



Τμήμα: Τεχνολογία Γεωργικών Προϊόντων

Υπεύθυνος Καθηγητής: Κάτσου Πελαγία



Θέμα Εργασίας:

Τεχνικά Θέματα Θείωσης Οίνου

Επιμέλεια: Φραγκομίχαλου Κοραλία

Α.Μ.: 2002005

ΚΑΛΑΜΑΤΑ, 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

«ΕΙΣΑΓΩΓΗ».....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: «ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ»	5
1.1.: ΜΟΡΦΕΣ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ	5
1.1.1: Μοριακός και εξουδετερωμένος θειώδης ανυδρίτης	5
1.1.2: Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης	6
1.1.3: Μοριακός SO ₂ στα γλεύκη και τους οίνους	7
1.1.4: Ενωμένος θειώδης ανυδρίτης.....	9
1.1.5: Συμπεράσματα σχετικά με τις μορφές του SO ₂	15
1.2.: ΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ	17
1.2.1 Αντιμικροβιακή δράση	17
1.2.2: Αντιοξειδωτική δράση	20
1.2.3: Άλλες δράσεις και χρήσεις	26
1.3: ΠΑΡΑΓΩΓΗ SO ₂ ΑΠΟ ΤΙΣ ΖΥΜΕΣ	29
1.4: ΘΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ	30
1.4.1: Καμπύλες Θείωσης.....	32
1.5: ΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ Ο.Ι.Ν	40
1.5.1: Χρήση του Θειώδη ανυδρίτη στο γλεύκος.....	41
1.5.2: Χρήση του θειώδη ανυδρίτη στους οίνους	43
1.6: ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΕΝΩΜΕΝΟΥ SO ₂	44
1.6.1: Στον αμπελώνα	45
1.6.2: Στο οινοποιείο.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: «ΤΕΧΝΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΙΩΣΗΣ»	50
2.1.: ΦΥΣΙΚΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΕΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ.....	50
2.2.: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΕΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ	50
2.3.: ΠΗΓΕΣ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ ΣΤΗΝ ΠΡΑΞΗ	52
2.3.1.: Υγροποιημένος θειώδης ανυδρίτης.....	52
2.3.2.: Υδατικά διαλύματα θειώδη ανυδρίτη	55
2.3.3.: Μεταδιθειώδες κάλιο	56
2.3.4.: Καθαρό θείο – θείωση βαρελιών	57

2.4.:ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΙΩΔΟΥΣ.....	61
«ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ».....	
ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ.....	63
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ	66
«ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ».....	69
«ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ».....	70

«ΕΙΣΑΓΩΓΗ»

Ο θειώδης ανυδρίτης προσφέρει πολλές υπηρεσίες στην οινολογική πρακτική τόσο στο στάδιο της οينوποίησης όσο και της επεξεργασίας, συντήρησης και εμφιάλωσης των οίνων, χάρη στις πολύτιμες ιδιότητές του, πού θα εξεταστούν λεπτομερώς στη συνέχεια. Όμως άλλο χρήση και άλλο κατάχρηση, άλλο επιστημονική αξιοποίηση των ιδιοτήτων του και άλλο εμπειρική εφαρμογή, που συνεπάγεται αδικαιολόγητα μεγάλες περιεκτικότητες των οίνων σε θειώδη ανυδρίτη.

Γι' αυτό, και δεδομένου ότι ο Οργανισμός Παγκόσμιας Υγείας των Ενωμένων Εθνών έχει ορίσει από το 1986 σε 0,7mg ανά κιλό σωματικού βάρους, την μέγιστη ημερήσια δόση που επιτρέπεται να λαμβάνει ο άνθρωπος με το σύνολο των τροφίμων και ποτών που καταναλώνει δηλαδή 49mg για άνθρωπο 70kg. Κινούνται διαδικασίες υποχρεωτικού περιορισμού της περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη των οίνων που φθάνουν στις αγορές για ανθρώπινη κατανάλωση. Συγκεκριμένα ο Οργανισμός των Ενωμένων Εθνών έχει προτείνει 50mg/l, ως ανώτατο όριο περιεκτικότητας των οίνων σε ολικό θειώδες ανυδρίτη. Στην αποθάρρυνση χρήσης θειώδη ανυδρίτη στοχεύει και η υποχρέωση που έχει επιβληθεί στις ΗΠΑ να αναγράφεται η πληροφορία "contains sulfites" στην ετικέτα οίνων που περιέχουν θειώδη ανυδρίτη σε ποσότητα μεγαλύτερη των 10mg/l.

Για τους οίνους που έρχονται προς ανθρώπινη κατανάλωση στις αγορές της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κοινοτικούς και τρίτων χωρών τα μέγιστα επιτρεπτά όρια περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη των διαφόρων τύπων οίνων καθορίζονται από ειδικό άρθρο του κανονισμού για την κοινή οργάνωση της αγοράς του αμπελοοινικού τομέα. Τα όρια αυτά κρίνονται ως πολύ υψηλά, αλλά παρ' όλες τις προσπάθειες που έχει κάνει η αρμόδια υπηρεσία της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για μείωσή τους, δεν έχει πετύχει προς το παρόν να γίνουν δεκτές οι προτάσεις της από τις αντιπροσωπείες των οινοπαραγωγών κρατών μελών.

Από την μεριά του, το Διεθνές Γραφείο Αμπέλου και Οίνου έχει αναλάβει την υποχρέωση έναντι τόσο του FAO όσο και της Ε.Ε. να μελετήσει με τις ομάδες εμπειρογνομόνων που διαθέτει, τρόπους μείωσης της περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη των έτοιμων προς κατανάλωση οίνων, καθορίζοντας τις συνθήκες ορθολογικής χρήσης του σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, ώστε ο οινοποιός να επωφελείται των ιδιοτήτων του χρησιμοποιώντας την μικρότερη δυνατή ποσότητα.

Αυτό δεν μπορεί όμως να το πετύχει παρά μόνο όταν γνωρίζει τις μορφές με τις οποίες απαντά ο θειώδης ανυδρίτης στο γλεύκος και τον οίνο, τη δραστικότητα της κάθε μορφής και τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δράση του (pH, θερμοκρασία, αλκοόλη, ουσίες αδρανοποίησής του κτλ). Ο τρόπος που θα εφαρμόσει αυτές τις γνώσεις είναι αποκλειστικά δικό του θέμα, ο νομοθέτης δεν επεμβαίνει στο έργο του, απλώς θεσμοθετεί όρια για την προστασία της υγείας του καταναλωτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: «ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ»

1.1.: ΜΟΡΦΕΣ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

1.1.1: Μοριακός και εξουδετερωμένος θειώδης ανυδρίτης

Το θείο όταν καίγεται στον αέρα δίνει αέριο διοξείδιο του θείου που ονομάζεται πιο σωστά θειώδης ανυδρίτης. Το θειώδες οξύ δεν απαντά ελεύθερο παρά μόνο υπό την μορφή των όξινων και ουδέτερων αλάτων του. Ως εκ τούτου, όταν ο θειώδης ανυδρίτης διαβιβασθεί σε υδατικό διάλυμα με ρυθμισμένο pH έτσι ώστε να περιλαμβάνεται εντός της ψαλίδας του pH των γλευκών και των οίνων, αποκαθίσταται αμέσως η ισορροπία.



Εξίσωση (1)

Όπου SO_2 ο θειώδης ανυδρίτης που παραμένει διαλυμένος ως μοριακός και HSO_3^- τα ανιόντα του εξουδετερωμένου θειώδους οξέως, επειδή η πρώτη όξινη ομάδα του είναι ισχυρή, εξουδετερώνεται από τα κατιόντα της ισχυρής βάσης που υπάρχουν στο ρυθμιστικό διάλυμα. Τα άλατα που σχηματίζονται ως άλατα ισχυρής βάσης και ισχυρού οξέως διίστανται πλήρως και δίνουν τα όξινα ανιόντα της παραπάνω ισορροπίας. Στο διάλυμα δεν υφίστανται ουσιαστικώς SO_3^{--} , διότι η δεύτερη όξινη ομάδα που είναι ασθενής διίστανται ελάχιστα μόνο στα υψηλότερα pH στα οποία αντιστοιχεί περίπου το 0,1% του θειώδη ανυδρίτη. Η εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας στην εξίσωση δίνει:

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

Επειδή η συγκέντρωση του νερού είναι πολύ μεγάλη σε σύγκριση με τα άλλα μεγέθη, εκλαμβάνεται ως σταθερή, οπότε:

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

Κατ' ακολουθία:

$$\text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]}$$

Εξίσωση (2)

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι η σχέση μοριακού SO_2 και εξουδετερωμένου SO_2 εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Δηλαδή όσο πιο υψηλό είναι το pH τόσο λιγότερος είναι ο μοριακός SO_2 .

1.1.2: Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης

Κατά τα τελευταία χρόνια αποδείχθηκε ότι η κυρίως δραστική μορφή του θειώδη ανυδρίτη ως αντιμικροβιακού είναι ο μοριακός SO_2 που γι' αυτό καλείται και ενεργός SO_2 . Παρ' όλα αυτά προκειμένου να αξιολογηθεί σωστά ο ρόλος του, είναι αναγκαία η γνώση της συγκέντρωσής του. Επειδή όμως δεν υπάρχει μέθοδος που να το προσδιορίζει απ' ευθείας, προσδιορίζεται κατ' αρχάς το άθροισμα του μοριακού και του εξουδετερωμένου θειώδη ανυδρίτη που στην οινολογική πρακτική έχει επικρατήσει να λέγεται ελεύθερος SO_2 , σε αντίθεση προς το θειώδη ανυδρίτη που απαντά σε γλεύκη και τους οίνους ενωμένος με διάφορα συστατικά τους. Έστω A mg/l ο ελεύθερος SO_2 που προκύπτει από προσδιορισμό :

$$[\text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] = A$$

Εξίσωση (3)

Υπάρχουν επομένως δυο εξισώσεις (2) και (3) με δυο αγνώστους στις οποίες μπορούν να υπολογιστούν με σχετική ακρίβεια τόσο ο μοριακός SO_2 όσο και ο εξουδετερωμένος SO_2 .

Λαμβάνοντας το A ίσο με 100 mg/l και ως τιμή του pK το 1,81³ υπολογίστηκε η συγκέντρωση που αποκτά ο μοριακός SO_2 στα διάφορα pH ανά 100 mg/l ελεύθερου SO_2 , δηλαδή η εκατοστιαία αναλογία του μοριακού ως προς τον ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη. (πίνακας 1)

Πίνακας 1 : Επίδραση του pH επί της εκατοστιαίας αναλογίας μοριακού SO_2 ως προς ελεύθερο SO_2 σε υδατικό διάλυμα $20^\circ C$.

pH	Μοριακός SO_2	pH	Μοριακός SO_2
3,0	6,06	3,8	1,01
3,2	3,91	4,0	0,64
3,4	2,51	4,2	0,41
3,6	1,60	4,4	0,26

Πηγή: USSEGLIO-TOMASSET 1989

Από τα στοιχεία αυτά προκύπτει ότι η συγκέντρωση του μοριακού SO_2 εξαρτάται άμεσα από την περιεκτικότητα του διαλύματος σε ελεύθερο SO_2 και από το pH του.

1.1.3: Μοριακός SO_2 στα γλεύκη και τους οίνους

Στα γλεύκη που είναι υδατικά διαλύματα ο μοριακός SO_2 απαντά σε πολύ μικρές ποσότητες στις συνήθεις θερμοκρασίες. Όμως στην περίπτωση των οίνων που είναι αλκοολικά διαλύματα η σταθερά διάσταση είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα για τα ίδια pH και την αυτή συγκέντρωση ελεύθερου SO_2 να υπάρχει τόσο περισσότερος μοριακός SO_2 όσο υψηλότερος ο αλκοολικός τίτλος του οίνου.

Για τον ακριβέστερο υπολογισμό του μοριακού SO_2 μετρήθηκαν οι θερμοδυναμικές σταθερές ιονισμού K^0 σε διαλύματα διαφορετικού αλκοολικού τίτλου και διαφορετικής θερμοκρασίας.

Οι K^0 που προκύπτουν όταν στον νόμο της χημικής ισορροπίας ληφθούν οι ενεργότητες αντί των συγκεντρώσεων, είναι πραγματικά σταθερές, διότι δεν εξαρτώνται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος και είναι ως εκ τούτου, ανεξάρτητες του pH, επηρεαζόμενες μόνο από την θερμοκρασία και τον διαλύτη. Εφαρμόζοντας τις τιμές του παρακάτω πίνακα (πίνακας 2) στην εξίσωση (2) υπολογίζεται ο μοριακός SO_2 που απαντά σε οίνους διαφορετικού αλκοολικού τίτλου και διαφορετικής θερμοκρασίας. Με αυτόν τον τρόπο έχει υπολογιστεί ο μοριακός SO_2 που αναγράφεται σε όσα σύγχρονα οινολογικά συγγράμματα έχουν εκδοθεί πριν από το 1985.

Πίνακας 2 : Τιμές της θερμοδυναμικής pK^0 σε συνάρτηση με τον αλκοολικό τίτλο και την θερμοκρασία.

Αλκοόλη	Θερμοκρασία 0C							
% vol	19	22	25	28	31	34	37	40
0	1,78	1,85	2,00	2,14	2,25	2,31	2,37	2,48
5	1,88	1,96	2,11	2,24	2,34	2,40	2,47	2,56
10	1,98	2,06	2,21	2,34	2,44	2,50	2,57	2,66
15	2,08	2,16	2,31	2,45	2,54	2,61	2,67	2,76
20	2,18	2,26	2,41	2,55	2,64	2,72	2,78	2,86

Πηγή: USSEGLIO-TOMASSET 1989

Όμως σύγχρονες έρευνες έδειξαν ότι σε πολυσύνθετα ιοντικά διαλύματα, η ισορροπία δεν ρυθμίζεται από την θερμοδυναμική σταθερά K^0 αλλά από την ιδανική σταθερά ιονισμού K , η οποία συνδέεται με την K^0 με μια εξίσωση στην οποία υπεισέρχεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος και κατ' ακολουθία του οίνου. Τα αποτελέσματα εφαρμογής της εξίσωσης αυτής σε υδατικά και αλκοολικά διαλύματα σταθερής θερμοκρασίας δίνονται στον πίνακα (3), ενώ στον πίνακα (4) δίνονται τα αποτελέσματα εφαρμογής της σε διάλυμα σταθερού αλκοολικού τίτλου και κυμαινόμενης θερμοκρασίας.

