

DETERMINAZIONE DELL' ANIDRIDE SOLFOROSA

(Iodimetria)

Si definisce :

- **Anidride solforosa libera** : anidride solforosa presente nel vino o nel mosto allo stato di gas e allo stato di combinazioni inorganiche H_2SO_3 (frazione indissociata) , HSO_3^- (frazione semidissociata) e SO_3^{2-} (frazione totalmente dissociata).
- **Anidride solforosa combinata** : anidride solforosa legata a composti di natura aldeidica , principalmente aldeide acetica .
- **Anidride solforosa totale** : è la somma delle due .

Tra l'anidride solforosa libera e quella combinata esiste un equilibrio che risulta influenzato soprattutto dalla temperatura e dal pH del vino . Quest'ultimo parametro ha notevolissima influenza sulla presenza delle tre forme nel senso che la % di acido solforoso indissociato diminuisce all'aumentare del pH .

La determinazione dell'anidride solforosa riveste importanza per due motivi :

- 1) Solo se la SO_2 libera e ancor più la SO_2 molecolare raggiungono un determinato valore esse esplicano azione antisettica e antiossidante mediante fissazione dell'ossigeno presente nel vino migliorandone il gusto e l'aroma ;
- 2) Per motivi igienico – sanitari la normativa fissa dei limiti legali per la SO_2 totale .

L'art. 65 del Reg. CEE n. 822/87 del 16 marzo 1987 stabilisce che :

fatte salve le disposizioni più restrittive che possono essere applicate dagli Stati membri per i vini prodotti nei loro territori , al il tenore di SO_2 totale dei vini momento della loro immissione al consumo non può superare :

- VINI ROSSI 160 mg/l
- VINI BIANCHI E ROSATI (*) 210 mg/l

(*) In realtà , poiché la legge italiana (D.P.R. n. 162 del 12/2/ 1965 art.23) ha fissato a 200 mg/l il valore massimo tollerabile , il limite per i vini bianchi e rosati risulta di 200 mg/l.

Il metodo Ufficiale CEE (Regolamento CEE n. 2676/90 , Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee L 272 del 3/10/90 , Allegato 25 : Anidride solforosa)

prevede :

Metodo Ufficiale di riferimento

Anidride solforosa libera e totale

L'anidride solforosa viene trascinata da una corrente di aria o di azoto e viene fissata ed ossidata per gorgogliamento in una soluzione diluita neutra di acqua ossigenata .

L'acido solforico formato viene dosato con una soluzione titolata di idrossido di sodio.

L'anidride solforosa libera viene estratta dal vino per trascinamento a freddo (10 °C) , mentre l'anidride solforosa totale viene estratta dal vino per trascinamento a caldo (100 °C).

Metodo usuale

Tra i metodi più precisi e riproducibili viene impiegato il metodo Ripper - Schmitt.

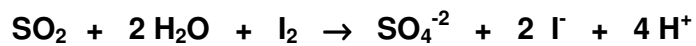
METODO RIPPER - SCHMITT

PRINCIPIO DEL METODO

La determinazione della SO_2 viene effettuata mediante titolazione *IODOMETRICA DIRETTA*.

Come indicatore si usa la **salda d'amido** che con lo iodio libero I_2 si colora in blu perché forma ioduro d'amido.

La reazione provocata con la titolazione è la seguente ossidoriduzione :



La titolazione è condotta a $\text{pH} < 1$:

- Per la SO_2 libera sul vino acidificato
- Per la SO_2 totale , dopo aver liberato la SO_2 combinata con una idrolisi alcalina e acidificando nuovamente.

REAGENTI

- Soluzione di iodio I_2 0,1 N ;
- Soluzione di iodio I_2 0,01 N preparata di recente per diluizione della 0,1 N ;
- Soluzione di idrossido di sodio NaOH circa 4 N ;
- Soluzione di acido solforico $\text{H}_2 \text{SO}_4$ al 20% (1 : 5) ;
- Indicatore salda d'amido .

