

Élelmiszerek összes savtartalom meghatározási módszereinek összehasonlító vizsgálata

S Z A R V A S T I B O R és S T I A S Z N Y F E R E N C N É

Központi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Budapest

• *Érkezett: 1976. május 26.*

Az élelmiszerek minősítésére, ellenőrzésére szolgáló módszerek általában az egyes fizikai, ill. kémiai jellemzők meghatározására irányulnak és csak összességükben, az alapvető érzékszervi bírálattal együtt, az egészségügyi követelmények kielégítése esetén adhatnak megnyugtató képet a termék minőségéről a fogyasztó és a korszerű minőségellenőrzés szempontjából. Az utóbbi évtizedekben mindjobban előtérbe kerülnek a kémiai összetétel finomabb megállapítására szolgáló analízáló műszerek (pl. az aminosav-, cukoranalizátorok). A mérések tárgyilagos – a vizsgáló személytől független – egyértelmű elvégzését teszik lehetővé a vizsgálati feladatnak megfelelő elven működő végpontjelző készülékek is.

A fokozott igények ismeretében és a kifejlesztett technikai lehetőségek feltételei mellett is gyakran találkozunk olyan vizsgálati előírásokkal – esetleg a vizsgálati szabványban egymás mellett, ugyanannak a jellemzőnek meghatározására –, amelyek a leírásokban közöltek pontos végrehajtását követően eltérő, sőt változóan eltérő eredményekhez vezetnek. Több alkalommal talákoztunk ilyen esettel, amelyet az analitikai gyakorlatból feltétlenül ki kell küszöbölnünk. Az elvi megállapítás mellett gyakorlati példát mutatunk be meghatározott, de széles körűen alkalmazott élelmiszervizsgálati témakörben: a savtartalom meghatározásában. Úgy gondoljuk, hogy a témaválasztás példája használható lesz az élelmiszeranalitika analóg eseteiben az egymás mellett alkalmazható módszerek megválasztásánál is.

Áttekintve az élelmiszerek vizsgálati módszereit, közöttük a szabványokban közölteket is, megállapítható, hogy a savtartalom meghatározása az ágazatok, ill. a termékek igen széles körét érinti. Az egységes szempontokat az összes savtartalom, ill. a titrálható savtartalom meghatározására szűkítve tárgyaljuk.

A témakör szűkítése alatt azt értjük, hogy elsősorban a növényi eredetű élelmiszerek szabad savtartalmának tényleges meghatározásával foglalkozunk és érdeklődésünk nem terjed ki egyes savak, ill. a savas természetű adalékok (pl. konzerválószerke)re, vagy az illósavak elkülönített meghatározására.

A vizsgálati feladatnak ez a körülhatárolása lehetővé teszi egységes módszer kialakítását, és a célul kitűzött modellezést. Ilyen törekvéssel és megoldással találkozhatunk a hazai (1) és a nemzetközi szabványosítás (2, 3) körében is.

A borok titrálható savtartalma meghatározásának döntő módszereként a potenciometrikus végpont-jelzéses titrálás használható (1), 7,0-es pH határra. Tájékoztató módszerként lakmuszpapír (piros), vagy brómtimolkék indikátor alkalmazható attól függően, hogy színes, vagy az indikátor színét nem zavaró bort vizsgálunk.

A tartósítóipari termékek összes savtartalmának meghatározására készített KGST szabványajánlás módszere (2), a megfelelően előkészített minta oldatának térfogatot meghatározását potenciometrikus végpont-jelzéssel 8,1 pH-ra, vagy fenoltalein színváltozásáig végzi. Egy mintából végzett két meghatározás között 0,02% eltérés még megengedett. A vonatkozó ISO szabványajánlás (3) a KGST szabvánnyal lényegében egyező előírást tartalmaz és – a két mérés középértékére számított – 2 relatív % véletlen eltérést tűr meg.

