssel	Enzimes meghatározás
Traubiszóda sűrítmény	0,149	0,159	0,115
	0,156	0,159	0,115
	0,143	0,143	0,111
	0,143	0,146	0,105
	0,156	0,146	0,105
Traubiszóda üdítő ital	0,019	0,029	0,000
	0,040	0,029	0,007
	0,040	0,039	0,002
	0,031	0,026	0,007
	0,019	0,026	0,000
Poló sör (alkoholmentes)	0,045	0,050	0,000
	0,031	0,054	0,000
	0,045	0,060	0,000
	0,048	0,060	0,000
	0,040	0,050	0,000
Nektár sör (kis alkoholtartalmú)	0,464	0,498	0,526
	0,483	0,490	0,530
	0,475	0,498	0,526
	0,478	0,483	0,528
	0,483	0,483	0,540
Borsodi világos sör (10,5 B°)	3,022	3,120	3,510
	3,022	3,022	3,420
	3,022	3,120	3,470
	3,022	3,022	3,450
	3,022	3,022	3,420

Értékelés

3 módszer 5 ismétlés

2 párhuzamos (1–2 mérés 1. adat; 3–5 mérés 2. adat)

	I.	II.	III.		
1.	0,153 0,147	0,159 0,145	0,115 0,107	0,826	0,6823
2.	0,030 0,030	0,029 0,030	0,007 0,003	0,129	0,0166
3.	0,038 0,044	0,052 0,057	0,000 0,000	0,191	0,0365
4.	0,474 0,478	0,494 0,488	0,528 0,531	2,993	8,9580
5.	3,022 3,022	3,071 3,055	3,465 3,447	19,082	364,1227
	7,438 55,3238	7,580 57,4564	8,203 67,2892	23,221 180,0694	373,8161

$$\frac{30}{1} \sum X^2 = 62,5421; \quad \left(\frac{\sum X}{1} \right)_{30}^2 = 17,9738; \quad \frac{5}{1} \left(\frac{\sum X}{1} \right)_6^2 = 62,3026;$$

$$\frac{3}{1} \left(\frac{\sum X}{1} \right)_{10}^2 = 18,0069; \quad \frac{15}{1} \left(\frac{\sum X}{1} \right)_2^2 = 62,5415$$

	Variancia táblázat				
	SQ	SZF	HQ	F _{SZ}	F _T
Összes	44,5683	29	—	—	—
Ismétlés	44,3288	9	—	—	—
Módszer	0,0331	2	0,0166	1,44	3,55
Hiba	0,2064	18	0,0115	—	—

Az egyes mérések között (öt különböző minta meghatározása és kiértékelése után) 95%-os valószínűségi szinten különbség nincs

$$F_{SZ} 1,44 < F_T 3,55$$

Szórások összehasonlítása

Fontos követelmény, hogy a kiválasztott módszer (amely érzékeny) ismételtető is legyen.

A módszer véletlen hibája:

$$\frac{\frac{2k}{1} \sum x^2 - \frac{k}{1} \left(\frac{\sum x}{1} \right)_2^2}{k} = \frac{\frac{10}{1} \sum x^2 - \frac{5}{1} \left(\frac{\sum x}{1} \right)_2^2}{5}$$

$$S_{M_1}^2 = \frac{18,7684 - 18,7683}{5} = 0,000002$$

$$S_{M_2}^2 = \frac{19,3001 - 19,3}{5} = 0,0002$$

$$S_{M_3}^2 = \frac{24,4736 - 24,4733}{5} = 0,00006$$

Első módszer véletlen hibája = 0,0045

Második módszer véletlen hibája = 0,0045

Harmadik módszer véletlen hibája = 0,0078

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} FG = n - 1 \text{ nál}$$

$$F_{1,2} = 1,0$$

$$F_{1,2} \text{ és } 3 = 3,0 \quad \underline{\underline{F_T = 3,18}}$$

Egyik módszer sem tér el szignifikánsan a másik kettőtől. (Nincs lényeges eltérés a mérési eredmények között).

Összefoglalás

Munkánk során célul tűztük ki a kis alkoholtartalmú élelmiszerek (italok) alkoholtartalmának meghatározását. Kiindulópontként alkoholmentes és kis alkoholtartalmú italokból végeztünk vizsgálatot. E vizsgálatok során tapasztaltuk, hogy az azonos gyártási idejű palackok etilalkohol-tartalma között nem elhanyagolható (esetenként nagyságrendi) különbség adódott. Munkánkkal bizonyítani kívántuk, hogy e különbség oka nem a mérés pontatlansága. Ennek érdekében meghatároztuk a vizsgált minta etilalkohol-tartalmát oxidí-titrimetriás módszerrel, indikátoros és potenciometrikus végpontjelzéssel egyaránt.