DOSAGGIO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA SO₂ LIBERA

PROCEDIMENTO

- In una beuta da 250 ml versare 50 ml di mosto o di vino prelevati con la pipetta tenendo la punta della stessa appoggiata sul fondo ;
- Aggiungere rapidamente al vino 1,5 ml di acido solforico H₂ SO₄ 1 : 5 e 2 ml di salda d'amido (5 ml se il vino è rosso) .
- Titolare subito con la soluzione di iodio I₂ 0,01 N fino a colorazione blu scuro persistente per 10 – 15 s .

Ripetere la titolazione con maggiore rapidità .

CALCOLI

ANIDRIDE SOLFOROSA SO ₂ LIBERA mg/l = ml IODIO I ₂ 0,01 N x 6,4

6,4 = per ossidare 64 g di SO₂ (64 = massa molare SO₂) occorrono 253,84 g di iodio. 1 ml di soluzione di iodio 0,01 N corrisponde a 0,00032 g di SO₂ cioè 0,32 mg ; 0,32 moltiplicato per 20 (per riportare il valore a litro essendo stati utilizzati 50 ml di vino e quindi 1000 ml / 50 ml = 20) dà 6,4 .

DOSAGGIO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA SO₂ TOTALE

La titolazione avviene a pH basico per liberare l'anidride solforosa dai composti con i quali si è combinata in ambiente acido durante la prima titolazione.

PROCEDIMENTO

- Introdurre nella beuta da 250 ml 5 ml di idrossido di sodio 4 N e quindi 50 ml di vino o di mosto (prelevati dalla bottiglia appena sturata) immergendo la punta della pipetta nella soluzione alcalina per non consentire l'evaporazione dell'anidride solforosa ;
- Tappare e lasciare al buio per 10 – 15 minuti ;
- Aggiungere rapidamente 5 ml di acido solforico 1 : 5 e 2 ml di salda d'amido (5 ml se il vino è rosso) .
- Titolare subito con la soluzione di iodio I₂ 0,01 N fino a colorazione blu scuro persistente per 10 – 15 s .

CALCOLI

ANIDRIDE SOLFOROSA SO ₂ TOTALE	mg/l	=	ml IODIO I ₂ 0,01 N	x	6,4
---	------	---	--------------------------------	---	-----

DOSAGGIO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA SO₂ MOLECOLARE

L'anidride solforosa SO₂ molecolare è identificabile con la frazione indissociata dell'acido solforoso H₂SO₃ ed è la forma attiva . L'altra frazione dell'anidride solforosa SO₂ è poco stabile e costituisce un deposito per la SO₂ libera (SO₂ di riserva).

I valori minimi di SO₂ molecolare da raggiungere per proteggere correttamente il vino sono :

- 0,6 - 0,9 mg/l : buona azione antiossidante
- 0,8 - 1,3 mg/l : azione antibatterica
- 1,5 mg/l : limpidità
- 2,0 mg/l : arresto attività dei lieviti

L'anidride solforosa SO₂ molecolare viene determinata mediante calcolo noti il contenuto di SO₂ libera a 20°C , il pH ed il grado alcolico in base ai valori riportati dalla TABELLA 3 .

E' altrettanto valida la TABELLA 4 che consente di ricavare la concentrazione di anidride solforosa molecolare in funzione della SO₂ libera e del pH .

DOSAGGIO DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA SO₂ LIBERA E TOTALE MEDIANTE TITOLATORE AUTOMATICO

TITOLAZIONE IODOMETRICA DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA LIBERA IN AMBIENTE ACIDO

APPARECCHIATURA

- Titolatore automatico

REAGENTI

- Soluzione di tiosolfato di sodio Na₂S₂O₃ 0,01 N ;
- Soluzione di iodio I₂ 0,02 N ;
- Soluzione di idrossido di sodio NaOH 0,1 M ;
- Soluzione di acido solforico H₂SO₄ diluito 1 : 4 .