Πίνακας 3: εκατοστιαία αναλογία μοριακού ως προς ελεύθερο SO_2 , σε συνάρτηση με τον αλκοολικό τίτλο διαλύματος pH 3 σε 190C

ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ % vol	pK^0	pK	ΜΟΡΙΑΚΟΣ SO_2
0,0	1,78	1,71	4,88
10,0	1,98	1,90	7,36
20,0	2,18	2,09	10,95

Από τα στοιχεία του πίνακα (3) είναι φανερό ότι η αλκοόλη μειώνει αξιοσημείωτα τις σταθερές διαστάσεις K^0 και K του θειώδη ανυδρίτη, με αποτέλεσμα να ασκεί πολύ μεγάλη επίδραση στην αντιμικροβιακή ικανότητά του, δεδομένου ότι αυξάνεται το ποσοστό του μοριακού SO_2 , αυτή είναι πιο δραστική στην περίπτωση του οίνου, όχι λόγω συνέργειας της αλκοόλης αλλά γιατί ο οίνος περιέχει σαφώς περισσότερο SO_2 .

Πίνακας 4: εκατοστιαία αναλογία μοριακού ως προς ελεύθερο SO₂, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε διάλυμα 10% vol και pH 3

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ °C	pK ⁰	pK	ΜΟΡΙΑΚΟΣ SO ₂
19	1,98	1,90	7,36
28	2,34	2,26	15,40
40	2,66	2,58	27,55

Κρίνοντας από την πλευρά της αντιμικροβιακής ικανότητας του θειώδη ανυδρίτη, σημαντικός είναι και ο παράγοντας της θερμοκρασίας, διότι συντελεί σε θεαματική αύξηση του μοριακού SO₂, όπως προκύπτει από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα. Πράγματι από τους 200C στους 400C, η συγκέντρωση του μοριακού SO₂ τετραπλασιάζεται. Γι' αυτό επιτυγχάνεται παστερίωση του οίνου στις φιάλες ακόμη και σε μέτριες θερμοκρασίες καθώς και κατά την θερμοεμφιάλωση.

Αυτό πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη από τα οινοποιεία που διαθέτουν εμφιαλωμένους οίνους, γιατί ένας οίνος που φεύγει από τους χώρους συντήρησης του οινοποιείου και βρίσκεται στις συνθήκες αποθήκευσης στην αγορά, όπου επικρατούν σαφώς υψηλότερες θερμοκρασίες, δεν περιέχει πια την ίδια ποσότητα μοριακού SO₂ αλλά πολύ μεγαλύτερη, σε βαθμό που επηρεάζει ορισμένες φορές αρνητικά τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες τους.

Οι νέες αυτές έρευνες έδωσαν άλλη διάσταση στην σχέση μοριακού SO₂ ως προς ελεύθερο SO₂. Το pH δεν είναι πια ο αποκλειστικός ρυθμιστής αυτής της σχέσης, όπως πίστευαν παλαιότερα με βάση την εξίσωση (1). Ο ρόλος της αλκοόλης και κυρίως της θερμοκρασίας είναι πολύ σημαντικός στην δράση του θειώδη ανυδρίτη ως συντηρητικού και αντισηπτικού.

1.1.4: Ενωμένος θειώδης ανυδρίτης

Ο θειώδης ανυδρίτης έχει την ιδιότητα να ενώνεται με ουσίες που διαθέτουν καρβονυλομάδες προς σχηματισμό ενώσεων, από τις οποίες άλλες είναι ασταθείς και άλλες σταθερές, ανάλογα με την συγγένειά του προς αυτές. Ο βαθμός συγγένειας μετριέται από τη σταθερά διάστασης K:

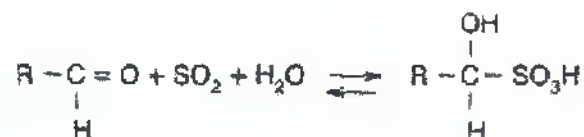
- Εάν η K είναι μεγαλύτερη από $30 \cdot 10^{-3}$, η συγγένεια είναι μικρή, η ένωση δεν είναι σταθερή και η αντίδραση είναι αμφίδρομη. Από τις ασταθείς ενώσεις του, ο ενωμένος SO₂ ελευθερώνεται πολύ εύκολα.

- Εάν η K είναι μικρότερη από $0,003 \cdot 10^{-3}$, η συγγένεια είναι πολύ μεγάλη, η ένωση ιδιαίτερα σταθερή, η αντίδραση μη αντιστρεπτή, με αποτέλεσμα ο ενωμένος SO_2 να μην μπορεί να ελευθερωθεί σε άξιες λόγου ποσότητες.
- Εάν η K έχει ενδιάμεσες τιμές, η ένωση είναι λιγότερο ή περισσότερο ασταθής. Ο θειώδης ανυδρίτης ελευθερώνεται μεν αλλά η ποσότητα της ένωσης που διασπάται πρέπει να είναι μεγάλη για να απελευθερωθεί ικανή ποσότητα SO_2 .

Α) Ενώσεις με σάκχαρα

Όταν στο υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα που προαναφέρθηκε υπάρχει γλυκόζη, η προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη συνεπάγεται μια δεύτερη ισορροπία, πολύ πιο αργή από την προηγούμενη, που οδηγεί στον σχηματισμό ένωσης της γλυκόζης με θειώδη ανυδρίτη.

Η ένωση γλυκόζης - SO_2 είναι ασταθής, επειδή η συγγένεια των δυο ουσιών είναι μικρή. Μόνο το 1% της γλυκόζης είναι ενωμένο. Επομένως, κάθε διατάραξη της ισορροπίας οδηγεί σε αποδέσμευση του θειώδη ανυδρίτη που περνάει έτσι από την ανενεργό μορφή του ενωμένου SO_2 στην ενεργό μορφή του ελεύθερου SO_2 . Δύο περιπτώσεις διατάραξης αυτής της ισορροπίας:



Εξίσωση (4)

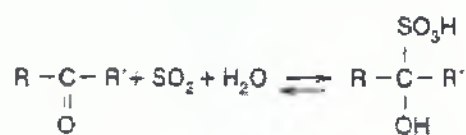
Μεταβολή της θερμοκρασίας: Το pH δεν επηρεάζει ουσιαστικά την ισορροπία (4), ενώ ο ρόλος της θερμοκρασίας είναι σημαντικός. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε διάλυμα γλυκόζης 50 g/l και ελεύθερου SO_2 100 mg/l, απαντούν ενωμένα: 42 mg SO_2 στους 22°C και μόνον 25 mg SO_2 στους 37°C. Άρα η άνοδος της θερμοκρασίας μεταβάλλει την ισορροπία ελεύθερου ενωμένου θειώδη ανυδρίτη με αποτέλεσμα την απελευθέρωση θειώδη ανυδρίτη από την ένωση γλυκόζη - SO_2 , γεγονός μεγάλης σημασίας για τη συντήρηση των γλυκών οίνων στο στάδιο της εμπορίας.

Βραδεία οξείδωση: Εάν στο σακχαρούχο αυτό διάλυμα προστεθεί ένα οξειδωτικό (π.χ. υπεροξείδιο του υδρογόνου), μέρος του ελεύθερου SO_2 θα οξειδωθεί με σχηματισμό θειικών αλάτων, με αποτέλεσμα να διαταραχθεί η ισορροπία. Με αυτό τον τρόπο θα διασπαστεί η ένωση γλυκόζη - SO_2 και θα απελευθερωθεί τόσος θειώδης

ανυδρίτης όσος χρειάζεται για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Επομένως, η ένωση γλυκόζη-SO₂ είναι μια αποθήκη θειώδη ανυδρίτη που προστατεύει τα γλυκά κρασιά από τις οξειδώσεις, συμπληρώνοντας τον μοριακό θειώδη ανυδρίτη όταν διαταράσσεται η ισορροπία, όπως συμβαίνει στην περίπτωση βραδείας οξείδωσης κατά την παλαίωσή τους σε βαρέλια ή κατά το στάδιο εμπορίας εμφιαλωμένων οίνων με λιγότερα ή περισσότερα σάκχαρα.

Εάν αντί για γλυκόζη στο υδατικό διάλυμα είχε προστεθεί φρουκτόζη, η αντίδραση του θειώδη ανυδρίτη με την κετονομάδα της θα ήταν πιο αργή, διότι ενώνεται γενικά δυσκολότερα με τις κετονικές ομάδες σε σύγκριση με τις αλδεϋκές. Εξάλλου ο θειώδης ανυδρίτης έχει πολύ μικρή συγγένεια με την φρουκτόζη.

Η φρουκτόζη δεσμεύει ελάχιστο SO₂. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι σε υδατικό διάλυμα με 85 g/l φρουκτόζη προστέθηκαν 180 mg SO₂ ανά λίτρο. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας το διάλυμα περιείχε μόνο 4mg/l ενωμένο. Οπότε καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η φρουκτόζη δεν είναι από τις ουσίες που δρουν όπως η γλυκόζη, δηλαδή ως αποθήκη θειώδη ανυδρίτη.

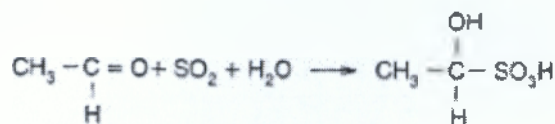


Εξίσωση (5)

Μια εξίσου σημαντική παρατήρηση είναι ότι όταν θειώνεται ένα γλεύκος που περιέχει π.χ. 200 g/l σάκχαρα, ο θειώδης ανυδρίτης δεσμεύεται μόνο από το 1% των 100 g/l της γλυκόζης ενώ η φρουκτόζη δεν υπολογίζεται. Το ίδιο ισχύει και όταν θειώνεται ένας ξηρός οίνος που έχει υποστεί γλύκανση καθώς και ένας βιομηχανικός ημίγλυκος.

B) Ένωση με ακεταλδεϋδη

Εάν στο υδατικό διάλυμα της γλυκόζης προστεθεί ακεταλδεϋδη, τότε θα καταστραφούν όλες οι ισορροπίες, μέσα σε λίγες ώρες, η ουσία αυτή δεσμεύει το θειώδη ανυδρίτη σε όποια μορφή και να βρίσκεται στο διάλυμα (μοριακός, εξουδετερωμένος, ενωμένος με σάκχαρα) διότι ο θειώδης ανυδρίτης έχει μεγάλη συγγένεια με την ακεταλδεϋδη.



Εξίσωση (6)

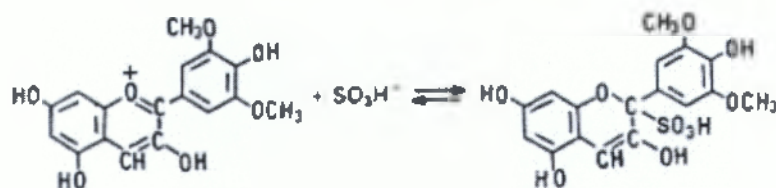
Δεδομένου ότι το 99% της ακεταλδεϋδης είναι ενωμένο, η σταθερά διάστασης Κ είναι μικρή, η ένωση σταθερή και η αντίδραση μη αντιστρεπτή. Με βάση τον μοριακό τύπο της ένωσης 44mg ακεταλδεϋδης δεσμεύουν 64mg SO₂.

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν, η ακεταλδεϋδη που σχηματίζεται κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων ενός γλεύκους που έχει θειωθεί πριν από την έναρξη της ζύμωσης, δεσμεύει βαθμιαία με τον ρυθμό σχηματισμού της όλο το θειώδη ανυδρίτη που υπάρχει στο ζυμούμενο γλεύκος. Έτσι σχηματίζεται τόσο μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή την ουσία στην οποία ο θειώδης ανυδρίτης είναι σταθερά και μη αναστρέψιμα ενωμένος όσο περισσότερος θειώδης ανυδρίτης έχει προστεθεί στο γλεύκος. Όλος αυτός ο ενωμένος SO₂ περνάει αυτούσιος στον παραγόμενο οίνο αυξάνοντας την περιεκτικότητα του έτοιμου προς εμπορία οίνου σε ολικό θειώδη ανυδρίτη και επιβαρύνοντας τον με μια μορφή ανενεργού SO₂ που είναι παθητική.

Πράγματι ο ενωμένος θειώδης ανυδρίτης δεν έχει αντιοξειδωτικές και αντιοξειδασικές ιδιότητες, δεν αυξάνει την οξύτητα των οίνων και την διαλυτότητα των ανθοκυανών, δεν επηρεάζει τον πολλαπλασιασμό και την δράση των ζυμομυκήτων και ούτε έχει αντιβακτηριακές ιδιότητες.

Γ) Ενώσεις με ανθοκυάνες

Όταν σε ένα νέο ερυθρό οίνο προστεθεί θειώδης ανυδρίτης, παρατηρείται μείωση της έντασης του χρώματος ή και αποχρωματισμός. Αυτό συμβαίνει γιατί ο θειώδης ανυδρίτης ενώνεται με τις ελεύθερες ανθοκυάνες προς άχρες ενώσεις.



Εξίσωση (7)

Αντίθετα σε περίπτωση ένωσης του θειώδη ανυδρίτη με τις καρβονυλομάδες η ισορροπία είναι περισσότερο ή λιγότερο αργή ανάλογα με την θερμοκρασία, η ισορροπία στην αντίδραση (7) αποκαθίστανται μέσα σε 3-5 λεπτά για σχηματισμό ενώσεων με σχετικά μικρή σταθερά διάστασης (πίνακας 5). Άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο θειώδης ανυδρίτης έχει υψηλή συγγένεια με τις ανθοκυάνες, όχι όμως τόσο υψηλή ώστε να δεσμεύεται σε σταθερές ενώσεις.

