



Οινολογία I

Ενότητα 4:

Το σταφύλι στο οινοποιείο:
Κοινές φυσικο-χημικές
κατεργασίες οινοποίησης-
Θειώδης ανυδριτης (3/3), 1ΔΩ

Τμήμα: Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής Του Ανθρώπου

Διδάσκοντες: Κοτσερίδης Γιώργος

Καλλίθρακα Τίνα



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ





Μαθησιακοί Στόχοι

- Προσθήκη θειώδους ανυδρίτη
- Μορφές θειωδους ανυδρίτη
- Χρήση θειώδους ανυδριτη
- Υποκατάστατα θειωδους ανυδριτη
- Προσθήκη σορβικου οξέος
- Χρήση σορβικου οξέος



Λέξεις Κλειδιά

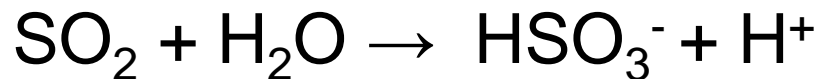
- οξειδασες
- Αντιμικροβιακη δραση
- Μοριακος θειωδης ανυδριτης
- Γαλλοτανινες
- Λυσοζυμη
- Σορβικο καλλιο
- Συνέργεια



Μορφες Θειώδους Ανυδριτη 1/10

- Μοριακό ή SO_2

Όταν αναμιγνύεται στο γλεύκος (pH 3-4) παίρνει μόριο νερού και δίνει θειώδες οξύ H_2SO_3



- Το HSO_3^- είναι το 'οξινο θειωδες ανιόν' (β)



Μορφες Θειώδους Ανυδριτη 2/10

- Όσο πιο ψηλό το pH τόσο λιγότερος μοριακός SO_2
- Ελεύθερος : μοριακός (SO_2) + όξινο θειωδες ανιόν (HSO_3^-)
- Ο μοριακός είναι ελάχιστος και εξαρτάται από τον ελεύθερο και το pH



Μορφες Θειώδους Ανυδριτη 3/10

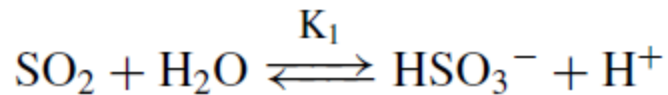
- Όσο πιο ψηλό το pH τόσο λιγότερος μοριακός SO_2
- Ελεύθερος : μοριακός (SO_2) + όξινο θειωδες ανιόν (HSO_3^-)
- Ο μοριακός είναι ελάχιστος και εξαρτάται από τον ελεύθερο και το pH



Μορφές Θειώδους Ανυδρίτη 4/10

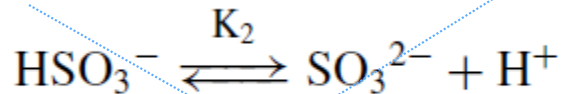
Ο Θειώδης ανυδρίτης δίσταται στο νερό και υπάρχει σε 3 μορφές στο pH του οίνου :

$$pK_a = 1.81$$



δυνατό

$$pK_a = 1.81$$



Αδύνατο, σχεδόν
ανύπαρκτο = 0.1% of
SO₂

$$pK_a = 7.1$$

SO₂ Μοριακος

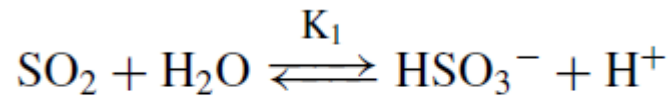
HSO₃⁻ Όξινο θειωδες ανιόν

SO₃²⁻ Θειωδες ανιον

} Ελεύθερος θειωδης
ανυδριτης



Μορφες Θειώδους Ανυδριτη 5/10



$$\text{p}K_a = 1.81$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{O}]} = K_1$$

$[\text{H}_2\text{O}] = \text{σταθερό, δεν επηρεάζεται από την αντίδραση}$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = K_1$$

$$\text{Log} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = \text{pH} - \text{p}K_1$$

