



Szőlészeti és Borászati Intézet

Élelmiszerkémia és analitika

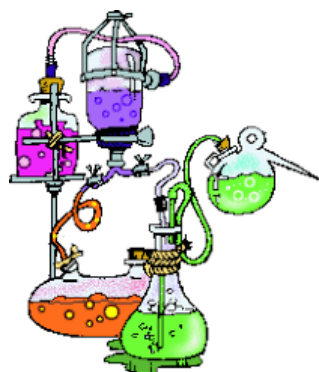
- Segédlet a laboratóriumi gyakorlatokhoz –

- ***Készítette:***

- Dr. Bene Zsuzsanna, egyetemi docens

- ***Lektorálta:***

- Dr. Kiss István, egyetemi docens



Eger

2024.

Tartalomjegyzék

Laborrend, a biztonságos laboratóriumi munkavégzés szabályai.....	3
Laboreszközök, szőlő alkotórészek tömegmérése, lineáris interpoláció módszere.....	5
Mustok szénhidrát-, várható alkohol-, pH tartalom meghatározása refraktométerrel, mustfokolóval, digitális pH-mérővel.....	9
Szénhidráttartalom meghatározási módszerek, mustok és borok cukortartalmának mérése Rebelein-módszerrel.....	13
Élelmiszerek zsírtartalmának vizsgálata, zsírok és olajok jódszámának meghatározása	17
Borok titrálható savtartalmának meghatározása potenciometrikus titrálással	21
Borok szabad/összes kénessavtartalmának meghatározása	22
Polifenol tartalom meghatározása fotometriásan, Folin-Ciocalteu módszerével	24
A bor zavarosságának mérése nefelométerrel	26
Borok alkoholtartalmának meghatározása	28
Energiaérték meghatározása, számolási gyakorlat	33

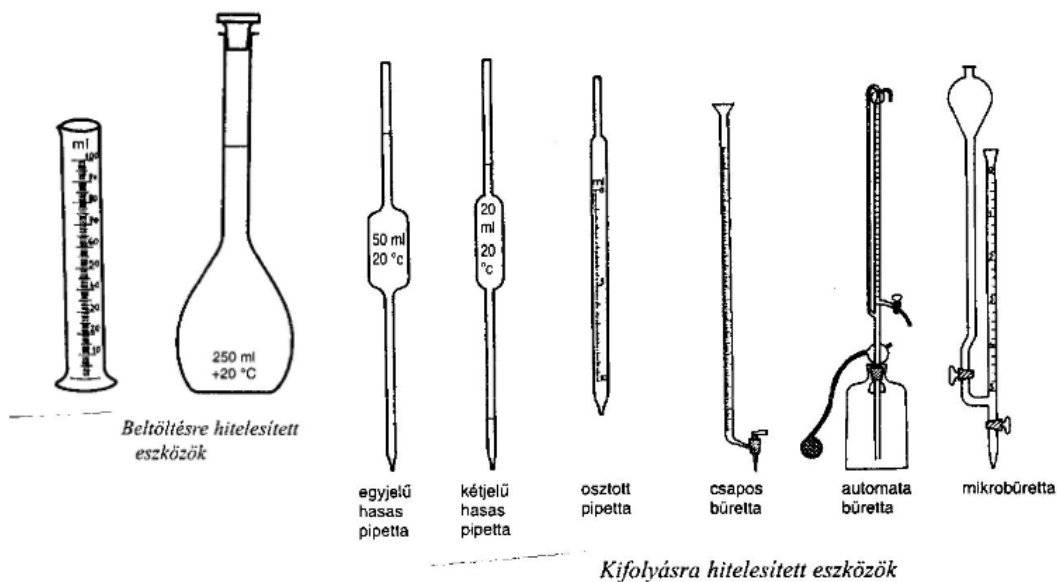
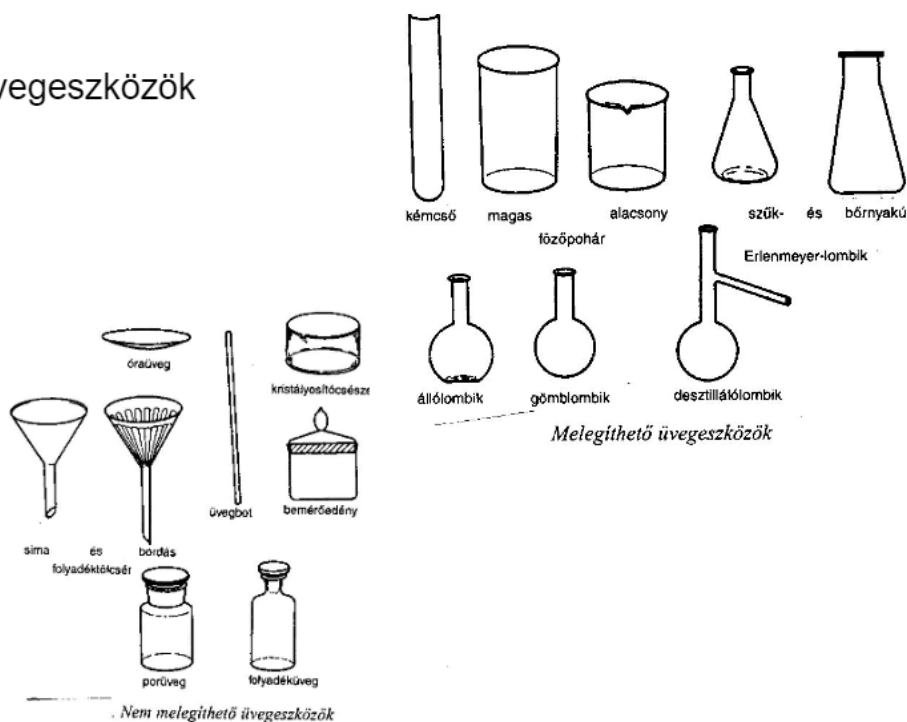
Laborrend, a biztonságos laboratóriumi munkavégzés szabályai

1. A laboratóriumban étkezni, inni, dohányozni tilos.
2. A legfontosabb szabály az, hogy a laboratóriumban mindig rend és tisztaság uralkodjon. A széthagyott anyagok, edények és felszerelések, a kiömlött vegyszerek, a hulladék felhalmozódása, az elhanyagolt, rom-állapotban lévő eszközök, védőfelszerelések és berendezési tárgyak balesetek forrásai.
3. A laboratóriumokban a közlekedő utakat még ideiglenesen sem szabad leszűkíteni, elzárni vagy eltorlaszolni. Különösen vonatkozik ez a kijáratok felé vezető utakra.
4. Minden laboratóriumban vagy annak bejáratánál legyen ott az előírt egy vagy több tűzoltó készülék, az elsősegély láda használható állapotban, vízzuhany.
5. Minden laboratóriumban legyen kéznél max. 2% töménységű ecetsav-, bórsav- és nátrium-hidrogénkarbonát-oldat arra az esetre, ha maró folyadék jut valakinek a bőrére vagy a szemébe. A bórsav- és nátrium-hidrogénkarbonát-oldatokhoz szemöblítésre alkalmas edényt kell biztosítani.
6. Ha a bőrünkre sav fröccsen, akkor először töröljük le, majd bő vízzel mossuk le, ha szükséges, akkor közömbösítsük gyenge lúggal (nátrium-hidrogénkarbonát-oldattal, vagy bóraxszal). Lúgos szennyeződés esetén 2% töménységű ecetsav-oldattal, vagy bórsav-oldattal közömbösítsünk a törlés, illetve a vízzel való lemosás után!
7. Ha szemünkbe kerül maró anyag, akkor annak kimosásához használjuk a szemmosópoharat, savas szennyezés esetén a lúgos, lúgos szennyezés esetén savas közömbösítő oldatot használjunk! A gyors elsősegélynyújtás után mindenképpen forduljunk orvoshoz!
8. Elektromos tüzeknél tilos és életveszélyes haboltóval vagy vízzel oltani. Laboratóriumokban nagyobb tüzek oltására homokkal, porral vagy szénasavval oltó tűzoltó-készüléket használjunk. A tűzvédelmi eszközöknek - oltóhomok, kézi tűzoltókészülék, vízzuhany - mindig hozzáférhető helyen kell lenniük és ezeket csak tűz esetén szabad használni.
9. A laboratóriumban minden dolgozónak, hallgatónak ismernie kell az elektromos főkapcsoló és a vízvezetékek főcsapjainak helyét és kezelési módját, hogy szükség esetén azokat késedelem nélkül használni tudják.
10. A munka befejezésekor a laboratórium bezárása előtt győződjünk meg arról, hogy minden közművezeték, a munkahelyekhez tartozó víz, gáz, vákuum stb. csapokat, majd a főelzáró-csapokat elzártuk, az ablakokat becsuktuk és az elektromos berendezéseket kikapcsoltuk (áramtalanítottunk)!
11. Minden közművezeték és csapot időnként ellenőrizni kell, hogy jól zárnak-e, illetve nincs-e valahol szivárgás. A gázszivárgások helyének megállapításához szappanoldatot használjunk. Az elektromos eszközök érintésvédelméről gondoskodni kell.
12. A laboratóriumokban szükség szerint egyéni védőeszközöket kell használni, ezek: gáz- vagy porálarc, gumikesztyű, védőszemüveg, esetleg védőkesztyű. Ezen egyéni védőeszközök épségére és állandó használhatóságára minden dolgozónak, a saját érdekében a legnagyobb gondot kell fordítania. Használat után gondosan meg kell azokat tisztítani és a tárolásukra kijelölt helyre visszatenni. A védőeszközök tárolási helyét mindenkinek ismernie kell.

