

Borászati termékek kénessavtartalmának meghatározása

S I S K A E L E M É R

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Székesfehérvár

Érkezett: 1977. április 30.

Boraszatban kénezés alatt borok, mustok és egyéb borászati termékek gázformájú, cseppfolyósított vagy oldott kéndioxiddal, illetve a kénessav sóival (káliumpiroszulfít) való kezelését értik. A boripari termékek kénezése nagyon régi pincegazdasági művelet, mely arra szolgál, hogy a bort frissen és egészségesen tartsa, azt a barnatöréstől és a bor betegségeket okozó mikroorganizmusok kifejlődésétől védje.

A musthoz vagy borhoz adott kénessav csak kis hányada marad a borban, mint szabad kénessav. A kénessav nagy része a borban levő aldehidekkel (legnagyobb hányada acetaldehid) aldehidkénessavvá egyesül más része kénessavvá oxidálódik. A kénessav a borban képződő szabad aldehidek lekötésével – mely a bor elvénülését és az ó-íz kialakulását hozza létre – kedvezően hozzájárul a bor ízének és zamatának kialakulásához is. Igen kis mértékben a kénessav glükózon is kötődik gyakorlati jelentőséggel azonban ez nem bír. Feltételezik, hogy a borban olyan kénessavat megkötő aldehid és ketocsoportokat tartalmazó anyagok is vannak, melyek még közelebről nem ismertek.

A kénessav a bor jellegének kialakulását lényegesen befolyásolja. A borban jelenlevő szabad kénessav disszociálatlan része erősen baktericid hatású. Így kénezett borokban a bort károsító baktériumok fejlődése gátolt.

A kénessav erős redukálószer, mely a bor érése folyamán biztosítja az illat és zamatanyagok redukált környezetben végbemenő fejlődését. A borok természetes redukotartalma oxigéntől elzárva képes csak hatását optimálisan kifejteni.

A kénessav túladagolása a bor élvezhetőségét csökkenti, ezért – valamint toxikus hatása miatt – alkalmazhatóságának felső határát az egyes államok bortörvényei szabályozzák.

A vonatkozó szabványok összes, szabad és kötött kénessavat különböztetnek meg. Szabad kénessav a borban levő kénessav anhidrid, mely SO_2 -ként vagy szeretlen kötésben mint H_2SO_3 , HSO_3^- és SO_3^{2-} fordul elő. Kötött kénessav a kénessav anhidridje, mely szerves kötésben acetaldehidhez, cukorhoz és más szerves anyagokhoz kötődve fordul elő.

Az összes kénessav – a kötött kénessav szabaddá tétele után – desztillációval elválasztható. A desztilláló készüléknek levegőmentesnek kell lenni, hogy oxidáció a desztilláció során ne mehessen végbé. A kénessav meghatározására a desztillátumban különböző lehetőségek vannak. A kénessavat hidrogénperoxiddal oxidálják és a keletkező kénsavat – gravimetriásan, mint benzidinszulfát (1) vagy bárium-szulfát (2), acidimetriásan (2), vagy indirekt komplexometriásan (3) – mérik. Az összes kénessav meghatározható direkt módon is jodometriásan

(4, 5, 6, 7). Ismeretes olyan módszer is, mely *Diemair* és munkatársai (6) szerint desztillációval elválasztott kénessavat méri jodometriásan.

A szabad kénessav meghatározásánál ügyelni kell arra, hogy a meghatározás során kötött kénessav ne szabaduljon fel és szabad kénessav a vizsgálandó oldatból ne távozzon el. Ha a meghatározást jodometriásan (7) végezzük a borban jelenlevő más redukáló anyagok – különösen az aszkorbinsav borkezelésben való alkalmazása óta – jófogyasztásával is számolni kell.

Paul (2) szerint a szabad kénessav hidrogénperoxid tartalmú szedőbe átdesztillálható és a keletkező kénsav acidimetriásan mérhető. Direkt polarografiás úton is meghatározható a szabad kénessav *Diemair* és munkatársai (6) szerint, mely módszerrel csak a gyakorlatilag szabad kénessavat mérjük a koordinatív kötöttet nem. *Diemair* és munkatársai (6) másik módszere a minta egyik részéből az összes szabad redukálóanyagtartalmat majd a minta egy másik részéből a kénessav széndioxid gázzal történő eltávolítása után a maradék szabad redukálóanyagtartalmat határoztatja meg. A kettő különbségéből a szabad kénessavtartalom számítható. *Kielhöfer* és *Aumann* módszerének (8) elve azonos a *Diemair* módszer elvével azzal az eltéréssel, hogy a kénessav széndioxiddal történő eltávolítása helyett a kénessavat propionaldehiddel kötik meg. Sötét mustok és borok szabad kénessavtartalmának meghatározására *Tanner* és *Reuschler* (9) módszerét vagy ennek módosított változatát (10) ajánlják, melyek potenciometriás titráláson alapulnak.