Tutte le soluzioni sono già presenti nello strumento.



Foto: titolatore automatico

PROCEDIMENTO

- Si procede alla taratura dello strumento titolando 20 ml della soluzione di tiosolfato di sodio 0,01 N con la soluzione di iodio 0,02 N . Nella titolazione devono essere utilizzati esattamente 10 ml di iodio 0,02 N .
- Si determina quindi il contenuto di anidride solforosa libera presente nel campione titolando automaticamente 20 ml di esso con la soluzione di iodio 0,02 N dopo aggiunta di 20 ml di idrossido di sodio NaOH 0,1 M per portare in soluzione, come sale SO_3^{-2} , l'anidride solforosa estratta in precedenza mediante gorgogliamento automatico di aria nel vino acidificato con acido solforico H_2SO_4 diluito 1 : 4 . L'indicatore utilizzato è la salda d'amido .
- Il termine della titolazione rappresentato dalla comparsa del colore blu stabile viene indicato da un segnale acustico . Il risultato viene visualizzato sul display ed eventualmente stampato.

Lo strumento fornisce direttamente il contenuto di anidride solforosa libera in mg/l.

TITOLAZIONE IODOMETRICA DELL'ANIDRIDE SOLFOROSA TOTALE IN AMBIENTE ACIDO

APPARECCHIATURA

- Titolatore automatico

REAGENTI

- Soluzione di iodio I_2 0,02 N .
- Soluzione di idrossido di sodio NaOH 1 N ;
- Soluzione di acido solforico H_2SO_4 diluito 1 : 4 .

Tutte le soluzioni sono già presenti nello strumento.

PROCEDIMENTO

- Lo strumento distilla automaticamente in corrente di vapore 20 ml di vino addizionato in precedenza di acido solforico H_2SO_4 diluito 1 : 4 . Viene quindi raccolto il distillato contenente l'anidride solforosa totale che viene fissata con 10 ml di NaOH 1 N.
- L'analisi prevede l'aggiunta automatica di acido solforico H_2SO_4 diluito 1 : 4 , della salda d'amido e della soluzione di iodio I_2 0,02 N fino al raggiungimento del colore blu stabile .
- Il termine della titolazione viene indicato da un segnale acustico . Il risultato viene visualizzato sul display ed eventualmente stampato.

Lo strumento fornisce direttamente il contenuto di anidride solforosa totale in mg/l .

DETERMINAZIONE DEGLI ZUCCHERI RIDUTTORI

Gli zuccheri presenti nel vino si dividono in due gruppi :

- Zuccheri semplici o zuccheri riduttori : esosi (glucosio, fruttosio) che sono fermentescibili , cioè possono essere trasformati in alcol dai lieviti e possono anche essere attaccati dai batteri lattici producendo gravi alterazioni e un aumento dell'acidità volatile ; pentosi (arabinosio, xilosio) che non sono fermentescibili ma sono comunque attaccabili dai batteri.

- Zuccheri complessi : saccarosio . L'uva contiene qualche g di saccarosio per kg ma il saccarosio manca del tutto nel mosto poiché viene trasformato in breve tempo in glucosio e fruttosio.

Nel vino il dosaggio degli zuccheri riduttori permette di rilevare la fine della fermentazione alcolica se la loro concentrazione risulta < 2 g/l .

In particolare in base al contenuto in zuccheri riduttori può essere classificato :

- SECCO ASCIUTTO : < 4 g/l
- SEMISECCO, ABBOCCATO : da 4 a 12 g/l
- AMABILE : da 12 a 45 g/l
- DOLCE : da 45 a 60 g/l
- LIQUOROSO : > 60 g/l

Il metodo di determinazione è volumetrico e prevede 2 fasi :

- 1) **DEFECAZIONE** : serve per eliminare dal vino le sostanze riducenti diverse dagli zuccheri e che falserebbero la titolazione;
- 2) **DOSAGGIO**.

