

Gyors szaharóz-kimutatás mustban és borban

TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ ÉS KOLTA REZSÓ
Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémia Tanszéke

Érkezett: 1958 november 7.

A mustok mind gyakrabban előforduló cukrozása oly módszer bevezetését teszi szükségessé, melynek segítségével ez a fennálló és érvényes rendelkezésekbe ütköző cselekmény már az átvételnél, tehát a helyszínen egyszerűen és gyorsan megállapítható.

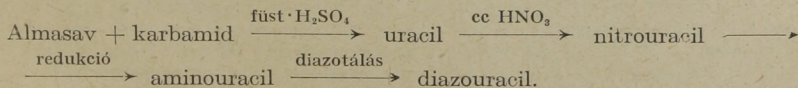
A must és bor esetleges szaharóz tartalmának kimutatására kidolgozott módszerek legnagyobb része azon alapul, hogy a redukáló cukrokat lúgos közegben elroncsolják és a változatlanul maradt szaharózt valamilyen sajátos reagenssel mutatják ki. *Rothenfusser* munkái (8, 9, 10, 11, 12) alapján mustra és borra legjobban a difenilaminos módszer terjedt el. Báriumhidroxiddal és hidrogénperoxiddal melegítve a mustot, vagy bort, minden redukáló cukor elroncsolható, a szaharóz pedig változatlanul marad és savanyú közegben difenilammal még nagy hígításban is kék színeződést ad. Ezt a reakciót tulajdonképpen a fruktóz is adja, ezért szükséges a redukáló cukrok előzetes elroncsolása. *Schlemmer* (13) mésztejjel és melegítéssel roncsol, utána alfa-naftollal mutatja ki a szaharózt. Újabb időben *Garoglio* és *Stella* (3, 4) közölték mustra és borra alkalmas szaharóz kimutatási módszert. Magnéziumoxiddal és ólomacetáttal melegítik a vizsgálandó anyagot, majd káliumpermanganáttal oxidálnak és a szüredékben difenilamin reagenssel vizsgálnak szaharózra úgy, hogy a keletkezett színes vegyületet kloroformmal kirázzák. A színárnyalatból arra is következtetnek, hogy a cukrozás szaharózzal, vagy invertcukorral történt-e. *Weger* szerint (14), azonban e módszer a cukrozás kimutatására gyakorlatilag nem teljesen megfelelő.

Az ismertetett módszerek kivitelezését megnehezíti az a körülmény, hogy alkalmazásukhoz laboratóriumi felszerelés szükséges, időszükségletük nagy, tehát helyszíni ellenőrzésre nem alkalmasak. Ezért megkíséreltük *Raybin* szaharózpróbáját (6) borra és mustra alkalmazni. A módszer elvileg arra épül, hogy 7—10 mg diazouracil 5 ml n/20 nátriumhidroxid oldatban, 10 C°-on már 40—50 mg szaharózzal is, néhány percen belül, kékeszöld színreakciót ad. A keletkezett színes vegyület magnéziumionokkal stabil csapadékot létesít. Szaharózon kívül csak az olyan oligoszaharidok adják ezt a reakciót, amelyekbe szaharóz van beépítve (rafinóz, genciánóz, sztahióz) (7). Egyéb oligoszaharidok, monoszaharidok, cukor bomlástermékek legfeljebb sárgás színeződést adnak.

A következőkben először a *Raybin*-reagens előállításával, majd e reagenssel eszközölt ellenőrzések, illetve kísérletek eredményeiről számolunk be.

A reagens előállítása.

Diazouracil előállítására legkönnyebben járható út a következő:



Uracil előállítása Davidson és Baudisch szerint (2). 100 g karbamidot hűtés közben 400 ml füstölőgő kénsavban (15% SO₃) oldunk. A hőmérséklet 10 C° alatt maradjon. Ezután 100 g almasavat adunk hozzá és vízfürdőn 1 órán át melegítjük az elegyet. 60 C° körül erős CO felszabadulás

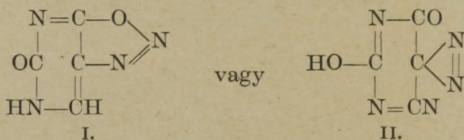
észlelhető s uracil keletkezik. Ha nitrouracilt szándékozunk előállítani, az uracil izolálása ebből a reakció-keverékből nem szükséges.