A kötött kénessavat általában az összes és szabad kénessav különbségéből számítják.

A kénessavtartalom (összes, szabad és kötött kénessav, valamint reduktonok) meghatározására borászati termékekben a vonatkozó magyar szabvány (7) jodometriás meghatározást ír elő. A végpont indikálására keményítő oldatot javasol. A jódkeményítő színe sötét oldatokban nem vagy csak nehezen értékelhető. Ezért vörös borok és borkészítmények esetén célszerű más indikálási módszert alkalmazni.

A műszeres végpontjelzés előnye, hogy a vizuális végpontindikálás szubjektív hibáját kiküszöböli. Jodometriás merésk műszeres végpontindikálására előnyben részesítik az állandó feszültség mellett két polarizált elektróddal (biampometriás titrálás vagy dead-stop titrálás) végzett mérést. Munkánkban borászati termékek kénessavtartalmának (összes, szabad, kötött kénessav és redukton anyagok) meghatározására vonatkozó jodometriás szabványmódszer amperometriás változatát mutatjuk be. Vizsgálatuk a borászati termékek kénessavtartalmának sekunder coulombmetriás meghatározási lehetőségét is. A szabvány módszer félmikrométerű, amperometriás végpontjelzésű, coulombmetriás változatát dolgoztuk ki.

Kénessavtartalom meghatározása amperometriás végpontjelzéssel

Összes kénessav meghatározása

Alkalmazott eszközök:

OH – 102 típusú polarográf,
titrálóedény beépített platina ikerelektóddal,
OP – 912 típusú mágneses keverő

A titrálóedénybe 10 cm^3 1 m nátrium-hidroxidot mérünk és pipetából 20 cm^3 bort folytatunk hozzá úgy, hogy a pipetta hegye a lúgba érjen. A titrálóedényt a csiszolt fedelével lefedjük és 15 percig időnként mágneses keverővel keverve a vizsgálandó oldatot állni hagyjuk. Ezután a polarográfhoz csatlakoztatjuk a platina ikerelektródpárt és köztük a potenciálkülönbséget 25 mV -ra állítjuk,

majd 1–2 kristály káliumjodidot és 5 cm³ (1,11 sűrűségű) kénsavat adunk a vizsgálandó oldathoz és 1/64 n káliumbijodát oldattal mágneses keverés mellett titráljuk.

Az összetartozó áramerősség és cm³ értékek alapján megszerkesztjük az amperometriás titrálási görbét, amelynek töréspontja alapján a minta összes kénessavtartalma számítható.

A szabad kénessav meghatározását a vizsgálandó mintából közvetlenül az összes kénessavra leírtak szerint végezzük.

A bor kötött kénessavtartalmát számítással határozzuk meg. A borban talált összes és szabad kénessav különbsége adja a bor kötött kénessavtartalmát.

A jodometriás kénessavtartalom meghatározásánál az összes redukáló anyag tartalmát határozzuk meg. A kénessavon kívül a borban jelenlevő egyéb redukáló anyagokat (reduktonok) a bor kénessavtartalmának lekötése után (főlegesen adott propionaldehid) a fentiekben leírtak szerint amperometriás titrálással is meghatározhatjuk.

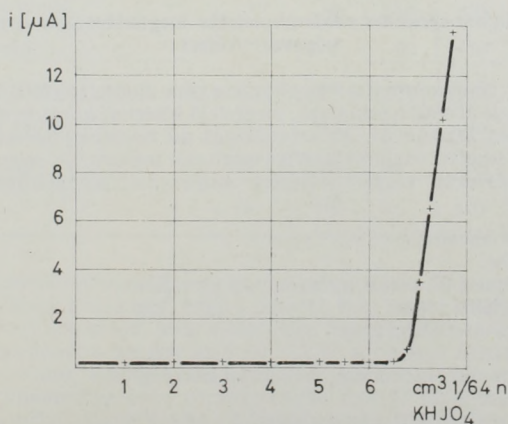
Mérési eredmények és értékelés

Az 1. ábrán pezsgő összes kénessav tartalmának meghatározása során adódott jól értékelhető amperometriás titrálási görbe látható.