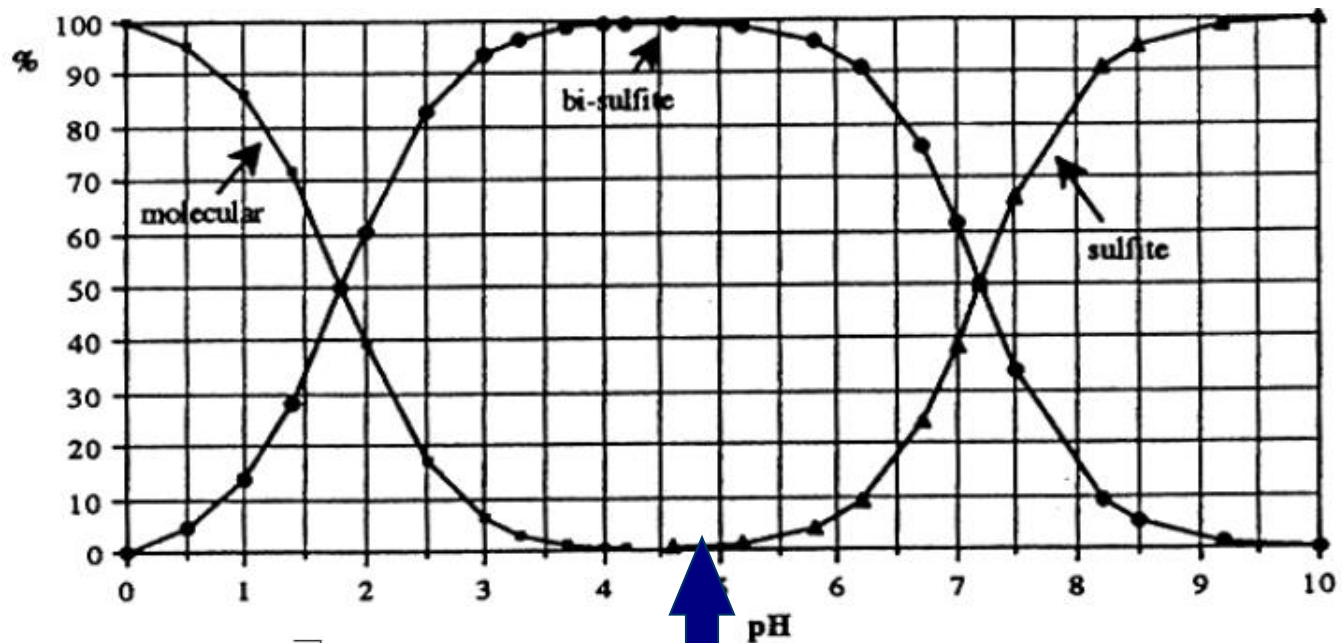
$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \text{Log} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]}$$

↑ pH αντιστοιχεί σε λιγότερο μοριακό SO_2



Μορφες Θειώδους Ανυδριτη 6/10

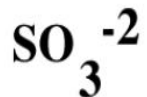
Κατανομή των μορφών θειώδη ανυδριτη ανάλογα με το pH



1.7%



90 - 99 %



0.01 - .1 %

based on
wine pH
juice pH





Μορφές Θειώδους Ανυδρίτη 7/10

pH	Molecular SO ₂	Bisulfite (HSO ₃ ⁻)
3.00	6.06	94.94
3.10	4.88	95.12
3.20	3.91	96.09
3.30	3.13	96.87
3.40	2.51	97.49
3.50	2.00	98.00
3.60	1.60	98.40
3.70	1.27	98.73
3.80	1.01	98.99
3.90	0.81	99.19
4.00	0.64	99.36



Μορφές Θειώδους Ανυδρίτη 8/10

Μοριακός θειωδης ανυδριτης

- ✓ Αντιμικροβιακή δράση
- **Αντιοξειδωτική δράση**, δεσμεύει H_2O_2
- Ανιχνεύεται οργανοληπτικά (πχ ένας οίνος με χαμηλό pH μυρίζει πιο έντονα από έναν με υψηλό pH)



