

Porovnanie metód stanovenia SO_2 v červených vínach

Doc. Ing. MILAN DRDÁK, CSc., Doc. Ing. FEDOR MALÍK, CSc., Ing. JOLANA KAROVIČOVÁ, CSc., Ing. EVA PAVLECHOVÁ, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Bratislava

663.222 663.25

Ing. ANDREJ DOBOŠ, CSc., Komplexný výskumný ústav vinohradnícky a vinársky, Bratislava

Kľúčové slová: červené víno, stanovenie SO_2 , celkový SO_2 , potenciometrická titrácia

V súčasnej vinárskej technológii zaujíma oxid siričitý významné miesto ako prostriedok, ktorým sa zabezpečuje fyzikálnochemická a biologická stabilita vína. Jeho význam sa dáva do bezprostrednej súvislosti so schopnosťou viazať kyslík v produktoch, s ochranou proti enzymatickému a neenzymatickému hnednutiu, čím prispieva k udržaniu požadovanej farby bielych i červených vín.

Oxid siričitý sa radí medzi cudzorodé aditívne látky, a to do skupiny chemických konzervačných prísad. Dňom 1. 1. 1986 nadobudli platnosť Záväzné opatrenia č. 35, vydané hlavným hygienikom Ministerstva SSR a ČSR, ktorými sa znižuje povolený obsah voľného i celkového SO_2 vo vínach [1]. Predkladaná práca sa zaoberá stanovením voľného i celkového SO_2 vybranými metódami s cieľom porovnania metód a súčasne podáva i prehľad o praktickej hladine sledovanej cudzoroдеj látky v červených vínach.

MATERIÁL A METÓDY

Vzorky červených vín

Na stanovenie SO_2 sa použilo celkom 43 vzoriek značkového vína: Frankovka (20), Svätovavrinecké (16), Alibernet (1), André (3), Portugalské modré (1), Rulandské modré (1), Cabernet Sauvignon (1). Podstatná časť vzoriek bola z úrody 1985 a tieto boli odobrané u výrobcov v období február—marec 1986. Päť vzoriek Frankovky bolo z obchodnej siete a niekoľko označených vzoriek z predchádzajúcich rokov (1979, 1980, 1983, 1984) zo zbierok.

Jodometrické stanovenie SO_2 :

1. podľa ČSN 56 0216 [2] — 1980
2. podľa ČSN 56 0216 [3] — 1970

Stanovenia sa zakladajú na predpokladoch, že voľný SO_2 sa titruje priamo odmerným roztokom jódu. Viazaný

SO₂ sa po alkalickéj hydrolyze a okyselení stanoví ako voľný. Normovaná metóda z roku 1980 sa robí v štyroch etapách, a to titrácia voľného SO₂ a iných redukujúcich látok, titrácia iných redukujúcich látok po prídavku acetaldehydu a v dvoch etapách sa titruje viazaný SO₂ po postupnej alkalickéj hydrolyze vo vzorkách po stanovení voľného SO₂. Metóda z roku 1970 je založená na stanovení voľného SO₂ po okyselení a na stanovení celkového obsahu v pôvodnej vzorke po prídavku nadbytku NaOH a okyselení. Norma odporúča indikáciu ekvivalentného bodu škrobovým mazom. Vzhľadom na farebnosť vzoriek sa použila potenciometrická titrácia (pH meter typ OP-201/2 Radelkis) s dvojicou elektród platínová - kalomelová.

3. destilačné stanovenie SO₂ [4] je založené na oddestilovaní SO₂ po okyselení H₃PO₄ do predlohy s KOH. Po okyselení destilátu sa celkový obsah oxidu siričitého stanoví titráciou odmerným roztokom I₂.