Il metodo ufficiale CEE (Regolamento CEE n. 2676/90 , Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee L 272 del 3/10/90, Allegato 5 : Zuccheri riduttori)

prevede :

1. DEFECAZIONE

Metodo di riferimento : passaggio dal mosto o dal vino neutralizzato e dealcolizzato , attraverso una colonna scambiatrice di anioni sotto forma di acetato e successiva defecazione con acetato di piombo.

Metodi usuali : il vino o il mosto viene trattato con uno dei seguenti reattivi

- Acetato neutro di piombo
- Ferrocianuro II di zinco.

2. DOSAGGIO

Dosaggio iodometrico degli ioni rameici in eccesso dopo aver fatto reagire il vino o il mosto defecati con un volume noto di soluzione cupro-alcalina.

Il tenore di zuccheri riduttori viene espresso in g / l di zucchero invertito tenendo conto del volume di campione e del numero di diluizioni effettuate nel corso della defecazione .

Il metodo ufficiale Italiano (Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste “ Metodi ufficiali di analisi per i mosti, i vini e gli aceti “, Roma 1965) consiste nel metodo di Fehling che prevede la titolazione diretta con il vino defecato su un volume determinato di liquido di Fehling.

Quest'ultimo, sebbene più vecchio, presenta il vantaggio di una buona precisione e riproducibilità dei risultati .

METODO FEHLING

REAGENTI

- Soluzione di idrossido di sodio NaOH 1N
- Acetato basico di piombo : 300 g di acetato neutro di piombo sono sciolti in 1 litro di acqua calda ; dopo dissoluzione , si aggiungono 100 g di ossido di piombo e si mantiene a caldo per 8 ore aggiungendo acqua man mano che evapora , si raffredda e si porta al volume di 1 litro.
- Spiombante : soluzione satura di solfato di sodio contenente il 10% di fosfato bisodico.
 - ◆ Liquido di Fehling : soluzione **A** (69,278 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 1 litro)
 - ◆ soluzione **B** (346 g di tartrato di sodio e potassio (sale di Seignette) aggiunti a 103,2 g di NaOH in 1 litro.
 - ◆ Indicatore : blu di metilene in soluzione acquosa all'1%.

PROCEDIMENTO

1. DILUIZIONE

- a) Si determina innanzitutto il probabile contenuto zuccherino del vino in esame con un comune densimetro Baumè (temperatura del vino prossima a 20°C).
- b) Si effettua sul vino un numero di diluizioni tale da avere , dopo aver defecato e portato a volume , una concentrazione zuccherina non superiore all'1%.

La seguente tabella fornisce il numero delle diluizioni da effettuare una volta determinata la densità del vino .

TABELLA DELLE DILUIZIONI

DENSITA'	NUMERO DI DILUIZIONI
Fino a 1,0020	2
Da 1,0021 a 1,0070	4
Da 1,0071 a 1,0150	6
Da 1,0151 a 1,0195	8
Da 1,0196 a 1,0300	10
Da 1,0301 a 1,0430	15
Da 1,0431 a 1,0580	20
Da 1,0581 a 1,0740	25
Oltre 1,0741	40

Esempio :

vino secco - densità 0,50

Siccome la densità fornisce il valore dell'alcol non svolto (l'alcol ha l'effetto di diminuire la densità della soluzione acquosa) significa che il vino in esame conterrà 0,50 / 0,6 (essendo 0,6 il coefficiente di trasformazione zuccheri – alcol), cioè 0,83 g di zuccheri ogni 100 ml di vino .