Για τον λόγο αυτό, επειδή η αντίδραση (7) είναι αντιστρεπτή, το χρώμα του ερυθρού οίνου επανέρχεται στην αρχική του ένταση όταν μειωθεί η περιεκτικότητα σε θειώδη ανυδρίτη λόγω οξειδώσεως, οπότε οι άχρωες ενώσεις ανθοκυανών με SO_2 διασπώνται και απελευθερώνουν μοριακό SO_2 .

Επομένως οι ενώσεις ανθοκυανών με το θειώδη ανυδρίτη λειτουργούν σαν αποθήκη SO_2 που παρέχει στους ερυθρούς ξηρούς οίνους αυξημένη αντοχή στις οξειδώσεις σε σύγκριση με τους λευκούς ξηρούς οίνους.

Δ) Ενώσεις θειώδη ανυδρίτη στους οίνους

Οι ενώσεις θειώδη ανυδρίτη στους οίνους είναι χωρισμένες σε τρεις ομάδες με βάση την σταθερά διάστασής τους και την σταθερότητα της ένωσης που σχηματίζουν (πίνακας 5). Η κατάταξη των ενώσεων στις τρεις αυτές ομάδες έχουν ως εξής:

- Στην πρώτη ομάδα των σταθερών μορφών καταγράφεται μόνο η ένωση του θειώδη ανυδρίτη με την ακεταλδεΐδη. Περισσότερο από το 99% της ακεταλδεΐδης που απαντά στους οίνους βρίσκεται υπό την μορφή της ένωσης με θειώδη ανυδρίτη και είναι σχεδόν αμετάβλητη.
- Στην Τρίτη ομάδα περιλαμβάνονται δεκατέσσερις ενώσεις που έχουν μέση ή μικρή συγγένεια με τον θειώδη ανυδρίτη, όπως φαίνεται από τις τιμές των σταθερών διάστασης K που είναι μέτριες μέχρι μεγάλες. Όλες αυτές οι ενώσεις είναι λιγότερο ή περισσότερο ασταθείς και μπορούν να διασπαστούν προς αναπλήρωση του θειώδη ανυδρίτη που χάνεται λόγω οξειδώσεων. Γι' αυτό και ονομάζεται αποθηκευμένος SO_2 ή αντιστρεπτή μορφή SO_2 .
- Μεταξύ αυτών των δύο ομάδων υπάρχει μια ενδιάμεση, αποτελούμενη μόνο από την ένωση του θειώδη ανυδρίτη με το πυροσταφυλικό οξύ. Η διαφοροποίηση αυτή από τις ενώσεις της τρίτης ομάδας δεν δικαιολογείται ούτε από την σταθερά διάστασης της ένωσης πυροσταφυλικό $-\text{SO}_2$ ούτε από το ποσοστό που απαντά το

πυροσταφυλικό οξύ ενωμένο με τον θειώδη ανυδρίτη. Όμως η ένωση πυροσταφυλικό $-SO_2$ έχει μια ιδιαιτερότητα, όταν βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι σταθερή όπως η ένωση ακεταλδεΐδη $-SO_2$. Σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ασταθής με συνέπεια να δρά ως αποθήκη SO_2 . Γι' αυτό αυτή η ένωση του θειώδη ανυδρίτη λειτουργεί σαν ξεχωριστή ομάδα και χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεση μορφή SO_2 .

Στα γλεύκη και τους οίνους υπάρχουν και πολλές καρβονυλικές ενώσεις που δεσμεύουν το θειώδη ανυδρίτη, οι οποίες όμως δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς γιατί απαντούν σε απειροελάχιστες ποσότητες και ο ρόλος τους σε ότι αφορά την δέσμευση του θειώδη ανυδρίτη είναι ασήμαντος. Ενώ ορισμένες από τις ουσίες αυτές, όταν είναι ελεύθερες διαδραματίζουν αρνητικό ρόλο στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες του οίνου, όπως διάφορες αλδεΐδες της αλειφατικής σειράς, το διακετύλιο και η ακρολεΐνη. Ο θειώδης ανυδρίτης, με το να ενώνεται με τις ουσίες αυτές, αμβλύνει τις αρνητικές επιπτώσεις που επιφέρει η παρουσία τους η οποία οφείλεται είτε σε βακτηριακές δράσεις είτε σε χημική οξείδωση των διαφόρων αλκοολών προς αλδεΐδες κατά την διάρκεια συντήρησης των οίνων.

Από τις ουσίες που αναφέρονται στον πίνακα (5) ορισμένες είναι συστατικά των σταφυλιών και περιέχονται στους οίνους σε μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες (π.χ. σάκχαρα και ανθοκυάνες). Άλλες οφείλονται στην δράση των ζυμών στα σάκχαρα του γλεύκους με κύριο εκπρόσωπο την ακεταλδεΐδη που παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων καθώς και κατά την οξείδωση της αλκοόλης προς το οξικό οξύ.

Πέντε από τις ουσίες που σχηματίζουν ασταθείς ενώσεις με το θειώδη ανυδρίτη αναφέρονται στον πίνακα (5) ως προϊόντα οξείδωσης των σακχάρων. Οι ουσίες αυτές απαντούν στα σταφύλια σε μικρές ποσότητες, οι οποίες αυξάνονται σημαντικά όταν τα σάκχαρα των σταφυλιών εκτεθούν στην δράση των οξικών βακτηρίων. Γι' αυτό στους οίνους από υγιή σταφύλια, οι ουσίες αυτές απαντούν σε πολύ μικρές ποσότητες, ενώ οι οίνοι από σταφύλια μουχλιασμένα ή με διαφόρου φύσεως κακώσεις, περιέχουν αυτές τις ουσίες σε σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες, με συνέπεια η συγκέντρωση του ενωμένου SO_2 σ' αυτούς τους οίνους να είναι αυξημένη.

Πίνακας 5: Κατάταξη των ενώσεων του θειώδη ανυδρίτη σε ομάδες

Μορφές των ενώσεων	Επωνυμία της ούσιας	Πρώτη συγκέντρωση στους οίνους g/l	Παράλευση της ούσιας ²	Σταθερά διάστασης Κ	Ποσοστό της ούσιας ενωμένο όταν ελεύθερος SO ₂ 50 mg/l
Σταθερή	άκεταλδεΐδη	0,03-0,35	Σ	$0,0024 \times 10^{-3}$	99,8
Ενώμεση	πυροσταφυλικό όξύ	0,01-0,50	Σ, Β	0,0003	72
Ανισορροπία	† 2, κεταγλουταρικό όξύ	0,002-0,35	Σ, Β	0,0006	61
	Προϊόντα οξείδ. σακχάρων				
	5, κεταφρουκτόζη	0,03-0,40	Σ, Β	0,0003	72
	5, κεταγλυκονικό όξύ	-	Σ, Β	0,0004	66
	2,5 δικεταγλυκονικό όξύ	0,05-0,20	Σ, Β	0,0004	66
	2, κεταγλυκονικό όξύ	-	Σ, Β	0,0004	56
	ξυλαζόνη	0,08-0,20	Σ, Β	0,0014	84
	Ούρανικά όξια				
	δ-γλυκουρονικό όξύ	0,002-0,05	Σ, Β	0,02	4,4
	δ-γαλακτουρονικό όξύ	0,05-1,0	Σ, Β	0,02	1,5
	Σάκχαρα				
	φρουκτόζη	0,40-1,0	Σ	0,04	1,6
	γλυκόζη	0,50-100	Σ	0,8	1,5
	φρουκτόζη	0,50-100	Σ	15	0,1
	σακχαρόζη	< 2	Σ	5,4	0,0
	Ανθρακοναζίτες				
	γλυκοζίτης-3 της μολθιδίνης	0,20-0,50	Σ	$0,06 \times 10^{-3}$	93 ^a
	διγλυκοζίτης-3,5 της μολθιδίνης ³	0,20-0,50	Σ	$0,044 \times 10^{-3}$	95 ^b

Πηγή: Jacob 1977

1.1.5: Συμπεράσματα σχετικά με τις μορφές του SO₂

Στο γλεύκος και τον οίνο συνυπάρχουν διαλυμένος μοριακός SO₂, εξουδετερωμένος SO₂ και ενωμένος SO₂ σε ασταθείς ή σταθερές οργανικές ενώσεις. Ο μοριακός SO₂ και ο εξουδετερωμένος SO₂ αποτελούν το ελεύθερο SO₂ κατ' αντιδιαστολή προς τον ενωμένο SO₂. Το άθροισμα του ελεύθερου SO₂ και του ενωμένου SO₂ αποτελεί τον ολικό SO₂. Για τον ολικό SO₂ οι σύγχρονες νομοθεσίες θέτουν ανώτατα όρια συγκέντρωσής του στους έτοιμους προς εμπορία οίνους.

Ο θειώδης ανυδρίτης χρησιμοποιείται στην οινολογική πρακτική εδώ και 300 χρόνια. Αλλά μόνο τα τελευταία 30 χρόνια έγινε αντικείμενο συστηματικών μελετών

με σκοπό την ορθολογική χρήση του και τον περιορισμό των χρησιμοποιούμενων δόσεων στις απολύτως απαραίτητες ποσότητες. Οι μελέτες αυτές επέτρεψαν να διαπιστωθεί ότι:

- Οι περισσότερες ιδιότητες που αποδίδονταν στο θειώδη ανυδρίτη οφείλονται αποκλειστικά στον ελεύθερο SO_2 . Όσο για τις αντιμικροβιακές ιδιότητές του, το πιο δραστικό κλάσμα του ελεύθερου θειώδη έναντι των βακτηρίων είναι ο μοριακός SO_2 , ο μόνος που επιδρά στις ζύμες, αφού μόνο αυτός έχει την ικανότητα να διέρχεται από την ημιδιαπερατή μεμβράνη των κυττάρων τους. Η είσοδός τους στα κύτταρα είναι ταχεία και πραγματοποιείται εντός λίγων λεπτών.

- Ο ενωμένος SO_2 ανεξάρτητα από το αν βρίσκεται σε σταθερές ή ασταθείς ενώσεις, είναι ανενεργός. Δεν έχει καμία από τις πολύτιμες ιδιότητες του ελεύθερου SO_2 για αυτό θεωρείται παθητικός, δηλαδή αυξάνει τον ολικό θειώδη ανυδρίτη χωρίς να προσφέρει ουσιαστικές υπηρεσίες.

Παρ' όλα αυτά οι ασταθείς ενώσεις του θειώδη ανυδρίτη είναι χρήσιμες γιατί αποθηκεύουν το θειώδη ανυδρίτη που τον αποδίδουν υδρολνόμενες, όταν επέρχεται μείωση του ελεύθερου SO_2 στους οίνους, κυρίως λόγω οξειδώσεως. Για να μπορεί μια ένωση να διαδραματίσει ουσιαστικό ρόλο, πρέπει να μπορεί να ελευθερώσει ικανή ποσότητα θειώδη ανυδρίτη. Αυτό προϋποθέτει ότι πρέπει να είναι πολύ ασταθής, γιατί αλλιώς θα πρέπει να διασπάται μεγάλη ποσότητα για κάλυψη των μεταβολών του ελεύθερου SO_2 . Τέτοιες ενώσεις που συνδυάζουν τις προϋποθέσεις αστάθειας και ικανής ποσότητας, είναι η ένωση γλυκόζη - SO_2 και οι ενώσεις του θειώδη ανυδρίτη με τις ανθοκυάνες. Για αυτό η μεν πρώτη προστατεύει αποτελεσματικά κατά την διάρκεια των οξειδώσεων τόσο τους ξηρούς οίνους που έχουν υποστεί γλύκανση όσο και τους γλυκούς οίνους όταν έχουν θειωθεί σωστά. Οι δε δεύτερες προστατεύουν τους ερυθρούς ξηρούς οίνους.

Για όλους αυτούς τους λόγους και γνωρίζοντας ότι το ανώτατο όριο περιεκτικότητας σε ολικό θειώδη ανυδρίτη είναι νομοθετικά καθορισμένο ανεξάρτητα αλκοολικής και όξινης σύστασης του οίνου, ο οινοποιός έχει συμφέρον να εφαρμόζει, ήδη από το στάδιο της γλευκοποίησης, τεχνολογική διαδικασία που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση παρουσίας ενωμένου SO_2 στους οίνους, ώστε να έχει περιθώρια μεγιστοποίησης του ενεργού ελεύθερου SO_2 και συνεπώς του δραστικού μοριακού SO_2 . (RIBEREAU-GAYON J., PEYNAUD E., 1960-1961)

1.2.: ΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

1.2.1 Αντιμικροβιακή δράση

Ο θειώδης ανυδρίτης χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως συντηρητικό των οίνων, χωρίς να είναι γνωστή η παρουσία μικροοργανισμών στα γλεύκη και στους οίνους. Είχε διαπιστωθεί εμπειρικά ότι προφύλασσε αν και όχι πάντα τους οίνους από αλλοιώσεις.

Χρειάστηκε πάνω από έναν αιώνα εμπειρικών εφαρμογών πριν αποδειχθεί ότι η ιδιότητα του θειώδη ανυδρίτη ως συντηρητικό οφείλεται στην δράση των ζυμών και των βακτηρίων. Πλέον είναι πια γνωστό ότι η αντιμικροβιακή δράση του θειώδη ανυδρίτη δεν είναι συνάρτηση της ολικής ποσότητας που προστίθεται, αλλά του μοριακού SO₂ που είναι πολύ πιο δραστικός σε σχέση με άλλους μικροοργανισμούς και σε σύγκριση με τα ιόντα του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη.

Ειδικότερα σχετικά με την αφομοίωση του θειώδη ανυδρίτη από τις ζύμες, αποδείχθηκε ότι καθορίζεται από το μοριακό SO₂ που βρίσκεται στο διάλυμα, διότι είναι η μορφή αυτή SO₂ που διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες τους. Γι' αυτό το λόγο και η αντιμικροβιακή δράση του θειώδη ανυδρίτη σε σχέση με τις ζύμες είναι ευθύγραμμη συνάρτηση της συγκέντρωσης του μοριακού SO₂ στο γλεύκος και τον οίνο.

