

Új módszer sörök és üdítőitalok széndioxid tartalmának meghatározására

SZABÓ ANDRÁS, BENDE EDE

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Győr

és HAJÓS PÉTER

Veszprémi Vegyipari Egyetem Analitikai Kémiai Tanszék

Érkezett: 1973. június 4.

A sörnek, a leggyakrabban fogyasztott szeszes italnak élvezeti értékét nagymértékben befolyásolja a szénsav tartalom. Ezért egyéb jellemzők mellett a minőség szempontjából fontos a széndioxid tartalom meghatározása.

Általában a következő módszerek használatosak:

1. gravimetrikus módszer (1)
2. gázvolumetriás módszer (2)
3. manometriás módszer (3) (4)
4. térfogatós analízis (5) (6)

A módszerek közös jellemvonása, hogy bonyolult készüléket igényelnek (gravimetriás, egyes gázvolumetriás) vagy pontatlanok (manometriás, térfogatós analízis).

Általában a pontos módszerek bonyolultságukból eredően időigényesek, pl. a gravimetriás. Rutinvizsgálatokra leginkább a manometriás módszer változatai terjedtek el (7). Vizsgálataink során olyan eljárás kidolgozását tűztük ki célul, amely gyors rutinszerű alkalmazást tesz lehetővé, s megfelelő pontosságú adatokat is szolgáltat.

A módszer elve

A sör összes savtartalmát (különböző szerves savak + szénsav), majd a szénsavmentesített sör savtartalmát titráltuk konduktometriásan, s a titrálási különbségből számítottuk a széndioxid tartalmát. Az eljárásnál a széndioxid gáz esetleges elillanása miatt visszatitrálásos elvet követtünk, azaz először a savtartalmat feleslegben alkalmazott lúggal közömbösítettük, s a visszamaradt lúgot titráltuk.

A felhasznált vegyszerek

Gyenge savak konduktometriás meghatározásához gyenge bázisok alkalmazása célszerű, mivel ebben az esetben a titrálási görbe a végpont után közelítőleg a sóvonallra esik, s így a nagy iránytangens változás következtében a görbe biztonságosan kiértékelhető (8).

A sör savtartalmának közömbösítésére legcélszerűbb metilglükamint vagy trietanolamint használni (9). Mivel a metilglükamin drága és nehezen beszerezhető vegyszer, ezért a trietanolamint használtuk. A trietanolaminban mindig található bizonyos mennyiségű mono- és dietanolamin is, ezért beméréssel nem lehet belőle pontos titerű mérőoldatot készíteni (10).

A hatóértéket benzoésav alkoholos oldatának konduktometriás titrálásával határoztuk meg. A mérőoldat hatóértéke állandónak tekinthető, ezért a titer meghatározást elegendő kéthavonta elvégezni.

A trietanolamin feleslegének visszatitrálására ecetsavat alkalmaztunk. Az ecetsav faktorát nátriumhidroxiddal való titrálással határoztuk meg fenolftalein indikátor jelenlétében.

Mérőműszer

A vizsgálatokat Radelkisz gyártmányú harangelektrodos OK-102/1 típusú konduktométerrel végeztük.

Kísérleti adatok

Mérőoldatok

0,1 n trietanolamin $f = 1,074$

0,1 n ecetsav $f = 1,089$

A vizsgálatokat 0 °C-ra hűtött sörökkel végeztük. Azért célszerű ilyen erős hűtést alkalmazni, hogy a palackok felbontásánál és a pipettázásnál fellépő CO₂ veszteséget minimálisra csökkentsük. Tapasztalataink szerint ilyen körülmények között a kipipettázott térfogatot befolyásoló habzás elhanyagolható.