Az Internationale Fruchtsaftunion (11) kiadványa, amely az üdítőitalok ajánlott vizsgálati módszereit foglalja össze, a titrálható savtartalom meghatározása fejezetében, a vizsgálati minták szénsavmentesítésére hívja fel a figyelmet. Egyébként a potenciometrikus titrálás előírása az előbb említett nemzetközi előírásokkal (2, 3), a lényegét illetően, megegyezik. Az indikátoroldatos vizsgálati eljárásnál félgömbalakú, fehér porceláncsésze használatát ajánlja, azzal a megfontolással, hogy ilyen körülmények között a fenoltalein átcsapása jól észlelhető. Tapasztalatuk szerint, ugyanis az üdítőitalok eredeti piros színe a közömbösítőskor (pH = 7) zöldre vált át, ami a rózsaszín megjelenését nem zavarja.

A felsorolt példák mutatják, hogy a műszeres vizsgálati módszerek az élelmiszeranalitikában már általánosan elterjedtek és ezek közül is a savtartalom meghatározásnál a potenciometrikus módszer az általánosan elfogadott, noha a konduktometrikus (8), oszcillometrikus módszer is használható lenne. A potenciometrikus meghatározás előnye, hogy a közvetlen pH-mérést is lehetővé teszi (4) már a meghatározás kezdete alkalmával.

Természetesen a potenciometrikus módszernél a végpont megválasztását előzetesen meg kell gondolni (pl. azt, hogy a végpont melyik inflexiós pontnál, vagy a potenciálváltozás hányadik deriváltjánál, vagy előre meghatározott pH-értéknél legyen).

A különböző savak titrálási exponense többnyire különböző (a savexponens értékek: a citromsavé 3,06, 4,74, ill. 5,40; ecetsavé 4,75; borkősavé 3,01, ill. 4,54 stb.) ez a tény regisztráló pH-mérőműszer használata esetén, egyféle savat tartalmazó mintában a minőségi megítélést is lehetővé teszi (5).

Szintelen vagy enyhén színezett oldatok térfogatot savmeghatározásánál a titrálási exponenstől függően a megfelelő indikátor kiválasztható. A titrálási exponensnek megfelelő, ill. a potenciométeren leolvasható végpont elvi megfontolások alapján összhangba hozható és erről párhuzamos, térfogatot meghatározások elvégzésével meg tudunk győződni.

Színes oldatok vizsgálatánál a kivett cseppek indikátorpapírra cseppentésével követjük a titrálás menetét egészen a végpontig. A tájékoztató térfogatot meghatározás ismétlése, ill. megfelelő begyakorlása útján a kivett cseppek következtében előforduló hiba elhanyagolhatóvá tehető. E vizsgálathoz univerzális indikátorpapír ajánlható, amelyet célszerű a mérendő oldat két cseppjével nedvesíteni. Ilyen módon az átcsapás pontosan észlelhető.

Erősen színes, zavaros vagy sötét oldatok titrálási végpontjának jelzésére megfelelőeknek bizonyultak, többek között a világító indikátorok is, amelyek a végpontot kemilumineszcencia útján előálló fény megjelenésével, vagy eltűnésével jelzik. Savak és bázisok titrálására alkalmas reverzibilisen működő indikátor pl. a lucigenin (6).

Az egységes vizsgálati eljárás érdekében általában (MSZ, RSZ) meghatározott pH-érték eléréséig végzik a térfogatot meghatározást. A pH-érték termék-típusonként szükségképpen más és más pl. bornál 7,0, gyümölcs- és zöldségkészítményeknél 8,1 pH-érték.

A műszeres mérés végpontjának (pH-érték, ill. mV érték – meghatározott hőmérsékleten) megválasztása általában a régebben alkalmazott indikátor át-

csapási intervallumának megfelelően történt. Ez a megállapítás nem zárja ki azt a lehetőséget, hogy az indikátort annak idején nem a terméknek ill. az abban uralkodóan előforduló savnak megfelelően választották ki.