Τα διάφορα γένη, είδη και στελέχη ζυμών αντιδρούν διαφορετικά στο μοριακό SO₂. Έχει αποδειχθεί ότι πιο ευαίσθητα είναι τα είδη των άγριων ζυμών και γενικά τα αερόβια είδη.

Γι' αυτό ακριβώς, μια από τις υπηρεσίες που πολλά χρόνια πρόσφερε ο θειώδης ανυδρίτης στο στάδιο της οينوποίησης ήταν η επιλογή των σακχαρομυκήτων. Δηλαδή παρεμπόδιζε την ανάπτυξη των ελεύθερων άγριων ζυμών, οπότε η ζύμωση άρχισε να εξελίσσεται μόνο με τους ελλειψοειδείς σακχαρομύκητες. Σήμερα, με την επέκταση της χρήσης των καθαρών καλλιιεργειών ζύμης, ο ρόλος αυτός είναι ίδιας σημασίας.

Ο ρόλος του μοριακού SO₂ στις ζύμες επιβεβαιώθηκε με μια σημαντική ιταλική έρευνα που βασίστηκε στην καθυστέρηση έναρξης της αλκοολικής ζύμωσης σε σύγκριση με γλεύκος που δεν είχε θειωθεί. Για τον σκοπό αυτό ετοιμάστηκαν δεκαοκτώ σειρές δειγμάτων από διαφορετικά γλεύκοι. Κάθε σειρά αποτελούνταν από πέντε δείγματα που ρυθμίστηκαν έτσι ώστε να έχουν pH 3,0-3,2-3,4-3,6-3,8. Στα

δείγματα προστέθηκε θειώδης ανυδρίτης σε τέτοιες δόσεις ώστε ο μοριακός SO₂ να έχει την ίδια τιμή σε όλα τα δείγματα της ίδιας σειράς. Για τον εμβολιασμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν έξι διαφορετικά είδη ζυμών, μία ανά τρεις σειρές.

Από το σύνολο των στοιχείων του πειραματισμού διαπιστώθηκε ότι η καθυστέρηση έναρξης της ζύμωσης ήταν αυστηρά η ίδια σε όλα τα δείγματα της ίδιας σειράς, επομένως και της ίδιας ζύμης, ανεξάρτητα από την ποσότητα του ελεύθερου SO₂. Επιβεβαιώθηκε, έτσι, ότι ο παράγοντας που επηρεάζει την δράση των ζυμών είναι ο μοριακός SO₂ (πίνακας 6).

Πίνακας 6: Επίδραση του μοριακού επί του χρόνου καθυστέρησης έναρξης της αλκοολικής ζύμωσης.

pH	Saccharomyces cerevisiae				Saccharomyces ludwigi			
	SO ₂ mg/l				SO ₂ mg/l			
	προσθεθείς	ελεύθερος	μοριακός	ώρες'	προσθεθείς	ελεύθερος	μοριακός	ώρες'
3.00	15	7,47	0,453	43	15	11,01	0,657	18
	50	33,45	2,027	91	25	15,46	0,937	42
	75	45,90	2,783	124	50	38,40	2,327	66
3.20	18,47	11,58	0,453	43	21,28	17,06	0,657	18
	77,48	51,84	2,027	91	33,01	23,96	0,937	42
	136,77	71,19	2,784	124	82,69	59,52	2,327	66
3.40	25,27	18,11	0,455	43	33,77	26,29	0,670	18
	136,98	81,08	2,035	91	47,72	37,48	0,941	42
	165,70	111,33	2,794	124	119,18	93,08	2,336	66
3.60	37,45	28,47	0,456	43	45,85	41,96	0,671	18
	168,53	127,49	2,040	91	72,27	58,92	0,943	42
	220,78	175,06	2,801	124	179,95	146,35	2,342	66
3.80	57,57	44,82	0,453	43	72,47	66,06	0,657	18
	225,29	200,70	2,027	91	105,90	92,78	0,937	42
	287,17	275,58	2,783	124	253,96	230,40	2,327	66

Πηγή: USSEGLIO-TOMASSER 1989

Εξάλλου, ο πίνακας που προαναφέρθηκε (6) είναι ενδεικτικός της ποσότητας του θειώδη ανυδρίτη που δεσμεύεται από τα σάκχαρα του γλεύκους. Ένα μεγάλο μέρος μένει ελεύθερο και υπάρχει πάντοτε παρών ο μοριακός SO_2 , ανάλογα με το pH του γλεύκους.

Επιβεβαιώθηκε, επίσης, από τα στοιχεία του πίνακα (6), ο ρόλος του pH στην κατανομή του μοριακού SO_2 και του ελεύθερου SO_2 : π.χ. για να επιτευχθεί μοριακός SO_2 0,453 mg/l, χρειάστηκε ελεύθερος SO_2 7,47 mg/l στο γλεύκος με pH 3,00. Ενώ στο γλεύκος με pH 3,80 απαιτήθηκε ελεύθερος SO_2 44,82 mg/l.

Από το πείραμα αυτό προέκυψε με βάση τα στοιχεία η διαφορετική αντοχή ορισμένων ζυμών στο μοριακό SO_2 . Η σύγκριση των στοιχείων αυτών επιβεβαιώνει την μεγάλη αντοχή των σακχαρομυκήτων στο θειώδη ανυδρίτη, για τον λόγο αυτό η παρουσία του δεν είναι επιθυμητή σε χώρους παλαίωσης και συντήρησης φυσικών γλυκών οίνων. Εξάλλου έχει διαπιστωθεί ότι τα βακτήρια, κυρίως τα οξικά, είναι πολύ πιο ευαίσθητα από τις ζύμες στο μοριακό SO_2 .

Για να ανασταλεί η δράση των αερόβιων μικροοργανισμών, άγριων ζυμών και οξικών βακτηρίων πρέπει να υπάρχει στο γλεύκος μοριακός SO_2 της τάξης των 0,54 έως 0,90 mg/l, ανάλογα με το pH του γλεύκους. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καθυστερούν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης για πολλές ημέρες και αυτό είναι αρνητικό από πολλές απόψεις.

Παρ' όλα αυτά σε περιπτώσεις σταφυλιών πλούσιων σε σάκχαρα ή που έχουν προσβληθεί από σήψη, ο αριθμός των άγριων ζυμών και των οξικών βακτηρίων είναι ήδη της τάξης των $10^6/\text{mg}$, όταν τα σταφύλια φτάνουν στα οινοποιεία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, θείωση με 100 mg/l δεν επηρεάζει ουσιαστικά τους μικροοργανισμούς. Για τον λόγο αυτό σήμερα θεωρείται ότι ο καλύτερος τρόπος αντιμετώπισης των βακτηρίων δεν είναι η θείωση του γλεύκους με μεγάλες ποσότητες θειώδη ανυδρίτη που καθυστερούν την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, αλλά ο εμβολιασμός του με καθαρή καλλιέργεια ζύμης για γρήγορη έναρξη της ζύμωσης, γνωρίζοντας ότι το αναγωγικό περιβάλλον που δημιουργείται, είναι αποτελεσματικότερο μέσο για την δραστική μείωση του πληθυσμού των αερόβιων μικροοργανισμών και ειδικότερα των οξικών βακτηρίων.

Σχετικά με την δράση του θειώδη ανυδρίτη στις ζύμες και στα βακτήρια, διαπιστώθηκε ότι η παρουσία ανθοκυανών στις ερυθρές οινοποιήσεις μειώνει την αντιμικροβιακή δράση του, επειδή τα φαινολικά συστατικά και οι ανθοκυάνες

δεσμεύουν τον ελεύθερο SO_2 μειώνοντας τον μοριακό SO_2 . Αποδείχθηκε όμως ότι οι ανθοκυάνες δεν επιφέρουν ουσιαστική μείωση της αντιμικροβιακής δράσης του θειώδη ανυδρίτη διότι, όταν ο μοριακός SO_2 εισέρχεται στα κύτταρα της ζύμης μέσω της κυτταρικής μεμβράνης οι ενώσεις αυτές που είναι ασταθείς, υδρολύονται βαθμιαία αποκαθιστώντας τον μοριακό SO_2 που αφομοιώθηκε από τις ζύμες. Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων του, ο ελεύθερος SO_2 και ειδικότερα ο μοριακός SO_2 παρεμποδίζει την ανάπτυξη όλων των μικροοργανισμών του οίνου. Έτσι αποφεύγονται οι αναζυμώσεις των σακχάρων στους γλυκούς οίνους, η γαλακτική ζύμωση των σακχάρων και οι διάφορες ασθένειες του οίνου.

Σχετικά με το προζυμωτικό στάδιο του γλεύκους ο ελεύθερος SO_2 και ειδικότερα ο μοριακός SO_2 παρεμποδίζει την ανάπτυξη και την δράση των αερόβιων μικροοργανισμών, για όφελος των ελλειψοειδών σακχαρομυκήτων.

1.2.2: Αντιοξειδωτική δράση

Η ανάγκη για παρασκευή λευκών αρωματικών κρασιών και ερυθρών οίνων με ωραίο και σταθερό χρώμα, επιβάλλει να αποφεύγονται σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας τα οξειδωτικά φαινόμενα, που οφείλονται κυρίως στο ότι το γλεύκος όσο και ο οίνος, όταν έρθουν σε επαφή με τον αέρα απορροφούν οξυγόνο που ενώνεται με ορισμένα συστατικά τους, τα οποία αποτελούν ευοξειδωτα υποστρώματα.

Τα οξειδωτικά φαινόμενα μπορεί να είναι ενζυματικής ή χημικής φύσεως, δηλαδή να καταλύονται από οξειδάσες. Εμφανίζονται με αλλοίωση του χρώματος του οίνου, οι λευκοί οίνοι κιτρινίζουν και στην συνέχεια καφετιάζουν ενώ οι ερυθροί οίνοι παίρνουν κεραμιδί απόχρωση η οποία συνοδεύεται από μεταβολή της οσμής των οίνων, εξαιτίας του σχηματισμού ακεταλδεϋδης και συσσωρεύσης αλδεϋδών και εστέρων.

Επειδή όμως δεν είναι δυνατή η αποφυγή επαφής του γλεύκους και του οίνου με τον αέρα με τις σημερινές συνθήκες οινοποιητικής τεχνικής, η ανάγκη προστασίας τους επιβάλλει την χρήση ενός αντιοξειδωτικού, συγκεκριμένα του θειώδη ανυδρίτη, ο οποίος ασκεί άμεση και έμμεση αντιοξειδωτική προστασία. Άμεση γιατί ο ελεύθερος SO_2 οξειδώνεται εύκολα και χρησιμεύει σαν υπόστρωμα προφυλάσσοντας έτσι όλα τα ευοξειδωτα συστατικά. Έμμεση γιατί ανενεργοποιεί τις οξειδάσες που καταλύουν τις ενζυματικής φύσεως οξειδώσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι η ταχύτητα

κατανάλωσης οξυγόνου από γλεύκος, του οποίου οι οξειδάσες έχουν ανενεργοποιηθεί λόγω SO₂ ή από οίνο που δεν παρουσιάζει πια οξειδασική δράση, είναι πολύ βραδύτερη σε σχέση με την ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου πριν από την θείωση.

Όσον αναφορά την αντιοξειδωτική δράση του ελεύθερου SO₂, έρευνες σε υδατικά διαλύματα διαφόρων pH απέδειξαν ότι η πιο δραστική μορφή είναι τα ιόντα του, και συγκεκριμένα τα ουδέτερα, τα οποία δεν απαντούν στα γλεύκη και τους οίνους.

Όσο για τον ενωμένο SO₂, αυτός δεν έχει πια αντιοξειδωτικές ιδιότητες, διότι το άτομό του βρίσκεται στις ενώσεις του στον πιο υψηλό βαθμό οξείδωσής του. Όμως οι ενώσεις, στις οποίες ο θειώδης ανυδρίτης είναι ασταθώς ενωμένος, ασκούν αντιοξειδωτική δράση έμμεσα, με τα ιόντα θειώδη ανυδρίτη που ελευθερώνουν αργά για αντικατάσταση του ελεύθερου SO₂, όταν αυτός μειώνεται εξαιτίας της οξείδωσής του.

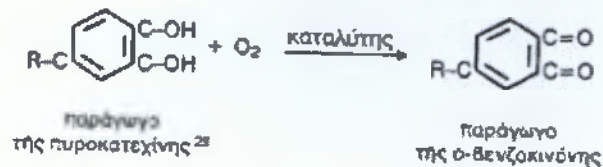
A) Χημικής Φύσεως Οξειδώσεις

Δυο είναι οι καθαρές χημικής φύσεως οξειδώσεις, στην αποφυγή των οποίων αποσκοπεί και η θείωση των οίνων.

- Η οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης προς ακεταλδεΐδη, ο σχηματισμός της οποίας έχει σαν αποτέλεσμα οι λευκοί οίνοι να χάνουν την δροσερότητα και την φρεσκάδα τους. Ταυτόχρονα οξειδώνονται και οι άλλες αλκοόλες που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στους οίνους, με συνέπεια τον σχηματισμό αλδεϋδών οι οποίες δεσμεύουν τον θειώδη ανυδρίτη σε σταθερές ενώσεις.

- Η οξείδωση των φαινολικών παραγωγών. Ειδικότερα σχετικά με την οξείδωση της αλκοόλης από το οξυγόνο του αέρα, κάτι το οποίο δεν διαπιστώνεται σε καθαρά υδατικά διαλύματα. Παρ' όλα αυτά, η αλκοόλη οξειδώνεται όταν ο οίνος βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα, αλλά δεν οξειδώνεται άμεσα από το ίδιο το οξυγόνο. Έχει διαπιστωθεί ότι η οξείδωση της αλκοόλης, και των άλλων αλκοολών αποτελεί μέρος οξειδωτικών αντιδράσεων, κατά τις οποίες σχηματίζονται υπεροξειδία η ελευθερώνονται ρίζες οξυγόνου, που είναι πιο δραστικές από το οξυγόνο.

Τα φαινολικά παράγωγα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό αυτών των ριζών, διότι ο βενζολικός πυρήνας τους οξειδώνεται με σχηματισμό κινονών.



