

Inž. Božilo Janković,
Enološka stanica, Vršac

PRILOG PROUČAVANJU SADRŽAJA NITRATA U ŠIRI I VINU NOVIM POSTUPKOM UZ PRIMENU IZMENJIVAČA IONA

UVOD

Brojni istraživači su uložili mnogo truda da pronađu siguran postupak za otkrivanje patvorenih vina, ali ni do danas se u tome nije potpuno uspjelo. Kao jedna od značajnih indicija u otkrivanju falsifikovanih vina, kada se radi o dodavanju vode, bilo je dokazivanje nitrata u vinu (8, 9, 10). Mišljenja o tome ipak su podeljena. Jedni smatraju da nitrati nisu prirodni sastojak vina (8, 9, 10) dok drugi navode da se mogu dokazati i kod prirodnih vina (6), a navode se i količine od 1,9 mg/l u nedozreloj grožđi (1) ili čak i količine od 6 mg/l N_2O_5 u vinu (15).

Opisani su brojni reagensi za dokazivanje nitrata (2, 3, 4, 11, 16). No, kako svi reagensi nisu specifični za nitrati, jer daju jednaku reakciju i s nekim anionima i oksidacionim sredstvima, u poslednje vreme se navodi jedino **Griessov** reaktiv za dokazivanje nitrata (2, 11) uz prethodno redukovanje do nitrita upotrebom cinka u prahu u kiseloj sredini.

Za dokazivanje nitrata u biljnom materijalu citiraju se difenilamin (5, 7) i Griessov reagens (5).

Određivanje nitrata može se vršiti volumetrijskim, gazometrijskim, gravimetrijskim, kolorimetrijskim i polarografskim postupcima (3, 4, 13). Usled velikih prednosti, koje imaju kolorimetrijski postupci pred ostalima, danas se oni najviše i koriste. U poslednje vreme za biljni i životinjski materijal kao najprikladniji predlaže se polarografski postupak (13).

Kolorimetrijski se nitrati mogu određivati na tri načina: a) nitrovanjem fenolnog jedinjenja, b) oksidacijom organskog jedinjenja i c) redukcijom do nitrita ili amonijaka (4).

Za dokazivanje nitrata u vinu opisani su postupci sa difenilaminom uz prethodno tretiranje vina baznim olovoacetatom (8, 10), obezbojavanje epinitom i dodavanje NaCl u kristalu (6), kao i Griessov reaktiv, kojim se dokazuje predestilovana nitroza u destilatu, uz prethodno koncentrisanje vina i redukovanje nitrata u prisustvu koncentrovanog rastvora ferosulfata i koncentrovane sumporne kiseline (9).

Pošto je ovaj problem važan u kontroli vina, cilj našeg proučavanja je bio da ustanovimo: da li prirodna šira i vino sadrže nitrati i u kojim količinama ili oni zaista potiču isključivo od dodate vode?

Kako vino sadrži mnoge supstance, koje ometaju izvođenje reakcije na nitrati, mi smo koristili izmenjivače iona za izdvajanje nitrata iz šire i vina, te smo u bezbojnom eluatu mogli da ih dokazujemo i određujemo već poznatim reaktivima.

EKSPERIMENTALNI DEO

Naša istraživanja smo započeli dokazivanjem nitrata difenilaminom kako to preporučuju (8, 10). Na taj način nismo uspeli da dokažemo nitrate u prirodnom vinu. Korišćenjem postupka (9) dokazivali smo nitrate i u prirodnom vinu, ali nam se dešavalo da izostane reakcija i u slučajevima kada je morala da bude pozitivna.

