

Πείραμα 9^ο

Προσδιορισμός θειώδους ανυδρίτη σε οίνους

Γενικές Γνώσεις

Ο θειώδης ανυδρίτης (SO_2) θεωρείται το πλέον αποτελεσματικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο συντηρητικό κατά την οινοποίηση. Έχει σημαντική αντιοξειδωτική δράση, προστατεύοντας το μούστο και τους οίνους από την οξείδωση και διατηρώντας τον φρουτώδη χαρακτήρα τους. Επίσης έχει αντιβακτηριακή δράση έναντι των ζυμών, της μούχλας, των γαλακτικών και οξικών βακτηρίων, αποτρέποντας τη γαλακτική ζύμωση των σακχάρων και την μετατροπή του οίνου σε ξύδι. Αναστέλλει επίσης τη ενζυμική αμαύρωση, προστατεύοντας το χρώμα των λευκών οίνων. Ο θειώδης ανυδρίτης διευκολύνει την εκχύλιση χρωστικών, φαινολικών και αρωματικών συστατικών, όπως των ανθοκυανών σταθεροποιώντας το χρώμα των ερυθρών οίνων. Ο θειώδης ανυδρίτης έχει σημαντική έμμεση και άμεση διαυγαστική δράση, καθυστερώντας την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης γίνεται απολάσπωση του γλεύκους και ευνοώντας την καταβύθιση μεγαλομοριακών κολλοειδών ουσιών, αντιστοίχως.

Μορφές του θειώδους ανυδρίτη στους οίνους

1) Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης

Ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης στα υδατικά διαλύματα των οίνων βρίσκεται σε δύο μορφές: τη μοριακή (SO_2), η οποία είναι και περισσότερο δραστική και τις ιοντικές HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. Η συγκέντρωση της μοριακής και των ιοντικών μορφών εξαρτάται κυρίως από το pH και τη θερμοκρασία. Η αύξηση του pH ευνοεί τον ιοντισμό αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιοντικών μορφών, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας μη ευνοώντας τον ιοντισμό, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της συγκέντρωσής του SO_2 .

2) Δεσμευμένος θειώδης ανυδρίτης

Στον οίνο ο θειώδης ανυδρίτης έχει την ιδιότητα να ενώνεται με ουσίες που διαθέτουν καρβονυλομάδες παράγοντας ασταθείς ή σταθερές ενώσεις. Έτσι αντιδρά με σάκχαρα, πτητικές ουσίες, πρωτεΐνες και ανθοκυάνες δίνοντας ασταθείς ενώσεις και με την ακεταλδεΐδη προς σχηματισμό σταθερών ενώσεων. Ο δεσμευμένος θειώδης ανυδρίτης ανεξαρτήτως αν σχηματίζει σταθερές ή ασταθείς ενώσεις είναι ανενεργός ως συντηρητικό.

3) Ολικός θειώδης ανυδρίτης

Το σύνολο του ελεύθερου και του δεσμευμένου θειώδους ανυδρίτη παρέχει τον ολικό θειώδη ανυδρίτη που έχει προστεθεί στον οίνο.

Νομοθεσία για την προσθήκη του θειώδους ανυδρίτη

Ο θειώδης ανυδρίτης δεν πρέπει να προστίθεται σε γλεύκη κατά τη διάρκεια της ζύμωσης διότι δεσμεύεται μη αντιστρεπτά από την ακεταλδεΐδη, που είναι σε μεγάλη

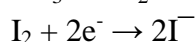
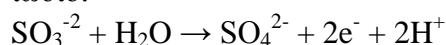
ποσότητα και δεν μπορεί να ελευθερωθεί. Αντιθέτως μπορεί να προστεθεί πριν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης διότι ενώνεται με τα σάκχαρα και ελευθερώνεται βαθμιαία καθώς εξελίσσεται η ζύμωση. Μπορεί να προστεθεί ως metabisulfite E224 (άλας μεταθειώδους ή πυροθειώδους καλίου) ή ως διαλύματα θειώδη ανυδρίτη.

Σύμφωνα με τον κανονισμό 822/87 της Ε.Ε. ο οίνος που διατίθεται για κατανάλωση δεν μπορεί να υπερβαίνει τα 160 mg θειώδους ανυδρίτη/L για τους ερυθρούς οίνους και τα 210 mg/L για τους λευκούς και ροζέ. Αν ο οίνος έχει περιεκτικότητα σε ανάγοντα σάκχαρα μεγαλύτερη από 5 g/L, οι ερυθροί οίνοι επιτρέπεται να έχουν ολικό θειώδη ανυδρίτη μέχρι 210 mg/L, ενώ οι λευκοί και ροζέ μέχρι 260 mg/L. Η Ε.Ε. με τον νόμο 2003/89 επιβάλλει την αναγραφή της έκφρασης "περιέχει θειώδη" στην ετικέτα των οίνων που περιέχουν περισσότερο από 10 mg/L θειώδους ανυδρίτη, δεδομένου ότι σε κάποιους ανθρώπους μπορεί να προκαλέσει αλλεργία.