A kivett sörmennyiség minden esetben 20 cm³ volt, ezt egy 400 cm³-es főző-pohárba engedjük bele, ami 30 cm³ trietanolamint tartalmazott. Az oldatot desztillált vízzel annyira hígítottuk, hogy a harangelektrodát teljesen ellepje. Az ecetsavval való visszatitrálás közben a gyors koncentráció-kiegyenlítődés elősegítésére mágneses keverést alkalmaztunk. A sör szénsavmentesítését egy órán át tartó forralással végeztük. A térfogatállandóságot egy intenzív visszacszepegő spirálhűtő biztosította. A szénsavmentesített sörből ugyancsak 20 cm³-t vettünk ki, s a már leírt módon titráltuk meg. Annak vizsgálatára, hogy hogyan változik a sör szénsavtartalma a kitöltés után, az üvegből kitöltöttünk egy pohár sört, s két perccel később az előbbiekhöz hasonlóan 20 cm³-t megtitráltunk.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A vizsgálatokat a következő sörfajtákkal végeztük:

1. Kőbányai világos sör
2. Soproni ászok sör
3. Löwer barna sör
4. Nektár gyógytápsör

Az 1. táblázatban a Soproni ászok sör titrálásánál kapott vezetőképességi értékeket tüntetjük fel.

A görbék lefutását, amelyek a sörök fajtájától függetlenül nagyon hasonlóak voltak, az 1., 2. és 3. ábrán mutatjuk be. Az ábrák a Nektár gyógytápsőrrre vonatkoznak.

A konduktometriás végpont grafikus meghatározását úgy végeztük, hogy a mérési pontok között az egyeneseket úgy húztuk, hogy a diagram görbült szakaszára egy pont se essen. A grafikon alapján a leolvásás pontossága 0,5 cm³.

Ecetsav cm ³	Vezetőképesség mS		
	felbontáskor	2 perccel felbontás után	szénsav- mentesítve
0	0,69	0,66	0,31
2	0,73	0,71	0,37
4	0,80	0,76	0,42
6	0,83	0,80	0,47
8	0,90	0,85	0,53
10	0,92	0,90	0,58
12	0,95	0,93	0,63
14	1,00	0,98	0,68
16	1,02	1,01	0,74
18	1,04	1,04	0,79
20	1,06	1,06	0,84
22	1,06	1,07	0,88
24	1,06	1,08	0,93
26	1,06	1,07	0,98
28	1,05	1,06	1,02
30	1,04	1,06	1,06
32	1,03	1,05	1,07
34	1,03	1,04	1,07
36	1,03	1,04	1,07
38	1,02	1,04	1,07
40	1,02	1,03	1,06
42	1,01	1,03	1,06
44	1,01	1,03	1,05
46	1,01	1,03	1,05
48	1,00	1,02	1,04
50	1,00	1,02	1,04
52	1,00	1,01	1,03
54	0,99	1,01	1,03
56	0,99	1,00	1,03
58	0,98	1,00	1,02
60	0,97	0,99	1,02
62	0,97	0,98	1,01
64	0,96	0,98	1,01
66	0,96	0,97	1,00
68	0,96	0,97	1,00
70	0,95	0,96	0,99
72	0,95	0,96	0,99
74	0,94	0,95	0,98
76	0,94	0,95	0,98
78	0,93	0,94	0,98
80	0,93	0,94	0,97

A kiértékelés analitikusan is elvégezhető, pl. az általunk is alkalmazott regresszióanalízis elve alapján (11). Az adatokat az 1. táblázatban megadott értékek alapján számítottuk.

A legkisebb négyzetek módszerével meghatároztuk a keresett trendfüggvényeket.

A közvetlenül a felbontás után titrált sör esetében a következő függvényeket kaptuk:

$$y_1 = 0,9927 - 0,004567 x,$$

$$y_2 = 0,8711 + 0,04200 x, \quad \text{ahol}$$

x az ecetsav fogyások sorszáma,

y-t pedig az alábbi egyenlet definiálja:

$$y = a + bx, \quad \text{ahol}$$

a és b a normál-egyenletekből számítható.

A trendfüggvények alapján két-két számított értékre felírva a két ponton átmenő egyenes egyenletét, a metszéspont a titrálás ekvivalenciapontját adja meg.