Εκτός από τα φαινολικά, υπάρχουν και άλλα συστατικά που επεμβαίνουν σε αυτές τις αντιδράσεις όπως π.χ. το ασκορβικό οξύ, που οξειδώνεται αρχικά προς δεϋδρο-ασκορβικό οξύ και στην συνέχεια προς υπεροξειδία, τα οποία είναι πιο οξειδωτικά από το οξυγόνο.

Η παρουσία ελεύθερου SO_2 στους οίνους παρεμποδίζει την οξείδωση της αλκοόλης, γιατί οξειδώνεται αυτός στην θέση της. Παρ' όλα αυτά ακόμη και παρουσία ελεύθερου SO_2 , η αλκοόλη οξειδώνεται αργά προς ακεταλδεϋδη, η οποία δεσμεύει μέρος του ελεύθερου SO_2 μειώνοντας την συγκέντρωσή τους στους οίνους. Αυτό παρατηρείται εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς των συγκεντρώσεων της αλκοόλης και του θειώδη ανυδρίτη, αλλά και από τον ανταγωνισμό τους, ως προς την προτεραιότητα οξείδωσής τους από τα υπεροξειδία.

Όσον αφορά την οξείδωση του ίδιου του ελεύθερου SO_2 έχει διαπιστωθεί ότι σε καθαρά υδατικά διαλύματα με νερό δισαποσταγμένο, ο θειώδης ανυδρίτης αντιδρά βραδύτερα με το οξυγόνο. Αλλά στους οίνους η παρουσία δυναμικών μεταλλικών κατιόντων, και συγκεκριμένα του χαλκού και του σιδήρου, καταλύουν την οξείδωσή του είτε απευθείας από το οξυγόνο είτε από τα υπεροξειδία.

Η συγκέντρωση του ελεύθερου SO_2 συνεχώς μειώνεται κατά την διάρκεια συντήρησης και παλαίωσης του σε δεξαμενές και βαρέλια. Ακόμη και σε εμφιαλωμένους οίνους επέρχεται μείωση του ελεύθερου SO_2 , όταν παραμένουν εμφιαλωμένοι για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η μείωση αυτή δεν οφείλεται σε δέσμευση του ελεύθερου SO_2 , όπως συμβαίνει σε οίνους που περιέχουν σάκχαρα αλλά σε οξείδωσή του από το οξυγόνο του αέρα, περισσότερο ή λιγότερο βραδεία, ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης του οίνου και την περιεκτικότητά του σε ελεύθερα μεταλλικά ιόντα. Σε αυτήν ακριβώς την οξείδωση που υφίσταται ο ελεύθερος SO_2 οφείλεται και η άμεση αντιοξειδωτική του δράση.

Όμως η θετική αυτή δράση έχει και αρνητικές επιπτώσεις, όταν δεν λαμβάνονται μέτρα περιορισμού στο ελάχιστο, της διάλυσης οξυγόνου στους οίνους. Διότι ο θειώδης ανυδρίτης οξειδώνεται προς θειικά ανιόντα, με αποτέλεσμα την

αύξηση των θεικών αλάτων στους οίνους και την μείωση του pH, γνωρίζοντας ότι η οξειδωση αυτή ισοδυναμεί με έμμεση προσθήκη θεικού οξέως στους οίνους.

Η συσσώρευση θεικών αλάτων στους οίνους και η μείωση του pH σε ανεπιθύμητες τιμές, έχει σημαντική επίπτωση στην πράξη, είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους μειώνεται η ποιότητα των οίνων που διατηρούνται για πολλά χρόνια στα βαρέλια και αποξηραίνονται. Οι λευκοί οίνοι χάνουν την φρεσκάδα, την μαλακότητα και την λιπαρότητά τους, ενώ οι ερυθροί οίνοι χαρακτηρίζονται κατά την οργανοληπτική δοκιμασία γυμνοί, σκληροί και κλειστοί στην επίγευση.

Είναι λοιπόν φανερό ότι το κρασί, όταν δεν είναι πλήρως προστατευμένο από το θειώδη ανυδρίτη, υφίσταται ποιοτική υποβάθμιση λόγω οξειδώσεως των συστατικών του και απώλειας του αρώματος του. Αλλά και όταν είναι καλά προστατευμένο από τον θειώδη ανυδρίτη, το κρασί κινδυνεύει να χάσει, για άλλους λόγους την γευστική του ποιότητα και να γίνει όξινο, σκληρό και γυμνό, και στις δύο αυτές περιπτώσεις ένας είναι ο αρνητικός παράγοντας: το οξυγόνο, που στην πρώτη περίπτωση οξειδώνει τα συστατικά του και στην δεύτερη τον ίδιο το θειώδη ανυδρίτη. Η λύση και για τις δύο περιπτώσεις είναι μία: αποφυγή επαφής του αέρα με το κρασί, ώστε να μην είναι ανάγκη να γίνονται συνεχείς θειώσεις.

B) Ενζυματικής Φύσεως Οξειδώσεις

Η οξείδωση του γλεύκους και του οίνου από το οξυγόνο του αέρα επιταχύνεται πάρα πολύ γρήγορα από την παρουσία οξειδασών. Αυτή η οξειδασική δράση εμφανίζεται πιο συχνά στα γλεύκη και στην σταφυλομάζα παρά στους οίνους.

Οι κυριότερες οξειδάσες που απαντούν στα γλεύκη και στην σταφυλομάζα είναι οι πολυφαινολοξειδάσες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από την παρουσία χαλκού ενωμένου στο πρωτεϊνικό μόριο, το αποένζυμο (διακρίνονται η τυροσινάση και η λακκάση). Αυτά τα ένζυμα είναι υπεύθυνα για το καφέπιασμα των γλευκών και των λευκών οίνων, για το κεραμιδί χρώμα που αποκτούν νέοι ερυθροί οίνοι και για το οξειδωτικό θόλωμα των οίνων. Οι οξειδάσες αυξάνουν σημαντικά την ταχύτητα κατανάλωσης του οξυγόνου από τα γλεύκη. Σ' αυτό το στάδιο, η καθαρή χημική οξείδωση είναι ουσιαστικά αμελητέα.

Στους οίνους, όταν αυτοί είναι απαλλαγμένοι οξειδασικής δράσης, η κατανάλωση οξυγόνου είναι περίπου χίλιες φορές πιο μικρή απ' ότι παρουσία οξειδασών, και η οξείδωση που ακολουθεί είναι καθαρά χημικής φύσεως. Τα δύο

αυτά ένζυμα έχουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά έναντι του θειώδη ανυδρίτη. Το όλο θέμα μπορεί να διατυπωθεί συνοπτικά ως εξής:

❖ Τυροσινάση: Το ένζυμο αυτό βρίσκεται στις ράγες των σταφυλίων ενωμένο με τους χλωροπλάστες. Κατά την έκθλιψη των ραγών, ένα μέρος διαλύεται στο γλεύκος, ενώ το υπόλοιπο παραμένει ενωμένο στους χλωροπλάστες.

Παρ' όλα αυτά κατά την λευκή οινοποίηση, το μέρος εκείνο που βρίσκεται ενωμένο στους χλωροπλάστες απομακρύνεται κατά την απολάσπωση του γλεύκους. Όταν δε στο γλεύκος υπάρχει μπετονίτης, προσροφάται σχεδόν όλη η τυροσινάση.

Επομένως στην λευκή οινοποίηση δεν συντρέχουν πια λόγοι εκτεταμένων οξειδώσεων κατά το προζυμωτικό στάδιο, όπως συνέβαινε όταν δεν εφαρμοζόταν η απολάσπωση. Εξάλλου, οι οξειδώσεις που καταλύει η τυροσινάση αφορούν μόνο πολύ ευοξειδωτα συστατικά του γλεύκους. Η τυροσινάση ακόμη, καταστρέφεται κατά πολύ μεγάλο μέρος κατά την διάρκεια των οξειδώσεων που καταλύει. Γι' αυτό, σε γλεύκη που δεν έχουν θειωθεί η επαφή τους με τον αέρα αυξάνει σε πρώτη φάση την δράση της τυροσινάσης, αλλά στη συνέχεια η δράση της μειώνεται.

Σήμερα η δράση αυτού του ενζύμου δεν θεωρείται αρνητική, υποστηρίζεται μάλιστα ότι μια σύντομη δράση της τυροσινάσης στα γλεύκη, ασκεί θετική επίδραση στους λευκούς και ροζέ οίνους για τους εξής λόγους: κατ' αρχάς οι κινόνες που σχηματίζονται ανάγονται στην συνέχεια κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Κι όσο για τις ενώσεις που είναι υπεύθυνες για το καφέτιασμα του γλεύκους, αυτές προσροφώνται από τις κυτταρικές μεμβράνες των ζυμών και απομακρύνονται με την οινολάσπη κατά την πρώτη μετάγγιση του οίνου. Εξάλλου, αυτή η μερική οξείδωση των γλευκών περιορίζει την τάση για καφέτιασμα των οίνων που παράγονται.

Η θείωση του γλεύκους παρεμποδίζει βέβαια την δράση της τυροσινάσης, που είναι πολύ πιο ευαίσθητη στο θειώδη ανυδρίτη, αλλά με βάση όσα προαναφέρθηκαν πιστεύεται, ότι για την οινοποίηση λευκών και ροζέ οίνων δεν χρειάζεται θείωση του γλεύκους όταν τα σταφύλια είναι υγιή και σε καλή κατάσταση· αρκεί ψύξη του γλεύκους, άμεση απολάσπωση και εμβολιασμός με καθαρή καλλιέργεια ζύμης, ώστε η αλκοολική ζύμωση να αρχίσει χωρίς καθυστερήσεις. Όσο για τις ερυθρές οινοποιήσεις, η θείωση είναι ουσιαστικά περιττή διότι οι ταννίνες όταν ενωθούν με το πρωτεϊνικό μέρος του ενζύμου, ανενεργοποιούν την τυροσινάση.

Τα ίδια δεν ισχύουν όμως και για σταφύλια που έχουν προσβληθεί από *Botrytis cinerea* σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, γιατί σε αυτά απαντά η λακκάση, που εκκρίνεται από το μύκητα.

❖ **Λακκάση:** Η λακκάση δεν είναι όπως η τυροσινάση, η οποία έχει μεγάλη εξειδίκευση, ως προς τα υποστρώματα που οξειδώνει. Η λακκάση έχει ευρύ πεδίο οξειδωτικής δράσης, η οποία προκαλεί βαθιές οξειδώσεις σε ένα μεγάλο αριθμό φαινολικών παραγωγών.

Η λακκάση σε αντίθεση με την τυροσινάση είναι εξ' ολοκλήρου διαλυτή και δεν απομακρύνεται κατά την απολάσπωση του γλεύκους. Το μέγιστο της δράσης της παρατηρείται σε ζώνη pH 3-5 και είναι πολύ σταθερή σε όξινο περιβάλλον, γι' αυτό και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη στα pH του γλεύκους και του οίνου. Στην λακκάση δεν επιδρούν ούτε ο μπετονίτης ούτε οι ταννίνες. Όσο για τον θειώδη ανυδρίτη, ακόμη και όταν προστίθεται σε υψηλές ποσότητες στο γλεύκος, επιφέρει περιορισμένη αναστολή της δράσης του. Ο μόνος παράγοντας που την επηρεάζει είναι η θερμοκρασία, μια σύντομη θέρμανση του γλεύκους ή της σταφυλομάζας για 5 μόνο λεπτά στους 80°C, έχει σαν συνέπεια να χάσει η λακκάση την δραστηριότητά της.

Παρ' όλα αυτά, ενώ στους νέους οίνους, λευκούς και ερυθρούς, που παράγονται από υγιή σταφύλια, δεν παρατηρείται οξειδασική δράση, διότι η τυροσινάση έχει πλήρως ανενεργοποιηθεί. Στους οίνους από μουχλιασμένα σταφύλια υπάρχει πάντα οξειδασική δράση, λόγω της παρουσίας της λακκάσης. Στον πίνακα (7) δίνεται η δραστηριότητα της λακκάσης σε ερυθρό οίνο που προέρχεται από σάπια σταφύλια, το γλεύκος των οποίων θειώθηκε με αυξανόμενες ποσότητες θειώδη ανυδρίτη.

Πίνακας 7: Δραστηριότητα της λακκάσης σε ερυθρούς οίνους από σάπια σταφύλια, των οποίων το γλεύκος θειώθηκε με αυξανόμενες ποσότητες SO₂.

SO ₂ mg/l που προστέθηκε στο γλεύκος	Δραστηριότητα λακκάσης στον οίνο mg O ₂ /l·mn/ml
0	0,20
10	0,20
50	0,19
80	0,18
110	0,16
150	0,16

Πηγή: DUBERNET 1974

Ενώ όμως στα γλεύκη ο θειώδης ανυδρίτης είναι ουσιαστικά ανενεργός στην λακκάση, δεν συμβαίνει το ίδιο και στους οίνους διότι υπάρχει συνέργεια της αλκοόλης. Όμως η λακκάση, δρώντας ήδη στο στάδιο του γλεύκου, έχει επιφέρει σοβαρές αλλοιώσεις στο χρώμα και τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των οίνων.

Γι' αυτό πιστεύεται ότι η αυξημένη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη στα γλεύκη από σάπια σταφύλια, ενώ δεν προσφέρει ουσιαστική υπηρεσία, οδηγεί σε οίνους πολύ υψηλής περιεκτικότητας σε ενωμένο SO_2 , με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή, λόγω νομοθετικών ορίων. Γι' αυτό είναι προτιμότερο η θείωση του γλεύκου να είναι περιορισμένη, ώστε στον έτοιμο οίνο να επτευχθεί, με την μικρότερη δυνατή προσθήκη θειώδη ανυδρίτη.

