

## Borok redukálócukor-tartalmának meghatározása káliumferricianidos módszerrel

K Á L L A Y M I K L Ó S

Borgazdaságok Kísérleti és Minőség Ellenőrző Laboratóriuma, Budapest

Érkezett, 1975. május 12.

A borok redukálócukor-tartalmának meghatározására általánosan a Bertrand- és a Luff-Schoorl-módszer terjedt el. Pontos meghatározásokat kívánó vizsgálatok esetében a Bertrand-módszert használjuk, melynek elve az, hogy a speciális Bertrand-oldatok elegyéből a redukáló cukrok  $\text{Cu}_2\text{O}$ -t választanak le, amelyet  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -al  $\text{CuSO}_4$ -tá oxidálunk, miközben a ferriszulfát egyenértékű ferroszulfáttá redukálódik. A ferroszulfát mennyiségét – amelyből kiszámítható a  $\text{Cu}_2\text{O}$ , illetve a redukáló cukrok mennyisége – káliumpermanganátos titrálással határozzuk meg. Az átfutási idő körülbelül 2 nap.

Üzemi gyakorlatban a lényegesen gyorsabb, bár kevésbé pontos Luff-Schoorl-módszert használják. E szerint a pontosan bemért Fehling-oldat egy részét a redukáló cukrok  $\text{Cu}_2\text{O}$ -dá redukálják. A feleslegben maradt  $\text{CuSO}_4$ -et jodometriáisan tioszulfáttal visszamérjük, majd az erre a célra szolgáló táblázatból megkapjuk a tioszulfát-fogyásának megfelelő redukáló cukor mennyiségét. A Luff-Schoorl-módszer viszonylagos gyorsasága ellenére is munkajényes.

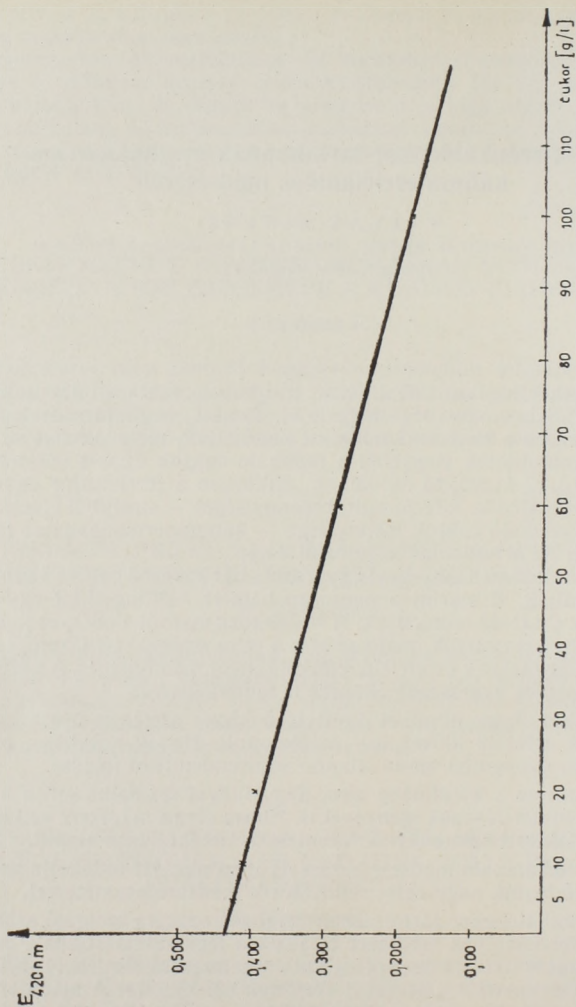
Látható tehát, hogy mindkét említett módszer esetében hosszú, vagy viszonylag hosszú átfutási idővel kell számolnunk. Ennek szűkítése, ezáltal az analitikai munka gyorsabbá tétele állandó napirenden levő feladat.

Nem mellékes az a körülmény sem, hogy idővel számolni kell a borászati vizsgálatok automatizálásának igényével is. Ehhez olyan módszert kell kiválasztani, mely a kialakított színreakciók fotometriás detektálásán alapul.