Pokušavali smo da kod vina za određivanje nitrata koristimo postupak koji je opisao Bolz (4) koji se primenjuje kod biljnog ekstrakta. Tim postupkom smo dobijali uvek jako pozitivnu reakciju s fenoldisulfonskom kiselinom uz upotrebu 30% vodonik-peroksida za sagorevanje organskih supstanci. No, kako vino sadrži aminokiseline, to se upotrebom vodonik-peroksida iz aminokiselina preko amonijaka stvaraju nitrati. Tu našu pretpostavku smo i eksperimentalno potvrdili upotrebivši čisti vodeni rastvor aminokiselina (alanin, asparaginska kiselina i prolin) za analizu i dokazivanje nitrata u vinu sa i bez dodavanja vodonik-peroksida navedenim postupkom. Iste oglede smo izvodili i s vinom i ustanovili da je kod uzorka tretiranog vodonik-peroksidom intenzitet boje bio višestruko jači. Reakciju smo izvodili smesom po Nelzonu, o kojoj će se govoriti.

Za određivanje sume nitrata i nitrata u slaboobojenim zemljišnim i biljnim ekstraktima Nelzon (4) je preporučio smesu reaktiva u čvrstom stanju koja koristi osetljivu Griessovu reakciju na nitrite.

Primenili smo ovaj postupak kod slaboobojenih belih vina i šira kao i kod obezbojenih crnih vina i šira. Smesa je pogodna za direktno dokazivanje nitrata u širi i vinu, kao i za njihovo približno određivanje.

Kod obezbojavanja obojenih vina eponitom mora se voditi računa da eponit ne oduzima ili ne ostavlja nitrate u vinu.

U toku rada smo primetili da na stvaranje boje kod upotrebe smese po Nelzonu negativno utiče i alkohol. U tom smislu smo izvršili eksperimenat sa standardnim rastvorom nitrata u koncentraciji 20 mg/l u sredini 10, 20, 30, 40, 50, 60 i 70% alkohola u probi. Upoređujući ad oculus dobijenu boju s kontrolnom probom, konstatovali smo da je kod probe sa 10% alkohola intenzitet boje bio smanjen za oko 50%, dok je kod probe sa 50% alkohola reakcija potpuno izostala.

Smesu po Nelzonu koristili smo i kod dokazivanja nitrata u sokovima vinove loze (iz peteljke, lista i grozda, lista i u soku zrele bobice, koja je prethodno oprana destilovanom vodom). Reakcija je uvek bila pozitivna. Difenilaminom nismo uspeli da dokažemo nitrate u soku zrele bobice, jer smo dobijali mrku boju usled ugljenisanja šećera sumpornom kiselinom, dok smo kod peteljke lista i grozda dokazali prisustvo nitrata.

Navedenu smesu smo koristili za dokazivanje nitrata u čistom vodenom rastvoru i dobijali pozitivnu reakciju u koncentraciji 1 mg/l u sredini sirćetne kiseline 1:4, kod pH 2,0 —2,5. Kako ta smesa, pored cinka u prahu za redukciju nitrata do nitrata, sadrži i mangan sulfat, to je redukcija sigurnija, potpunija i boja stabilnija. Prema našim ogledima, ta smesa je pogodnija za dokazivanje nitrata u odnosu na korišćenje samo cinka u prahu i Griessovog reaktiva u rastvoru, kako to preporučuje Charlot (2). Ako u rastvoru ima još nerastvorenog cinka, primetili smo da se stvorena crvena boja mućkanjem epruvete gubi i kasnije se više ne vraća.

Kod belog vina vršili smo probu na nitrite Griessovim reaktivom u rastvoru. Reakcija je bila negativna. Kod istog uzorka reakcija na nitrate bila je pozitivna, kako smesom po Nelzonu, tako i korišćenjem samo cinka u prahu za redukciju i Griessovog reaktiva, kako to preporučuje Charlot (2). Cink se dodaje u vrlo maloj količini i na redukciju treba čekati od 3 do 10 minuta (2).

IZDVAJANJE NITRATA IZ ŠIRE I VINA NA STUBU IZMENJIVAČA IONA

Da bi uklonili sve supstance, koje smetaju manje ili više kod izvođenja pojedinih reakcija na nitrate, došli smo na ideju da vršimo izdvajanje nitrata iz vina pomoću jako baznih anionskih smola. Eksperimente smo izvodili sa smolom u hloridnom, bikarbonatnom i sulfatnom obliku. U toku rada smo ustanovili da je za naše svrhe dovoljno upotrebiti 0,5 g smole sa stubom dužine 3,3—3,5 cm, unutrašnjeg promera 0,5 cm.