5-nitrouracil előállítása Bogert és Davidson szerint (1). A forró reakcióelegyhez erős keverés közben, választótölcsérből lassan 100 ml füstölő salétromsavat (Fs 1,5) csepegtetünk. A salétromsav erős felmelegedést okoz. A belső hőmérsékletet 105—110 C° között tartjuk oly módon, hogy a lombikot kívülről vízbe mártva hűtjük. Az egész szükséges salétromsav-mennyiség hozzáadása után, az elegyet vízfürdőn még 1 órán át melegítjük, azután lehűtjük és 1500 g darált jégre öntjük. Az 5-nitrouracil elválik és leszűrhető. Vizzel mossuk és levegőn szárítjuk. Kitermelés 55—60 g (47—51%).

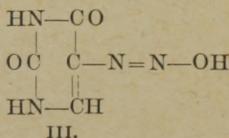
Ez a termék további tisztítás nélkül alkalmas 5-aminouracil előállítására.

5-aminouracil előállítása Bogert és Davidson szerint. (1) 17,7 g 5-nitrouracilt szuszpendálunk 10 ml cc amm. hidroxid és 250 ml víz elegyében, és keverés közben 75 g technikai nátrium hidroszulfidot (Na₂S₂O₄) adunk hozzá. Az oldat felmelegedik, 10—15 perc alatt eléri az 55 C°-ot. A keveréket ezután forrásig hevítjük, majd lehűtjük és az 5-aminouracilt (10 g) leszűrjük. A nyers terméket 10 ml cc sósav és 100 ml víz elegyében oldjuk, az oldatot kevés aktív szénnel derítjük és szűrjük. A szűrletet 300 ml-re hígítjuk, forrásig melegítjük, 10 ml cc amm. hidroxiddal kezeljük és lehűtjük. A tiszta 5-aminouracil színtelen, selymes tük alakjában válik le. Kitermelés: 9,2 g (73%).

5-diazouracil előállítása. Johnson, Baudisch és Hoffmann szerint (5) az 5-aminouracilt n sósavban — 5 C°-on 0,97 mól % nátriumnitrittel diazotálva fehér anhidridet kapunk, melynek valószínű szerkezete:



Ismeretes még a következő képletű vörös színű hidrát is:



III. és I. a hidrogénion-koncentráció függvénye. Ha II. vörös oldatát 2 n sósavval kezeljük és gyorsan lehűtjük, szép sárgás kristályokban I. válik le.

A reagens előállítására általunk alkalmazott munkamenet a következő: 10 g 5-aminouracilt, 35 ml víz és 25 ml cc sósav elegyében oldunk, az oldatot — 5 C° alá hűtjük. 5,7 nátriumnitritet 30 ml vízben oldunk, — 5 C° alá hűtjük és keverés közben a sósavas oldathoz csöpögtetjük. A hőmérséklet nem haladhatja meg a + 5 C°-ot. Az elegyet ekkor erős keverés közben újra — 5 C° alá hűtjük. Néhány perc múlva megindul a diazouracil leválása. 10 perc múlva leszűrjük, kétszer, kevés jeges vízzel, majd kétszer alkohollal mossuk és vákuumban szárítjuk. Kitermelés 6,5—7,0 g (60—65%).

A diazouracil aromás aminosokkal és fenollokkal lúgos közegben csak lassan kapcsolódik. Ultraibolya fényben gyorsan sárga, majd barna lesz és nitrogén szabadul fel. Szárazon, fénytől védve hónapokig bomlás nélkül eltartható.

Kísérleti rész

Vizsgálatok modell-oldatokban.

Munkánk során tájékozódni kellett arról, hogy a Raybin-próbát hogyan befolyásolja a lúgkoncentráció, a hőmérséklet, az egyidejűleg szaharóz mellett jelenlévő glükóz, fruktóz és kénassav.