Na jodometrické stanovenie sa použil roztok jódu $c \left(\frac{1}{2} I_2 \right) = 20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Stanovenie voľného SO₂ z dekolorizovania antokyanínov [5, 6]

Metóda je založená na meraní absorbancie (A) roztokov vína pri vlnovej dĺžke $\lambda = 520 \text{ nm}$. Jej interpretácia je založená na tom, že pri pH vína sa antokyaníny krajným prídavkom SO₂ (dvojsiričitan dvojsodný) okamžite

odfarbia — A₅₂₀. Pretože však väzby acetaldehydu a SO₂ sú oveľa pevnejšie ako väzba SO₂ s antokyanínmi, krajný prídavok acetaldehydu možno zmerať ako zvýšenie optickej hustoty celkových antokyanínov, ktoré môžu

byť odfarbené prídavkom SO₂ — A₅₂₀.

$$\text{Voľný SO}_2 \text{ (mg} \cdot \text{l}^{-1}) = \frac{3,84 (A_{520} - A_{520}^{\text{CH}_3\text{CHO}})}{A_{520} - A_{520}^{\text{SO}_2}}$$

Postup: Zmeria sa absorbancia vína pri 520 nm v 0,1 cm kyvetách — A₅₂₀. K 1,3 ml vína sa pridá 20 μl 20% Na₂S₂O₅ (čerstvo pripravený a filtrovaný cez fritu S-4) a po 1 min sa zmeria absorbancia pri

520 nm v 0,5 cm kyvetách — A₅₂₀. K 2 ml vína sa pridá 20 μl 10% vodného roztoku acetaldehydu skladovaného pri teplote 3 až 5 °C. Absorbancia sa zmeria po 45 min pri 250 nm v 0,1 cm

kyvetách — A₅₂₀.

Pozn.: Absorbancie pre výpočet voľného SO₂ sa musia prepočítať na absorbancie v 1 cm kyvetách.

Matematicko-štatistické metódy (norm. rozdelenie) [7]

Dosiahnuté výsledky sme podrobili matematicko-štatistickému spracovaniu a vypočítali sme aritmetický priemer (\bar{x}), smerodajnú odchýlku (s) a mieru presnosti metódy M na 5% hladine významnosti. Závislosť medzi stanovenými hodnotami (náhodné premenné x , y) sme posúdili na základe predpokladu lineárnej závislosti výpočtom korelačného koeficientu (r), ktorý sme testovali Studentovým testom t . Na testovanie zhodnosti výsledkov získaných dvoma rôznymi analytickými metódami, t. j. štatistickú významnosť rozdielu ($\bar{x}_A - \bar{x}_B$) sme použili grafickú Youdenovu metódu. V podstate ide o porovnanie výsledkov získaných dvoma metódami x_A , x_B v rôznych vzorkách, a to formou grafu. Graf sa zostrojí tak, že odpovedajúce dvojice x_A , x_B sa vynesú v pravouhlých súradniciach. V prípade zhodnosti výsledkov znázornená množina bodov rovnomerne rozložených okolo priamky prechádzajúcej počiatkom a má smernicu $b = 1$.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Prvá časť práce bola zameraná na porovnanie výsledkov stanovenia obsahu voľného a celkového SO₂ vo vzorkách červených vín podľa ČSN 56 0216 z roku 1970

Tab 1. Porovnanie metód stanovenia voľného a celkového SO₂ podľa ČSN 56 0216 z roku 1980 (*) a 1970 (**)