Kroz takav stub smo propuštali od 10 do 50 ml vina. Kontrolom propuštenog vina (eluata) na prisustvo nitrata smesom po Nelzonu, uvek smo imali negativnu reakciju. Eluiranje nitrata sa stuba vršili smo odgovarajućim rastvorima hlorida, bikarbonata ili sulfata. U tako dobijenom bezbojnom eluatu vršili smo dokazivanje i određivanje nitrata i to: smesom po Nelzonu (4), difenilaminom (14), brucinom (1, 14), Na-salicylatom (14) i fenoldisulfonskom kiselinom (4).

Napominjemo da eluat dobijen sa stuba u hloridnom obliku nije pogodan za rad sa Na-salicylatom i fenoldisulfonskom kiselinom, jer se mora potpuno istaložiti i odstraniti hlor ioni rastvorom srebro-sulfata. To je potrebno, jer dolazi do gubitka u nitratu prilikom dodavanja sumporne kiseline ostatku nakon isparavanja. Gubici mogu da budu i 100%, što zavisi o količini hlorida u ispitivanom uzorku. Radi toga se pri korišćenju tih reagensa preporučuje eluat sa stuba u bikarbonatnom ili sulfatnom obliku.

Kako nismo znali kapacitet izmene naše smole (Ionenaustauscher III -Merck) to smo ustanovili sami, propuštanjem rastvora nitrata poznate koncentracije do potpunog zasićivanja smole, nitrat-ionima. Našli smo da 1 g naše smole vezuje 60,2 mg nitrat-iona, ako je stub u hloridnom obliku, 63,6 mg sa stubom u bikarbonatnom obliku i 24,3 mg u sulfatnom obliku.

U pogledu eluiranja nitrata s pojedinih stubova, ustanovili smo da eluiranje ide najbrže sa stuba u hloridnom obliku, zatim bikarbonatnom, a najsporije sa stuba u sulfatnom obliku.

Da bi smo imali pouzdani materijal za rad sami smo preradili 15 sorata grožđa, i vršili dokazivanje i određivanje nitrata u širi i vinu, propuštanjem kroz stub smole u hloridnom obliku. Kako je eluat bezbojan, reakcija je jako vidljiva, tako da smo difenilaminom dokazivanje vršili i u 0,1 ml eluata (što je odgovaralo 0,1 ml. vina).

Poznato je da i neki drugi anioni-vanadati i chlorati daju plavoljubičastu boju sa difenilaminom. Kako vino sadrži vanadijuma u vrlo malim količinama, hteli smo da proverimo da li naš eluat sadrži vanadata i hlorata. U tu svrhu smo uzeli vodeni rastvor amonijum vanadata, a zatim i kalijum hlorata i tretirali ponaosob smesom po Nelzonu. Crvena boja se nije pojavila, što je dokaz da eluat sadrži nitrate. Amonijum vanadat je u prisustvu cinka dao slabo plavičastu boju.

Pozitivnu reakciju kod rastvora vanadata i hlorata dobili smo ne samo difenilaminom (14), već i brucinom (14, 16) iako se prema nekim autorima brucin smatra za specifičan reagens na nitrata (Mokranjac).

Kontrolisanjem rastvora vanadata fenoldisulfonskim postupkom, nakon dodavanja reaktiva dobili smo plavu boju koja je prešla u žutu po dodavanju amonijaka.

Proveravanjem na mnogobrojnim uzorcima šire i vina, kao i njihovim eluatima s većim brojem reaktiva ustanovili smo prisustvo nitrata.

POSTUPAK ZA ODREĐIVANJE NITRATA U ŠIRI I VINU

Princip postupka

Postupak se zasniva u vezivanju nitrata iz propuštenog vina na stubu jake anionske smole u hloridnom obliku, zatim eluiranju nitrata rastvorom 2M NaCl i određivanje u eluatu postupkom koji je predložio Nelson (4) za bezbojni zemljišni i biljni ekstrakt, koji smo primenili i uskladili za vino. Mogu se koristiti i postupci sa difenilaminom (14) i brucinom (14, 16).