12. Erős savakkal, lúgokkal, maró anyagokkal végzett munka során a gumikesztyű használata kötelező. Célszerű gumikesztyűt viselni minden bőrön át felszívódó mérreg (pl.: dimetil-szulfát, bróm, fenol, stb.) töltésénél, kimérésénél is. A gumikesztyűt használat után, de még levétel előtt szappanos vízzel kell lemosni, nehogy az anyag hozzáérjen a bőrhez levétel közben. Belül is ki kell mosni, szárazra törölni, kívül-belül talkummal behinteni és használaton kívül hűvös, száraz helyen kell tárolni.
13. Minden olyan munkánál, ahol fennáll annak veszélye, hogy savas vagy lúgos anyagok jutnak a szembe, ill. vákuum alatt dolgozunk, védőszemüveget vagy nem gyúlékony arcvédő lemezt kell viselni.
14. Lúgok, savak, maró gőzöket kibocsátó vagy mérgező folyadékok pipettázása minden esetben csak mérreg pipetta vagy labdás pipetta segítségével történhet, azokat szájjal pipettázni tilos!
15. A legtöbb laboratóriumi balesetet az üvegeszközök helytelen kezelése miatt bekövetkező törések okozzák. Ezek a balesetek nemcsak az eltört üvegtől szenvedett gyakori szilánksérülések - vágott és égési sebek - hanem az eltört készülékből kifolyt anyagok miatt bekövetkező égések és mérgezések lehetnek. Ezért repedt, hibás üvegeszközökkel dolgozni tilos! A hibás, repedt eszközöket a technikusnak vagy a gyakorlatvezetőnek be kell mutatni, hogy cseréjükéről gondoskodjanak.
16. Nem szabad használatra üvegekészülékeket a földön vagy olyan helyen felállítani, ahol a laboratóriumban dolgozók járkálás közben belerúghatnak vagy feldönthetik.
17. Ha talpas laboratóriumi (Bunsen-) állványra szerelünk, az állvány talpának a súlya legyen összhangban az állványra szerelt készülék és a belekerülő anyag együttes súlyával. A készülékek stabilitását összeszerelés után, az anyagok betöltése előtt gondosan ellenőrizni kell.
18. A készülék ne legyen túl mereven rögzítve az állványon. Melegítéskor az üveg tágul és veszélyes feszültségek keletkezhetnek. A fémfogók sehol ne érintkezzenek közvetlenül az üveggel, hanem legyenek mindig parafával, gumival vagy filccel béleelve.
19. Forraláskor, hevítéskor az előírt maximális hőmérsékletet egyetlen műveletnél sem szabad túllépni!
20. Forrpontja közelében lévő, vagy túlhevített folyadékba forrkövet dobni, föléje hajolni, megrázni tilos, mert a hirtelen meginduló forrás súlyos balesetek forrása lehet! A forrkövet a forralás megkezdése előtt kell a folyadékba helyezni.
21. A laboratóriumban tilos a dohányzás és a nyílt láng használata. A laboratóriumba gyúlékony anyagot bevinni tilos.
22. A laboratóriumi rendszabályok megsértése fegyelmi eljárást von maga után. A szándékos rongálásból, vagy gondatlanságból eredő anyagi kárt meg kell téríteni. Súlyosabb mulasztás büntető eljárást is maga után vonhat.

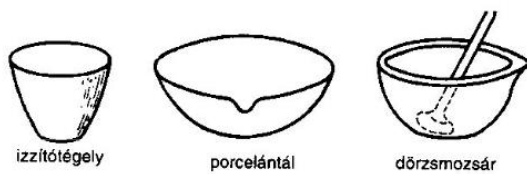
Laboreszközök, szőlő alkotórészek tömegmérése, lineáris interpoláció módszere

1. Üvegeszközök



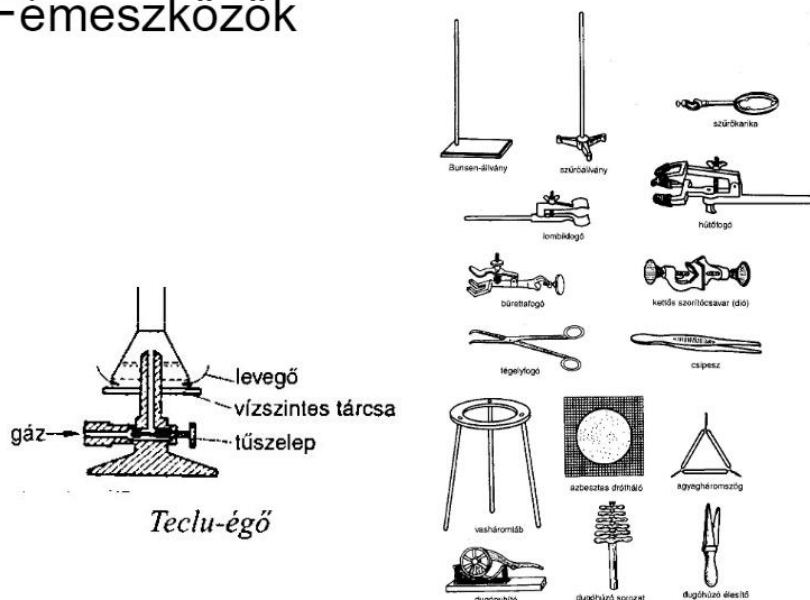
Folyadékfelszín: meniszkusz
Nedvesítő és nem nedvesítő folyadékok

Porceláneszközök



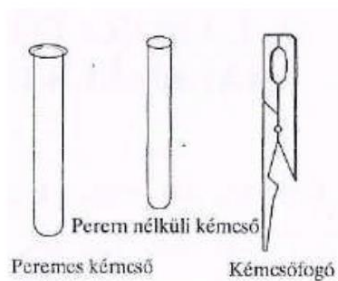
Porceláneszközök

Fémeszközök



Teclu-égő

Fa- és műanyag eszközök



1. Tömegmérés

Tömeg: Az anyag mennyiségének a mértéke. SI-egysége a kilogramm.
Jele: kg. A tömegmérést súlymérésre vezetjük vissza. Eszközei:
táramérleg, analitikai mérleg (elektronikus).

Prepozíciók: kilo-, hekto-, centi-, milli- ...

A mérlegek mérési határa és alkalmazási területe:

A mérlegek mérési határa és alkalmazási területe:

Mérleg	Felső mérési határ	Alsó mérési határ	Alkalmazás
Asztali mérleg	2,5–10 kg	10 g (1 dkg)	Minden olyan mérésnél, ahol az 1 dkg pontosság elegendő
Táramérleg	500–5000 g	0,01 g	Minden olyan mérésnél, ahol ahol 0,01 g pontosság megfe- lelő
Analitikai mérleg	200 g	0,0001 g	Pontos elemző laboratóriumi munkához

Határozzuk meg a szőlőfürt össztömegét és azt követően az alkotók arányát %-ban.

Érett állapotban a fürt össztömegének a kocsány tömege 2-7%.

Fürttömeg=Össztömeg=100% (kocsány, bogyó,héj,mag,szőlőlé)

$$\text{Kocsány\%} = \frac{\text{Kocsánytömeg gramm}}{\text{Fürttömeg gramm}} \cdot 100$$

Ellenőrzés:

$$\text{bogyó\%} = \frac{\text{bogyótömeg gramm}}{\text{fürttömeg gramm}} \cdot 100$$

$$\text{Bogyó \%} = 100 - \text{kocsány\%}$$

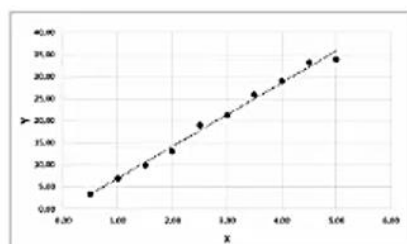
$$\text{héj\%} = \frac{\text{héjtömeg gramm}}{\text{bogyótömeg gramm}} \cdot 100$$

$$\text{mag\%} = \frac{\text{magtömeg gramm}}{\text{bogyótömeg gramm}} \cdot 100$$

2.1. Lineáris interpoláció

2.1.1. Bevezetés

Az interpoláció az a matematikai módszer amely során egy függvény ismeretlen értékét közelítjük a függvény ismert értékeinek segítségével. Erre az eljárásra akkor lehet szükségünk, ha két számhalmaz közötti kapcsolatot nem ismerjük pontosan, de számos értékpár a rendelkezésünkre áll, hogy a közöttük lévő összefüggést kis hibával megbecsüljük. Az eljárás során a függvény ismert értékeire egy modellfüggvényt illesztünk, majd a modellfüggvény segítségével határozzuk meg az ismeretlen értéket. Gyakran modellfüggvényként egyenest használunk, ezt nevezzük lineáris interpolációnak. A lineáris interpoláció lehetőségére egy példát 2.1 ábrán mutatunk be.



2.1. ábra. Egyenessel közelíthető értékpárok

2.1.2. Számolás

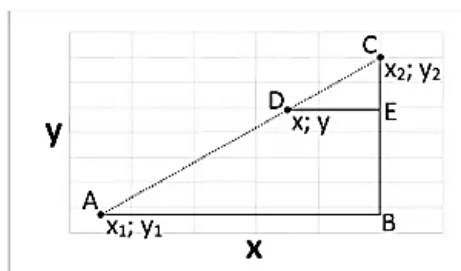
A lineáris interpolációt tehát akkor használjuk, ha rendelkezésünkre áll számos értékpár ahhoz, hogy feltételezhessük, hogy a két értékpár között a kapcsolat legalább kis távolságokon közelíthető egyenessel és szeretnénk meghatározni egy olyan szám párt, amely nincs az ismert párok között. A számoláshoz vizsgáljuk meg az ismeretlen érték környezetében lévő pontokat. A 2.2. ábrán D-vel jelöltük az ismeretlen pontot, amelynek koordinátái $(x; y)$, A-val $(x_1; y_1)$ és C-vel $(x_2; y_2)$ az ismeretlen pontot körülvevő ismert pontokat. Ekkor az ismeretlen pontot x koordinátájához tartozó y meghatározásához a következőket kell tennünk: Figyeljük meg, hogy az $ABC\triangle$ és $DEC\triangle$ hasonlóak, tehát oldalaik aránya egyenlő. Ezt kihasználva tudjuk, hogy az AB és DE oldalak aránya egyenlő a BC és EC oldalak arányával, azaz:

$$\frac{AB}{DE} = \frac{BC}{EC}$$
$$\frac{x_1 - x_2}{x - x_2} = \frac{y_1 - y_2}{y - y_2}$$

Ebből y -t kifejezve:

$$y = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \cdot (x - x_2) + y_2$$

A képlet segítségével tetszőleges x -hez meghatározható $f(x) = y$ értéke.



2.2. ábra. A lineáris interpoláció geometriai magyarázata

Mustok szénhidrát-, várható alkohol-, pH tartalom meghatározása refraktométerrel, mustfokolóval, digitális pH-mérővel

A cukortartalom kifejezésére Magyarországon a **magyar mustfok (MM°)** és a **BRIX%** használatos. A **magyar mustfok** azt mutatja meg, hogy egy kilogramm must **körülbelül** hány dkg cukrot tartalmaz. A magyar mustfokot összekapcsolja egyéb paraméterekkel: sűrűség, cukor százalék és várható potenciális alkoholtartalom.

A **BRIX%** a cukor tömegszázaléka, vagyis azt fejezi ki, hogy **hány gramm cukor van 100g cukor+víz** keverékben. Ha a műszer 10 BRIX%-t mutat, az azt jelenti, hogy 100g mustban van 10 g cukor.

Ha a mért mustfokot akarjuk átszámolni BRIX%-ba, akkor a MM° értéket meg kell szorozni 1,176, vagyis $\text{BRIX}\% = 1,176 \times \text{MM}^\circ$, ha viszont a BRIX%-ból akarjuk megkapni a mustfokot, akkor $\text{MM}^\circ = \text{BRIX}\% / 1,176$.

A cukortartalom g/l-ben $/17 =$ várható alkoholtartalom v/v%; a must cukortartalma $(\text{g/l}) = (\text{mustfok} - 2,5) / 0,08$; a must sűrűsége $= 222 / (222 - \text{mustfok})$.

Mérés refraktométerrel

A **refraktométer egy műszer**, amelyet a folyadékok anyagi tulajdonságainak, például a refraktív indexüknek a meghatározására használnak. Bár a refraktométerek széles körben alkalmazhatók, a cukortartalom mérése egy gyakori alkalmazási területük.

A cukortartalom méréséhez refraktométert használni azért lehet hatékony, mert a cukoroldatok refraktív indexe arányos a cukortartalommal. Minél magasabb a cukortartalom, annál magasabb lesz a refraktív index is.