Ιωδομετρικός προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη

Αρχή μεθόδου

Ο προσδιορισμός του θειώδη ανυδρίτη βασίζεται στην οξείδωσή του από το μοριακό ιώδιο:



Ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης προσδιορίζεται ογκομετρικώς με πρότυπο διάλυμα ιωδίου παρουσία δείκτη αμύλου. Η οξείδωση πρέπει να γίνεται σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, ώστε να ανασταλεί η αντίδραση του ιωδίου με άλλες αναγωγικές ενώσεις του οίνου όπως πολυφαινόλες, σάκχαρα, αλδεΐδες. Το τελικό σημείο της ογκομέτρησης ελέγχεται με την δημιουργία κυανών ενώσεων εγκλείσεως της περίσσειας του μοριακού ιωδίου με το άμυλο.

Ο ολικός θειώδης ανυδρίτης προσδιορίζεται στη συνέχεια ως εξής. Το pH του οίνου καθίσταται αρχικώς ισχυρά αλκαλικό, με προσθήκη NaOH, ώστε ο θειώδης ανυδρίτης να αποδεσμευθεί από τις ενώσεις του και στη συνέχεια ακολουθείται η πορεία προσδιορισμού του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη. Η διαφορά του ελεύθερου από τον ολικό θειώδη ανυδρίτη δίνει το δεσμευμένο.

Συσκευές –Σκεύη-Αντιδραστήρια

Προχοϊδες όγκου 50 mL

Κωνικές φιάλες των 250 mL

Ογκομετρικά σιφώνια των 25,00 mL

Πρότυπο διάλυμα ιωδίου (I₂) 0,050 M

Διάλυμα θειικού οξέος (H₂SO₄) 2,0 M

Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 2,0 M

Δείκτης αμύλου 5 g/L

Αποσταγμένο νερό

Πειραματική πορεία

1) Μέτρηση ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη

Σε κωνική φιάλη των 250 mL θέτουμε 25,00 mL οίνου, 10,0 mL διαλύματος H_2SO_4 2,0 M και 0,5 mL δείκτη αμύλου. Αναδεύουμε ισχυρά. Ακολουθεί ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα I_2 0,050 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι εμφανίσεως κυανής χροιάς που να παραμείνει σταθερή για 20-30 sec. Καταγράφεται η κατανάλωση του πρότυπου διαλύματος I_2 .

2) Μέτρηση ολικού θειώδους ανυδρίτη

Σε κωνική φιάλη των 250 mL θέτουμε 25,00 mL οίνου και 12,5 mL διαλύματος NaOH 2,0 M. Το μίγμα ανακινείται και αφήνεται να αντιδράσει για 10 min. Στη συνέχεια προστίθενται 10,0 mL διαλύματος H_2SO_4 2,0 M και 0,5 mL δείκτη αμύλου. Αναδεύουμε ισχυρά. Ακολουθεί ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα I_2 0,050 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι εμφανίσεως κυανής χροιάς που να παραμείνει σταθερή για 20-30 sec. Καταγράφεται η κατανάλωση του πρότυπου διαλύματος I_2 .

Υπολογισμοί

Το αποτέλεσμα του προσδιορισμού του θειώδους ανυδρίτη εκφράζεται σε mg/L οίνου.

Η πορεία των υπολογισμών είναι η παρακάτω:

α) Υπολογίζονται τα moles (n) του προτύπου διαλύματος I_2 που καταναλώθηκαν για να αντιδράσουν με το θειώδη ανυδρίτη, από τη σχέση: $n = c(\text{mol/L}) \times V(\text{L})$, όπου c η συγκέντρωση του προτύπου διαλύματος I_2 και V ο καταναλωθείς όγκος κατά την ογκομέτρηση σε L.

β) Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης υπολογίζονται τα moles (n) του θειώδους ανυδρίτη, τα οποία πολλαπλασιάζονται επί τη σχετική μοριακή μάζα και υπολογίζεται η μάζα του.

Δίνονται: $A_r(\text{S}) = 32$, $A_r(\text{O}) = 16$

γ) Με βάση το πρωτόκολλο του πειράματος γίνεται αναγωγή στο αρχικό δείγμα.

Το αποτέλεσμα του προσδιορισμού του θειώδους ανυδρίτη στους οίνους εκφράζεται ως mg διοξειδίου του θείου ανά L οίνου.

Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε τον ελεύθερο και τον δεσμευμένο θειώδη ανυδρίτη των οίνων που μελετήθηκαν σε mg / L οίνου
2. Υπολογίστε το ολικό θειώδη ανυδρίτη των οίνων που μελετήθηκαν σε mg / L οίνου και διαπιστώστε αν υπάρχει συμμόρφωση με τον κανονισμό 822/87 της Ε.Ε..
3. Ποιος δείκτης χρησιμοποιείται κατά την ογκομέτρηση και γιατί;