Kénessav jodometriás mérése során irreverzibilis redox rendszert reverzibilis redox rendszerrel titrálunk. A kénessav-kénsav irreverzibilis redox rendszer kis alkalmazott külső feszültség hatására, mivel ezen külső feszültség nem elegendő a túlfeszültség kompenzálására, elektród reakciót nem ad, ezért a titrálás végpontja előtt – ahol a reverzibilis redox rendszer csak egyik komponense, a jodid van jelen – csak maradékáram mérhető.

A titrálás végpontja után reverzibilis redox rendszer ($2I^- = I_2 + 2e^-$) van jelen az oldatban az anódos és katódos elektródfolyamat biztosított, s mivel a jodid nagy mennyiségben van jelen a jód koncentrációtól függő – bizonyos körülmények között vele arányos – áram folyik át a cellán.

Vizsgáltuk borok összes és szabad kénessav meghatározásának reprodukálhatóságát (1. táblázat). Megállapítottuk, hogy a meghatározás reprodukálhatósága a gyakorlati követelményeket kielégíti. Az ajánlott módszer mérési ered-



1. ábra

Összes kénessav meghatározás amperometriás titrálási görbéje

Szabad és összes kénessavtartalom meghatározás reprodukálhatóságának vizsgálata

Amperometriás módszerrel				Coulombmetriás módszerrel			
kénessavtartalom							
szabad		összes		szabad		összes	
mg/l	eltérés %	mg/l	eltérés %	mg/l	eltérés %	mg/l	eltérés %
42,3	- 3,20	225,3	- 1,27	42,7	- 3,39	224,2	- 2,18
42,9	- 1,38	227,1	- 0,48	43,4	- 1,18	226,7	- 1,09
43,2	- 1,14	227,5	- 0,31	43,6	- 1,36	228,3	- 0,39
43,7	∅	228,7	+ 0,22	44,1	- 0,23	230,1	+ 0,39
43,9	+ 0,46	229,1	+ 0,39	44,5	+ 0,68	230,6	+ 0,61
44,5	+ 1,83	229,3	+ 0,48	44,9	+ 1,58	231,2	+ 0,87
45,1	+ 3,20	230,1	+ 0,83	46,1	+ 4,30	233,5	1,88
átlag mg/l	szórás %	átlag mg/l	szórás %	átlag mg/l	szórás %	átlag mg/l	szórás %
43,7	2,36	228,2	0,77	44,2	2,72	229,2	1,58

ményeit összehasonlítottuk a szabvány módszerrel (2. táblázat). A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a két módszer között szignifikáns eltérés nincs.

Kénessavtartalom sekunder coulombmetriás meghatározása amperometriás végpontjelzéssel

A sekunder coulombmetriás meghatározások alapfeltétele a reagenstermelő folyamat 100%-os áramkihasználása, megfelelő kísérleti körülmények között jó generálása esetén biztosított. Ez lehetőséget ad borászati termékek kénessavtartalmának sekunder coulombmetriás meghatározására. A sekunder coulombmetriás meghatározás végpontjelzésére amperometriás mérő módszert alkalmaztunk,

Alkalmazott készülékek:

Jódgenerátor:

OP-402 típusú Radelkis gyártmányú klordiméter

Generátor elektród pár:

Spirál platina elektród pár

Árammérő:

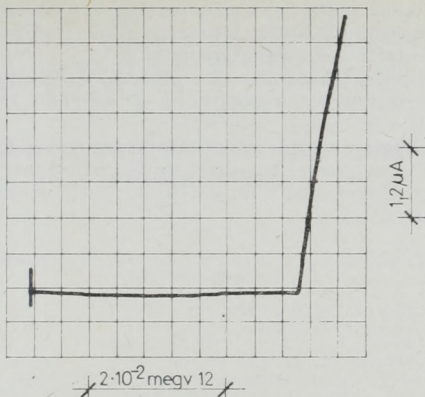
OH-102 típusú Radelkis gyártmányú polarográf

Mérőelektrod:

Titralóedény beépített platina ikerelektroddal

OH-912 típusú Radelkis gyártmányú mágneses keverő

Összes kénessav meghatározása



2. ábra

Összes kénessav amperometriás végpontjelzésű coulombmetriás meghatározásának titrálási görbéje

2. táblázat

Borászati termékek összes és szabad kénessavtartalmának meghatározása amperometriás és coulombmetriás módszerrel, valamint az MSZ 9465–72 szerint