A refraktométereknek különböző típusai vannak, amelyek alkalmazásától függően eltérő eljárásokat igényelhetnek. Néhány refraktométer automatikus hőmérséklet- korrekciós funkcióval rendelkezik, míg másoknál a minta hőmérsékletét külön kell korrigálni a mérés során.

Amennyiben az adott refraktométerrel lehetőség van a cukortartalom közvetlen kijelzésére, akkor a készülék önmagában számolja ki a cukortartalmat a mért refraktív index alapján. Az ilyen típusú refraktométerek általában előre kalibráltak és a beépített algoritmusok segítségével pontos cukortartalom-értékeket szolgáltatnak.

Ha azonban a refraktométer csak a refraktív indexet mutatja meg, akkor a konkrét cukortartalom meghatározásához a mérési eredményeket kalibrációs görbével vagy táblázattal kell összevetni.

Amennyiben pontosabb eredményeket szeretne elérni a cukortartalom mérésében refraktométerrel, figyelnie kell néhány tényezőre:

1. Kalibráció: Minden refraktométert rendszeresen kalibrálni kell a legpontosabb eredmények elérése érdekében. A gyártó által javasolt eljárást kövesse, és használja a gyártó által biztosított kalibrációs standardokat.

2. Hőmérsékleti korrekció: A hőmérséklet befolyásolhatja a mérési eredményeket, ezért néhány refraktométer hőmérséklet-korrekciós funkcióval rendelkezik. Ellenőrizze, hogy a használt refraktométernek van-e ilyen lehetősége, és végezze el a szükséges korrekciót a minta hőmérséklete alapján.

3. Minta előkészítése: A mérés előtt a minta hőmérsékletét be kell állítani, levegőmentesen kell a refraktométer mérő felületére cseppenteni, amely zsír- és olajmentességét, valamint tiszta állapotát biztosítani kell.

4. Többszörös mérések: Az eredmények megbízhatósága érdekében ajánlott többször mérni és átlagolni az értékeket. Ez csökkenti a hibalehetőséget és pontosabb eredményeket eredményez.

Borászati refraktométer:

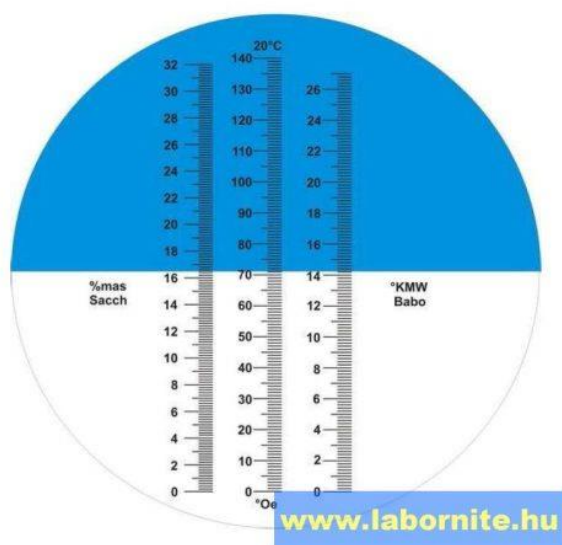
baloldali skála – BRIX° (saccharométer)

jobboldali skála – Alk. % (100 térfogategységnyi italban hány térfogategységnyi alkohol van)

A műszer kalibrálása: 2-3 csepp desztillált víz a skálán. Leolvasásnál a skálaérték = 0



Háromskálás refraktométer



Három skálája van : **Mas Sacch%** (BRIX%), **Oechsle** és **KMW**. Németországban az Oechsle-skálát használják, ez a valóságos fajsúlyt adja; pl. 100 Oe = 1100 g/l .

Az Oechsle-mérő refraktométer azt mutatja meg, hogy a must sűrűsége literenként hány grammal haladja meg a vizét. Ha például egy liter must tömege, a fenti példa szerint, 1100 gramm, akkor a mustfok 100 Oechsle-fok, mivel egy liter víz tömege pontosan 1000 gramm.

A klosterneuburgi fok cukorsúlyszázalék és 0,6-0,64-el szorozva a kierjesztett bor alkohol-térfogatszázalékát adja. Az Oe-fok 5-tel osztva a must cukortérfogatszázalékát, 8-cal osztva a leendő bor alkohol-térfogatszázalékát adja. A must fokolását még nem erjedő, tiszta, szűrt musttal, 15 °C-on kell végezni.

Mérés mustfokolóval



A hitelesített magyar mustfokoló hőmérővel ellátott sűrűségmérő, amelynek skálája 10-30, fél fokonként.

A fokolóhenger 3 cm széles és 35 cm magas.

17,5°C-ra kalibrált, ha hidegebb a must, akkor 2 °C-onként 0,1 mustfokot levonunk, ha melegebb, akkor 2°C-onként 0,1 mustfokot hozzáadunk a leolvasott értékhez.

Mérés pH-mérővel



A pH a H^+ ion koncentrációjának negatív logaritmus:

$$pH = - \lg [H^+]$$

A pH skála 0-14 között terjed.

A semleges kémhatásnak a pH = 7 érték felel meg.

A szőlőlé és a bor savassága, aminek a mértékeként a **pH** értéket használjuk, többféle módon kihat a bor minőségére mind a gyártási folyamatok alatt, mind a bor fejlődése és érése során. A savasság, vagyis a pH érték, kihatással van a borban végbemenő kémiai, biokémiai reakciók lefolyásának sebességére és a végtermékek mennyiségére, arányára.

- Alacsony pH érték gátolja a baktériumok szaporodását és egy kisebb mértékben az élesztők szaporodását is.
- Az alacsony pH érték elősegíti a tejsavbaktériumok által végzendő almasavbontást (más nevén malolaktikus erjesztést).
- Az alacsony pH érték eltolja a kémiai és biokémiai reakciók egyensúlyát a vörös pigmentek termelésének az irányába. Vörös pigmentek, amelyek a szőlő héjából kerülnek a borba a fermentáció alatt, szintelen, kék és piros formákban léteznek. Ezek a formák egyensúlyban vannak és az egyensúlyt a pH érték változtatásával lehet eltolni. Minél alacsonyabb a pH érték, annál több a piros forma koncentrációja.
- Az alacsony pH lassítja az öregedési folyamatokat a borokban és ezáltal lehetővé teszi a borokban lévő potenciál kifejlődését az érlelés alatt.

Feladat:

- a mintaszőlő bogyózása, zúzása, lényerés, szűrés
- a kinyert lével történő mérések

Eszközök:

- kézi refraktométer (Brix° és Alk.(v/v%) beosztással)
- hőmérővel ellátott/hőmérő nélküli üveg mustfokoló
- digitális pH-mérő

Szükséges eredmények:

- a must cukortartalmának megadása g/l-ben, MM°-ban, BRIX°
- a must várható alkoholtartalma v/v%-ban: leolvasott és számolt érték
- a must pH-értéke

Szénhidráttartalom meghatározási módszerek, mustok és borok cukortartalmának mérése Rebelein-módszerrel

A szénhidrátok, különösen a növényi eredetű élelmiszerekben, gyakran a szárazanyag legnagyobb hányadát teszik ki. Összmenységük közvetlen meghatározására ritkán van szükség. Leggyakoribb a mono- és oligoszacharidok együttes, csoportos meghatározása (redukáló cukrok) és a keményítőtartalom mérése. A fejlődés iránya a részletesebb összetétel meghatározása, és így egyre inkább szerephez jut a szénhidrátanalitikában az egyes szénhidrátkomponensek elválasztása, tisztítása, majd kromatográfiás meghatározása.

I./1. Szénhidráttartalom meghatározás az egyes élelmiszeripari ágazatokban

Az élelmiszeriparban végzett vizsgálatokat három csoportba oszthatjuk:

- nyersanyag vizsgálatok
- gyártásközi vizsgálatok
- végtermék ellenőrzés.

A vizsgálat célja lehet hasznos, illetve szennyező komponensek meghatározása. Az élelmiszeripari ágazattól, és a szénhidrát típusától függően a szénhidrátok lehetnek hasznos, illetve szennyező komponensek.

A, ÉDESIPAR

Az édesipari nyersanyagok vizsgálata során a cukortartalom a fő komponensek közé tartozik. A legfontosabb nyersanyagok: Cukorrépa: A cukorrépa 20-25% szárazanyagot és 15-18% szacharózt tartalmaz. A cukorrépa szacharóztartalmát répapépből határozzák meg, ólom-acetátos derítés után, polariméteres módszerrel.

B, SÜTŐIPAR

A sütőipar legfontosabb nyersanyagai a gabonák, amelyek jelentős mennyiségű szénhidrátot tartalmaznak tartalék tápanyagként (keményítő) és sejtfalépítőként (cellulóz). A gabonák többféle célra használhatók fel: vetőmag, takarmányozás, malomipar, sütőipar, keményítőgyártás, söripar, szeszipar stb., ezért a gabonavizsgálatok is sokirányúak.

A sütőipar szempontjából szénhidrátkomponensek közül a rosttartalom és a keményítőtartalom meghatározása bír a legnagyobb jelentőséggel. A rosttartalom meghatározása Weendei-analízissel történik.

A keményítőtartalom meghatározása: az egyéb komponensek eltávolítása után visszamaradt keményítőt savas hidrolízissel elbontják, és a felszabaduló glükózt polariméterrel mérik.

C, TEJIPAR

A tejből és tejtermékekből kétféle oligoszacharidot határoznak meg: laktózt és szacharózt.

A laktóz (tejcukor) redukáló diszacharid, savas hidrolízissel nem bomlik el. A szacharóz nem redukáló diszacharid, savas hidrolízissel bontható. A laktózt klóraminos jodometriás titrálással, polarimetriás vagy közeli infravörös spektroszkópiai módszerrel lehet meghatározni. A tejtermékek szacharóztartalmát a savas hidrolízist követően forgatóképesség-változásból, illetve redukálóképesség-változás alapján határozzák meg.

D, SZESZES ITALOK

Borászat: A must cukortartalmát túlnyomórészt glükóz és fruktóz képezi.

Egyes szőlőfajtákban szacharóz is megtalálható. Kis mennyiségben pentózok, illetve pektin is jelen van. A must minősítését főleg cukortartalma alapján végzik, ezért számos módszert dolgoztak ki a cukortartalom mérésére. Ezek közül a fizikai

módszerek (sűrűségmérés, fénytörésmutató mérése) egyszerűbbek, de kevésbé pontosak. A pontos vizsgálatokat kémiai módszerekkel végzik.

E, HÚSIPAR

A húsban a szénhidrátok közül kis mennyiségben glikogén, illetve glükóz fordul elő. Mennyiségi meghatározása nem bír nagy gyakorlati jelentőséggel.

F, TARTÓSÍTÓIPAR

A konzervekben általában kis mennyiségben vannak jelen szénhidrátok, ezért meghatározásuk kémiai módszerrel történik. A késztermékből készült vizes szuszpenziót derítik, majd invertálás után meghatározzák az összes cukortartalmat.