Az átlagmintából párhuzamosan végzett 10 – 10 mérés során nem tapasztaltuk a különböző palackok mérésénél mutatkozó szórást. A módszer megbízhatóságát az irodalomban specifikus, standard meghatározásként szereplő enzimes módszerrel összehasonlítva is ellenőriztük. Az 5 különböző termékből 3 féle módszerrel végzett 5 – 5 párhuzamos mérés (összesen 75) során variancia analízissel igazoltuk, hogy a mérések között 95%-os valószínűségi szinten nincs különbség. A szórások összehasonlításával megállapítottuk, hogy egyik módszer sem tér el szignifikánsan a másik kettőtől. Vizsgálati eredményeink alapján bizonyítottunk látjuk, hogy a szabvány által előírt oxidí-titrimetriás módszer kis alkoholtartalom mérésére megbízhatóan alkalmazható. A különböző palackok között mért alkoholtartalombeli különbség a vizsgálatok más területre történő kiterjesztésének szükségességét veti fel. A termékek mikrobiológiai vonatkozású ellenőrzése igazolhatná, hogy az egyes palackok mikrobiológiai állapota, a tárolás körülményei befolyásolják a vizsgálatok során mérhető etil-alkohol-tartalmat.

I R O D A L O M

- [1] *Curin I.*: Kvasny prumysl 22, 99, 1976.
- [2] *Jäger A. – Páspök I.*: Mitteilungen der Versuchsstation für das Gerungsgewerbe in Wien, 32, (3 – 4), 36, 1978.
- [3] MSZ 3620/1
- [4] MI 12744/1
- [5] MI 12744/2
- [6] *Bergmeyer, H. U.*: Methoden der Enzymatischen Analyse. Akademie – Verlag Berlin 1457, 1970.
- [7] Handbuch der Lebensmittelchemie Band II/2 Teil Springer-Verlag Berlin – Heidelberg – New York 551, 1967.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СПИРТА

Т., Надь., Р. Фернандез и П. Даниел

Авторы измеряли разницу содержания этилового спирта в бутылочных освежающих напитках того же года производства. Анализом вариации данных полученных в результате 5–5 параллельных измерений проведенных тремя методами на пяти разных продуктах (всего 75 измерений) доказали, что на 95%-ном уровне вероятности между измерениями хорошо репродуцируемых изменений не обнаружены. Сравнением рассева установили, что ни один метод не отклоняется сигнификантно от остальных двух методов. Микробиологическая проверка продуктов могла бы доказать, что в какой степени влияет микробиологическое состояние бутылок и условия их хранения на образование действительного содержания этилового спирта в некоторых бутылках.

BESTIMMUNG DES ÄTHANOLGEHALTES IN LEBENSMITTELN MIT EINEM GERINGEN ALKOHOLGEHALT

T. Nagy, Fernandez Ramon und P. Daniel

Unterschiede in der Grössenordnung des Äthanolgehaltes von Erfrischungsgetränken in Flaschen, deren Erzeugungsdaten identisch waren, wurden fallweise gemessen. Es wurde durch die Varianzanalyse von insgesamt 75 Angaben, die von 5 verschiedenen Produkten mit 3 verschiedenen Methoden mittels je 5 Parallelmessungen erhalten wurden, bestätigt wurde, dass zwischen die Messwerten bei einem Wahrscheinlichkeitswert von 95% keine Unterschiede sind, und dass diese Werte gut reproduzierbar sind. Durch Vergleich der Streuungen wurde ferner bestätigt, dass keine der Methoden von den beiden anderen wesentlich abweicht. Eine mikrobiologische Kontrolle der Produkte könnte aufklären, wie die Entwicklung der Unterschiede zwischen den tatsächlichen Äthanolgehalten der einzelnen Flaschen durch der mikrobiologische Zustand der Flaschen und durch die Lagerumstände beeinflusst wird.

DETERMINATION OF THE ETHANOL CONTENT IN FOODS CONTAINING SMALL AMOUNTS OF ALCOHOL

T. Nagy, Fernandez Ramon and P. Daniel

In some cases differences were measured in the order of magnitude of the ethanol content of bottled soft drinks whose dates of production were the same. The variance analysis of a total of 75 data obtained in respect to 5 various products by 3 different methods, on carrying out each time 5 parallel measurements proved that no differences exist between the measured values at a probability level of 95% and that these values can be well reproduced. A comparison of the scatterings has shown that neither of the methods significantly deviates from both others. A microbiological control of the products could clear up how the development of the differences between the actual ethanol contents of the individual bottles is affected by the microbiological state of the bottles and by the conditions of storage.