Stanovenie SO ₂ (mg · l ⁻¹)	1	2	3	4	5	\bar{x}	s	M (%)
voľný*	8,40	6,30	6,30	5,00	6,75	6,55	1,22	37,25
voľný**	16,30	18,80	15,05	15,05	16,30	16,30	1,53	18,77
celkový*	55,80	55,20	49,90	60,20	58,90	55,80	4,38	15,70
celkový**	60,22	61,48	62,70	62,10	64,00	61,32	2,25	7,34

a 1980. Vo vzorke červeného vína sme urobili 5 paralelných stanovení oboma metódami s tým, že ekvivalentný bod bol určený potenciometricky. V tab. 1 podávame prehľad o stanovenom obsahu SO₂ a vypočítaných hodnotách \bar{x} , s , M . Z tabulky je vidno, že miera presnosti stanovenia voľného i celkového SO₂ je priaznivejšia v prípade potenciometrickej titrácie červených vín pri použití metódy z r. 1970. Vzhľadom na možnosti výskytu náhodných chýb (napr. počet titrácií) sa ukázala presnejšou metóda, ktorá vyžaduje len dve titrácie, t. j. metóda z r. 1970. Navyše, táto metóda poskytuje výsledky, ktoré sú bližšie k hodnotám získaným destilačnou metódou. Z týchto dôvodov v ďalšej práci sa použila len metóda z roku 1970. Zhodnosť výsledkov stanovenia dvoma metódami sa testovala Studentovým testom t . Pre stanovenie voľného oxidu siričitého bola vypočítaná hodnota $t_v = 9,96$ a pre obsah celkového SO₂ $t_c = 2,79$. Kritická hodnota t pre daný počet stanovení a pre hladinu významnosti $\alpha = 0,05$ je $t_\alpha = 2,306$. V oboch prípadoch je vypočítaná hodnota t a t_v väčšia ako t_α , t. j. rozdiel stanovení podľa ČSN (1970 a 1980) je štatisticky významný na $\alpha = 0,05$. (Na hladine významnosti $\alpha = 0,01$ je $t_\alpha = 3,355$, t. j. po prijatí nulovej hypotézy nie je rozdiel obidvoch priemerov stanovenia celkového obsahu SO₂ štatisticky významný a môže byť vysvetlený náhodnými chybami obidvoch stanovení.)

V tab. 2, 3, 4 sú uvedené stanovené hodnoty obsahu voľného SO₂ podľa citovanej práce Somersa a Evansa (I) a podľa ČSN 1970 (II) ako aj údaje o obsahu celkového SO₂ podľa ČSN 1970 (III) a o hodnotách stanovených destilačnou metódou (IV).

Po výbere metódy na stanovenie celkového SO₂ potenciometrickou titráciou na základe miery presnosti ($M = \pm 7,34$) sme prišli k porovnaniu tejto metódy s metódou stanovenia celkového SO₂ destilačnou metódou. Miera presnosti stanovenia SO₂ destilačnej metódy pre 10 paralelných stanovení rovnakej vzorky bola vypočítaná $M = \pm 0,93$ ($n = 10$). Na testovanie zhodnosti výsledkov sme použili grafickú Youdenovu metódu. Na obr. 1 a 2 sú znázornené výsledky stanovenia celkového SO₂ získané potenciometrickou titráciou (\bar{x}_A) a destilačnou metódou (\bar{x}_B) pre vzorky Svätovavrinského (obr. 1)