I./2. Szénhidráttartalom meghatározásának módszerei

A szénhidrátok mennyiségi meghatározását általában mono- vagy oligoszacharid formában végzik el. A poliszacharidokat általában savas hidrolízissel bontják el. A keményítő meghatározásra közvetlen módszereket is kidolgoztak.

A, SZÁMÍTÁSOS MÓDSZER

A szénhidrátok mennyiségét úgy számítják ki, hogy a minta tömegéből (100%) kivonják a beltartalmi paraméterek (fehérje, zsír, rost, hamu) mennyiségét.

B, FIZIKAI MÓDSZEREK

1. Sűrűségmérés

Monoton összefüggés van a cukoroldatok sűrűsége és szénhidráttartalma között, ezért pl. piknométeres sűrűségméréssel a minta cukortartalma meghatározható. (pl. must cukortartalma)

2. Törésmutató mérése (refraktometria)

Monoton összefüggés van a cukoroldatok törésmutatója és szénhidráttartalma között. Amennyiben a cukortartalmat refraktométerrel határozzuk meg, az eredményt Brix-fokban kapjuk meg.

Brix-fok: g szacharóz/ 100 g oldat.

3. Optikai forgatóképesség mérése (polarimetria)

Egykomponensű cukoroldatok koncentrációja forgatóképességük alapján is meghatározható. A polarimetria a szacharóztartalom meghatározás legelterjedtebb módszere.

4. Közei infravörös spektroszkópia (NIR)

A mono- és oligoszacharidok, illetve különböző poliszacharidok meghatározott hullámhosszokon kölcsönhatásba lépnek az infravörös fénnel. Az abszorpciós hely alapján az anyagi minőségük, míg az abszorbancia alapján mennyiségük határozható meg a spektrum segítségével.

C, KÉMIAI MÓDSZEREK

1. *Reischauer módszer* (Fehling I és II. oldattal, csapadékképzés 100°C hőmérsékleten, réz ionok kék szín 0,01 g/l alatt, sárga 0,01 g/l felett oldatok)
2. *Bertrand módszer* (réz(I)oxidot csap ki, a csapadékot szűrjük, savas közegben vas(III)-szulfáttal visszaalakítjuk réz(II)-szulfáttá, a redukálódott vas(II)-szulfátot 1/50 mol/l-es kálium-permanganát oldattal megtitráljuk)
3. *Schoorl-módszer* (jodometriás meghatározás, ismert mennyiségű Fehling I. és II. oldat keverékéből cukorral réz(I)-oxidot választunk le, majd a maradék réz(II)ionokkal savas kálium-jodidból jódot szabadítunk fel, a felszabadult jódot ismert titerű nátrium-tioszulfát oldattal, keményítő indikátor mellett megtitráljuk).
4. *Rebelein-módszer*

D, ENZIMES MÓDSZEREK

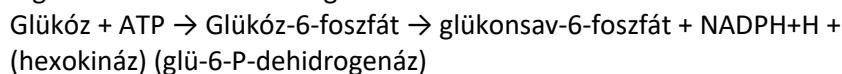
1. glükóz-oxidáz

A glükóz-oxidáz enzim hatására a következő reakció zajlik le:



A glükóz szenzor a keletkező hidrogén-peroxidot mutatja ki redukált színezék segítségével, a glükóz elektród pedig az oxigénfogyást.

2. glükóz-6-foszfát-dehidrogenáz



NADPH + H⁺ + mennyisége fotometriásan 340 nm-en mérhető.

E, KROMATOGRÁFIÁS MÓDSZEREK

1. Vékonyréteg kromatográfia (VRK)

A szénhidrátok elválasztása cellulózzrétegen lehetséges, az egyes szénhidrátokat szelektív előhívószerekkel lehet kimutatni. Vékonyréteg kromatográfias módszerrel mono- és poliszacharidok egyaránt meghatározhatók.

2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

3. Gázkromatográfia (GC)

4. Gélkromatográfia

Rebelein-módszer

MSZ 9479-80 szabvány

A módszer elve

A redukáló cukrokat lúgos réz-szulfát oldattal oxidáljuk. Savas közegben kálium-jodid hozzáadása után a réz(II)-ionokkal ekvivalens mennyiségű jód szabadul fel, amelyet nátrium-tioszulfát oldattal, keményítő indikátor jelenlétében titrálunk. A mérőoldat fogyása arányos a bor cukortartalmával.

A módszer 28 g/l cukortartalomig használható, afölött hígítani szükséges!

- hígítás nélküli esetben: mintából 2 ml-re van szükség
- hígítás: 10 ml bor + 90 ml desztillált víz, ebből 2 ml kivétele; fontos, hogy a leolvasott eredményt szorozni kell 2-vel!

A vizsgálat leírása

- **200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba mérünk:**
 - **10 cm³ réz-szulfát oldat**
 - **5 cm³ kálium-nátrium-tartarát sóoldat (Seignette-só oldat)**
 - **2 cm³ bor/must**
 - **pár horzsakő**
- **1,5 perc forralás**
- **vízcsap alatt visszahűtés**
- **a lombik mozgatása közben hozzáadunk:**
 - **10 cm³ kálium-jodid oldatot**
 - **10 cm³ 16%-os kénsavat**
 - **10 cm³ keményítőoldatot**
- **nátrium-tioszulfát oldattal csontfehér színig titráljuk**

- **vakpróba:** az ismertetett módon elvégezzük a vizsgálatot, bor helyett 2cm³ desztillált vizet adunk hozzá. Akkor jók az oldatok, ha a titráláshoz 30,0±0,25 cm³ nátrium-tioszulfát oldat szükséges

Eredmény kiszámítása

- speciális ún. fordított büretta esetén leolvasás, illetve a hígítás mértékével (általában 10) beszorzás
- normál büretta
cukortartalom = 30 – n (g/l)
n= a bor titrálásához fogyott nátrium-tioszulfát oldat (cm³)

OLDATOK KÉSZÍTÉSE	
0,1 M NaOH oldat:	8 g NaOH-ot feloldunk DV-ben és 2 000 ml-re egészítjük ki
1 M NaOH oldat:	80 g NaOH-ot feloldunk DV-ben, vízfürdőben, majd 2 000 ml-re egészítjük ki
1/64 n K(HIO ₃) ₂ oldat:	2,538 g K(HIO ₃) ₂ -ot feloldunk DV-ben, és 5 000 ml-re egészítjük ki
16-17%-os H ₂ SO ₄ oldat:	1 820 ml DV-hez 180 ml cc H ₂ SO ₄ -at adunk
Keményítő:	40 g keményítőt hideg DV-ben elkavarunk és felforraljuk feloldásig, lehűlés után 40 g KI-ot adunk hozzá és 2 000 ml-re egészítjük ki
CuSO ₄ oldat:	83,84 g CuSO ₄ * 5 H ₂ O-ot DV-ben feloldunk, adunk hozzá 20 ml cc H ₂ SO ₄ -at és 2 000 ml-re egészítjük ki
Kálium-Nátrium Tartarát oldat:	250 g K-Na-tartarátot langyos DV-ben feloldunk, 80 g NaOH-ot DV-ben feloldunk vízfürdőben, összeöntjük és 1 000 ml-re egészítjük ki
30%-os KI oldat:	300 g KI-ot langyos DV-ben feloldunk, 4 g NaOH oldatot adunk hozzá, és 1 000 ml-re egészítjük ki
Na ₂ S ₂ O ₃ oldat:	27,54 g kristályvizes Na ₂ S ₂ O ₃ -ot DV-ben feloldunk, adunk hozzá 4 g NaOH-ot és 2 000 ml-re egészítjük ki
Fenoltalein indikátor:	2 g fenoltaleint 120 ml 96%-os alkoholban feloldunk és DV-zel 200 ml-re egészítjük ki
20%-os borkósav oldat:	60 g borkósavat 300 ml DV-ben feloldunk

Élelmiszerek zsírtartalmának vizsgálata, zsírok és olajok jódszámának meghatározása

A jódszám olyan dimenzió nélküli szám, amely a zsíradékok telítettségére utal, azaz kettős kötéseinek a mennyiségével van kapcsolatban.

A jód addíciós reakcióban a zsírok kettős kötéseivel lép reakcióba (1.ábra), minél nagyobb a zsíradék jódszáma, annál több kettős kötés van benne, azaz annál inkább nevezhetjük telítetlennek. A jódszám egyúttal a zsíradék szobahőmérsékleten mutatott halmazállapotára is utal. Minél kisebb a jódszám, annál keményebb a zsír. A nagy jódszámú, alacsony olvadáspontú lipideket olajoknak hívjuk.

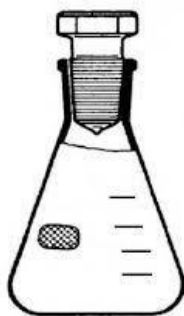


1. ábra: Jód addíciója egy szerves vegyület kettős kötésére

A jódszám hő hatására jelentősen csökkenhet, a polimerizáció oda vezet, hogy a folyadék halmazállapotú olajok vékony rétegben kiterítve megszilárdulnak. Ezt a jelenséget hívják az olajok száradásának.

A lipidek jódszáma tehát a száradóképességgel is kapcsolatban van. A száradás a növényi olajoknak az a tulajdonsága, hogy vékony rétegben a szabad levegőn megszilárdulnak, filmet alkotnak. Száradóképességük és jódszámuk alapján az olajokat három csoportba soroljuk:

- száradó olajok, jódszám: 130 fölött (linolénsav csoport, többszörösen telítetlen zsírsavak; kender, szezám, len, perilla),
- félig száradó olajok, jódszám: 115–130 (linolsav csoport, diének; tökmag, napraforgó, gyapot, dohánymag, mák, szója, kukoricacsíra)
- nem száradó olajok, jódszám: 115 alatt (olajsav csoport, egyszeresen telítetlenek; koriander, földimogyoró, olíva)



2. ábra: Jódszám lombik

A zsírok, olajok jódszáma tehát egy fontos jellemző, amelynek eredeti értéke az olaj tulajdonságaira és várható viselkedésére utal (halmazállapot szobahőmérsékleten és száradóképesség), megváltozása pedig az olaj romlására (oxidáció, polimerizáció). Mérésére az ad lehetőséget, hogy a kettős kötések halogén elemeket tudnak addicionálni, tehát ha a zsíradékot pl. jódfelesleggel hozzuk kapcsolatba, akkor egy idő után a jód mennyiségének csökkenését észleljük. A mérés a következő problémákat veti fel:

- A jód kevésbé reakcióképes, az addíció órákig tartana, ezért az addícióra brómot használunk, de az eredményt jódmennyiségben fejezzük ki. A bróm, nagyobb reakcióképessége miatt más reakciókat is adhat, ezért sötétben kell az addíciót végezni.
- A jód szobahőmérsékleten szublimál, de a bróm is erősen párolog, pontos összetételű oldat nem készíthető belőlük. Ezért a brómot *in situ*, a reakcióelegyben szabadítjuk fel. Ez vizes oldatban történik.
- A zsírok nem oldódnak vízben, a bróm viszont vizes oldatból keletkezik, ezért egy kétfázisú elegy a reakcióközeg, a zsírokat szerves oldószerben oldjuk fel, a bróm pedig vizes oldatban van. A fázisok érintkeztetéséről gondoskodni kell (rázogatás), hogy a vízben keletkező bróm ne szökjön meg a rendszerből, hanem lépjen át a szerves fázisba. A bróm, apoláros molekula lévén, jobban oldódik a szerves oldószerben, de diffúzióval nehezen jut át oda, ezért kell sűrűn rázogatni a reakcióelegyet.