A színreakción alapuló módszer borászati alkalmazását indokolja az is, hogy üzemi laboratóriumaink nagy része rendelkezik spektrofotométerrel.

A borok redukálócukor-tartalmának meghatározására szolgáló színreakciók közül a káliumferricianidos módszert találtuk a legalkalmasabbnak. Az alkáli-ferricianidos reagens oxidáló ágensként való alkalmazása *Gentele* (1)-től származik, melynek kolorimetriás változatát *Hoffman* (2) közölte. A módszer lényege az, hogy a bor redukáló cukrai- glükóz, fruktóz – a ferricianidot ferrocianiddá redukálják. A zöld színből sárgába átmenő színsorozatot kapunk, ez a színváltozás a ferricianid-koncentráció csökkenésével, illetve a cukorkoncentráció növekedésével arányos. A kialakult szint 420 nm-en mérjük.

Kísérleti munkánk nagyrészt arra irányult, hogy a koncentrációtartományt úgy állítsuk be, hogy a színekpző reakció elég érzékeny legyen, e mellett elkerüljük a cukrok mellett előforduló komponensek (fémek, színanyagok,  $\text{SO}_2$ ) zavaró hatását. Kísérleteink alapján ez a koncentrációtartomány 5–100 ppm/cm<sup>3</sup> redukálócukor.



1. ábra  
Kalibrációs görbe redukáló cukor meghatározásához

1. ábra

### A módszer ismertetése

A bor előkészítése két hígításból áll, melyek gondos kivitelezése a mérés pontosságának egyik feltétele. 2 cm<sup>3</sup> vizsgálandó bort deszt. vízzel 200 cm<sup>3</sup>-re hígítunk. Az oldat 1 cm<sup>3</sup>-ét 100 cm<sup>3</sup>-es normál lombikba pipettázzuk, melybe előzőleg 70 cm<sup>3</sup> reagens-oldatot mértünk. Összerázás után pontosan 20 percre a lombikot forró vízfürdőre helyezük. Ezután vízcsap alatt szobahőfokra vissza-

hűtjük, majd deszt. vízzel jelig töltjük. Összerázzuk és deszt. vízzel szemben megmérjük az oldat extinkcióját 420 nm-n. A redukáló cukor mennyiségét kalibrációs görbéről olvassuk le, vagy a kalibrációs görbe egyenletéből számítjuk. A reagens-oldat összetétele a következő:

20 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vízmentes  
0,21 g  $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$   
9 g NaCl alt.

1000  $\text{cm}^3$ -re deszt. vízzel feltöltjük, egy napig szobahőfokon állni hagyjuk, majd szűrjük.

### A kalibrációs görbe felvétele

A törzsoldat készítéséhez alt. glükózt használunk. 100 g/l koncentrációjú deszt. vízzel készített oldatból 100  $\text{cm}^3$ -es normál lombikokba 5, 10, 20... 100  $\text{cm}^3$ -t mérünk, így 5, 10, 20... 100 g/l-es oldatokat kapunk. Ezután a fentiek szerint járunk el, majd megmérjük az oldatok extinkcióit, végül felvesszük a kalibrációs görbét. (Megjegyzés: A régebben nyitott dobozban álló glükózból, annak higroszkopossága miatt nem készíthető pontos törzsoldat.)

Vizsgálati eredmények:

A módszerrel 38 borminta (fehér bor, vörösbör, vermut, tokaji) redukáló-cukor-tartalmát határoztuk meg. A meghatározást *Luff-Schoorl*-módszerrel is elvégeztük. A háromszoros ismétlésben elvégzett mérések átlagából számítva a módszerek közötti különbség  $\pm 1,5$  g/l-en belül volt.

A pontosság ellenőrzésére 28 különböző, ismert cukortartalmú borhoz 5 g/l glükózt mértünk. Meghatároztuk az így előkészített borminták redukáló-cukor-tartalmát az ismertetett módszerrel, háromszoros ismétlésben. Szemléltetés-képpen 4 borminta mérési eredményeit, valamint a mérések számított jellemzőit az 1. táblázatban mutatjuk be. (A számíthatóhoz a statisztikai kiértékelésekhez általánosan használatos képleteket használtuk fel.) Az értékekből kitűnik, hogy a kalibrációs görbe koncentrációtartományában  $\pm 1$  g/l-en belül pontos eredményt kapunk.