Μορφές Θειώδους Ανυδρίτη 9/10

Οξινο Θειωδης ανιόν

- Λιγότερο επιθυμητή μορφή
- δυναται να συνδεθεί με ακεταλδευδη και ανθοκυανες
- ✓ **Αντιοξειδωτικές ιδιότητες**



Μορφές Θειώδους Ανυδρίτη 10/10

Θειώδης ανιόν

πολύ λίγο pH του οίνου

Αντιοξειδωτικές ιδιότητες ,

- Αντιδρά γρήγορα με το οξυγόνο σε υδατικά διαλύματα με υψηλό θειώδες.



Τεχνικές Θείωσης 1/5

- Ο αέριος θειώδης ανυδρίτης διαλύεται στο νερό καλύτερα όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλή
- Η αλκοόλη είναι καλύτερος διαλύτης, το κρασί κρατάει διαλυμένο τον θειώδη ανυδρίτη καλύτερα από ότι το γλεύκος
- Από τον αέριο θειώδη ανυδρίτη ετοιμάζονται διαλύματα 6%



Τεχνικές Θείωσης 2/5

1) Υγροποιημένος θειώδης ανυδρίτης

Υγροποιείται στη συνήθη θερμοκρασία υπό πίεση 3-3,5 atm

Σε μεταλλικές φιάλες των 50 kg. Συνδέεται με θειοδομετρητή



Τεχνικές Θείωσης 3/5

2) Υδατικά διαλύματα

Υπάρχει έτοιμο στο εμπόριο ή ετοιμάζεται με ισχυρή θείωση παγωμένου νερού. Μετρώντας την πυκνότητα υπολογίζουμε την συγκέντρωσή του

Πρόβλημα οσμής και προσθήκη μεγάλης ποσότητας νερού στο γλεύκος



Τεχνικές Θείωσης 4/5

3) Μεταδιθειώδες κάλιο $K_2S_2O_5$, μεταμπισουλφίτ

Σε σκόνη ή μορφή ρυζιού, αλάτι που δίνει 55% του βάρους του θειώδη ανυδρίτη

Πρέπει να διατηρείται μακριά από φως και υγρασία, αλλιώς αλλοιώνεται σχηματίζεται θειϊκό κάλιο



Τεχνικές Θείωσης 5/5

Οι κρύσταλλοι είναι αδιάλυτοι σε αλκοόλη για αυτό πρώτα το διαλύουμε σε νερό

Δεν συνίσταται για οίνους προς άμεση εμφιάλωση γιατί διαταράσσεται η ισορροπία μεταξύ τρυγικού οξέος και όξινου τρυγικού καλίου σε οίνο ήδη σταθεροποιημένο, οπότε πιθανότητα όξινου τρυγικού καλίου στις φιάλες



Δοσολογία 1/2

Table 8.19. Sulfur dioxide doses for winemaking in temperate climate zones

Status	Sulfur dioxide dose
Red winemaking:	
Healthy grapes, average maturity, high acidity	5 g/hl of wine
Healthy grapes, high maturity, low acidity	5–8 g/hl of wine
Rotten grapes	8–10 g/hl of wine
White winemaking:	
Healthy grapes, average maturity, high acidity	5 g/hl of must
Healthy grapes, high maturity, low acidity	6–8 g/hl of must
Rotten grapes	8–10 g/hl of must



Δοσολογία 2/2

Table 8.20. Recommended free sulfur dioxide concentrations (mg/l) in wines

Dose type	Red wines	Dry white wines	Sweet white wines
Conservation	20–30	30–40	40–80
Bottling	10–30	20–30	30–50
Expedition doses (cask or container)	25–35	35–45	80–100 ^a

^aThis type of wine should be bottled at the production site; bulk expedition should be avoided.