- A visszamaradt bróm megtitrálására nincs közvetlen kémiai reakciónk, ezért az addíció lejátszódása után a maradék brómmal egyenértékű jódot szabadítunk fel és ezt titráljuk meg nátrium-tioszulfáttal, keményítő indikátor mellett. Ez a reakció a vizes fázisban történik, itt tehát arról kell gondoskodnunk, hogy a szerves fázisban jobban oldódó (ez is apoláros) jódot kirázzuk a vizes fázisba, hogy találkozhasson a nátrium tioszulfáttal, ami poláros molekula lévén, nem tud oda belépni (rázogatózás, óvatos titrálás).

A bróm in situ felszabadítása a következő reakció segítségével történik:



A bróm a jódhoz hasonlóan addíciónálódik a kettős kötésekre, azonban a reakció sebessége jóval gyorsabb.



Ezután a felesleges bróm a hozzáadott jodid ionokat jóddá oxidálja.



A felszabadult jódot nátrium-tioszulfáttal titráljuk keményítő indikátor jelenlétében.



Szükséges eszközök, anyagok:

- jódszámlombik
- buretta
- kloroform
- 0,1N kálium-bromát mérőoldat
- kálium-bromid
- 20%-os sósav oldat
- kálium-jodid
- 0,1N nátrium-tioszulfát mérőoldat
- keményítő indikátor oldat

A mérés menete:

Mérjük le analitikai mérlegen egy bemérőcsónakot négy tizedes pontossággal, majd a bemérőcsónakba mérjük be kb. 0,5-1,0 g zsírmintát, olajokból 0,3-0,5 grammot analitikai mérlegen, négy tizedes pontossággal. Csónakkal együtt dobjuk be egy csiszolt dugós Erlenmeyer lombikba és oldjuk fel 10 mL kloroformban.

Adjunk hozzá pipettával pontosan 50 cm³ 0,1N kálium-bromátot, majd kb. 1 g kálium-bromidot. Savanyítsuk meg az elegyet 10 cm³ 20%-os sósavval.

Fontos a reakciópartnerek sorrendje, a savanyítás legyen az utolsó lépés!

Jól összerázva tegyük a lombikot sötét helyre (szekrény) és rázogassuk legalább 5 percenként. Készítsük elő a titrást. Fél óra eltelte után vegyük ki a lombikot és adjunk hozzá kb. 1 g kálium-jodidot. A felszabaduló jód titrálását azonnal meg kell kezdeni nátrium-tioszulfáttal, mert különben megszökik az elegyből. A reakcióelegyet néhány tized mL-enként le kell dugaszolni és erősen megrázni, hogy a jódot kirázzuk a szerves fázisból és elreagáltassuk a tioszulfáttal.

A titrást addig kell folytatni amíg a jód sárgásbarna színe elhalványul, ekkor adjunk az elegyhez kb. 1 mL keményítő indikátort. Nem szabad túl korán hozzáadni, mert amíg a jód nagy feleslegben van, a nagy mennyiségű keményítőhélixbe épült jód nem reagál el és késve észlelhetjük a végpontot. Az egyenértékponthoz mindkét fázisnak színtelennek kell lennie (a szerves fázis fehér, a vizes fázis víztiszta).

Mivel a bróm maradékát kell visszamérni, mint minden visszaméréses reakcióhoz, ehhez is kell vakpróbát készíteni. A vakpróba mindent tartalmaz, csak a mintát nem. Tehát ugyancsak az anyagokat (kloroform, bromát, bromid, sósav) mérjük be a megfelelő pontossággal egy másik lombikba és azt is tegyük sötét helyre. Majd a félóra eltelte után a mintához hasonlóan titráljuk meg.

Számolás:

- a vak oldatra fogyott mérőoldat térfogatából ki kell vonnunk a mintára fogyott mérőoldat térfogatát, ez lesz a tioszulfát anyagmennyisége: $n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$

A tioszulfát anyagmennyiségének fele a jód anyagmennyisége, amelyet megszorozva a jód moláris tömegével kapjuk a kettős kötésekkel reakcióba lépett brómmal egyenértékű jód tömegét.

$$m_{\text{I}_2} = n_{\text{I}_2} \cdot M_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2} \cdot M_{\text{I}_2}$$

A felhasznált jód tömegét elosztva a minta tömegével és megszorozva százszal kapjuk a vizsgált zsíradék jódszámát.

$$x = \frac{m_{\text{I}_2} \cdot 100}{m_{\text{minta}}}$$

A jód moláris tömege 254 g/mol (kétagatomos molekula).

Feladat:

különböző szőlőmagolajok jódszámának meghatározása

Borok titrálható savtartalmának meghatározása potenciometrikus titrálással

A titrálható savtartalom a borban vagy a mustban található szabad savgyökök mennyiségét értjük, amelyet borkősav egyenértékben fejezünk ki.

A bor savait lakmusz-vagy brómtimolkék indikátor alkalmazásával valamely erős lúg (NaOH) mérőoldatával pH 7.0 elérésig titráljuk.

A vizsgálat leírása:

- 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba 15cm³ bort mérünk
- A bort forrásig melegítjük, hogy az oldott szénsavat elűzzük, majd visszahűtjük szobahőmérsékletre
- 5 csepp brómtimolkék indikátort¹ adunk hozzá
- 0,2 mol/l-es nátrium-hidroxiddal színátcsapásig titráljuk (zöldre kell a színnek változnia), a folyadék pH-ja 7,0

Az eredmény a fogyott nátrium-hidroxidoldat mennyisége cm³-ben (0,1 mol/l-es NaOH esetén az eredmény n/2).

A titrálható sav és a pH-érték közötti különbség

Könnyen érthető tehát az a lényeges különbség, amely a titrálható sav és a pH-érték között van. A titrálás kémiai művelet, meghatározza az összes fémmel helyettesíthető hidrogénatomot. A pH-érték viszont egy fiziko-kémiai adat, amelynek mérése közben az oldat egyensúlyi állapota nem változik meg, és amely megadja a disszociált H⁺-ok koncentrációját, kifejezi a valódi savanyúságot. Mivel a mustokban és borokban mindig több szerves sav van jelen, egyenlő titrálható savtartalmú mustok (borok) különböző pH-értékűek lehetnek. A mustok pH-értéke sok tényezőtől függően 2,80 és 3,70 között változik.

¹ Brómtimolkék indikátor: 200 cm³ 96%-os alkoholban 1,2g brómtimolkéket oldunk, majd desztillált vízzel 1l-re öntjük fel. Az indikátor savanyú közegben sárga, lúgos közegben kék.

Borok szabad/összes kénessavtartalmának meghatározása

1. MEGHATÁROZÁS

A mustban és borban lévő kén-dioxid H_2SO_3 és HSO_3^- formájában van jelen. Az e formák közötti egyensúly a pH és a hőmérséklet függvénye:



A H_2SO_3 molekuláris kén-dioxidot reprezentál.

Az összes kén-dioxid a borban lévő kén-dioxid valamennyi formájának összege, melyek szabad vagy kötött formában fordulnak elő a borban.

2. MÓDSZER ELVE

A kénessavtartalom meghatározásánál a kénessav redukáló tulajdonságát használjuk fel, s ennek alapján oxidimetriás úton történik a meghatározás. A kénessav a jódot jodiddá redukálja. A kénessav oxidálásához szükséges jódmennyiség pontosan mérhető, mert a fölöslegben adott jód keményítővel kék színt ad.

A kénessav részben szabad, részben kötött állapotban van a borban. Csak a szabad kénessav redukálja a jódot, ezért az összes kénessavtartalom meghatározása előtt a kötött kénessavat lúggal felszabadítjuk.

A kénessavtartalmat mg/l kén-dioxidban fejezzük ki.

3. ELJÁRÁS

Használt módszer: jodometriás titrálás

Szabad kénessav meghatározásának módja:

Az eljárás:

- 200 cm³-es Erlenmeyer-lombikba 50 cm³ bort pipetázunk
- 1-2 kristály kálium-jodidot adunk hozzá
- Hozzáadunk 5 cm³ keményítő-oldatot
- **10 cm³** 16-17%-os H_2SO_4 -t
- 1/768 mol/l-es (1/64n) $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ -oldattal addig titráljuk, míg a minta kék színűvé válik és legalább fél percen át megtartja a színét. A fogyott $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ -oldat cm³-eit szorozzuk tízzel és így kapjuk meg a szabad kénessav-tartalmat.

Összes kénessav meghatározásának módja:

Az eljárás:

- Légmentesen zárható 200 cm³-es lombikba 25 cm³ 1 mol/l-es NaOH-ot mérünk
- Belepipetázunk 50 cm³ bort úgy, hogy a pipetta hegye a lúgba érjen. (Erre azért van szükség, hogy a kénessavat a lúg teljes mennyiségben alakítsa át nátrium-szulfittá, a kénessav ne illanjon el).
- A lombikot ezután légmentesen lezárjuk és kb. 20 percig állni hagyjuk. Állás közben a lombikot többször felrázzuk.

- Ezután (a sorrendet szigorúan megtartva) 1-2 csepp vagy egy kis kristályka kálium-jodidot
- 2-3 cm³ keményítőoldatot
- **15 cm³** 16-17 %-os kénsavat adunk az elegyhez
- 1/768 mol/l-es KH(IO₃)₂-oldattal megtitráljuk. A titrálás végpontját a legalább fél percig el nem halványuló jódkeményítő kék színe jelzi. A fogyott KH(IO₃)₂-oldat cm³-eit szorozzuk tízzel és így kapjuk meg az összes kénessav-tartalmat.

Polifenol tartalom meghatározása fotometriásan, Folin-Ciocalteu módszerével

Meghatározás menete

Kalibráló oldatsor készítése:

Készítsen 200-1000 mg/l koncentrációjú galluszsav standard oldatokat pontos beméréssel. Mérje meg a fényelnyelését az alábbiakban leírt mérés szerint.

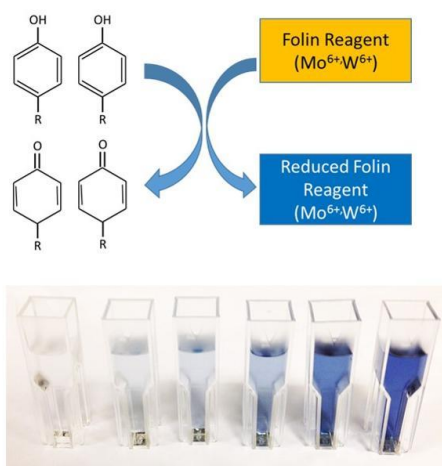
Minta előkészítése:

1. A vizsgálandó borminta 1 ml-ét töltsé 100 ml-es mérőlombikba, majd adjon hozzá 60 ml deszt. vizet és 5 ml Folin-Ciocalteu reagenst.
2. Hagyja 20 percig állni a mintát.
3. 20 perc eltelte után adjon hozzá 3,0 g szilárd Na_2CO_3 -ot; töltsé fel 100 ml-re, majd hagyja állni 2 órán át a mintát.
4. Határozza meg adott hullámhosszon a minták fényelnyelését 765 nm-en.
5. A kalibráló oldatsor adataiból készített egyenesen határozza meg a borminta polifenol tartalmát galluszsav egyenértékre vonatkoztatva.