TEHNIKA RADA

Pripremi se stub od 0,5 g smole, visine 3,3—3,5 cm, unutrašnjeg promera 0,5 cm. Smola se prevede u hloridni oblik propuštanjem potrebne količine 2M rastvora NaCl. Nakon toga se stub pere destilovanom vodom, radi ispiranja suvišnog hlorida. Kontrola na hlor ion vrši se rastvorom n/10 AgNO₃. Čim je reakcija na hlor -ion negativna, kroz stub se propusti 10 ml šire ili vina (mi smo propuštali i do 50 ml vina). Brzina proticanja vina treba da bude 10—15 kapi/min. Po završenom proticanju vina, stub se ponovo pere destilovanom vodom po potrebi (više vode kod šire, slatkog i crnog vina, a manje kod belog). Mi smo koristili od 10 do 30 ml vode za pranje, koja se odbaci, jer u njoj nema nitrata. Brzina proticanja vode za pranje stuba može da bude i 30 kapi/min. Sada se pristupa eluiranju nitrata sa stuba rastvorom 2M NaCl. Brzina eluiranja treba da bude 10—15 kapi/min. Za potpuno eluiranje nitrata sa stuba u hloridnom obliku, obično je dovoljno 10 ml 2M NaCl. Taj eluat se koristi dalje za određivanje nitrata. Za svaki slučaj treba izvršiti kontrolu da li je eluiran sav nitrat.

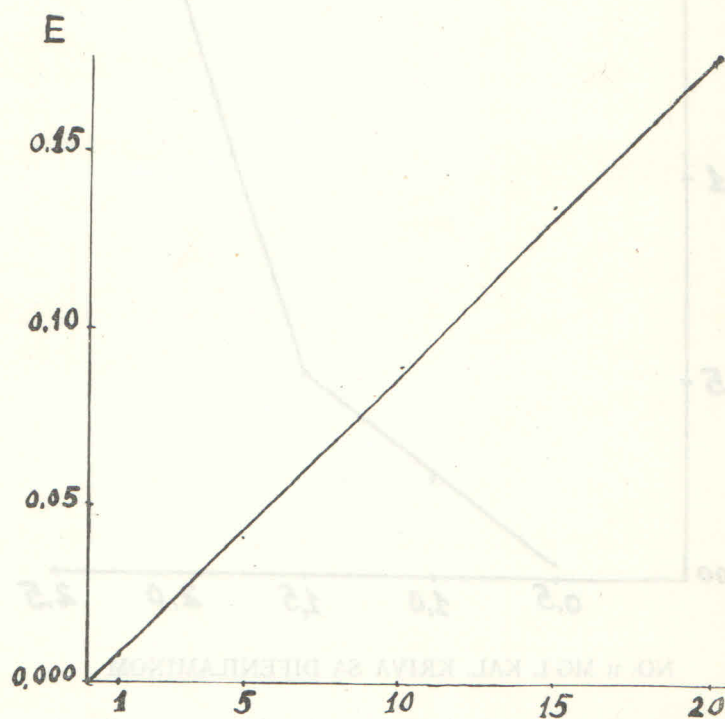
Da bi stub bio potpuno regenerisan, treba propustiti još 10 ml 2M NaCl. U tom eluatu reakcija na nitrat-ion obično je negativna. Proveravanje treba vršiti smesom po Nelsonu ili difenilaminom.

Nakon toga stub se ponovno pere destilovanom vodom sve do negativne reakcije na hlor-ion. Kada se to postigne, stub je ponovo spreman za propuštanje novog uzorka šire ili vina.