A lúg koncentráció és a hőmérséklet hatása.

Gyors vizsgálati módszernél körülményes az eredetileg javasolt n/20 lúgkoncentráció és a 10 °C pontos betartása. Ezért egyrészt növekvő lúgkoncentrációkon, másrészt növekvő hőmérsékleten vizsgáltuk a színreakciót. A különböző lúgkoncentrációkon kapott eredményeket az I. táblázat mutatja, míg a hőmérséklet változtatásával nyert eredményeket a II. táblázat foglalja össze.

I. táblázat

A Raybin próba színe különböző lúgkoncentrációkon

Szaharóz-mennyiség 40 mg, diazouracil-mennyiség 10 mg, oldattérfogat 5 ml, hőmérséklet 10 °C, idő 4 perc.	
Natriumhidroxid töménység	Színárnyalat
0,02 n	zöldeskék
0,05 n	kékeszöld
0,1 n	kékeszöld
0,2 n	zöld
0,5 n	zöld
1,0 n	zöld

Látható, hogy nagyobb lúgkoncentrációkon kissé változik a színárnyalat, de egyéb a meghatározást befolyásoló következmény nem figyelhető meg.

II. táblázat

A Raybin próba színe különböző hőmérsékleteken

Hőmérséklet °C	Szaharóz-mennyiség 40 mg, diazouracil-mennyiség 10 mg, oldattérfogat 5 ml, lúgkoncentráció 0,25 n, idő 2 és 4 perc.	
	2 perc	4 perc mulva
5	0	világos zöld
10	világos zöld	zöld
15	világos zöld	zöld
20	világos zöld	zöld
25	világos zöld	zöld
30	zöld	sárgás zöld
35	sárgás zöld	barnás sárga

Megállapítható, hogy az eredeti közleményben ajánlott 10 C° hőmérséklet felett is elvégezhető a próba, magasabb hőmérsékleten azonban gyorsabban tűnik elő a szín és kevésbé tartós.

Glükóz és fruktóz hatása

Mivel a must cukrozásának kimutatása esetén a szaharóz mellett egyidejűleg glükóz és fruktóz is jelen van, szükséges volt annak ellenőrzése, hogy miként befolyásolják ezek a színreakciót. Ezért állandó mennyiségű szaharózhoz növekvő mennyiségben glükózt, ill. fruktózt adtunk és vizsgáltuk a kialakuló színt. (III. tábl.)

III. táblázat

A Raybin próba színe glükóz és fruktóz jelenlétében.

Diaziuracil mennyisége: 10 mg, térfogat: 5 ml, lugkoncentráció: 0,25 n, hőmérséklet 20 C°, idő: 4 perc.			
Szaharóz mg	Fruktóz mg	Glükóz mg	Színárnyalat
40	—	100	zöld
40	—	200	zöld
40	—	300	töld
40	—	400	zöld
—	—	400	világos sárga
40	100	—	zöld
40	200	—	zöld
40	300	—	sárgás zöld
40	400	—	sárgás zöld
—	400	—	(bizonytalan)
			sárga
40	200	200	zöld

A glükóz tehát nem zavarja a szaharóz kimutatását, a fruktóz azonban némileg csökkenti az érzékenységet. Ennek oka valószínűleg az, hogy a fruktózzal keletkező sárga színű vegyület a diaziouracil-szaharóz vegyület zöld színét fedi.

IV. táblázat

A Raybin próba színe különböző SO₂ tartalomnál

Szaharóz: 40 mg, glükóz 200 mg, fruktóz: 200 mg, diaziuracil: 10 mg, térfogat: 5 ml, lugkoncentráció: 0,25 n, hőmérséklet: 20 C°, idő: 4 perc.	
Szulfít, mint SO ₂ mg	Szín
—	zöld
0,5	zöld
1,0	zöld
1,0	zöld
1,5	sárgás zöld
2,0	sárgás zöld
2,5	sárgás zöld

Kénssav hatása

Megvizsgáltuk, hogy a borban és mustban esetleg jelenlevő kénssav mennyire befolyásolja a szaharóz kimutatását. Egyidejűleg 200 mg glükózt, 200 mg fruktózt is adtunk a mintához, hogy a must cukortartalmával kb. azonos összetételű mintában vizsgáljuk a reakciót (IV. táblázat).