Tab. 2. Stanovené hodnoty obsahu SO₂ v odrodovom červenom víne „Frankovka“

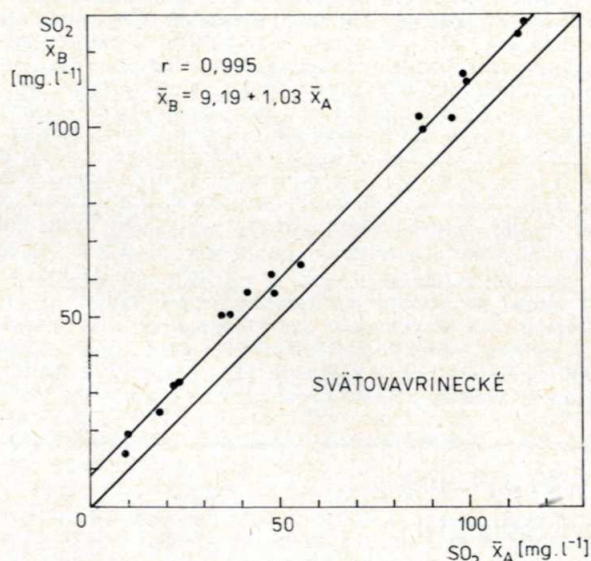
Vzorka (ročník)	SO ₂ (mg · l ⁻¹)			
	voľný (I)	voľný (II)	celkový (III)	celkový (IV)
1 (1985)	0,35	3,1	43,3	59,2
2 (1985)	0,02	3,1	33,2	43,5
3 (1985)	0,00	8,8	32,6	37,6
4 (1985)	0,05	1,9	25,1	29,8
5 (1985)	0,13	3,8	43,9	56,3
6 (1985)	0,48	16,3	60,2	59,5
7 (1985)	0,05	4,4	7,5	8,3
8 (1985)	0,09	6,3	30,1	45,4
9 (1985)	0,00	9,4	31,4	46,7
10 (1985)	0,60	23,2	47,1	48,0
11 (1985)	2,04	26,3	41,4	49,9
12 (1985)	0,25	2,5	31,4	45,1
13 (1985)	0,35	20,1	33,9	45,1
14 (1985)	0,00	8,8	85,3	100,5
15 (1979)	0,43	22,6	71,5	89,0
16 (1980)	0,31	12,6	37,6	45,8
17 (1984)	0,01	1,3	5,0	5,6
18 (1979)	0,20	11,9	113,7	126,7
19 (1983)	5,31	7,5	37,6	41,6
20 (1983)	0,11	3,8	36,7	41,6

Tab. 3. Stanovené hodnoty obsahu SO_2 v odrodovom červenom víne „Svätovavrinské“

Vzorka (ročník)	SO_2 (mg . l ⁻¹)			
	voľný (I)	voľný (II)	celkový (III)	celkový (IV)
1 (1985)	0,11	8,8	18,8	25,0
2 (1985)	0,05	8,8	22,0	31,5
3 (1985)	0,03	6,4	22,6	32,6
4 (1985)	0,01	8,8	48,9	56,3
5 (1985)	0,08	15,1	36,4	50,6
6 (1985)	0,14	7,5	96,4	101,8
7 (1985)	0,15	12,6	35,1	51,2
8 (1985)	0,14	13,8	42,7	56,4
9 (1985)	0,11	27,6	87,8	103,0
10 (1980)	0,95	24,5	56,5	62,8
11 (1983)	1,76	7,5	8,8	14,7
12 (1984)	1,42	13,8	47,7	60,8
13 (1983)	0,24	15,1	87,8	99,2
14 (1983)	0,00	13,8	99,1	113,9
15 (1984)	0,02	10,0	112,9	124,3
16 (1984)	0,02	12,6	115,4	128,6

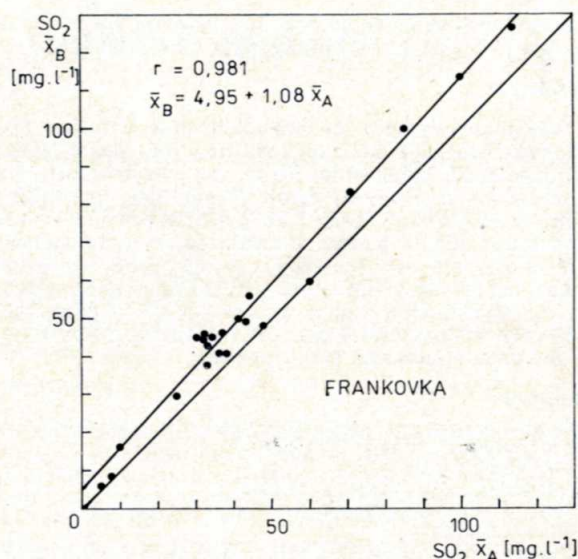
Tab. 4. Stanovené hodnoty obsahu SO_2 v ostatných vzorkách červených vín