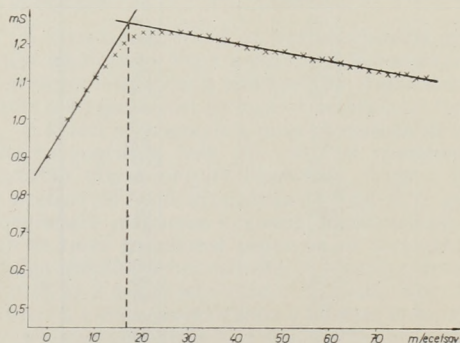
$$Y_1 = -0,002282 X + 1,11136$$

$$Y_2 = 0,021000 X + 0,70310$$

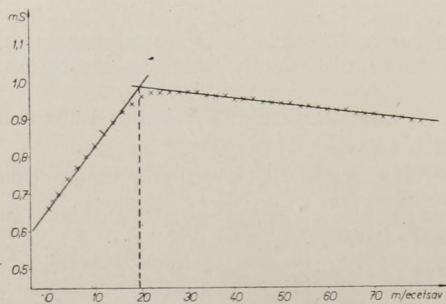
A metszéspont $17,54 \text{ cm}^3$ -nél van.

Hasonló módon eljárva, a két perccel a felbontás után vizsgált sörnél az ekvivalenciapont $18,95 \text{ cm}^3$ -nek, a szénsavmentesített sörnél pedig $29,62 \text{ cm}^3$ -nek adódott.

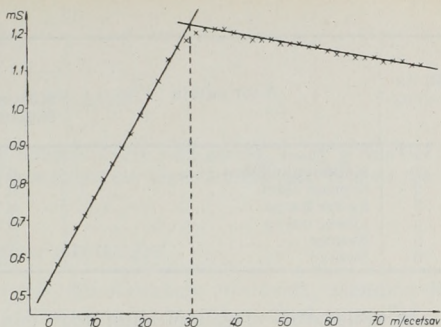
A grafikus kiértékelés alapján ugyanezen metszéspontok $17,5$, $19,0$ és $29,5 \text{ cm}^3$ -nek adódtak, tehát a kiértékelést kellő biztonsággal lehet elvégezni a diagramok alapján grafikus úton is.



1. ábra. Nektár sör titrálási görbéje azonnal felbontás után.



2. ábra. Nektár sör titrálási görbéje szénsavmentesítés után.



3. ábra. Nektár sör titrálási görbéje, szénsavmentesítés után.

A CO_2 tartalom számítása az ekvivalenciapontok ismeretében a következő: a grafikus kiértékelés alapján a szénsavas és szénsavmentesített sör visszatitrálásánál az ekvivalenciapontok különbsége $29,5 - 17,5 = 12 \text{ cm}^3$.

Az ecetsav faktora 1,089, így ez megfelel $13,07 \text{ cm}^3$ 0,1 n ecetsavnak. Ezzel a savtartalommal ekvivalens a 20 cm^3 sör CO_2 tartalma.

A szénsav, bár kétbázisú sav, de disszociációállandói között több nagyságrend különbség van, ezért trietanolaminnal csak az első lépcső titrálható, így kvázi egybázisú savként viselkedik (12). $K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$

A sör tehát $\frac{13,07}{20} \cdot 0,1 = 0,0654 \text{ n}$ szénsavnak tekinthető.

$$1 : 44 = 0,0654 : x$$

$$x = 0,0654 \cdot 44 = 2,88 \text{ g/l sör}$$

A sör fajsúlya ($s \approx 1,01$) ismeretében átszámítva súlyszázalékra, CO_2 tartalom = $0,285 \text{ s } \%$.

Képletszerűen összefoglalva:

$$x_1 = \frac{\Delta V \cdot 0,1 \cdot f \cdot 44}{20}$$

$$x_2 = \frac{x_1}{10 \text{ s}}$$

ahol:

x_1 = CO_2 tartalom $\text{g}/1000 \text{ cm}^3$ sör

x_2 = CO_2 tartalom súlyszázalék

ΔV = a titrálásra fogyott ecetsav cm^3 -ek különbsége

f = az ecetsav faktora

44 = a CO_2 mólsúlya

s = a sör fajsúlya

A 2. táblázatban összefoglaljuk a különböző sörfajták CO_2 tartalmára vonatkozó mérési adatokat.