Folin—Ciocalteu-reagens

Ez a reagens kereskedelmi forgalomban felhasználásra készen kapható.

El is készíthető a következőképpen: oldjunk fel 100 mg nátrium-wolframátot ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és 25 g nátrium-molibdenátot ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 700 ml desztillált vízben. Adjunk hozzá 50 ml 85%-os foszforsavat ($p_{20} = 1,71 \text{ g/ml}$) és 100 ml koncentrált sósavat ($p_{20} = 1,19 \text{ g/ml}$). Forraljuk fel, és forraljuk 10 órán keresztül reflux körülmények között. Ezután adjunk hozzá 150 g lítium-szulfátot ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) és néhány csepp brómot, és forraljuk még egyszer 15 percen keresztül. Hagyjuk lehűlni, és töltsük fel egy literre desztillált vízzel. 20% (m/V) nátrium-karbonát (Na_2CO_3) oldat.



Tegyük a következőket egy 100 ml-es mérőlombikba szigorúan az alábbi sorrendben: 1 ml bor, amelyet előzőleg 1:5 arányban hígítottunk,
50 ml desztillált víz,
5 ml Folin—Ciocalteu-reagens
20 ml nátrium-karbonát-oldat
Töltsük fel 100 ml-re desztillált vízzel
Keveréssel homogenizáljuk
Várjunk 30 percig, hogy a reakció stabilizálódjon.
Határozzuk meg az abszorbanciát 750 nm-en 1 cm-es úthosszon
A null érték a desztillált vízzel készített vakpróba.
Ha az abszorbancia nem 0,3 körüli, megfelelő hígítást kell készíteni.

A bor zavarosságának mérése nefelométerrel

Mérési módszer: OIV-MA-AS2-08: R2009, nefelometria, műszeres, turbidiméterrel²

1. Figyelmeztetés

A mérések nagymértékben függenek a használt berendezés típusától. Ezért az adott műszernek egy másikkal történő összehasonlító mérése nem lehetséges, kivéve, ha ugyanazt a mérési elvet alkalmazzák. Az elsődleges ismert hibák forrásai, amelyek a turbidiméterrel való mérésekhez kapcsolódnak:

- a szórt fény hatása,
- a termék színének hatása,
- elektronikus eltolódás az előregedő elektronikus alkatrészek miatt,
- a fényforrás típusa, a fotódetektor, mérőcella típusa.

2. Cél

Egy olyan optikai módszer leírása, amely lehetővé teszi a borok zavarosságának meghatározását.

3. Alkalmazhatóság

Mivel nincs lehetőség arra, hogy másik mérési elvű műszerrel összehasonlító méréseket végezzünk, így nagyon óvatosan kell eljárni a méréssel kapcsolatban.

4. Általános elvek

A mérés elve turbidimetria, a merőleges irányban (90°-ban) eltérített fénymennyiség meghatározása.

Az NTU érték dimenzió nélküli mutatóként jelzi a borok tisztaságának mértékét.

A zavarosság egy optikai hatás. A diffúziós index a folyadékok belső tulajdonsága, amely lehetővé teszi az optikai megjelenésüket. Ezt az optikai hatást a folyadékdiszperziós közegben szétszórt rendkívül finom részecskék okozzák.

A mérési elv szórt fényes mérésnek felel meg. Ekkor a mintavízzel a mérőküvetébe besugárzott fénysugár a zavarosító anyag részecskéin szétszóródik, és a szórt fény a besugárzott fényre merőlegesen (90°) mérhető (nefelometriás mérés).

5. Definíciók

5.1. Zavarosság

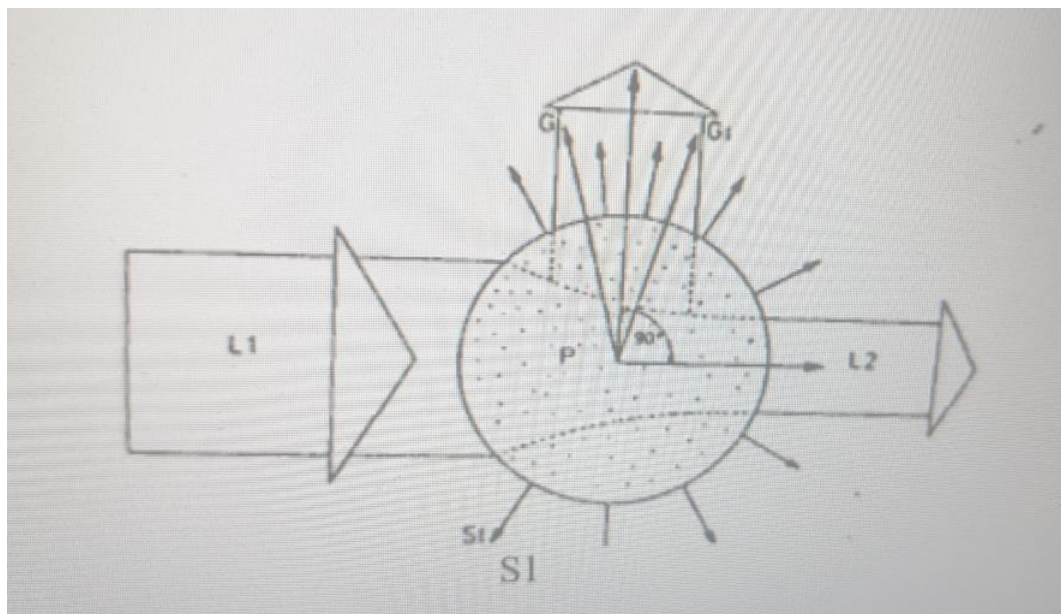
A nem oldott komponensek jelenléte, amely a folyadékok átláthatóságát csökkenti.

5.2. Mértékegység

² A laboratóriumban HI83749 (Hanna Instruments Service Kft.) turbidiméterrel végezzük a vizsgálatot. Az alkalmazott turbidiméter mérési elve megegyezik az OIV szabványban leírtakkal, a műszer gyártója validálta a mérést. A volfrámszálas izzóból és érzékelőkből álló optikai rendszer felel a mérési stabilitásért, illetve csökkenti a gyakori kalibrálás igényét. A kalibrálás végrehajtható két, három vagy négy ponttal (<0,1; 15; 100 és 500 NTU) a tartozék oldatok segítségével.

NTU - NEPHELOMETRIC TURBIDITY UNIT, a 90°-ban eltérített fénymennyiség meghatározása.

6. Optikai mérési elv



L1 = Beeső fénysugár

L2 = Sugár a mintán való áthaladás után

P = Minta

St = szórt fény

G/G1 = A méréshez használt szórt fénysugár sugarainak korlátozása

A 90° -ban beeső fénysugarakat kell megvizsgálni.

Mérőberendezés

Mérési

tartomány:

0,00-9,99 NTU; 10,0-99,9 NTU

100-1200 NTU

Felbontás:

0,01 NTU (0,00-9,99 NTU)

0,1 NTU (10,0-99,9 NTU)

1 NTU (100-12000 NTU)

Áramellátás: 4 db 1,5 voltos AA elem
vagy hálózati adapter

Fényforrás: Volfrámszálas izzó

Fényérzékelő: Fotocella

Szórt fény: <0,05 NTU

Pontosság: $\pm 2\%$ +0,05 NTU

Borok alkoholtartalmának meghatározása

A bor alkoholtartalmát fizikai vagy kémiai módszerekkel határozzuk meg.

A fizikai módszerek közül legelterjedtebb a forráspont mérésen alapuló alkoholmeghatározási módszer, de lehet mérni sűrűség, fénytörés és felületi feszültség alapján is. A gyakorlat során a bor etanol tartalmát átdestilláljuk, és az eredeti minta térfogatával megegyező etanol-víz elegyet készítünk. Az így kapott elegy alkoholtartalma megegyezik a kiindulási borminta alkoholtartalmával az egyéb alkotórészek nélkül. A desztillációt követően piknométerrel meghatározzuk a párlat relatív sűrűségét, amelyből interpolálással kiszámítjuk a minta alkoholtartalmát.

Térfogatszázalékban meghatározott alkoholtartalom (v/v%), párlatsűrűség mérése piknométerrel

Mérési módszer: MSZ 9458-72 (visszavont szabvány), párlatsűrűség mérése piknométerrel, klasszikus analitika

1. MEGHATÁROZÁS

A térfogatszázalékban meghatározott alkoholtartalom a 100 liter borban található etil-alkohol mennyisége literben kifejezve, mindkét térfogatot 20 °C hőmérsékletre mérve. A" % (V/V)" szimbólummal fejezzük ki.

Megjegyzés:

Az etanol és homológjai, valamint ezek észterei az alkoholtartalom részei, mivel ezek átmennek a desztillátumba.

2. A MÓDSZER ELVE

2.1. Kalcium-hidroxiddal lúgosított bor desztillációja, majd a párlat alkoholtartalmának meghatározása.

2.2. **Referencia-módszer:** a párlat sűrűségének meghatározása piknométerrel.

Megjegyzés:

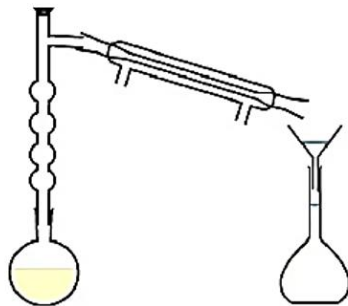
Ahhoz, hogy megkapjuk a párlat sűrűségéből az alkoholtartalmat, használjuk az I. táblázatot. Ezek kiszámítása a Nemzetközi Hatósági Mérésügyi Szervezet által, annak 22. ajánlásában 1972-ben közzétett és az OIV által elfogadott (1974. évi közgyűlés) *Nemzetközi Alkoholtartalom Táblázatok* alapján történt. Az I. táblázat adja meg az alkohol térfogatszázalékára és az etil-alkohol—víz elegyek sűrűségére vonatkozó összefüggést a hőmérséklet függvényében.

3. ELJÁRÁS

Szükséges eszközök:

- 1l gömblombik
- golyós desztillációs feltét
- Liebig hűtő
- 100 ml mérőlombik
- piknométer
- analitikai mérleg
- üvegbot
- 50 ml pipetta

Összeállítjuk a desztillálóberendezést:



100 cm³-es mérőlombikba jelre töltve a bormintával, hőmérsékletét 20oC-ra állítva. Áttölteni a gömblombikba, 2-3 szem horzsakövet tenni hozzá, majd a hűtővíz elindítása után desztillálni. A párlatot a mérőlombikba gyűjtjük, kb.95 cm³-et, jelre tölni desztillált vízzel.