Megállapítható volt, hogy 1,5 mg SO₂ felett (megfelel 600 mg/l SO₂-nek, ha 2,5 ml bor és 2,5 ml lúgoldattal számolunk), kissé halványabb a zöld szín. Ilyen nagy mennyiségű SO₂ azonban mustban, vagy

borban ritkán fordul elő, a zavaró hatás tehát a gyakorlatban a szaharóz kimutatást nem befolyásolja.

Vizsgálatok természetes mustokban és borokban

A szaharóz kimutatását mustban és borban a következőképpen végeztük: Kb. 10 ml mustot, vagy bort kémcsőben aktív szénnel (kb. 0,5 g) összerázunk, szűrőpapíron másik kémcsőbe 2—3 ml-t leszűrünk, a teljesen szintelen szüredéket azonos térfogatú 0,5 n nátriumhidroxiddal elegyítjük és kb. 7—10 mg szilárd diazouracilt adva hozzá, összerázunk. Néhány (2—5) perc múlva vizsgáljuk a kialakult színreakciót. 1 ml 6%-os magnéziumsulfát oldat a kiértékelést könnyebbé teszi, mivel a színes vegyület lúgos közegben a magnéziumhidroxiddal együtt csapódik ki.

Kísérleteinkhez fehér mustot (16% invert cukor, 500 mg/l összes SO_2 , 250 mg/l szabad SO_2), színes mustot (18% invert cukor 400 mg/l összes SO_2 , 230 mg/l szabad SO_2), fehér bort (12% alkohol, 120 mg/l összes SO_2 , 20 mg/l szabad SO_2) cukormentes vörös bort (12% alkohol, cukor és kén-sav nem volt benne) használtunk fel.

Különböző mennyiségű szaharózt adtunk a kísérleti mustokhoz, ill. borokhoz és az előbb ismertetett módszerrel vizsgáltuk a fellépő színreakciót. A vizsgálatokat párhuzamosan magnéziumsulfát hozzáadásával is elvégeztük. Az eredményeket az V. és VI. táblázatok mutatják.

V. táblázat

Szaharóz kimutatása mustban diazouracillal.

A musthoz adott szaharóz %	S z i n			
	must I. (fehér)		must II. (színes)	
	MgSO ₄ nélkül	MgSO ₄ -gyel	MgSO ₄ nélkül	MgSO ₄ -gyel
0	sárga	sárga	sárga	sárga
0,5	zöldes sárga	fehér	zöldes sárga	fehér
1,0	sárgás zöld	világos zöld	sárgás zöld	világos zöld
2,0	világos zöld	zöld	világos zöld	zöld
3,0	zöld	zöld	zöld	zöld
4,0	zöld	zöld	zöld	zöld

VI. táblázat

Szaharóz kimutatása borban diazouracillal.

A borhoz adott szaharóz %	S z i n			
	bor I. (fehér)		bor II. (vörös)	
	MgSO ₄ nélkül	MgSO ₄ -gyel	MgSO ₄ nélkül	MgSO ₄ -gyel
0	sárga	sárga	sárga	sárga
0,5	sárgás zöld	világos,zöld	sárgás zöld	világos zöld
1,0	világos zöld	világos zöld	világos zöld	világos zöld
2,0	zöld	zöld	zöld	zöld
3,0	zöld	zöld	zöld	zöld
4,0	sötét zöld	sötét zöld	barnás zöld	sötét zöld

1%-nál kisebb mennyiségű szaharóz mustban bizonytalanul mutatható ki; 1%-on felül azonban a kimutatás az ismertett módszerrel meg lehetőszen biztos. Borban a szaharóz már biztosabban mutatható ki, azonban vörös bornál a kialakult zöld szín kissé sárgába hajlik. Ha az aktív szenes kezelést nem végezzük eléggé gondosan, a vörös bornál barnás árnyalatot kapunk, ami valószínűleg a visszamaradó cersav következménye. A kialakult szín 5 perc után gyengül és lassan barnássárgává válik az oldat. Magnéziumsulfáttal — különösen kisebb szaharóz-koncentrációkon — könnyebben kiértékelhető a szín és hosszabb ideig állandó, így a kimutatás érzékenysége növelhető.