Radi određivanja nitrata otpipetira se 1 ml, ako je potrebno i više, pa se uzme u obzir kod obračunavanja eluata u čistu i suhu epruvetu, zatim se doda 5 ml rastvora sirćetne kiseline 1:4 (20 ml ledene sirćetne kiseline razblažiti redestilovanom vodom do 100 ml), pH probe je oko 2,2. Tome se doda 0,3—0,5 g

smese po Nelzonu. Ceo sadržaj se meša 50—60 sekundi, ostavi da stoji 20—30 minuta i zatim vrši centrifugovanje 4—5 minuta kod 4000 obrt./min. Udalji se bela prevlaka s površine crveno obojene tečnosti, koja se zatim odlije u kivetu debljine sloja 1 cm i vrši kolorimetrisanje kod 520 mmikr. Istovremeno se na isti način pripremi standardni rastvor u koncentraciji: 0,0, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0 i 20,0 mg/l nitrat-iona, te nakon očitavanja napravi kalibraciona kriva. Prema Nelzonu tačnost određivanja u tim granicama koncentracije nitrat-iona iznosi $\pm 5\%$, jer se dobijena boja vlada po zakonu Lambert-Beera, a što se

Dijagram br. 1



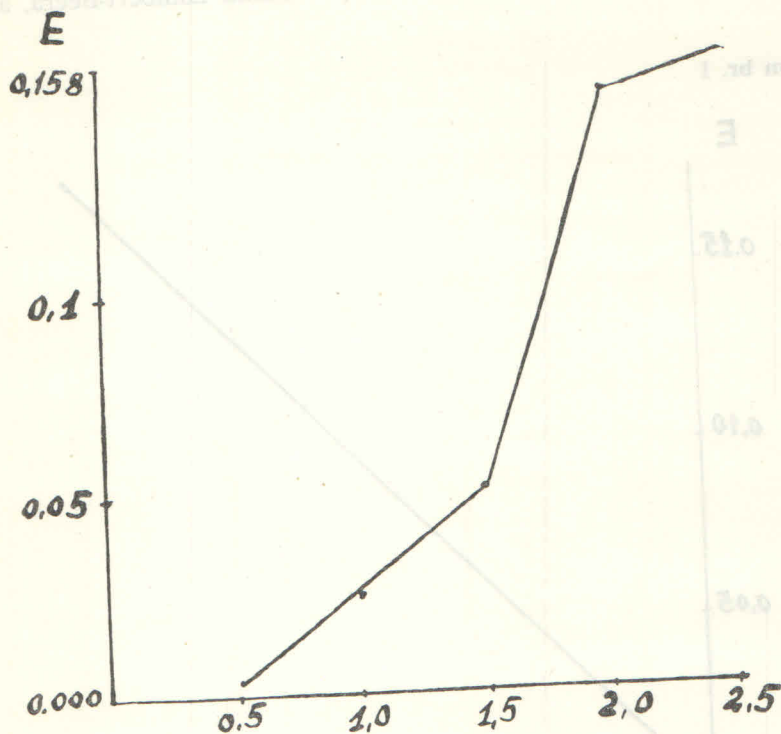
NO₃ u MG/L KAL. KRIVA SA SMEŠOM PO NELZONU

vidi i iz priloženog dijagrama br. 1. Da bi uslovi određivanja bili istovetni, naši standardni rastvori su pored nitrat-iona sadržavali i natrijum hlorida u količini koja je odgovarala ispitivanom uzorku (eluatu).

Priprema smese po Nelzonu odmeri se 10 g monohidratnog MnSO₄, 2g Zn u prahu, 75 g limunske kiseline, 4g sulfanilne kiseline, 2 g alfa-naftilamina i 100 g BaSO₄ osušenog na 110°C.

U merzeru se posebno pomešaju $MnSO_4$, Zn , sulfanilna kiselina i alfa-naftilamin s porcijama $BaSO_4$. Zatim se dobro promešaju svi sastojci sa $BaSO_4$ i limunskom kiselinom. Ovačko pripremljena homogena smesa je stabilna u toku više meseci. Čuva se u dobro zatvorenoj mrkoj boci obavijenoj crnom hartijom.

Dijagram br. 2



NO₃ u MG/L KAL. KRIVA SA DIFENILAMINOM

$MnSO_4$ i Zn služe za redukciju nitrata do nitrita u sredini sirćetne kiseline. Limunska kiselina utiče na kiselost rastvora i vezivanje eventualno prisutnog gvožđa, koje negativno utiče na reakciju. Sulfanilna kiselina i alfa-naftilamin daju tipičnu crvenu boju u prisustvu nitrita. Barijum sulfat služi kao nosilac aktivnih supstanci.