Minta-szám	A sör fajtája	CO ₂ s %		A kettő hányadosa %-ban
		Közvetlenül a felbontás után	Két perccel a felbontás után	
1	Kőbányai világos	0,285	0,249	87
2	Soproni ászok	0,301	0,278	92
3	Löwer barna	0,226	0,226	100
4	Löwer barna	0,309	0,262	85
5	Nektár	0,320	0,261	82
6	Nektár	0,328	0,279	85

A táblázatból megállapítható, hogy felnyitás után két perccel a sör eredeti szénsavtartalma kb. 10–15%-kal csökken. A 3. mintánál az azonnal mért és a felbontás után két perccel mért szénsavtartalom között nem találtunk különbséget, de ezt jól magyarázza az a tény, hogy a minta szénsavtartalma a szabványban megadott értéknél lényegesen! alacsonyabb volt (0,30 s % helyett csak 0,226 s %), így a szabad szénsav már elillant belőle (13).

A módszer reprodukálhatóságának vizsgálata

A mérési módszer reprodukálhatóságának vizsgálatára ugyanabból a sörből 10 párhuzamos mintát vettünk, s a grafikus kiértékeléssel kapott eredményeket matematikai statisztikus módszerrel dolgoztuk fel (14). A mintákat Kőbányai világos sörből vettük. Az adatokat a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

Mintaszám	ΔV (ml)	$X = \text{CO}_2 \text{ s } \%$	X^2
1	12,5	0,297	0,08821
2	13,5	0,320	0,10240
3	12,0	0,285	0,08123
4	13,0	0,308	0,09486
5	13,0	0,308	0,09486
6	12,5	0,297	0,08821
7	12,5	0,297	0,08821
8	12,0	0,285	0,08123
9	12,5	0,297	0,08821
10	12,0	0,285	0,08123

$$\Sigma X = 2,979$$

$$\Sigma X^2 = 0,88864$$

$$SQ = \Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}$$

$$SQ = 0,88864 - \frac{8,8804}{10} = 0,0006$$

$$\text{Az átlag szórása } s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{SQ}{n(n-1)}} \cong 0,003$$

Ha $P = 5\%$ és $n = 10$, akkor $tp\% = 2,26$.

Tehát $s_{\bar{x}} \cdot tp\% = 0,007$.

$$\bar{x} = 0,298 \pm 0,007$$

Ez annyit jelent, hogy 95%-os valószínűsége van annak, hogy a mért érték a 0,291 és a 0,305 CO_2 s % közötti konfidenciaintervallumba esik, tehát a mérési adatok megbízhatók.

A módszer ellenőrzése

Az eljárás ellenőrzését különböző időpontokban mintázott, széndioxiddal dúsított üdítőitalok széndioxid tartalmának meghatározásával végeztük. Az üvegek széndioxid tartalmát a gyártás során széndioxiddal való telítés előtti és utáni súlyok különbsége adta meg (15). Eredményeinket a 4. táblázatban adjuk meg.

4. táblázat

	Betöltött CO_2 g/l	Mért CO_2 g/l	Mért/betöltött %
Jaffa üdítő			
1.	3,4	3,2	94
2.	3,1	3,0	97
3.	3,6	3,5	97
4.	3,3	3,1	94
Orange üdítő			
1.	4,7	4,4	93
2.	5,1	4,9	96
3.	5,0	4,9	98
4.	4,4	4,2	95

A mért és betöltött CO_2 tartalom közti néhány százalékos különbség a tárolás során az üdítőitalból a légtérbe került, s így veszteségként fellépő CO_2 tartalom csökkenéséből adódik.

Összefoglalásul tehát megállapíthatjuk, hogy a módszer sörök és egyéb CO_2 tartalmú üdítőitalok CO_2 meghatározására alkalmas, pontossága a követelményeket kielégíti.