Vzorka	SO_2 (mg . l ⁻¹)			
	voľný (I)	voľný (II)	celkový (III)	celkový (IV)
André (1)	0,04	6,2	18,8	27,8
André (2)	0,02	10,1	22,6	31,4
André (3)	0,15	8,2	25,1	32,6
Alibernet	0,48	75,1	104,1	107,5
Rulandské modré	1,85	26,4	73,4	83,8
Portugalské modré	0,11	21,3	121,7	138,2
Cabernet Sauvignon	1,76	15,1	100,4	114,6



Obrázok 1. Testovanie zhodnosti výsledkov stanovenia celkového SO_2 potenciometrickou titráciou (x_A) a destilačnou metódou (x_B) pre vzorky odrodového vína „Svätovavrinské“

a pre Frankovku (obr. 2). Pre Svätovavrinské vypočítaný korelačný koeficient $r = 0,995$ je veľmi blízky 1 a poukazuje na takmer funkčnú závislosť ($r = \pm 1$). Smernica vypočítanej rovnice priamky v tvare $y = a + bx$ ($\bar{x}_B = 9,19 + 1,03 \bar{x}_A$) je v porovnaní s rovnicou pre Frankovku ($\bar{x}_B = 4,95 + 1,08 \bar{x}_A$) menšia, t. j. bližšie k smernici 1,00. Možno povedať, že v prípade Svätovavri-



Obrázok 2. Testovanie zhodnosti výsledkov stanovenia celkového SO_2 potenciometrickou titráciou (x_A) a destilačnou metódou (x_B) pre vzorky odrodového vína „Frankovka“

neckého sú výsledky v danom rozsahu (norma pripúšťa maximálny obsah celkového SO_2 v červených vínach 180 mg . l⁻¹) zafarbené prakticky konštantnou sústavnou chybou, zatiaľ čo pre Frankovku sa musí uvažovať už zafarbenie sústavou proporcionálnou chybou. Je zaujímavé, že pri sledovaní vzájomnej závislosti oboch stanovení korelačnou analýzou bol vypočítaný i menší korelačný koeficient $r = 0,981$. Pre úplnosť je nutné uviesť, že pri sledovaní zhodnosti výsledkov pre vzorky červených vín bez ohľadu na druh ($n = 43$) má rovnice tvar $\bar{x}_B = 7,05 + 1,05 \bar{x}_A$ a hodnota korelačného koeficientu $r = 0,992$ [kritické hodnoty korelačných koeficientov sú pre $n = 16$ 0,47; $n = 20$ 0,42; $n = 43$ 0,29 na hladine významnosti $\alpha = 0,05$]. Z toho vyplýva, že pri stanovení celkového SO_2 potenciometrickou metódou možno počítať v stanovenom rozmedzí obsahu pre červené vína so systematickou chybou v intervale od 5 mg do 15 mg (obr. 1, 2).

Pri porovnaní metód sme vychádzali z toho, že pri stanovení opakovateľnosti výsledkov stanovenia SO_2 destilačnou metódou sa dosahujú presné výsledky. Správnosť metódy sme preverili metódou štandardného prídavku $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, v ktorom sme priamou titráciou určili obsah SO_2 . Po prídavku 3 rôznych koncentrácií $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (nárast ca po 10 mg . l⁻¹) do vzorky vína so stanoveným obsahom SO_2 (43,6 mg . l⁻¹) destilačnou metódou a po ustálení rovnováhy (ca 12 h) sme v pripravených vzorkách stanovili obsah SO_2 . Rozdiel medzi vypočítaným a stanoveným obsahom SO_2 sa pohyboval od 2,8 do 1,5 mg . l⁻¹ s tým, že rozdiel klesal s rastúcim prídavkom, čo možno vysvetliť presnosťou váženia a vnášaním ďalších náhodných chýb pri príprave vzoriek a vlastnom stanovení. Presnosť výsledkov je v súlade s kritériom na metódu [4] a matematicko-štatistické spracovanie výsledkov ukázalo, že metóda je aj správna pri stanovení celkového SO_2 v červených vínach.