Mi smo pripremali i smesu bez $BaSO_4$. Upotrebljavajući tu smesu u količinama od 0,15—0,25 g nismo morali da vršimo centrifugovanje uzorka.

Smesa pripremljena bez $MnSO_4$ i Zn može služiti za dokazivanje i određivanje samo nitrita u sredini sirćetne kiseline.

Kod pripreme navedenih smesa, kao i pravljenju ostalih rastvora pri korišćenju drugih postupaka, mora se voditi računa da reaktivni ne sadrže nitrita i nitrata.

REZULTATI ISPITIVANJA

Određivanje nitrata vršili smo kod šire i vina od 15 sorata grožđa koje smo sami preradili. Određivanje je vršeno iz eluata sa stuba u hloridnom obliku. Kod šire smo koristili difenilamin, prema postupku Tillmana i Suthofa (14) koji je namenjen za određivanje nitrata u vodi. Za analizu smo uzimali 0,1 do 0,2 ml eluata i dopunili destilovanom vodom do 1,0 ml. Kolorimetrisanje smo vršili u kiveti debljine sloja 1 cm uz upotrebu crvenog filtra.

Kod eluata vina određivanje smo vršili po ranije opisanom postupku, gde je kao reaktiv služila smesa po Nelzonu. Koristili smo kivetu debljine sloja 1 cm i plavi filter. Kolorimetrisanje smo vršili fotoelektričnim kolorimetrom marke »Unicam«.

U tabeli br. 1 dajemo broјčane vrednosti nitrat-iona u mg/l.

Tabela 1

Redni broj	Sorta grožđa	Sadržaj nitrat-iona (NO ₃) u mg/l	
		u širi	u vinu
		Reaktiv: difenilamin	Reaktiv: smesa po Nelzonu
1.	Kreaca	8,35	8,62
2.	Rizling ital.	iznad 10,0	9,60
3.	Muskat otonel	7,70	5,00
4.	Žilavka	4,55	4,77
5.	Slankamenka	9,25	8,39
6.	Mustoš feher	3,70	3,62
7.	Smederevka	7,55	8,39
8.	Bela šasla	8,00	8,97
9.	Afuz-ali	iznad 10,0	12,50
10.	Semijon	iznad 10,0	9,35
11.	Furmint	5,90	4,77
12.	Crvena šasla	3,70	2,38
13.	Prokupac	4,96	5,70
14.	Frankovka	9,10	10,23
15.	Crni burgundac	iznad 25,0	26,14

NAPOMENA: Određivanje nitrata u širi vršeno je 7. X, a u vinu 23. XI 1964. godine.

Kao što se iz tabele vidi, sadržaj nitrat-iona u ispitivanim uzorcima šire i vina kretao se od 2,38 do 26,14 mg/l.

Da bismo utvrdili sadržaj nitrat-iona u vinu i iz ostalih naših vinogradskih područja, nastavićemo određivanje kod određenog broja vrsti vina uzetih direktno iz proizvodnje.

Ovdje objavljujemo dijagrame kalibracionih kriva standardnih rastvora koje smo dobili za oba korišćena postupka.

DISKUSIJA

Na osnovu naših ispitivanja, smatramo da dokazivanje nitrata u širi i vinu difenilaminom (8, 10) uz tretiranje baznim olovo-acetatom, nije pogodno radi toga, što reakciju ometaju šećeri, glicerini i ostale organske materije. Koncentrovana sumporna kiselina ugljeniše organske materije i stvara žuto-mrku boju, te se ne može da uoči jasno plavi prsten. Pored toga suvišak olovo-acetata, ukoliko se ne istaloži natrijum sulfatom, takođe smeta kod uočavanja plavog prstena.