IRODALOM

- [1] MSZ 8761 – 69 Sör
- [2] Lindemann, M.: Mineralwasser – Zeitung, 70, 178, 1957.
- [3] Sörpar, 1959. jan.-febr. 150.
- [4] MÉMSZ 20602 Pezsgő
- [5] Bartscher, W., Schmidt, W.: Z. analyt. Chem., 203, 168, 1964.
- [6] Schormüller: Handbuch der Lebensmittelchemie VIII./2, 1024, 1968.
- [7] ÉVIKE, 269, 1971.
- [8] Pungor E.: Oszcillometria és konduktometria. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963.
- [9] Balázs L., Pungor E.: Magyar Kémiai Folyóirat, 67, 395, 1961.
- [10] Sarudi I.: D. L. R., 68, 4, 1972.
- [11] Köves – Párniczky: Általános Statisztika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1969.
- [12] Schulek E., Szabó Z.: A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei. Tankönyvkiadó, Budapest, 1966.
- [13] Erjedézipari termékek minőségi követelményei és vizsgálati módszerei. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest, 1963.
- [14] Sváb J.: Biometriai módszerek a kutatásban. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1973.
- [15] Konzervipari zsebkönyv. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1972.

НОВЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПИВА И ОСВЕЖАЮЩИХ НАПИТКОВ

A. Сабó, Э. Бенде и П. Хайóш

Авторы разработали метод для определения содержания CO_2 в пиве и в освежающих напитках. Кондуктометрическим титрованием определили содержание всех кислот (органических кислот + углекислоты) потом содержание кислоты обезкисленных напитков. При этом методе работали по принцип обратного титрования, излишнее количество триэтаноламина, служащего для фиксации содержания кислоты измеряли обратно уксусной кислотой. Содержание углекислого газа вычислили из разницы двух титраций. Применимость метода проверяли контрольными испытаниями.

EINE NEUE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES KOHLENDIOXID- GEHALTES VON BIER UND ERFRISCHUNGSGETRÄNKEN

A. Szabó, E. Bende und P. Hajós

Die Verfasser arbeiteten ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes von Bier und Erfrischungsgetränken aus. Sie bestimmten den Gesamt-säuregehalt (organische Säuren + Kohlensäure), hernach den Säuregehalt des von der Kohlensäure befreiten Getränkes mittels konduktometrischer Titration. Es wurde das Prinzip der Rücktitrierung angewendet, der Überschuss der zur Bindung des Säuregehaltes dienenden Triäthanolamins wurde mit Essigsäure zurücktitriert. Der Gehalt an Kohlensäure wurde aus der Differenz der beiden Titrationen berechnet. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde durch Kontrollversuche bewiesen.

A NEW METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF CARBON DIOXIDE IN BEERS AND SOFT DRINKS

A. Szabó, E. Bende and P. Hajós

A method was developed for the determination of the content of carbon dioxide in beers and soft drinks. The total acid content (organic acids plus carbon dioxide) and subsequently the acid content of the drink to be tested are determined by conductometric titration. The method is based on the principle of back titration in that the excess of triethanolamine applied as a binding agent for the acids present is measured by back titration, and the content of carbon dioxide is calculated from the difference between the results of the two titrations. The suitability of the method was proved by control tests.

MÉTHODE NOUVELLE DE DOSAGE DE LA TENEUR EN OXYDE CARBONIQUE DES BIÈRES ET BOISSONS ALCOOLIQUES

A. Szabó, E. Bende et P. Hajós

Les auteurs ont développé un procédé afin de déterminer la teneur en oxyde carbonique des bières et boissons alcooliques. On a effectué, par titration conductométrique, le dosage de la teneur totale en acides (acides organiques + acide carbonique) et ensuite celui de la teneur en acides des boissons libérées d'acide carbonique. On a suivi le principe de la titration en retour, on a dosé en retour avec de l'acide acétique, l'excès de l'amine triéthanolique employé afin de lier la teneur en acides. On a calculé la teneur en acide carbonique à partir de la différence des deux titrations. On a prouvé l'applicabilité du procédé à l'aide des examens de contrôle.