Irodalom:

- (1) *Bogert, M. T.—Davidson, D. J.*: J. Am Chem. Soc 55, 1667, 1933
- (2) *Davidson, D.—Baudisch, O.*: J. Am. Chem. Soc. 48, 2379, 1926.
- (3) *Garoglio, P. G.—Stella, C.*: Riv. viticolt. e enol. 8, 155, 1955.
- (4) *Garoglio, P. G.—Stella, C.*: Riv. viticolt. e. enol. 8, 385, 1955.
- (5) *Johnson, T. B.—Baudisch, O.—Hoffmann, A.*: Berichte 64, 2629, 1931.
- (6) *Raybin, H. W.*: J. Am. Chem. Soc. 55, 2603, 1933.
- (7) *Raybin, H. W.*: J. Am Chem. Soc. 59, 1402, 1937.
- (8) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 18, 135, 1909.
- (9) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 19, 261, 1910.
- (10) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 21, 554, 1911.
- (11) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 24, 93, 1912.
- (12) *Rothenfusser, S.*: Z. U. L. 24, 558, 1912.
- (13) *Schlemmer, J.*: Listy Cukrovarnické 45, 243.
- (14) *Weger, B.*: Mitt. Klosternenburg 6, 25, 1956.

БЫСТРОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ В ВИНОГРАДНОМ СОКЕ И В ВИНЕ

Л. Телегди-Ковач и Р. Колта

На основе исследований авторы установили, что цветную реакцию сахарозы — диазотурцила после соответственных изменений возможно применить для быстрого определения сахарозы присутствующей случайно в виноградном соке и в вине. Преимуществом метода является, что возможно легко и быстро произвести простыми средствами без лабораторных оборудований. Поэтому пригодно для быстрого установления фальсификации вина с сахаром на месте.

EINE SCHNELLMETHODE ZUM NACHWEIS DER ZUCKERUNG VON MOST UND WEIN

L. Telegdy Kováts—R. Kolta

Die entsprechend modifizierte Raybin-sche Diazourazil-Probe ist nach unseren Erfahrungen zum raschen Nachweis der Saccharose in Most und Wein gut geeignet. Die Vorzüge der Methode sind, dass sie mit einfachen Mitteln ohne Laboratorium und Laboratoriumsapparatur schnell ausführbar ist. Auf Grund dieser Erfahrungen ist die Methode zur Ermittlung der Zuckering von Most und Wein an Ort und Stelle besonders brauchbar.

DÉCÈLEMENT RAPIDE DU SACCHAROSE DANS DU MOÛT ET DU VIN

L. Telegdy Kováts et R. Kolta

Selon les analyses des auteurs, la réaction teinte du saccharose et du diazo-uracil de Raybin se prête au décèlement rapide du saccharose occasionnellement présent dans du moût ou du vin. Cette méthode présente l'avantage particulier ce que l'on peut pratiquer par des moyens simples, sans d'instruments de laboratoire, d'une manière tout commode et rapide. Aussi se montre-t-elle appopriée à la détection rapide des frelatages du vin par du sucre, exécutée sur les lieux.

QUICK DETECTION OF SUCROSE IN MUST AND WINE

(L. Telegdy Kováts and R. Kolta)

According to the investigations of the authors, the Raybin colour test (based on the reaction of sucrose with diazo uracyl) is suitable, with certain modifications, for the quick detection of sucrose present in must or wine. The method presents the advantage of being readily and quickly conductable with simple devices, requiring no special laboratory equipments. Accordingly, it appears to be suited for the quick detection of wine adulterations on the spot.