U pogledu postupka, koji je predložio Garoglio (9), prema našim ispitivanjima možemo reći da se može koristiti za dokazivanje nitrata, ali se mora voditi računa o odnosu isparenog vina, dodatog koncentrovanog rastvora ferrosulfata i koncentrovane sumporne kiseline, kao i o količini uhvaćenog destilata. Dešavalo nam se da produžavanjem destilacije preko 10 ml dobijamo intenzivniju crvenu boju reaktivom po Griessu. Na jednom istom uzorku u dva ponavljanja dobili smo negativnu reakciju u prvih 10 ml destilata, kada smo uzeli 40 ml isparenog vina, a pozitivnu reakciju u prvih 10 ml destilata u ponovljenoj probi pri upotrebi 25 ml isparenog vina i iste količine reaktiva.

Određivanje nitrata primenom vodonik-peroksida radi razaranja organskih supstanci, prema našim ispitivanjima ne bi došlo u obzir direktno kod vina ili šire, zbog sadržaja aminokiselina od kojih se nagrade nitrati i višestruko povećavaju rezultat.

Smesa po Nelsonu, po našem mišljenju, može se upotrebljavati za dokazivanje nitrata direktno u vinu (1—3 ml vina uz dodatak sirćetne kiseline 1:4 i navedene smese oko 0,3 g) kao i za približno određivanje u slaboobojenim širama i vinima ili uz prethodno obezbojavanje čistim eponitom. No, kako alkohol negativno utiče na stvaranje crvene boje, smatramo da je ipak najpogodnije ispitivani uzorak vina propustiti kroz stub smole za izmenjivanje aniona u hloridnom obliku. Propuštanjem uzorka kroz stub smole oslobađamo se alkohola, šećera, glicerina, bojenih materija i dr. Dobijeni bezbojni eluat možemo koristiti za dokazivanje i određivanje nitrata na više načina, što bez upotrebe izmenjivača aniona nije izvodljivo.

Prema našim ispitivanjima, smesa po Nelsonu je prikladna i kao reaktiv za dokazivanje nitrata u vodenom rastvoru, te bi trebalo da nađe svoje mesto u analitičkoj hemiji. Ona ima i izvesnu prednost u odnosu na korišćenje samo cinka u prahu u procesu redukcije nitrata do nitrita. Pored toga, može se koristiti i za dokazivanje i određivanje nitrata u vodi, kao i u voćnim sokovima na način koji smo opisali za širu i vino. Ovom smesom smo takođe dokazivali nitrat-ione u mleku direktno i na taj način ustanovljavali dodatnu vodu bogatu nitratima.

Pored predloženog postupka smese po Nelsonu, na osnovu naših ispitivanja kao i pregledane literature, posebnu pažnju zaslužuju i postupci koji koriste Na-salcilat i fenoldisulfonsku kiselinu u pogledu stabilnosti žute boje u alkalnoj sredini kao i vladanje po zakonu Lambert-Beera u širokim granicama. Kao što je ranije već napomenuto da bi mogli da se koriste ovi reaktivni, mora se uzorak propustiti kroz stub smole u bikarbonatu ili sulfatnom obliku. Kod eluata sa stuba u hloridnom obliku mora se najpre izvršiti taloženje i odstranjivanje hlor-iona rastvorom srebro-sulfata, što je pre svega skupo i neprikladno, jer je potrebna velika količina rastvora srebro-sulfata.

Upoređujući brojčane vrednosti nitrat-iona u širi i vinu, a s tim u vezi i priložene dijagrame iz kojih se vidi pokoravanje obojenih rastvora zakonu Lambert-Beera, ipak dajemo prednost smesi po Nelzonu, tim pre što se danas jedino Griessov reagens smatra kao specifičan za nitrates uz prethodno redukovanje do nitrita (2).

ZAKLJUČAK

— Našim ispitivanjima smo utvrdili da priroda šira i vino sadrže nitrat-ion.

— Sadržaj nitrat-iona kod ispitivanih uzoraka šire i vina, koje smo sami pripremili, odnosno proizveli, kretao se od 2,38 do 26,14 mg/l.