Közben feladat:

- száraz piknométer tömegét lemérni
- desztillált vízzel töltött piknométer tömegét lemérni (a piknométer vízértéke)

A számolás menete:

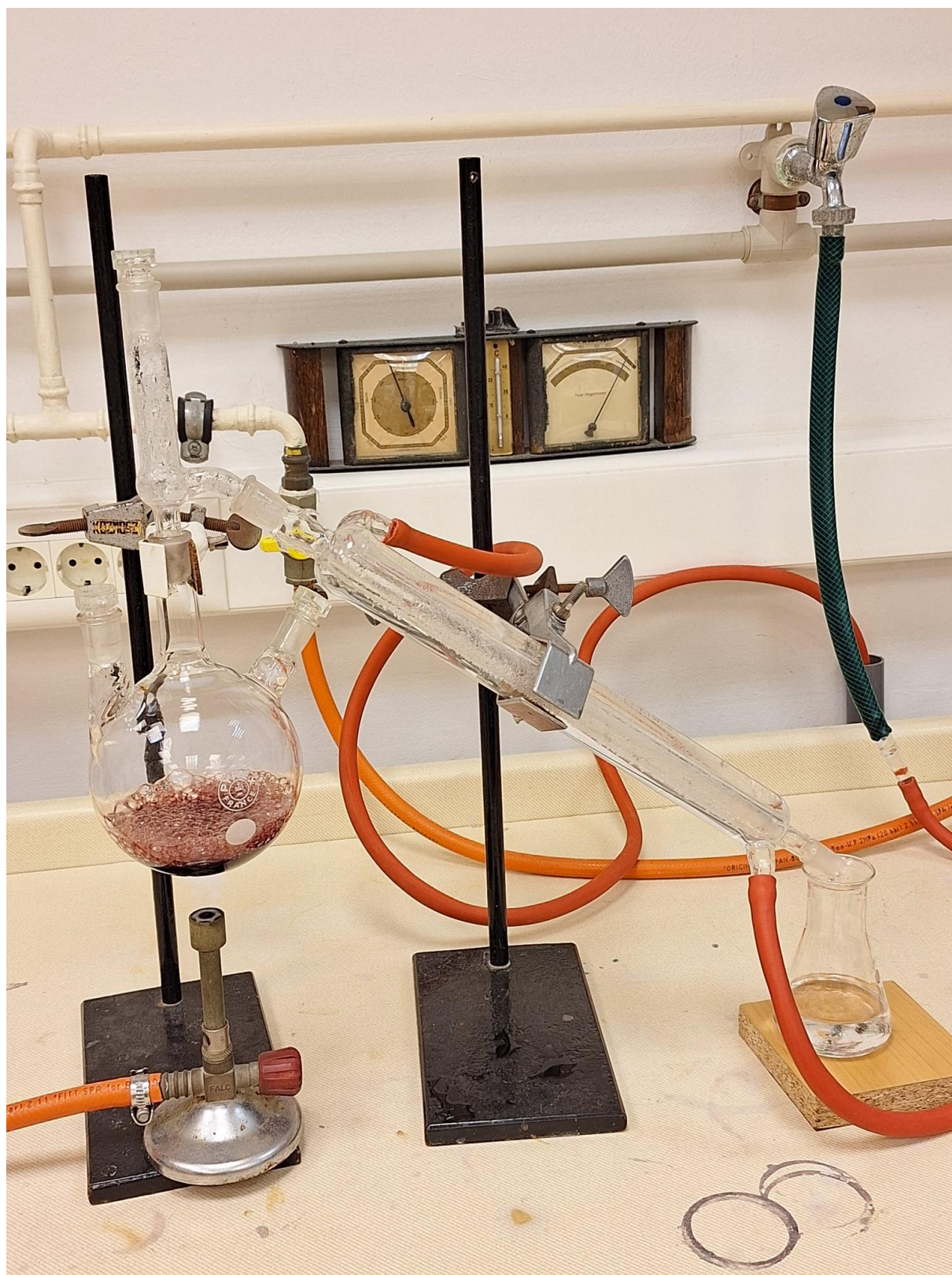
Az alkoholtartalom meghatározása a relatív sűrűség meghatározásán alapul. A sűrűségmérést, mivel azonos térfogatok tömegét mérjük, visszavezetjük tömegmérésre, így kapjuk meg a minta relatív sűrűségét. A víz sűrűsége 20oC-on 0,99823 , cca. 1g/l, a minta sűrűsége megegyezik a mért vízre vonatkoztatott relatív sűrűséggel.

A minta alkoholtartalma =
(a leolvasott súly – piknométer száraz súlya)/
(piknométer vízértéke – piknométer száraz súlya)
(fajsúly, v/v% kikeresése a táblázatból)

Sűrűségnek megfelelő alkoholtartalom-értékek

d 20°/20°	Alkohol		d 20°/20°	Alkohol		d 20°/20°	Alkohol	
	g/l	%(v/v)		g/l	%(v/v)		g/l	%(v/v)
0,9889	63,7	8,07	0,9829	103,6	13,13	0,9769	147,1	18,63
8	64,4	8,16	8	104,3	13,21	8	147,9	18,73
7	65,0	8,24	7	105,0	13,30	7	148,6	18,82
6	65,5	8,32	6	105,7	13,39	6	149,3	18,91
5	66,3	8,40	5	106,4	13,48	5	150,1	19,01
4	66,9	8,48	4	107,1	13,56	4	150,8	19,10
3	67,5	8,55	3	107,8	13,65	3	151,5	19,19
2	68,2	8,64	2	108,5	13,74	2	152,2	19,28
1	68,8	8,71	1	109,2	13,83	1	153,0	19,38
0	69,4	8,79	0	109,9	13,92	0	153,7	19,47
0,9879	70,1	8,88	0,9819	110,7	14,02	0,9759	154,4	19,56
8	70,7	8,96	8	111,4	14,11	8	155,2	19,66
7	71,4	9,04	7	112,1	14,20	7	155,9	19,75
6	72,0	9,12	6	112,8	14,29	6	156,6	19,84
5	72,7	9,21	5	113,5	14,38	5	157,4	19,93
4	73,3	9,29	4	114,2	14,7	4	158,1	20,02
3	74,0	9,37	3	114,9	14,56	3	158,8	20,12
2	74,6	9,45	2	115,7	14,65	2	159,6	20,21
1	75,3	9,54	1	116,4	14,74	1	160,3	20,30
0	75,9	9,62	0	117,1	14,83	0	161,0	20,39
0,9869	76,6	9,70	0,9809	117,8	14,92	0,9749	161,7	20,48
8	77,2	9,78	8	118,5	15,01	8	162,5	20,57
7	77,9	9,86	7	119,3	15,11	7	163,2	20,67
6	78,5	9,94	6	120,0	15,20	6	163,9	20,76
5	79,1	10,02	5	120,7	15,29	5	164,7	20,85
4	79,8	10,10	4	121,5	15,39	4	165,4	20,94
3	80,4	10,18	3	122,2	15,48	3	166,1	21,03
2	81,1	10,27	2	122,9	15,57	2	166,9	21,13
1	81,8	10,36	1	123,6	15,66	1	167,6	21,22
0	82,5	10,44	0	124,4	15,75	0	168,3	21,31
0,9859	83,1	10,52	0,9799	125,1	15,84	0,9739	169,1	21,41
8	83,8	10,61	8	125,8	15,93	8	169,8	21,51
7	84,5	10,70	7	126,6	16,03	7	170,5	21,59
6	85,1	10,78	6	127,3	16,12	6	171,2	21,68
5	85,8	10,87	5	128,0	16,22	5	172,0	21,78
4	86,6	10,96	4	128,8	16,31	4	172,7	21,87
3	87,2	11,05	3	129,5	16,40	3	173,4	21,96
2	87,8	11,13	2	130,2	16,49	2	174,2	22,06
1	88,5	11,21	1	130,9	16,58	1	174,9	22,16
0	89,2	11,30	0	131,6	16,67	0	175,6	22,25
0,9849	89,9	11,39	0,9789	132,4	16,77	0,9729	176,3	22,34
8	90,6	11,48	8	133,1	16,86	8	177,0	22,42
7	91,2	11,56	7	133,8	16,95	7	177,8	22,52
6	91,9	11,64	6	134,5	17,04	6	178,5	22,61
5	92,6	11,73	5	135,3	17,14	5	179,2	22,70
4	93,3	11,82	4	136,0	17,23	4	179,9	22,79
3	94,0	11,91	3	136,7	17,32	3	180,6	22,88
2	94,7	12,00	2	137,4	17,41	2	181,3	22,97
1	95,5	12,08	1	138,2	17,50	1	182,1	23,07
0	96,0	12,16	0	138,9	17,60	0	182,8	23,16
0,9839	96,7	12,25	0,9779	139,7	17,70	0,9719	183,5	23,24
8	97,4	12,34	8	140,4	17,79	8	184,2	23,33
7	98,1	12,42	7	141,2	17,89	7	184,9	23,42
6	98,8	12,51	6	141,9	17,98	6	185,6	23,51
5	99,5	12,60	5	142,7	18,08	5	186,3	23,60
4	100,2	12,69	4	143,4	18,17	4	187,0	23,69
3	100,9	12,78	3	144,2	18,26	3	187,7	23,78
2	101,6	12,87	2	144,9	18,35	2	188,4	23,87
1	102,3	12,96	1	145,7	18,45	1	189,1	23,96
0	103,0	13,05	0	146,4	18,54	0	189,8	24,04





Energiaérték meghatározása, számolási gyakorlatok

- Egy kilojoule hány kilokalória? $1 \text{ [kJ]} = 0,2388458966275 \text{ [kcal; Cal]}$
- Egy kilokalória hány kilojoule? $1 \text{ [kcal; Cal]} = 4,1868 \text{ [kJ]}$

A jogszabály értelmében minden termék tápértékét 100 grammra kell megadni. Egy termék tápértékének kiszámításához pontosan tudni kell, hogy:

- milyen alapanyagokból készül az adott termék,
- melyik alapanyagból mennyi van az adott termékben,
- a felhasznált alapanyagok milyen tápértékekkel rendelkeznek (ezt a csomagolásról vagy beszállítóktól lehet begyűjteni),
- az adott készterméknek, aminek ki szeretnénk számolni a tápértékét, mennyi a súlya.
- **Csomagolásról:** A jogszabály értelmében minden alapanyag csomagolásán ott kell lenni a szükséges tápértékek. Ezeket az alapanyag raktárból össze tudja gyűjteni. Hátránya, hogy nem mindig van minden alapanyag készleten.
- **Specifikációkból:** A beszállítóktól minden alapanyagra kérheti. Hátránya, hogy várni kell rá és előfordulhat, hogy nem magyar nyelven van.

A tápértékelemek közül az energiaérték egy számított érték, amelyet kJ-ban és kcal-ban kell megadni. Ezen értéket a további tápértékelemekből kell számolni. Minden egyes tápértékelem esetében a rendelet meghatározza az átváltási együtthatót.