Ha a vizsgálati szabványban két, vagy több módszert (döntő és gyors vizsgálati eljárást) adunk meg, úgy azoknál általánosan érvényes követelményként kellene tekintenünk, hogy a közölt módszerekkel nyerhető eredmények – a vizsgálati eljárások gondos betartása esetén – mindenkor szűk határon belül egyezők (kis véletlen eltéréssel jellemezhetőek) legyenek. Ez a feltétel nem valósul meg a tartósított élelmiszerek összes savtartalmának meghatározását előíró szabványban (7). E szabvány 2.1, ill. 2.2 pontjában közölt vizsgálati módszerek – az ún. tájékoztató módszernél színes oldat esetén ajánlott aktív szén használata miatt – nem nyújtanak kielégítő egyezést. Az ún. tájékoztató módszer még közelítő tájékoztatást sem nyújt. Ezt a megállapítást az összehasonlító vizsgálatokkal foglalkozó fejezetben vizsgálati adatokkal mutatjuk be.

Indokolt esetben még megengedhető lehet olyan módszer előírása, amely a döntő módszer megbízható, nemzetközileg elfogadott vizsgálati eredményéhez viszonyítva, csupán szűk határon belüli rendszeres hibával kivitelezhető. De a gyors, vagy tájékoztató vizsgálatok adataiból egyértelmű következtetés legyen levonható a vizsgált jellemző értékére, ill. arra, hogy a jellemző értéke az előírásnak megfelel-e. A korszerű, műszeres módszerrel párhuzamosan inkább egy körülmenyesebbnek látszó pl. cseppkivétellel kivitelezhető módszert kell a vizsgálati szabványban megadni (1), mint a látszatra egyszerűbb, derítőszer alkalmazó vizsgálati előírást. A derítőszer alkalmazása – amint azt az aktív szén használatánál már említettük, mind a derítő anyag minőségétől és mennyiségétől, mind a termék összetételétől, így savtartalmától is függően – változó, számíttással sem korrigálható, jelentős hibára vezet (8).

Vizsgálati anyagok:

A vizsgálatokhoz választott minták:
savanyúság-felöntőlé (szintelen);
szűrt, színes gyümölcsle (meggy);
töltetlen, színes savanyú cukorka (málna).

Vizsgálati módszerek:

*potenciometrikus titrálás (7),
fenoltalein indikátorral végzett titrálás (7, 9),
univerzális indikátorpapírral végzett titrálás.*

A vizsgálati anyagok előkészítése:

- törzsoldat készítése levekből: 50 cm³ oldatot 250 cm³-es mérőlombikban desztillált vízzel jelig feltöltünk és ebből a 20 %-os törzsoldatból kivett 20 cm³-nyi oldatból végezzük a térfogatot meg határozást (10);
- közvetlen titrálás levekből: 5 cm³-nyit veszünk ki a léből a meghatározáshoz, kétjelű pipettával;
- aktív színes derítés levekből: a 20 %-os törzso ldat 50 cm³-nyi mennyiségéhez 1–2 g aktív színes adunk és szűrés utá n a szűrletből 20 cm³-nyi oldatot veszünk ki a meghatározáshoz (7);
- törzsoldat készítése cukorkából: 100 g cukorkát taramérlegen 400 cm³-es főzőpohárba mérünk, 200 cm³ desztillált vízzel, keverés közben, vízfürdön feloldjuk, az 500 cm³-re feltöltött mérőlombikból 50 cm³-t veszünk ki meghatározásra (9);
- aktív színes derítés cukorka törzsoldatban: erősen színes oldat esetén

1 g aktív szén adunk feltöltés előtt a mérőlombikban levő cukoroldathoz és a feltöltést követő szűrés után 50 cm³-t használunk a térfogat meghatározáshoz.

A vizsgálati adatokat az 1., 2. és 3. táblázatok tartalmazzák:

Felöntölé savtartalma %-ban

1. táblázat

Vizsgálati eljárás		A vizsgáló intézetek jele*							Közép- érték
		1	2	3	4	5	6	7	
Potenciometrikus titrálás	törzs- oldatban	1,90	1,92	1,95	1,95	1,94	1,92	1,94	1,93
	közvet- lenül	1,90	1,94	1,95	1,90	1,93	1,92	1,94	1,93
Közvetlen titrálás indikátorral		1,90	1,88	1,94	1,93	1,93	1,92	1,93	1,92

* A vizsgálatokat a Központi, fővárosi, miskolci, pécsi, salgótarjáni, székesfehérvári és szombathelyi intézetekben végezték (szerk.).