V poslednej časti našej práce sme posúdili vzájomnú súvislosť medzi obsahom voľného SO_2 (I) a SO_2 (II). Korelačný koeficient pre Frankovku mal hodnotu $r = 0,197$ a pre Svätovavrinské $r = 0,071$. Korelačné koeficienty sú v oboch prípadoch menšie ako hodnoty kritické, t. j. medzi oboma metódami stanovenia voľného SO_2 po prijatí nulovej hypotézy nie je lineárna závislosť. Ukázalo sa, že v súlade s postupom stanovenia podľa citovanej práce Somersa a Evansa termín „voľný SO_2 “ v tomto ponímaní vyjadruje spojitosť s väzbou na antokyaníny, t. j. na antokyaníny, ktoré môžu byť odfarbené prítomným SO_2 . Nakoľko väzba acetaldehydu a SO_2 je oveľa pevnejšia ako väzba SO_2 s antokyanínmi, prejaví

sa krajný prídavok acetaldehydu zvýšením absorbancie roztokov v maxime pre antokyaníny vína (520 nm).

ZÁVER

Z výsledkov vyplýva, že pre sledovanie voľného SO_2 i napriek pomernej jednoduchosti nemožno použiť spektrofotometrické stanovenie, ktoré využíva dekolorizáciu antokyanínov a uvažovať tento pojem len vo vzťahu k antokyanínom, t. j. praktické použitie pre sledovanie jeho obsahu nie je možné. Ukázalo sa, že potenciometrické stanovenie SO_2 (celkový) je zafarbené sústavnou chybou, ktorá má s nárastom jeho obsahu mierne progresívny charakter a možno uvažovať v prípustnom rozmedzí s rozdielom 7 až 8 mg. l⁻¹ v porovnaní s destilačnou metódou stanovenia celkového SO_2 .

Literatúra

- [1] Záväzná opatrenia: „Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v potravine“. Vestník MZ SSR, 25, 1977.
- [2] ČSN 56 0216. Metódy skúšania vín. 1980.
- [3] ČSN 56 0216. Metódy skúšania vín. 1970.
- [4] PRÍBELA, A.: Analýza cudzorodých látok v potravine. 1. vyd. Alfa Bratislava 1974.
- [5] SOMERS, T. C., EVANS, M.: J. Sci. Food Agric., 23, 1977, s. 279.
- [6] SOMERS, T. C., EVANS, M.: J. Sci. Food Agric., 25, 1974, s. 1369.
- [7] ECKSCHLAGER, K., HORSÁK, I., KODEJŠ, Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod. 1. vyd., SNTL Praha 1980.

Lektoroval Ing. Anton Navara, CSc.

Drdák, M. - Doboš, A. - Malík, F. - Karovičová, J. - Pavlechová, E.: Porovnanie metód stanovenia SO_2 v červených vínach. Kvas. prům., 33, 1987, č. 7, s. 199—202.

V práci sa porovnávajú metódy stanovenia voľného SO_2 z merania absorbancie po dekolorizácii antokyanínov, potenciometrické stanovenie voľného a celkového SO_2 a stanovenie celkového SO_2 destilačnou metódou. Ukázalo sa, že destilačnú metódu možno označiť ako správnu a presnú. Vzhľadom na výsledky tejto metódy bola vypočítaná korelácia s hodnotami potenciometrického stanovenia pre víno Svätovavrinecké $r = 0,995$ a pre Frankovku $r = 0,981$. Pre 43 vzoriek rôznych druhov červených vín bol zistený korelačný koeficient $r = 0,992$ a rovnica priamky v tvare $\bar{x}_B = 7,05 + 1,05 \bar{x}_A$, t. j. výsledky sú zafarbené proporcionálnou sústavnou chybou. Výsledky stanovenia voľného SO_2 potenciometrickou titráciou a spektrofotometrickou metódou (odfarbenie antokyanínov) nemajú žiadnu súvislosť.