1.2.3: Άλλες δράσεις και χρήσεις

Α) Διαλυτική δράση: Η προσθήκη SO_2 στο γλέυκος κατά την ερυθρή οينوποίηση επιφέρει αρχικά μείωση της έντασης του χρώματος, λόγω δέσμευσης του θειώδη ανυδρίτη από τις ανθοκυάνες προς άχρωμες ενώσεις. Όταν όμως αρχίσει η αλκοολική ζύμωση, οπότε ο ελεύθερος SO_2 δεσμεύεται από την ακεταλδεΐδη που σχηματίζεται και οι ενώσεις ανθοκυανών SO_2 διασπώνται προς αποκατάστασή του, η ένταση του χρώματος του ζυμούμενου γλεύκου και τελικά του οίνου που παράγεται είναι σαφώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη που διαμορφώνεται, όταν το γλέυκος δεν θειωθεί. Έτσι είναι από παλιά γνωστό ότι ο θειώδης ανυδρίτης διευκολύνει την εκχύλιση των ανθοκυανών και σταθεροποιεί το χρώμα των ερυθρών οίνων.

Η διαλυτική αυτή δράση οφείλεται στην καταστροφή των κυττάρων του φλοιού των σταφυλιών που αποβάλλουν, ως εκ τούτου, ευκολότερα όλα τα διαλυτά συστατικά τους και όχι μόνο τις ανθοκυάνες, που η αυξημένη παρουσία τους διαπιστώνεται μακροσκοπικά. Χημικές αναλύσεις απέδειξαν ότι εκχυλίζονται, επίσης ολικές φαινόλες, αρωματικά συστατικά, κατιόντα τα οποία περιέχονται κυρίως στους φλοιούς καθώς και κιτρικό οξύ, δεδομένου ότι ο φλοιός είναι πιο πλούσιος στο οξύ αυτό από το σάρκωμα της ράγας.

Η διαλυτική αυτή δράση δεν περιορίζεται μόνο στις ερυθρές ποικιλίες, επεκτείνεται και στις λευκές, αλλά δεν γίνεται αντιληπτή επειδή δεν υπάρχουν ανθοκυάνες. Γι' αυτό, κατά τις λευκές οينوποιήσεις, το γλέυκος πρέπει να θειώνεται μόνο μετά την έξοδό του από το πιεστήριο και ποτέ στην σταφυλοδόχο. Διαφορετικά επαυξάνει την εκχύλιση ολικών φαινολών και ταννινών από τους φλοιούς, τους

βόστρυχους και τα γίγαρτα, υποβαθμίζοντας τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των οίνων και αυξάνοντας τα ευοξειδωτα υποστρώματα. Επαυξάνει επίσης, την εκχύλιση κατιόντων, κυρίως του καλίου, έχοντας σαν αποτέλεσμα την αύξηση του pH με συνέπεια τόσο την μείωση της οξύτητας του οίνου όσο και της δραστηκότητας του θειώδη ανυδρίτη.

Β)Αντιαλδεϋδική δράση: Η παρουσία ελεύθερων αλδεϋδών στους οίνους, μεταβάλλει τους οργανοληπτικούς τους χαρακτήρες, όπως προαναφέρθηκε, τόσο η ακεταλδεϋδη όσο και οι λοιπές αλδεϋδες που σχηματίζονται από την οξειδωση των αλκοολών του οίνου, τους δίνουν το χαρακτήρα των ‘αερισμένων’ οίνων. Η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη που ενώνεται με όλες αυτές τις ουσίες προς σταθερές ενώσεις, αποκαθιστά στους οίνους τους συνήθεις οργανοληπτικούς χαρακτήρες τους.

Γ) Όξινη δράση: Η προσθήκη θειώδη ανυδρίτη υπό υγρή ή αέρια μορφή, συνεπάγεται αύξηση της οξύτητας του οίνου, που είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο περισσότερος θειώδης ανυδρίτης προστέθηκε στο γλεύκος, καθώς και στον οίνο κατά τις διάφορες διορθωτικές θειώσεις. Έχει διαπιστωθεί ότι οίνοι, κυρίως λευκοί, που προέρχονται από γλεύκη που θειώθηκαν έχουν ολική οξύτητα μεγαλύτερη σε σύγκριση με οίνους από τα ίδια γλεύκη που δεν θειώθηκαν.

Δ)Διαυγαστική δράση: Ο θειώδης ανυδρίτης έχει άμεση και έμμεση διαυγαστική δράση. Η έμμεση συνίσταται στο ότι καθυστερεί την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, παρέχοντας χρόνο για απολάσπωση του γλεύκους που προορίζεται για παρασκευή λευκών ή ροζέ οίνων. Έχει όμως και άμεση διαυγαστική δράση, διότι παρουσία του καθιζάνουν ορισμένα κολλοειδή με υψηλό μοριακό βάρος. Γι’ αυτό, τα θειωμένα γλεύκη, όχι μόνο είναι διαυγή, αλλά έχουν και λαμπερότητα.

Ε)Παρασκευή θειωμένων γλευκών: Η αντοχή των ζυμών στο θειώδη ανυδρίτη ποικίλλει σημαντικά από είδος σε είδος, σαφώς θα είναι μικρότερη στους οίνους απ’ ότι στα γλεύκη, λόγω της παρουσίας της αλκοόλης.

Για την συντήρηση του γλεύκους σε μορφή θειωμένων γλευκών, πρέπει να προστεθεί μεγάλη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη ώστε να μπορεί, ανάλογα με το pH του γλεύκους, να διατηρηθεί συγκέντρωση μοριακού SO₂ περίπου 50mg/l. Οι απόψεις ως προς την ποσότητα διαφέρουν, ή μάλλον διαφέρουν οι συνθήκες παρασκευής θειωμένων γλευκών που συνεπάγεται διαφορετική δόση θειώδη ανυδρίτη. Συγκεκριμένα:

- Η δόση μπορεί να είναι 0,5-1,0 g/l εάν: το γλεύκος προέρχεται από υγιή σταφύλια, έχει θειωθεί με όλη την ποσότητα μαζί αμέσως μόλις εκρεύσει από το πιεστήριο, μένει σε ηρεμία 24-28 ώρες προς απολάσπωση, μεταγγιστεί, φιλτραριστεί και τοποθετηθεί με τον λιγότερο δυνατό αερισμό, σε κατάλληλους υποδοχείς που γεμίζονται τελείως και φυλάσσονται σε χώρους δροσερούς.

- Χρησιμοποιείται ποσότητα θειώδη ανυδρίτη πολύ μεγαλύτερη, 1,5-2,0 mg/l όταν οι συνθήκες εργασίας είναι πραγματικά κακές: ζύμωση που έχει ήδη αρχίσει, γλεύκος που δεν έχει απολασπωθεί, κακές συνθήκες αποθήκευσης, υψηλή θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Τα θειωμένα γλεύκη διαβρώνουν το τσιμέντο, καθώς και τα σύνηθη μέσα εσωτερικής επάλειψης των δεξαμενών. Γι' αυτό πρέπει να χρησιμοποιούνται για την αποθήκευσή τους, ξύλινα βαρέλια καλά θειωμένα ή κατά προτίμηση δεξαμενές από ανοξείδωτο χάλυβα με μολυβδαίνιο. Όμως χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή για τρεις κυρίους λόγους:

- Ο ελεύθερος SO₂ οξειδώνεται πολύ εύκολα σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις.
- Στην επιφάνεια του θειωμένου γλεύκους, όταν οι περιέκτες δεν είναι πλήρεις και αεροστεγώς κλεισμένοι, αναπτύσσονται αερόβιοι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν επιφανειακά τα σάκχαρα με σχηματισμό ουσιών που δεσμεύουν τον ελεύθερο SO₂
- Ο *Schizosaccharomyces pombe* είναι πολύ πιο ανθεκτικός στο θειώδη ανυδρίτη από τα διάφορα είδη σακχαρομυκήτων. Ως εκ τούτου εάν τύχει αν βρίσκεται στο γλεύκος, είναι ικανός να αναπτυχθεί, να ζυμώσει τα σάκχαρα όχι επιφανειακά, αλλά στο κέντρο της μάζας, και να τινάξει ολόκληρη την δεξαμενή.

Ως εκ τούτου επιβάλλεται παραμονή του θειωμένου γλεύκους σε γεμάτους υποδοχείς, αεροστεγώς κλεισμένους και όχι εκτεθειμένους σε υψηλές θερμοκρασίες, τακτικός προσδιορισμός του ελεύθερου SO₂ και μικροσκοπική εξέταση.

Τα θειωμένα γλεύκη τα χρησιμοποιούσαν παλαιότερα για την γλύκανση των λευκών οίνων. Παρόλο που υπάρχουν σήμερα και άλλοι τρόποι γλύκανσης ή και συντήρησης των γλευκών, τα θειωμένα γλεύκη εξακολουθούν να διατίθενται για τον σκοπό αυτό.

Η θείωση σε τόσο μεγάλες ποσότητες καταστρέφει τελείως την θειαμίνη που περιέχεται φυσικώς στα γλεύκη. Παρ' όλα αυτά σε περίπτωση αποθείωσης και

ζύμωσης του γλεύκος, πρέπει να προστεθεί οπωσδήποτε θειαμίνη, ως τροφή της ζύμης. (Βασιλείου Μ., 1981)

1.3: ΠΑΡΑΓΩΓΗ SO₂ ΑΠΟ ΤΙΣ ΖΥΜΕΣ

Κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων, ο θειώδης ανυδρίτης που είχε προστεθεί στο γλεύκος κατά το προζυμωτικό στάδιο:

- Παρασύρεται από το CO₂ και εκλύεται στην ατμόσφαιρα
- Οξειδώνεται προς θειικά ιόντα, ενώ
- Η υπόλοιπη ποσότητα δεσμεύεται από τις διάφορες ουσίες με αλδεϋδική και κετονική ομάδα που σχηματίζονται κατά την ζύμωση.

Έτσι, ο οίνος που παράγεται περιέχει συνήθως λιγότερο θειώδη ανυδρίτη από αυτόν που προστέθηκε στο γλεύκος. Ορισμένες φορές όμως, ο ολικός SO₂ οίνου υπερβαίνει την ποσότητα που προστέθηκε στο γλεύκος. Το φαινόμενο αυτό, που ήταν από παλιά γνωστό, διερευνήθηκε πριν 25 περίπου χρόνια και εξακολουθεί να αποτελεί αντικείμενο συστηματικής διερεύνησης, διότι το θείο είναι στοιχείο απαραίτητο για την αύξησή τους. Και παρόλο που βρίσκεται σε μικρές ποσότητες μέσα στα κύτταρά τους, παίρνει μέρος σε πολλές και σημαντικές αντιδράσεις.

Οι ανάγκες της ζύμης σε θείο καλύπτονται από τις ανόργανες και οργανικές θειούχες ουσίες που βρίσκονται στο γλεύκος. Για τα περισσότερα είδη ζυμών επαρκεί μία μόνο ανόργανη πηγή αφομοιώσιμου θείου προς σχηματισμό των θειούχων αμινοξέων των κυττάρων τους. Και αυτή είναι τα θειικά ανιόντα, τα οποία οι ζύμες ανάγουν προς θειούχα με ενδιάμεσο στάδιο τα θειώδη. Ταυτόχρονα, υπό ορισμένες συνθήκες σχηματίζεται υδρόθειο από τα θειούχα ανιόντα και θειώδης ανυδρίτης από τα θειικά.

Σχετικές έρευνες απέδειξαν ότι η παραγωγή θειώδη ανυδρίτη συνδέεται με την ανάγκη της ζύμης να συνθέσει θειούχα αμινοξέα από υδρόθειο. Και δεδομένου ότι η προσθήκη θειούχων αμινοξέων στο γλεύκος έχει σαν αποτέλεσμα σχηματισμό μικρών μόνο ποσοτήτων θειώδη ανυδρίτη, διατυπώθηκε η υπόθεση, ότι η ανάγκη της ζύμης να συνθέσει αυτά τα αμινοξέα, την αναγκάζει να ανάγει τα θειικά ανιόντα προς H₂S περνώντας από το στάδιο των θειωδών ανιόντων, με συνέπεια τον σχηματισμό θειώδη ανυδρίτη, ο οποίος παραμένει στο ζυμούμενο γλεύκος ως ενεργός SO₂.

Ανάλογα με το είδος της ζύμης, σχηματίζονται 10-80 mg/l θειώδη ανυδρίτη, αλλά οι περισσότερες δεν παράγουν πιο πολύ από 10-20 mg/l. Υπάρχουν όμως

ερευνητές που αναφέρουν μέχρι και 200mg/l. Οι ζύμες διακρίνονται σήμερα σε δύο κατηγορίες: τις ισχυρά παραγωγικές και αυτές που παράγουν μικρές ποσότητες. Επειδή η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θειώδη ανυδρίτη από την ζύμη κατά την διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης οδηγεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ενωμένου SO₂, οι καθαρές καλλιέργειες ζυμών που έρχονται στο εμπόριο, οφείλουν να έχουν δοκιμασθεί και ως προς αυτόν τον παράγοντα, δηλαδή να μην σχηματίζουν θειώδη ανυδρίτη ή να σχηματίζουν σε πολύ μικρές ποσότητες.

Από πλευράς οινοποιητικής τεχνικής, ενδιαφέρουσες είναι οι ακόλουθες διαπιστώσεις:

I. Στους 10⁰C ο σχηματισμός θειώδη ανυδρίτη είναι έξι φορές μεγαλύτερος απ' ότι στους 25⁰C. Επομένως οι ζυμώσεις που τυχόν διεξάγονται στους 15⁰C χρειάζονται αυξημένη προσοχή ως προς αυτό το θέμα.

II. Η θέρμανση του γλεύκους μπορεί να διπλασιάσει τον σχηματισμό του θειώδη ανυδρίτη.

III. Ο σχηματισμός του θειώδη ανυδρίτη ευνοείται από υψηλή συγκέντρωση θεικών αλάτων, ενώ σε χαμηλά pH μειώνεται η δυνατότητα σχηματισμού του.