### A módszer diskussziója

A hibalehetőségek vizsgálata kapcsán meg kellett győződnünk arról, hogy van-e különbség a vizes, a fehér, illetve vörös borból készített hígítások extinkciós értékei között; tehát zavar-e a bor színe. Ezért mind a három esetben elkészítettük a meghatározott tízezerszeres hígítást reagens-oldat nélkül, majd megmértük az oldatok extinkcióit. Ugyanezt elvégeztük reagens-oldattal is, egy bizonyos koncentrációnál. Azt találtuk, hogy pontos hígítások esetén csak a műszer (Spektromom 360) hibája okoz eltérést; a bor színe tehát a hígítások után a meghatározást nem zavarja.

Elméletileg elképzelhető lenne, hogy a borban levő redukáló anyagok – természetes reduktonok, kénessav – valamint a  $\text{Fe}^{++}$  – és  $\text{Fe}^{+++}$ -ionok zavaró hatást fejtsenek ki. A redukált ferricianid – a ferrocianid  $\text{Fe}^{+++}$ -ionokkal képzett kék színe a sárga alapszint zöldbe hajlóvá teheti, így nagyobb extinkciót mérnénk, tehát alacsonyabb cukorkoncentrációt. Figyelembe véve azonban a borban a cukor, a  $\text{Fe}^{++}$  – és a  $\text{Fe}^{+++}$ -ionok, valamint az egyéb redukáló anyagok arányát, továbbá a kiválasztott tízezerszeres hígítást, azt mondhatjuk, hogy a bekövetkező reakcióban az említett komponensek nem zavarják. Próbá-

képpen megkíséreltük a vas kimutatását a kézre hígított borból  $\alpha, \alpha'$  - dipiridil-  
lel, valamint  $K_4(FeCN)_6$ -al. Mindkét reakció negatív eredményt adott, az  
extinkciókat deszt. vízzel szemben mérve (420 nm-en) a műszer nem mutatott  
különbséget. Tehát az adott hígítás esetén a  $K_3(Fe/CN)_6 \rightarrow K_4(Fe/CN)_6$  re-  
akció lejátszódását egyedül a redukáló cukrok idézik elő, illetve más színváltozást  
a műszer nem érzékel.

A módszer a megadott hígítással az 5–100 g/l cukorkoncentrációnál a  
legpontosabb, de használható 175 g/l-ig.

1. táblázat

A cukortartalom-meghatározási módszer pontosságának ellenőrzése

Minta	$E_{420}$	Cukorkoncent- ráció g/l $a(x_i)$	Átlag g/l $\bar{x}$	Várt érték be- mérés szerint g/l $\bar{A}$	Abszolút hiba, $A - X =  h  =  \delta $	Relatív hiba $\frac{\delta}{a}$	Szórás S	Középérték szórása $S_k$	$Mg/l =$ $X \pm \frac{t_{N-1} \cdot S}{\sqrt{N}}$
1/a b c	0,362 0,360 0,361	29,042 29,848 29,445	29,445	—	—	—	0,403	0,284	$29,445 \pm 0,688$
2/a b c	0,349 0,349 0,348	34,426 34,426 34,686	34,512	34,445	0,067	$1,94 \cdot 10^{-3}$	0,156	0,110	$34,512 \pm 0,256$
3/a b c	0,383 0,381 0,384	20,575 21,381 19,768	20,575	—	—	—	0,806	0,570	$20,575 \pm 1,28$
4/a b c	0,369 0,371 0,371	26,219 25,413 25,413	25,682	25,575	0,107	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,465	0,329	$25,682 \pm 0,74^3$

2. minta = 1. minta + 5 g glükóz

4. minta = 2. minta + 5 g glükóz

$E_{420}$  = extinkció 420 nm-en

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$$S_k = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