— Propuštanjem šire ili vina kroz stub jako bazne smole Ionenaustauscher III-Merck u hloridnom obliku oslobađamo se istovremeno alkohola, šećera, glicerina, bojenih materija i drugog, i u mogućnosti smo da vrlo lako dokazujemo i određujemo nitrates u dobijenim eluatima.

— Propuštanje šire ili vina kroz stub smole u hloridnom obliku i predloženi postupak uz upotrebu smese po Nelzonu imaju prednost u odnosu na do sada korišćene postupke za dokazivanje i određivanje nitrat-iona u vinu.

— Za dokazivanje i određivanje nitrat-iona u eluatu mogu se koristiti sledeći reaktivni: smesa po Nelzonu, difenilamin, brucin, kao i Na-salicilat i fenoldisulfonska kiselina uz ranije navedene napomene.

THE CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE NITRATE CONTENT IN MUST AND WINE BY THE NEW PROCEDURE WITH THE USE OF EXCHANGERS OF IONS

By Ing. Božilo Janković, Station for Enology, VRŠAC

SUMMARY

The must and wine were passed through the column of a strong anion resin (Ionexchanger III — Merck) of the chloride type (columns of the bicarbonate or sulphate type may be used also), with the speed of 10 — 15 drops per minute, and thus, the nitrates were fixed.

After the washing of the column by distilled water, they were eluated with 10 ml. 2 M Na Cl with the speed of 10 — 15 drops per minute. By letting the must or the wine pass through the column, alcohol, sugar, glycerine, colored substances and other were eliminated, and it was possible to establish and specify nitrates in the colorless eluate. The specification was performed by using the Nelson's mixture (4), as well as diphenylamine (14), brucine (14, 16), Na — salicylate (14) and the phenoldisulfonic acid (4). In the examples of must and of wine, prepared by author, a range of 2,38 do 26,14 mg/lit of nitrate ions (NO_3) was found, shown in the table number 1.

Na — salicylate and the phenoldisulfonic acid are not the appropriate re-actives for the determination of nitrates in the eluate, taken from the column of the chloride type, because nitrates are being destroyed in the presence of chlorides by adding the concentrated sulfuric acid. For sedimenting and re-

moving the ions of chlorine, a large quantity of silversulfate (Ag_2SO_4) is required. For these reactives, the eluate from the column of the sulfate or bicarbonate type is more appropriate.

The column was prepared from 0,5 gr of the mentioned resin, the height of 3,3 — 3,5 cm, and the internal diameter of 0,5 cm.

The procedure, proposed here is of a great advantage in respect to the procedures for establishing and determining the nitrates in wine, used until now.

LITERATURA

1. Ampelografija SSSR, Pišcepromizdat Moskva 1946 g. — I tom
2. Charlot: L'analyse qualitative et les réactions en solution, Paris 1957.
3. Charlot-Bézier: Analyse qualitative minerale, Paris 1955.
4. Bolz D.: Kolorimetričke (fotometričke) metodi opredelenija nemetalov (prevod s engleskog), Moskva 1963, Izdateljstvo inostranoj literaturi.
5. Demolon: Croissance des Végétaux cultivés, Paris 1956, Dunod,
6. Fresenius W.: Analyse des weinws, München und Wiesbaden 1922.
7. Ivanov N.: Metodi fiziologiji i biohimiji rastenii, Ogiz-ceshosgiz 1946, Moskva.
8. Gayon R. J. — Peynaud E.: Analyse et controle des vins, Paris 1958.
9. Garoglio P.: La nuova enologia, 1959, Firenze.
10. Jaulmes P.: Analyse des vins, 1951, Montpellier.
11. Jousset J.: Aide-mémoire Dunod chimie tom III, Paris 1957.
12. Lederer G. — Lederer M.: Chromatography, New York, 1957. g.
13. Pinta M.: Recherche et dosage des éléments traces, Dunod — Paris 1962.
14. Priručnik za ispitivanje životnih namirnica (švajcarski) — prevod Jan-ković A. Medicinska knjiga Beograd 1952.
15. Prostoserdov N.: Dietetičke i lečebne svojstva vinogradno vna, Moskva 1948. Pišcepromizdat.
16. Standard methods of chemical analysis 1964.