Υποκατάστατα 1/3

Σορβικό οξύ, καλό αντιζυμωτικό, αλλά όχι κατά των βακτηρίων, Μαχ 200 mg/L

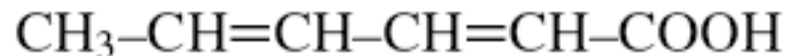


Table 9.1. Sorbic acid doses (mg/l) necessary for sweet-wine conservation (laboratory tests with *Sacch. bayanus*) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1977)

Alcoholic strength (% vol.)	Inoculation population		
	5×10^3 cells/ml	50×10^3 cells/ml	500×10^3 cells/ml
10	150	175	200
11	125	150	200
12	100	150	150
13	75	100	150
14	50	75	125



Υποκατάστατα 2/3

Ακόρεστο λιπαρό οξύ : 2,4-εξαδιενοϊκό οξύ

- Λιπόφιλο

- Διαχέεται μέσα στην μεμβράνη

- Διακόπτει την συνοχή των κυττάρων της μεμβράνης των ζυμομυκήτων

Απενεργοποιεί ένζυμα της γλυκόλυσης

Προστίθεται σας άλας του σορβικού καλίου λόγω καλύτερης διαλυτότητας



Υποκατάστατα 3/3

Ελάχιστη δόση 200 mg/L sorbic acid, 270 mg/L σαν σορβικό κάλιο

Αντι μυκητιακή δράση

Οι ζύμες απενεργοποιούνται αλλά δεν σκοτώνονται

Συνέργεια με θειώδη ανυδριτη και αλκοόλη στις ζύμες



Συνέργεια Με Αλκοόλη

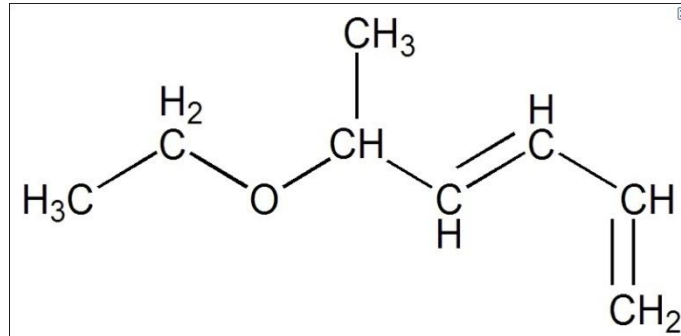
Alcohol content (%v/v)	Sorbic acid (mg/L)
10-11	150
12	100
14	50

Source: Ough and Ingraham (1960).