Szénhidrát (a poliolok kivételével)	17 kJ/g - 4 kCal/g
Poliolok	10 kJ/g - 2,4 kCal/g
Fehérje	17 kJ/g - 4 kCal/g
Zsír	37 kJ/g - 9 kCal/g
Szalatrim	25 kJ/g - 6 kCal/g
Alkohol (etil-alkohol)	29 kJ/g - 7 kCal/g
Szerves sav	13 kJ/g - 3 kCal/g
Rost	8 kJ/g - 2 kCal/g
Eritrit	0 kJ/g - 0 kCal/g

1. lépés: Tudni kell, hogy a késztermék receptúrájában milyen mennyiséggel szerepel az adott alapanyag (pl: 5 dkg)

2. lépés: Tudni kell, hogy az adott alapanyagnak mennyi a tápértéke (pl.: fehérje tartalom: 42 gramm / 100 gramm)

3. lépés: Ki kell számolni, hogy a receptben található alapanyag mennyiségnek (5 dkg) mennyi a fehérje tartalma.

Azaz, ha 100 gramm alapanyag fehérje tartalma 42 gramm, akkor 5 dkg (50 gramm) alapanyag fehérje tartalma mennyi? $\rightarrow 42 \times (50/100) \rightarrow 21$ gramm

4. lépés: Az így megkapott fehérje tartalmat fel kell szorozni a jogszabályban megadott együtthatóval.

Azaz $21 \times 17 = 357$ kJ /g és $21 \times 4 = 84$ kcal / g

5. lépés: Ezt a számítást minden egyes tápérték elemre el kell végezni.

6. lépés: Ezt a számítást minden, a receptúrában található alapanyag esetében el kell végezni.

7. lépés: Az így kapott értékeket (fehérje energiatartalom, szénhidrát energia tartalom, stb...) össze kell adni.

Az élelmiszerekre – kivéve az étrend-kiegészítőket – vonatkozó, a mérési bizonytalanságot is magában foglaló tűréshatárok:

Vitaminok	+50% -35%
Ásványi anyagok	+45% -35%
Szénhidrát, cukrok, fehérje, rost	<10 g / 100 g: ± 2 g 10-40 g / 100 g: $\pm 20\%$ >40 g / 100 g: ± 8 g
Zsír	<10 g / 100 g: ± 1.5 g 10-40 g / 100 g: $\pm 20\%$ >40 g / 100 g: ± 8 g
Telített zsírsavak, Egyszeresen telítetlen zsírsavak Többszörösen telítetlen zsírsavak	<4 g / 100 g: ± 0.8 g ≥ 4 g / 100 g: $\pm 20\%$
Nátrium	<0.5 g / 100 g: ± 0.15 g ≥ 0.5 g / 100 g: $\pm 20\%$
Só	<1.25 g / 100 g: ± 0.375 g ≥ 1.25 g / 100 g: $\pm 20\%$

A tápértékjelölés 1169/2011/EU rendelet szerint:

energia	kJ/kCal
zsír	g
amelyből	
-telített zsírsavak	g
-egyszeresen telítetlen zsírsavak	g
-többszörösen telítetlen zsírsavak	g
szénhidrát	g
amelyből	
-cukrok	g
-poliolok	g
-keményítő	g
rost	g
fehérje	g
só	g
vitaminok és ásványi anyagok	a XIII. melléklet A. részének 1. pontjában megadott egységek

A KÖTELEZŐ TÁPÉRTÉKJELÖLÉS ALÓL MENTESÜLŐ ÉLELMISZEREK

1. Feldolgozatlan termékek, amelyek egyetlen összetevőből vagy összetevőcsoportból állnak;
2. feldolgozott termékek, amelyeken feldolgozásként kizárólag érlelést végeztek, és amelyek egyetlen összetevőből vagy összetevőcsoportból állnak;
3. emberi fogyasztásra szánt vizek, beleértve azokat is, amelyekben az egyedüli hozzáadott összetevő a szén-dioxid és/vagy az aromák;
4. fűszernövény, fűszer vagy ezek keveréke;
5. só és sóhelyettesítők;
6. asztali édesítőszer;
7. a kávé- és cikóriakivonatokról szóló, 1999. február 22-i 1999/4/EK európai parlamenti és tanácsi irányelv (1) hatálya alá tartozó termékek, egész vagy őrölt kávébab és egész vagy őrölt koffeinmentes kávébab;
8. olyan gyógynövény- és gyümölcs tea, koffeinmentes tea, instant vagy oldható tea vagy teakivonat, koffeinmentes instant vagy oldható tea vagy teakivonat, amely a tea tápértékét nem módosító aromákon kívül egyéb hozzáadott összetevőt nem tartalmaz;

9. erjesztett ecetfélék és ecethelyettesítők, beleértve azokat, amelyekben az egyedüli hozzáadott összetevők az aromák;

10. aromák;

11. élelmiszer-adalékanyagok;

12. technológiai segédanyagok;

13. élelmiszerezímszek;

14. zselatin;

15. dzsemsűrítő anyagok;

16. élesztő;

17. ráógumi;

18. olyan csomagolásban vagy tárolóedényben található élelmiszerek, amelyek legnagyobb felülete 25 cm²-nél kisebb;

19. a végső fogyasztóhoz vagy a végső fogyasztót közvetlenül ellátó helyi kiskereskedelmi létesítményekbe közvetlenül a gyártó által, kis mennyiségben szállított élelmiszer, ideértve a kézműves élelmiszereket is.

Borok esetében

2-féle számítási módot javasolnak az energiaértékre vonatkozóan:

1., alk, cukor, sav tartalom alapján számolás

2., borkategóriánként megállapított értékek feltüntetése: pl. gyöngyöző fehérbor, tokaji aszú...de nem konkrét termék mérési adataira támaszkodva

AZ EURÓPAI PARLAMENT ÉS A TANÁCS (EU) 2021/2117 RENDELETE (2021. december 2.)

a mezőgazdasági termékpiacok közös szervezésének létrehozásáról szóló 1308/2013/EU rendelet, a mezőgazdasági termékek és az élelmiszerek minőségrendszereiről szóló 1151/2012/EU rendelet, az ízesített borászati termékek meghatározásáról, megnevezéséről, kisereléséről, jelöléséről és földrajzi árujelzőinek oltalmáról szóló 251/2014/EU rendelet és az Unió legkülső régiói részére egyedi mezőgazdasági intézkedések megállapításáról szóló 228/2013/EU rendelet módosításáról

Château Lorem Ipsum

Occitanie, France

Nihil haberem, quod reprehenderem, si finitas cupiditates haberent? Philosophi autem in suis lectulis plerumque moriuntur. Nobis aliter videtur, recte secusne.

www.chateau_lorem_ipsum.fr

Energie pour 100 mL: 335 kJ / 80 kCAL
Pour la liste complète des ingrédients et des valeurs nutritionnelles, vous pouvez scanner le QR code ci contre.

Produit et mis en bouteille par AZERTY Inc.
Importé par WINE S.A.S. Toulouse, France

contains sulfites, bevat sulfieten,
innehåller sulfiter, enthält Sulfite,
innehåller sulfiter, sisältää sulfiitteja,
contiene sulfitos, contient des sulfites



13.5% vol 75cl e 

Kérdések:

1., Mikor redukáló egy szénhidrát?

2., Mit jelent az esszenciális aminosav fogalom és melyek ezek az aminosavak?

3., Melyek a lipidek legfontosabb biológiai sajátosságai? Ismertesse a biológiai membránok működését

4., Mi a vízaktivitás és mi a jelentősége az élelmiszerekben?

5., Írja le az élelmiszerek összetevőit! Válasszon ki egy csoportot, és írja le élettani szerepét, csoportosítását és jellemző kémiai reakcióit!

Kidolgozandó témakörök:

- Mikroműanyagok az élelmiszerekben
- Mikroműanyagok az ivóvízben
- Toxinok
- Fogyasztási szokások összehasonlítása
- Különleges táplálkozási igényeket kielégítő élelmiszerek
- Étrendi antioxidánsok és jellemző forrásai
- Pro- és prebiotikumok
- Alternatív növényi eredetű fehérjeforrások
- Biofortifikáció
- GMO élelmiszerek

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1 H Hidrogén 1,008		Atomic Vegyjel Név Tömeg		[C] Szilárd		Fémek					Félfémek		Nemfémek		Nitrogénoszopok%GönggöportHalogének			2 He Hélium 4,0026																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
3 Li Litium 6,94		4 Be Berillium 9,0122		[Hg] Folyadék		Alkálifémek		Alkalitoldfémek		Lantanoidák		Ármenitfémek		Másodfajú fémek		Egyéb nemfémek		Nemesgázok		10 Ne Neon 20,180																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
11 Na Nátrium 22,990		12 Mg Magnezium 24,305		[H] Gáz		[Rf] Ismeretlen		Aktinoidák												18 Ar Argon 39,948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
19 K Kálium 39,098		20 Ca Kalcium 40,078		21 Sc Szakndium 44,956		22 Ti Títán 47,867		23 V Vanádium 50,942		24 Cr Krom 51,996		25 Mn Mangán 54,938		26 Fe Vas 55,845		27 Co Kobalt 58,933		28 Ni Nikkel 58,693		29 Cu Réz 63,546		30 Zn Cink 65,38		31 Ga Gallium 69,723		32 Ge Germánium 72,630		33 As Ársén 74,922		34 Se Szélén 78,971		35 Br Brom 79,904		36 Kr Kripton 83,798																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
37 Rb Rubídium 85,468		38 Sr Stroncium 87,62		39 Y Ittrium 88,906		40 Zr Cirkónium 91,224		41 Nb Nióbium 92,906		42 Mo Molibdén 95,95		43 Tc Technécium (98)		44 Ru Ruténium 101,07		45 Rh Ródium 102,91		46 Pd Palládium 106,42		47 Ag Ezüst 107,87		48 Cd Kadmium 112,41		49 In Indium 114,82		50 Sn Ólom 118,71		51 Sb Antimon 121,76		52 Te Tellúr 127,60		53 I Jód 126,90		54 Xe Xenon 131,29																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
55 Cs Cézium 132,91		56 Ba Bárium 137,33		57–71		72 Hf Hafnium 178,49		73 Ta Tantál 180,95		74 W Volfrám 183,84		75 Re Rénium 186,21		76 Os Ozmium 190,23		77 Ir Iridium 192,22		78 Pt Platina 195,08		79 Au Arany 196,97		80 Hg Higany 200,59		81 Tl Tallium 204,38		82 Pb Ólom 207,2		83 Bi Bizmut 208,98		84 Po Polónium (209)		85 At Asztácium (210)		86 Rn Radon (222)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
87 Fr Francium (223)		88 Ra Rádium (226)		89–103		104 Rf Raderfordium (267)		105 Db Dubnium (268)		106 Sg Sziborgium (269)		107 Bh Bohrium (270)		108 Hs Hasszium (277)		109 Mt Meitnérium (278)		110 Ds Darmstadtium (281)		111 Rg Röntgenium (282)		112 Cn Kopernícium (285)		113 Nh Nihónium (286)		114 Fl Fleróvium (289)		115 Mc Moszkóvium (290)		116 Lv Lvermórium (293)		117 Ts Tenessium (294)		118 Og Oganesson (294)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
A stabil izotóp nélküli elemeknél a leghosszabb felezési idejű izotóp tömege van zárójelben feltüntetve.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															