A vizsgáló helyek között a véletlen eltérés (összehasonlíthatóság) 0,02% volt. Az érvényes vizsgálati szabvány (10) két meghatározás eredménye között a középérték 5%-át meg nem haladó különbséget – vagyis a vizsgált mintánál 0,10% terjedelmet – enged meg.

Gyümölcslé savtartalma g/l-ben

2. táblázat

Vizsgálati eljárás		A vizsgáló intézetek jele							Közép- érték
		1	2	3	4	5	6	7	
Potenciometrikus titrálás	törzs- oldatban	13,5	–	13,8	14,2	14,1	14,2	13,2	13,83
	közvet- lenül	13,4	–	13,8	14,0	14,1	14,3	13,5	13,83
Titrálás indikátorral aktív szénes derítés után		7,6	6,8	10,6	10,1	10,0	5,9	7,5	8,36
Titrálás indikátor- papírral		13,5	–	14,8	13,9	14,1	14,5	13,5	14,05

A véletlen eltérés (összehasonlíthatóság) értéke az egyes laboratóriumok között 0,35 g/l volt. A szabvány, ebben a koncentráció-tartományban 0,7 g/l terjedelmet enged meg. A harmadik sorban láthatók azok az adatok, amelyeket a szabványban megengedett mértékben és módon alkalmazott aktívszénes derítéssel nyertek. Ezen adatok számtani középértéke a potenciometrikus átlagérték 60,5%-át adták. Ezen belül a legkedvezőbb esetben a potenciometrikus átlagérték 76,6%-át, szélső esetben 42,7%-át kapták az alkalmazott aktívszén adszorbeáló tulajdonságától függően, a szabványban megadott előírás alkalmazása mellett. Az indikátorpapírral végzett végpontjelzés a titrálás néhány esetétől eltekintve – kielégítő egyezést adott.

Vizsgálati eljárás	A vizsgáló intézetek jele							Közép- érték
	1	2	3	4	5	6	7	
Törzsoldatból végzett titrálás végpontjel- zése								
Potenciometrikus	1,07	1,06	1,06	1,04	1,06	1,09	1,06	1,06
Indikátorpapírral	1,02	1,11	1,20	1,02	1,06	1,13	1,05	1,08
Indikátorral aktív sze- nes derítés után	0,93	0,99	1,05	0,84	1,08	0,99	1,00	0,98

A potenciometrikus és az indikátorpapíros módszerek véletlen hibája (összehasonlíthatósága) 0,04%. Az aktív szénrel derített törzsoldatból nyert adatok szignifikáns eltérést mutattak, így azokat az értékelésnél figyelmen kívül kellett hagynunk.

Ezúton mondunk köszönetet az összehasonlító vizsgálatban résztvevő fővárosi, miskolci, pécsi, salgótarjáni, a székesfehérvári és a szombathelyi Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet gondos, értékes munkájáért.

IRODALOM

- (1) MSZ 9472-73
- (2) RSZ 3699-72
- (3) ISO 750-68
- (4) ISO 1842-70
- (5) Erdely L. - Mázor L.; Analitikai kézikönyv 1974.
- (6) Erdely L.; Bevezetés a kémiai analízisbe II. 1969.
- (7) MSZ 3619-74
- (8) Kocsisné - Csont M. - Répási G.; ÉVIKE 20, 119, 1974.
- (9) MSZ 9438-65
- (10) MSZ 3604-52
- (11) Internationale Fruchtsaftunion Analysen 1972 Wädenswil-Zug, Schweiz.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ВСЕХ КИСЛОТ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

T. Сарваш и Штясни Ф-нэ

Авторы проводили сравнение методов определения содержания кислот в разных продуктах питания. Основным методом испытания предлагают применять потенциометрический метод, все прочие методы предлагают учесть только в качестве информативного метода.

VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNG DER BESTIMMUNGSMETHODEN
DES GESAMTGEHALTES AN SÄURE IN LEBENSMITTELN

T. Szarvas und F. Stiaszny

Die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Gesamtgehaltes an Säure in Lebensmitteln wurden miteinander verglichen. Zu Schiedsanalysen wird die potentiometrische Methode empfohlen, andere Methoden können nur als orientierende Verfahren angewendet werden.