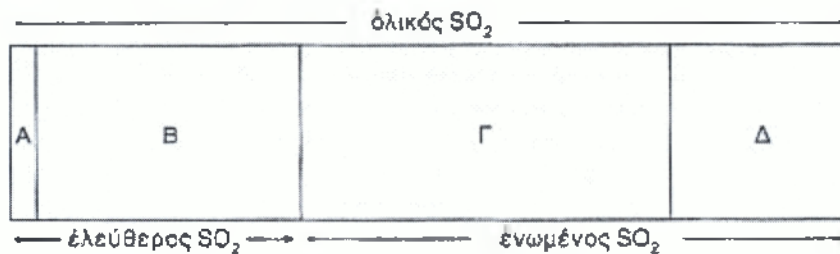
IV. Ο αερισμός του γλεύκους την δεύτερη ή τρίτη ημέρα της ζύμωσης, κατά την φάση του έντονου πολλαπλασιασμού των κυττάρων της ζύμης, συνεπάγεται μείωση του θειώδη ανυδρίτη μεταβάλλοντας τον θειούχο μεταβολισμό των ζυμών που είχαν εθιστεί σε περιβάλλον απαλλαγμένο οξυγόνου. Αυτή είναι η σημαντικότερη των διαπιστώσεων και πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη κατά την διεξαγωγή της λευκής οινοποίησης. (ESCHENBRUCH, BONICH, 1976)

1.4: ΘΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ

Ο νέος οίνος που γεννιέται μετά το πέρας της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων του γλεύκους δεν περιέχει ελεύθερο SO₂, παρ' όλα αυτά πρέπει να θειωθεί. Όμως η θείωση δεν γίνεται αμέσως, γιατί ο οίνος περιέχει ακεταλδεϋδή και μικροποσότητες άλλων αλδεϋδών που θα δεσμεύσουν το θειώδη ανυδρίτη. Μεταγγίζεται και αποθηκεύεται απουσία αέρα σε δεξαμενές γεμάτες ή υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου για πολλές ημέρες, ώστε να αναχθούν όλες οι αλδεϋδες προς τις αντίστοιχες αλκοόλες. Στην συνέχεια προστίθεται συνήθως 40-50mg/l θειώδη ανυδρίτη σε μια δόση, που ανεβάζουν τον ελεύθερο SO₂, εάν το γλεύκος έχει θειωθεί και οινοποιηθεί σωστά. Ακολουθεί χημικός προσδιορισμός του ελεύθερου

SO₂ εάν χρειάζεται. Εξάλλου κατά τις μεταγγίσεις και την σταθεροποίηση του οίνου με ψύξη, καθώς και κατά την διάρκεια συντήρησης και παλαίωσης, ο ελεύθερος SO₂ οξειδώνεται. Γι' αυτό χρειάζεται τακτικός προσδιορισμός του ολικού και ελεύθερου SO₂ και έγκαιρη αναπλήρωση των απωλειών με θείωση του οίνου, δηλαδή με προσθήκη θειώδη ανυδρίτη.

Σχήμα 1: Κατανομή των διαφόρων μορφών του θειώδη ανυδρίτη σε οίνο. Τμήμα Α: μοριακός SO₂, Τμήμα Β: εξουδετερωμένος SO₂, Τμήμα Γ: ασταθώς ενωμένος SO₂, Τμήμα Δ: σταθερά ενωμένος SO₂.



Στον οίνο υφίσταται μια ισορροπία μεταξύ των διάφορων μορφών του θειώδη ανυδρίτη όπως απεικονίζεται στο σχήμα (1). Τα τέσσερα τμήματα του σχήματος έχουν διαφορετικό μέγεθος στον κάθε οίνο, διότι η κατανομή του θειώδη ανυδρίτη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι:

- Η περιεκτικότητα των οίνων σε ακεταλδεΰδη, από την οποία εξαρτάται το μέγεθος του τμήματος Δ.
- Ο τύπος του οίνου (ξηρός, γλυκός, ημίγλυκος, γλυκασμένος) και επομένως η παρουσία ή μη γλυκόζης που επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος του τμήματος Γ.
- Η υγιεινή κατάσταση των σταφυλιών παραγωγής του οίνου, η οποία επηρεάζει επίσης το μέγεθος του τμήματος Γ.
- Η θερμοκρασία που επηρεάζει την αναλογία των τμημάτων Β και Γ.
- Το pH, η περιεκτικότητα σε αλκοόλη και η θερμοκρασία, που ρυθμίζουν την αναλογία των τμημάτων Β και Α.

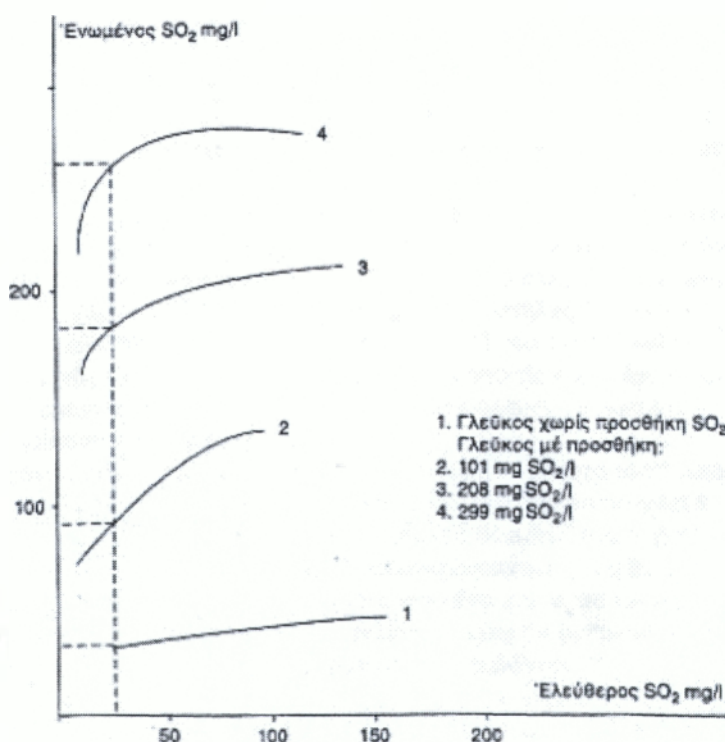
Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε οίνο υφίσταται διαφορετική κατάσταση ισορροπίας και ως εκ τούτου, όταν η ίδια ποσότητα θειώδη ανυδρίτη προστεθεί σε διαφορετικούς οίνους, κατανέμεται διαφορετικά μεταξύ ελεύθερης και ενωμένης μορφής.

1.4.1: Καμπύλες Θείωσης

Η διαφορά κατανομής μεταξύ ελεύθερης και ενωμένης μορφής θειώδη ανυδρίτη φαίνεται από τις καμπύλες του σχήματος (VII2) που δίνουν την σχέση ελεύθερου και ενωμένου θειώδη ανυδρίτη σε τέσσερις λευκούς ξηρούς οίνους. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται "καμπύλες θείωσης" διότι επιτρέπουν να γνωρίζουμε πως θα κατανεμηθεί ο θειώδης ανυδρίτης σε κάθε κρασί που πρόκειται να θειωθεί.

Οι καμπύλες αυτές χαράσσονται ως εξής: προσδιορίζεται αρχικά ο ελεύθερος SO_2 και ο ολικός SO_2 του κάθε οίνου και υπολογίζεται ο ενωμένος SO_2 . Στην συνέχεια σε πέντε δείγματα του κάθε οίνου (150ml το κάθε ένα) προστίθενται αυξανόμενες ποσότητες μεταθειώδους νατρίου. Τα δείγματα αφήνονται για αποκατάσταση της ισορροπίας σε θερμοκρασία δωματίου για τέσσερις ημέρες. Ακολουθεί προσδιορισμός του ελεύθερου SO_2 και του ολικού SO_2 σε όλα τα δείγματα και υπολογίζεται ο ενωμένος SO_2 . Οι παραπάνω περιεκτικότητες σε ελεύθερο SO_2 και ενωμένο SO_2 φέρονται στον άξονα των τετμημένων και τεταγμένων αντίστοιχα και χαράσσονται οι καμπύλες (σχήμα VII2).

Σχήμα 2: Καμπύλες θείωσης οίνων από το ίδιο γλεύκος με διαφορετικό βαθμό θείωσης.



Από την καμπύλη θείωσης ενός οίνου προκύπτει πόσος θειώδης ανυδρίτης πρέπει να προστεθεί, ώστε η συγκέντρωση του ελεύθερου SO_2 να αποκτήσει την επιθυμητή τιμή. Ο υπολογισμός γίνεται ως εξής: στον άξονα των τετμημένων από την τιμή 25, υψώνεται μια κάθετη γραμμή που τέμνει την καμπύλη θείωσης σ' ένα σημείο, από το οποίο φέρεται προς τον άξονα των τεταγμένων μια ευθεία παράλληλη προς τον άξονα των τετμημένων. Το σημείο όπου η ευθεία αυτή τέμνει τον άξονα των τεταγμένων, δίνει την τιμή του ενωμένου SO_2 που αντιστοιχεί στα 25 mg/l ελεύθερο SO_2 . Το άθροισμα των δύο τιμών δίνει τον ολικό SO_2 που θα έχει ο οίνος μετά την θείωση. Εάν από αυτόν τον ολικό θειώδη, που προκύπτει από τις καμπύλες, αφαιρεθεί ο ολικός SO_2 , λαμβάνεται το ποσό του θειώδη ανυδρίτη που πρέπει να προστεθεί ώστε ο οίνος να αποκτήσει μετά την θείωση 25mg/l ελεύθερο SO_2 .

Πίνακας 8: Κατανομή του θειώδη ανυδρίτη σε λευκούς ξηρούς οίνους (υπολογισμός θείωσης ώστε να αποκτήσουν οι οίνοι 25mg/l ελεύθερο SO_2).

Κωδικός οίνου*	SO_2 mg/l πριν από τη θείωση (έκ χημικού προσδιορισμού)			SO_2 mg/l που θα προκύψει μετά τη θείωση (έξ υπολογισμού από τις καμπύλες)			SO_2 mg/l που πρέπει να προστεθεί**	Κατανομή του SO_2 που θα προστεθεί
	ολικός - ελεύθ. = ενωμένος			ελεύθερος + ενωμ. = ολικός				SO_2 έλ./ SO_2 έν.
Σ_0	12	1	11	25	60	85	73	1/2
Σ_1	76	7	69	25	112	137	61	1/2,4
Σ_2	171	10	161	25	207	232	61	1/3
Σ_3	230	10	220	25	282	307	77	1/4

Πηγή: Επεξεργασία στοιχείων του Ινστιτούτου Οίνου

Α) Περίπτωση λευκών ξηρών οίνων

Με βάση τον μηχανισμό χάραξης των καμπυλών που προαναφέρθηκε μπορούμε να εξετάσουμε τα στοιχεία του πίνακα (8) που αφορούν τους τέσσερις λευκούς ξηρούς οίνους.

Στο αριστερό μέρος του πίνακα αναγράφονται τα στοιχεία κατανομής του θειώδη ανυδρίτη στους οίνους που πρόκειται να θειωθούν προέρχονται από χημικό προσδιορισμό και αποτελούν την υφισταμένη κατάσταση για κάθε οίνο ξεχωριστά. Στις τρεις αμέσως επόμενες στήλες δίνεται η κατανομή που θα αποκτήσει ο θειώδης ανυδρίτης μετά την νέα θείωση και την αποκατάσταση της ισορροπίας. Έχουν υπολογιστεί από τις καμπύλες θείωσης με τον μηχανισμό που προαναφέρθηκε, έτσι ώστε όλοι οι οίνοι να έχουν τελικά την ίδια ποσότητα ελεύθερου SO_2 25mg/l.

Στην αμέσως επόμενη στήλη αναγράφεται η ποσότητα του θειώδη ανυδρίτη που πρέπει να προστεθεί σε κάθε οίνο, ώστε να επιτευχθεί η νέα κατανομή που υπολογίστηκε από τις καμπύλες θείωσης. Και από την τελευταία στήλη του πίνακα, φαίνεται η αναλογία κατανομής του θειώδη ανυδρίτη που θα προστεθεί (π.χ. στον πρώτο οίνο ένα μέρος θα μείνει ελεύθερο και δύο θα δεσμευθούν, ενώ στον τελευταίο οίνο θα δεσμευθούν τέσσερα μέρη). Από αυτές τις δύο στήλες διαπιστώνεται αφενός ότι η ποσότητα πρέπει να προστεθεί είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ολικού SO₂ στους προς θείωση οίνους, και αφετέρου ότι η κατανομή της ποσότητας που θα προστεθεί διαφέρει από οίνο σε οίνο.

Από τα στοιχεία της πρώτης στήλης του πίνακα, διαπιστώνεται ότι η περιεκτικότητα του οίνου Σ₃ σε ολικό SO₂ υπερβαίνει το θεσμοθετημένο από την Ε.Ε. όριο των 210 mg/l. Ως εκ τούτου ο οινοποιός επειδή είναι υποχρεωμένος να μην υπερβεί το όριο αυτό, οφείλει να μην προσθέσει άλλη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη, αλλά τότε ο οίνος θα μείνει ουσιαστικά χωρίς την προστασία ελεύθερου SO₂. Εξάλλου από τα στοιχεία της έκτης στήλης του ίδιου πίνακα, γίνεται σαφές ότι η προγραμματισμένη θείωση του οίνου Σ₂ θα έχει ως συνέπεια ο ολικός SO₂ που θα διαμορφωθεί να υπερβαίνει το θεσμοθετημένο όριο. Σε αυτήν την περίπτωση ο οινοποιός θα αναγκασθεί να προσθέσει μικρότερη ποσότητα και να αρκестεί σε λιγότερο ελεύθερο SO₂.

Εάν ληφθεί υπόψη ότι για την καλή συντήρηση των λευκών ξηρών οίνων, η συγκέντρωση του ελεύθερου SO₂ πρέπει να είναι 30-40 mg/l, καθίσταται αντιληπτό ότι σε ανάλογες περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης σε ολικό SO₂ και χαμηλής σε ελεύθερο SO₂, ο οινοποιός αφήνει απροστάτευτους τους οίνους έναντι των οξειδώσεων, όσο και των διαφόρων βακτηριακών αλλοιώσεων.

Πίνακας 9: Θειώδης ανυδρίτης και ακεταλδεϋδη λευκών ξηρών οίνων αμέσως μετά την αλκοολική ζύμωση γλεύκους με διαφορετικούς βαθμούς θείωσης.