S : Szórás

$S_k$  : Középérték szórása

$X_i$  : mért érték

$\bar{X}$  : átlag érték

N : mérések száma

M : várható érték

$t_{N-1}$  : az N-1 szabadsági fokhoz

és 95%-os statisztikus biztonsághoz tartozó

szorzótenvező; értéke: 2,776

(Student-féle elosztásból)

## IRODALOM

- (1) Gentile, A.: Chem. Zent. Bl. 1. pp. 91, 1861.
- (2) Hoffman, W. S.: J. Biol. Chem. 120, 51, 1937.
- (3) Szűcs, I.: Autoanalyser alkalmazása söripari elemzéseknél, Budapest, 1974. Diplomaterv BME.
- (4) BME Vegyészmérnöki Karának Tanszéki Munkaközössége: Élelmiszerkémiai és Technológiai Gyakorlatok, Budapest, 1971.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДУЦИРУЮЩИХ САХАРОВ В ВИНАХ МЕТОДОМ ЖЕЛЕЗОСИНЕРОДИСТОГО КАЛИЯ

*М. Каллаи*

Автор определил содержание редуцирующих сахаров в винах способом железосинеродистого калия. Редуцирующие сахара вина (глюкоза, фруктоза) редуцируют феррицианид на ферроцианид. На цветной шкале изменение цвета из зеленого в желтоватый является пропорциональным с уменьшением концентрации феррицианида и повышением концентрации сахара.

Автор измерял экстинкцию при 420 нм. Метод является полумикронным, необходимое количество образцов 2 см<sup>2</sup>. В случае 5–100 прт/см<sup>2</sup> концентрации сахара — что получил с 10 кратным расжижением вина в двух ступенях — в диапазоне экстинкции 0,2–0,4 получил измеримую калибровочную кривую. Метод подходящий и для автоматизации.

## DETERMINATION OF THE CONTENT OF REDUCING SUGARS IN IN WINES BY THE POTASSIUM HEXACYANOFERRATE (III) METHOD

*M. Kállay*

Contents of reducing sugars in wines were determined by the potassium hexacyanoferrate (III) method. Cyanoferrate (III) ions are reduced to cyanoferrate (II) ions by the reducing sugars present in wines (glucose, fructose). The colour changes of the colour transition from green to yellow are proportional to the decrease of cyanoferrate (III) concentration and, respectively, to the increase of sugar concentration. Extinctions were measured at 420 nm. The developed method is a semimicro technique, where samples of 2 cm<sup>3</sup> are required. In case of a sugar concentration of 5–100 ppm/cm<sup>3</sup> (which can be attained by a 10000-fold dilution of the wine sample carried out in two steps) an evaluable calibration straight is obtained in the extinction domain 0.2–0.4. The method is suitable also for automation.

## BESTIMMUNG DES GEHALTES AN REDUZIERENDEN ZUCKERN IN WEINEN MITTELS DER KALIUMHEXACYANOFERRAT (III) METHODE

*M. Kállay*

Der Gehalt an reduzierenden Zuckern wurde in Weinen mittels der Kaliumhexacyanoferrat (III) methode bestimmt. Die im Wein anwesenden reduzierenden Zucker (Glucose, Fructose) reduzieren die Cyanoferrat (III) ionen zu Cyanoferrat (II) ionen. Die Farbänderung der Übergangsfarbenreihe von grün zu gelb ist mit der Verminderung der Konzentration der Ferricyanid (III) ionen bzw. mit der Zunahme der Zuckerkonzentration proportionell. Die Extinktionswerte wurden bei 420 nm gemessen. Die Methode ist eine Halbmikromethode, wobei ein Muster von 2 cm<sup>3</sup> benötigt wird. Im Fall einer Zuckerkonzentration von 5–100 ppm/cm<sup>3</sup> (die durch die zehntausendfache Verdünnung des Weines in zwei Stufen vorgenommen wird) erhält man eine auswertbare Kalibrierungsgerade im Extinktionsbereich von 0,2 bis 0,4. Die Methode ist auch zur Automatisierung geeignet.