Περιορισμοί 1/2

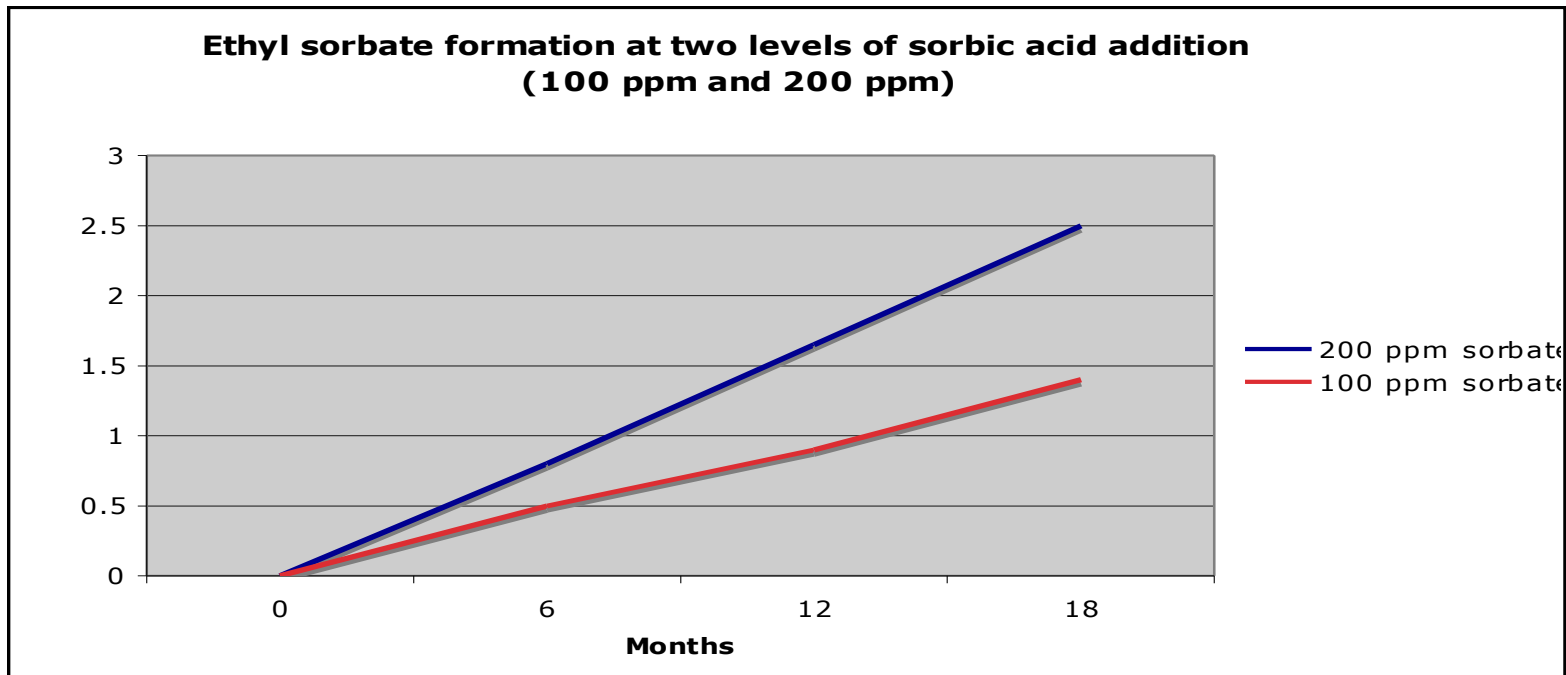
1. Μη δραστικό σε
 - *Γαλακτικά βακτήρια*
 - *ΑΛΛΑ δραστικό σε οξικά βακτήρια*
2. Τα γαλακτικά μεταβολίζουν το σορβικό
 - Σχηματίζεται πτητική ένωση που μυρίζει 'γερανιο'
 - 2-ethoxy-3,5-hexadiene, με κατωφλι αντιληψης





Περιορισμοί 2/2

3. Σχηματισμός σορβικού αιθυλεστερα
 - Εστεροποίηση με αιθυλικη αλκοόλη
 - Κατώφλι αντίληψης 0.3 mg/L, ανανασ-σελινο





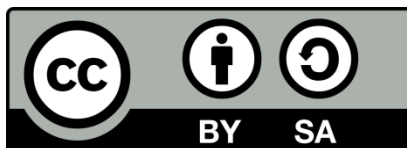
Βιβλιογραφία

- Handbook of Enology Vol 1, 2nd edition, 2006, P. Riberau Gayon
- Οινολογία - Επιστήμη και τεχνογνωσία, Σουφλερος Ευάγγελος
- Θέματα Οινολογίας, Σταυρούλα Κουρακου



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδεια χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.





Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Κοτσερίδης Δημήτρης/ Καλλίθρακα Τίνα «Οινολογία Ι». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

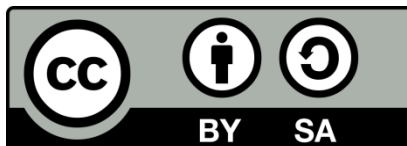
Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://mediasrv.aua.gr/eclass/courses/OCDFSHN100/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων, π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Η άδεια αυτή ανήκει στις άδειες που ακολουθούν τις προδιαγραφές του Ορισμού Ανοικτής Γνώσης [2], είναι ανοικτό πολιτιστικό έργο [3] και για το λόγο αυτό αποτελεί ανοικτό περιεχόμενο [4].

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

[2] <http://opendefinition.org/okd/ellinika/>

[3] <http://freedomdefined.org/Definition/EI>

[4] <http://opendefinition.org/buttons/>



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.