Il numero di diluizioni da effettuare si ottiene:

 moltiplicando la densità x 3 (0,50 x 3 = 1,5)

Quindi si effettuano 2 diluizioni prelevando 50 ml di vino e trasferendoli in un matraccio da 100 ml

 (100 ml : 50 ml = 2 , numero di diluizioni)

2. NEUTRALIZZAZIONE E DEFECAZIONE

a) NEUTRALIZZAZIONE

Il volume di vino prelevato in base alla diluizione (nell'esempio 50 ml) viene neutralizzato con la soluzione di idrossido di sodio NaOH 1 N utilizzando una cartina indicatrice : non è necessario portare il vino a pH 7 , è sufficiente che il vino raggiunga pH intorno a 6,5 – 7 , senza diventare alcalino.

L'operazione è necessaria per migliorare la defecazione ; a pH 7 infatti i defecanti fanno precipitare dalla soluzione parecchi anioni , diverse sostanze non zuccherine , alcune delle quali con potere riducente , e le sostanze coloranti. In ambiente troppo acido tale precipitazione non avviene completamente ed in ambiente alcalino è possibile una parziale decomposizione degli zuccheri.

b) DEFECAZIONE

- ♦ Si aggiunge al vino la soluzione di acetato basico di piombo , in ragione di 1 : 10 nel caso di vini rossi (si aggiungono 5 ml di acetato per un prelievo di 50 ml di vino) e di 1 : 20 nel caso di vini bianchi (si aggiungono 2,5 ml di acetato per un prelievo di 50 ml di vino).
- ♦ Si aggiunge acqua e si lascia a sé per breve tempo allo scopo di permettere la precipitazione : se necessario, nel caso che il surnatante sia torbido od opalescente , si aggiungono 1 – 2 ml di spiombante .
- ♦ Si porta a volume con acqua e si filtra con filtro a pieghe .

Il filtrato viene trasferito in buretta da titolazione .

3. TITOLAZIONE

I vini sui quali si sono effettuate 2 diluizioni si titolano su 10 ml di Fehling (5 ml di soluzione A e 5 ml di soluzione B) ; tutti gli altri vini si titolano su 25 ml di Fehling (12,5 ml di soluzione **A** e 12,5 ml di soluzione **B**).

- ♦ Al liquido di Fehling posto in beuta e portato all'ebollizione si aggiunge un volume di soluzione zuccherina di poco inferiore a quello necessario per il cambiamento di colore . In pratica per le titolazioni su 10 ml di Fehling si aggiungono 8 – 9 ml di soluzione zuccherina ; per le titolazioni su 25 ml di Fehling , 15 ml di soluzione .

- ♦ Si lascia bollire per alcuni secondi e , quando il liquido di Fehling assume colorazione rossastra – viola , si aggiungono 2 gocce di indicatore blu di metilene . Si lascia bollire ancora per alcuni secondi e si prosegue la titolazione versando goccia a goccia la soluzione zuccherina fino a scomparsa completa dei riflessi violacei ; la titolazione termina quando si raggiunge una colorazione rosso – mattone .

L'operazione deve essere svolta nel tempo massimo di 3 minuti .

CALCOLI

- a) Per le titolazioni su 10 ml di Fehling (2 diluizioni) gli zuccheri riduttori riferiti a 100 ml di vino ed espressi in grammi di zucchero invertito si usa la formula :

$$\text{ZUCCHERI RIDUTTORI \% m/v} = \frac{0,0515 \times 100}{\text{ml titolante}} \times 2$$

dove 0,0515 = g di zucchero invertito corrispondenti a 10 ml di Fehling .

- b) Per le titolazioni su 25 ml di Fehling , gli zuccheri riduttori riferiti a 100 ml di vino ed espressi in grammi di zucchero invertito si usa la formula :

$$\text{ZUCCHERI RIDUTTORI \% m/v} = \frac{0,1235 \times 100}{\text{ml titolante}} \times n$$

dove 0,1235 = g di zucchero invertito corrispondenti a 25 ml di Fehling .

n = numero di diluizioni subite dal vino.