Vizsgált minta	Amperometriás módszerrel		Coulombmetriás módszerrel		MSZ 9465–72 szerint	
	kénessavtartalom mg/l					
	szabad	összes	szabad	összes	szabad	összes
Fortuna féledés pezsgő	4,7	133	4,7	138	4,5	136
Hungaria del. édes pezsgő	3,7	98	3,8	101	3,5	100
Hungaria sec. pezsgő	4,2	107	4,0	108	4,0	105
Badacsonyvidéki rizling	29	188	33	189	31	187
Szentgyörgyhegyi rizling	19	185	17	187	17	188
Badacsonyi kéknyelű	44	228	44	229	42	225
Dörgicsei rizling	45	216	47	219	45	215

100 cm³-es mérőlombikba 25 cm³ 1 m nátriumhidroxidot adunk és pipettából 50 cm³ bort folytatunk hozzá úgy, hogy a pipetta hegye a lúgba érjen. A lombikot 15 percig állni hagyjuk, majd jelig töltés után összerázzuk. Az így kapott oldat 20 cm³-ét titrálóedénybe mérjük és 5 cm³ (1,11 sűrűségű) kénsavat és egy-két kristály káliumjodidot adunk hozzá. Majd az oldatba helyezett generátorelektrodpárt a kloridméterhez és a titrálóedénybe épített indikátorelektrodpárt a polarográfhoz csatlakoztatjuk. Az indikátorelektrodpár között a potenciálkülönbséget 25 mVoltra állítjuk. A kloridméteren a méréshatár a polarográfban a papírfutási sebesség beállítása után bekapcsoljuk a mágneses keverőt, majd

szinkron indítjuk a kloridmétert és a polarográfot. A polarográf a titrálási görbét automatikusan felrajzolja (2. ábra). A titrálási görbe töréspontja alapján a vizsgált minta kénessavtartalma meghatározható.

A módszer reprodukálhatósága (1. táblázat) és pontossága (2. táblázat) a gyakorlati követelményeket kielégíti, ha a mérendő kénessav mennyisége 20–2000 μg között van.

A meghatározás elvégezhető adott határáramértékig történő titrálással is. E módszer előnye, hogy egy vezetőelektrolittal 4–5 meghatározás is elvégezhető.

Javasolt módszerünket adaptálni kívánjuk egyéb élelmiszerek kénessavtartalmának meghatározására is.

I R O D A L O M

- (1) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 58, 98, 1929.
- (2) *Paul, F.*: Rebe u. Wein 8, 21, 1958.
- (3) *Reith, I. F. u. Willems J. I. L.*: Z.U.L. 108, 270, 1958.
- (4) *Weilmann, W. u. Walther, L.*: Z.U.L. 87, 49, 1944.
- (5) *Deibner L. u. Bernard P.*: Industr. agric. aliment. 70, 187, 1953.
- (6) *Diemair, W., Koch, J. u. Hess D.*: Z. Analyt. Chem. 178, 321, 1961.
- (7) MSZ 9465–72
- (8) *Kielhöfer, E. u. Aumann, H.*: Weinberg u. Keller 5, 25, 1958.
- (9) *Tanner, H. u. Rentschler H.*: Mitt. Leb. u. Hyg. 42, 514, 1951.
- (10) *Tanner, H. u. Greuter, E.*: Z. Obst- u. Weinban 73, 658, 1964.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ В ВИНОДЕЛЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ

Э. Шушка

Автор иодометрическим и амперометрическим методом, а также кулонометрическим методом исследовал содержание всей- и свободной сернистой кислоты в разных венгерских винах и игристых винах. На основании результатов исследования установил, что вышеупомянутые методы подходящие для определения сернистой кислоты.

BESTIMMUNG DES GEHALTES VON WEINKELLEREIPRODUKTEN AN SCHWEFLIGE SÄURE

E. Siska

Der Gehalt von verschiedenen ungarischen Weinen und Champagner an gesamte schweflige Säure und freie schweflige Säure wurde durch Jodometrie und durch amperometrische und coulometrische Endpunktanzeige untersucht. Die Untersuchungsergebnisse bestätigten die Anwendbarkeit der beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Gehaltes an schweflige Säure.

DETERMINATION OF THE SULPHUROUS ACID CONTENT IN OENOLOGICAL PRODUCTS

E. Siska

The contents of total and free sulphurous acid were investigated in Hungarian wines and champagnes by iodometry and with amperometric and coulometric end point detection. According to the obtained results, these methods are suitable for the determination of the content of sulphurous acid.