Дрдак, М. - Добош, А. - Малик, Ф. - Каровичова, И. - Павлехова, Е.: Сравнение методов определения SO_2 в красных винах. Квас. прум. 33, 1987, № 7, стр. 199—202.

Статья сравнивает результаты определения свободного SO_2 красных вин на основе измерения светового поглощения после обесцвечивания антоцианов, потенциометрического определения свободного и общего SO_2 и определения общего количества SO_2 методом дистилляции. Последний метод оказался точным и правиль-

ным. В сравнении с методом потенциометрии дал следующие коэффициенты корреляции: для вина Сэнт Лорен $r = 0,995$ и для вина Лимбергер $r = 0,981$. Для 43 образцов разных сортов красного вина получили коэффициент корреляции $r = 0,992$ и уравнение прямой $\bar{x}_B =$

$= 7,05 + 1,05 \bar{x}_A$, т. е. результаты имеют пропорциональную систематическую ошибку. Между потенциометрическими и спектрофотометрическими методами определения свободного SO_2 не нашли никакой связи.

Drdák, M. - Doboš, A. - Malík, F. - Karovičová, J. - Pavlechová, E.: A Comparison of the Methods of Determining SO_2 in Red Wines. Kvas. prům. 33, 1987, No. 7, pp. 199—202.

There is a comparison of the methods of determining free SO_2 from measured absorbance after decolorization of anthocyanins, potentiometric determination of free and whole SO_2 and determination of whole SO_2 by the distillation method. It has been shown that the distillation method may be a correct and precise one. In terms of the results of this method there was calculated the correlation with the values of potentiometric determination for Svätovavrinecké wine $r = 0,995$ and for Frankovka $r = 0,981$. The correlation coefficient $r = 0,992$ and an equation of straight line in the form $\bar{x}_B = 7,05 + 1,05 \bar{x}_A$ was found out for 43 samples of different brands of red wine, e. g. the results are affected by continuous and proportional errors. The results of determining free SO_2 by potentiometric titration and by spectrophotometric method (decolorization of anthocyanins) have no relation.

Drdák, M. - Doboš, A. - Malík, F. - Karovičová, J. - Pavlechová, E.: Vergleich der Methoden der SO_2 -Bestimmung in Rotweinen. Kvas. prům. 33, 1987, Nr. 7, S. 199—202.

In der Arbeit werden die Methoden der Bestimmung des freien SO_2 aus der Absorbanzmessung nach der Dekolorisation der Anthocyanine, die potentiometrische Bestimmung des freien und gesamten SO_2 und die Bestimmung des gesamten SO_2 mittels Destillationsmethode verglichen. Es zeigte sich, daß die Destillationsmethode als richtig und genau charakterisiert werden kann. Mit Hinsicht zu den Ergebnissen dieser Methode wurde die Korrelation mit den Werten der potentiometrischen Bestimmung errechnet, und zwar für die Sorten Svätovavrinecké $r = 0,995$ und Frankovka $r = 0,981$. Für 43 Proben verschiedener Rotweinsorten wurde der Korrelationskoeffizient $r = 0,992$ und die Gleichung der Geraden in der Form $\bar{x}_B = 7,05 + 1,05 \bar{x}_A$ ermittelt, woraus ersichtlich ist, daß die Ergebnisse mit einem proportionalen systematischen Fehler behaftet sind. Die Ergebnisse der Bestimmung des freien SO_2 mittels potentiometrischer Titration und durch spektrophotometrische Methode (Entfärbung der Anthocyanine) weisen keinen Zusammenhang auf.