Γλεύκος	Κωδικός αριθμός οίνων	SO ₂ mg/l στους οίνους*			Ακεταλδεϋδη mg/l	SO ₂ mg/l ενωμένος μέ άκεταλδεϋδη**	Διαφορά ενωμένου SO ₂ ***
		ολικός - ελεύθ. = ενωμένος					
- χωρίς θείωση	Σ ₀	12	1	11	11	16	5
- με προσθήκη							
• SO ₂ 100 mg/l	Σ ₁	76	7	69	52	75	6
• SO ₂ 210 mg/l	Σ ₂	171	10	161	127	184	23
• SO ₂ 300 mg/l	Σ ₃	230	10	220	168	244	24

Πηγή: Επεξεργασία στοιχείων πειραματισμού ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ 1981

Γνωρίζοντας τα παραπάνω, ας δούμε με τα στοιχεία του πίνακα (9) τι έφταιξε στην περίπτωση αυτών των δύο οίνων και παρουσίασαν τόσο υψηλή συγκέντρωση ολικού SO_2 . Οι τέσσερις οίνοι του πίνακα (8) και των καμπυλών του σχήματος (2) προέρχονται από το ίδιο γλεύκος που χωρίστηκε σε τέσσερα μέρη, το ένα δεν θειώθηκε ενώ στα άλλα τρία μέρη προστέθηκαν αυξανόμενες ποσότητες θειώδη ανυδρίτη (πίνακας 9). Μετά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων προσδιορίστηκαν ο ολικός και ο ελεύθερος SO_2 και υπολογίστηκε ο ενωμένος SO_2 . Προσδιορίστηκε, επίσης η ακεταλδεΐδη. Από τα στοιχεία του πίνακα (9) προκύπτει ότι στους οίνους απέμεινε τόσο περισσότερη ακεταλδεΐδη και δεσμεύτηκε τόσο περισσότερος θειώδης ανυδρίτης, όσο περισσότερος είχε προστεθεί στο γλεύκος. Γι' αυτό για την σωστή χρήση του θειώδη ανυδρίτη, επικρατεί η ρήση "πρόσθεσε λίγο για να έχεις πολύ", δηλαδή πρόσθεσε λίγο θειώδη ανυδρίτη για να έχει ο οίνος πολύ ελεύθερο SO_2 .

Από την τελευταία στήλη του πίνακα (9) προκύπτει μια ακόμα σημαντική παρατήρηση: στους οίνους Σ_0 και Σ_1 η διαφορά του ενωμένου SO_2 που προέρχεται από το χημικό προσδιορισμό και εκείνου που προέκυψε από υπολογισμό με βάση την συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης είναι πολύ μικρή και δικαιολογείται από τις αναπόφευκτες αποκλίσεις προσδιορισμού. Στην συνέχεια καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι όλος ο ενωμένος SO_2 έχει δεσμευθεί αποκλειστικά από την ακεταλδεΐδη και ότι δεν υφίσταται ακεταλδεΐδη ελεύθερη στους δύο αυτούς οίνους που προέρχονται από το μέρος του γλεύκους που δεν θειώθηκε ή εκείνο που θειώθηκε μέτρια.

Δεν συμβαίνει το ίδιο στους οίνους Σ_2 και Σ_3 . Σ' αυτούς, ο ενωμένος SO_2 υπολείπεται κατά 24-25 mg/l του θειώδη ανυδρίτη που αντιστοιχεί στην ακεταλδεΐδη. Αυτό σημαίνει ότι υφίσταται ακεταλδεΐδη ελεύθερη. Ως εκ τούτου, όταν θειωθούν αυτοί οι δύο οίνοι, θα δεσμευτεί περισσότερο ποσό θειώδη ανυδρίτη από αυτό που θα δεσμευθεί κατά την θείωση των οίνων Σ_0 και Σ_1 , διότι στους οίνους Σ_2 και Σ_3 υπάρχει ελεύθερη ακεταλδεΐδη. Δεδομένου ότι η παρουσία ελεύθερης ακεταλδεΐδης αλλοιώνει τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των οίνων, οι οποίοι αποκαθίστανται όταν προστεθεί τόσος θειώδης ανυδρίτης ώστε να την δεσμεύσει, είναι φανερό ότι αυτή η ποιοτική βελτίωση δεν μπορεί να επιτευχθεί σε οίνους που περιέχουν το ολικό SO_2 , ώστε κάθε προσθήκη να οδηγεί σε υπέρβαση του νομοθετικού ορίου.

Επί πολλά χρόνια η ποιότητα του ελληνικού κρασιού (και όχι μόνο του ελληνικού) υπέφερε από άγνοια σωστής χρήσης του θειώδη ανυδρίτη. Κρασιά με pH 3,8-4,0 και ολικό θειώδη ανυδρίτη 300-400 mg/l, ήταν τελείως ήταν τελείως απροστάτευτα, γιατί σπάνια περιείχαν ελεύθερο SO₂. Εξάλλου σε πολλά από αυτά υπήρχε ελεύθερη ακεταλδεϋδη που τους έδινε τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες, τους οποίους αποκτά ένα κρασί έπειτα από έντονο αερισμό, έμοιαζαν οξειδωμένα και με οσμή σάπιου μήλου. Η θεαματική βελτίωση της ποιότητας των ελληνικών εμφιαλωμένων οίνων κατά την τελευταία 20ετία, οφείλεται κατά σημαντικό βαθμό, στο ότι είναι πια γνωστοί οι κανόνες του παιχνιδιού, ο οινολογικός κόσμος έγινε πια γνώστης όλων όσων αφορούν τις μορφές του θειώδη ανυδρίτη και την δραστικότητα τους. Έτσι έμαθε πως πρέπει να εργάζεται, ώστε να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη ποσότητα ενωμένου θειώδη ανυδρίτη για να μπορεί χωρίς κίνδυνο να υπερβεί τα κοινοτικά όρια σε ολικό SO₂, να θειώνει τα κρασιά του και να τα προστατεύει με επαρκή ποσότητα ελεύθερου SO₂.

Ενδιαφέρουσα περίπτωση αποτελεί ο οίνος Σ₀ ο οποίος προέρχεται από γλεύκος που δεν θειώθηκε, περιέχει ελάχιστη ακεταλδεϋδη και 11mg/l ενωμένο SO₂. Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν ζύμες που παράγουν μεγάλη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη πάντοτε ενωμένου, όμως υπό τις συνθήκες της χώρας μας, οι ποσότητες που παράγονται είναι μικρές, της τάξης των λίγων χιλιοστογράμμων ανά λίτρο.

Στην εισαγωγή αναφέρθηκε ότι στις Η.Π.Α. επιβάλλεται η αναγραφή της ένδειξης «contains sulfites» στην ετικέτα οίνων που περιέχουν πάνω από 10mg/l ολικό SO₂. Η εξήγηση είναι προφανής, μέχρι 10mg/l, η αμερικανική νομοθεσία θεωρεί ότι ο θειώδης ανυδρίτης μπορεί να περιέχεται φυσικώς στους οίνους λόγω δράσης των ζυμών. Πάνω από αυτήν την ποσότητα, ο νομοθέτης θεωρεί ότι ο περιεχόμενος στον οίνο θειώδης ανυδρίτης οφείλεται σε προσθήκη. Στον Ο.Ι.Β. ως όριο φυσικής περιεκτικότητας των οίνων σε θειώδη ανυδρίτη θεωρούνται τα 25mg/l. Η απόφαση πάρθηκε υπό την πίεση της Γερμανίας, δεδομένων των συνθηκών που επικρατούν σε αυτή τη χώρα.

Παρόλο που ο οίνος Σ₀ δεν περιείχε ελεύθερη ακεταλδεϋδη, δεσμεύτηκαν τα 2/3 της ποσότητας του θειώδη ανυδρίτη που προστέθηκε. Η δέσμευση έγινε από τα κετοξέα που σχηματίζονται κατά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων. Πάντως η περιεκτικότητα του οίνου σε ολικό SO₂ παρέμεινε μετά την θείωση χαμηλή. Αυτό

επιβεβαιώνει την άποψη ότι κύριος υπαίτιος της υψηλής περιεκτικότητας του οίνου σε ολικό SO_2 είναι η θείωση του γλεύκους με μεγάλες ποσότητες.

Ο οίνος Σ₁ αντιπροσωπεύει τις συνήθεις περιπτώσεις παραγωγής λευκών οίνων θερμών χωρών, όπου την εποχή του τρυγητού τα σταφύλια έχουν υψηλή θερμοκρασία και το pH του χυμού τους είναι μέτριο μέχρι υψηλό. Στις περιπτώσεις αυτές προστίθεται, πριν από την αλκοολική ζύμωση, 80-100 mg θειώδη ανυδρίτη ανά λίτρο γλεύκους. Η θείωση αυτού του οίνου θα οδηγήσει, σύμφωνα με τις καμπύλες θείωσης και τον πίνακα (8) σε 137mg/l ολικό SO_2 , αφήνοντας ικανά περιθώρια για μεταγενέστερες θειώσεις κατά τις μεταγγίσεις, τις κατεργασίες και την εμφιάλωση, χωρίς φόβο υπέρβασης του νομοθετημένου ορίου. Η ακεταλδεϋδη περιέχεται σε μικρές ποσότητες και είναι πλήρως δεσμευμένη από τον θειώδη ανυδρίτη. Εξάλλου, η σωστή και έγκαιρη θείωση του γλεύκους παρεμπόδισε τη βακτηριακή δράση και ως εκ τούτου ο οίνος περιέχει μικρές ποσότητες καρβονυλικών ενώσεων. Γι' αυτό ακριβώς, ο θειώδης ανυδρίτης που θα προστεθεί κατά την θείωση του οίνου προβλέπεται πως θα κατανεμηθεί μεταξύ ελεύθερης και ενωμένης μορφής.

Παρόλη την αναντίρρητη χρησιμότητά του, οι καμπύλες θείωσης σπάνια χρησιμοποιούνται στα οινοποιεία. Ακολουθούνται συνήθως ορισμένοι εμπειρικοί κανόνες, που μπορεί να τύχει να βρίσκουν εφαρμογή σε ορισμένους οίνους, αλλά οδηγούν σε λάθος θείωση πολλών άλλων, όπως π.χ. ο κανόνας που θέλει τα 2/3 του προστιθέμενου θειώδη ανυδρίτη να μένουν ελεύθερα και το 1/3 να ενώνεται με τα συστατικά του οίνου. Όπως προκύπτει, όμως από τον πίνακα (8), σε καμιά από τις περιπτώσεις δεν ίσχυσε ο κανόνας αυτός. Κυρίως σε μεγάλα οινοποιεία, ιδιωτικά και συνεταιριστικά στα οποία θειώνονται κρασιά από σταφύλια που συνήθως αγνοείται η υγιεινή τους και ο τρόπος μεταφοράς τους, οι καμπύλες θείωσης, εάν εφαρμοζόταν έστω και δειγματοληπτικά σε ορισμένες δεξαμενές, θα ήταν μεγάλης χρησιμότητας για την ορθολογική θείωση των κρασιών και θα συνέβαλλαν στην μείωση του ενωμένου SO_2 .

Στην Γαλλική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι εάν ο ελεύθερος SO_2 τύχει να είναι υψηλός λόγω κακού υπολογισμού, οπότε επηρεάζει αρνητικά τους οργανοληπτικούς χαρακτήρες, κάνουν αερισμό νομίζοντας ότι ο SO_2 φεύγει στο περιβάλλον, αλλά αυτός οξειδώνεται. Η συγκέντρωση του δεν μειώνεται αμέσως, αλλά έπειτα από λίγες ημέρες τόσο πιο γρήγορα όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι ο αερισμός έχει συνήθως μικρή αποτελεσματικότητα,

γι' αυτό χρειάζεται να επαναληφθεί πολλές φορές. Υπολογίζεται ότι για να οξειδωθούν 64mg ολικού SO₂ πρέπει να εισαχθούν 11,2 cm³ οξυγόνου ανά λίτρο οίνου. Χρησιμοποιείται συνήθως καθαρό οξυγόνο. Η θέρμανση του οίνου στους 20-25°C επιταχύνει την οξείδωση. Όμως εάν ο οίνος δεν έχει μεγάλη ποσότητα ελεύθερου SO₂, αλλά ενωμένου σε σταθερή μορφή, ο αερισμός δεν είναι αποτελεσματικός. Τότε καταφεύγουν σε βίαιες και απαγορευμένες οξειδώσεις, όπως η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η ποιότητα του οίνου τραυματίζεται, ως φυσικό, ανεπανόρθωτα από τέτοιες κατεργασίες, που στα χρόνια της εμπειρικής χρήσης του SO₂ ήταν συνηθισμένες. Σήμερα δεν απαντώνται τέτοιες κατεργασίες, τουλάχιστον στα οργανωμένα οινοποιεία παρασκευής εμφιαλωμένων οίνων.

Συνοψίζοντας, τα γλεύκη που προορίζονται για παρασκευή λευκών ξηρών οίνων πρέπει να θειώνονται με την μικρότερη αναγκαία δόση θειώδους ανυδρίτη, η οποία είναι:

- 5-6g/hl, όταν το γλεύκος προέρχεται από υγιή σταφύλια, δροσερά, με χυμό μικρού pH που φθάνουν στα γλευκοποιητικά μηχανήματα άσπαστα.
- 7-8g/hl, σε περιπτώσεις γλευκών από σταφύλια θερμά, μετρίου έως υψηλού pH με μικρές κακώσεις ή που φθάνουν στα οινοποιεία ελαφρώς σπασμένα.
- Το πολύ μέχρι 10g/hl, για σταφύλια που είναι λιγότερο ή περισσότερο ταλαιπωρημένα ή και σάπια.

Υπό αυτές τις συνθήκες θειώσης του γλεύκους πριν από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων, ο οίνος που θα παραχθεί θα μπορεί να δέχεται θειώσεις ώστε να έχει 35-40mg/l ελεύθερο SO₂ καθόλη την διάρκεια της συντήρησής του. Έτσι θα είναι εξασφαλισμένη η προστασία του από οξειδώσεις και βακτηριακές προσβολές.

B) Περίπτωση ερυθρών ξηρών οίνων

Η παρουσία φαινολικών παραγωγών επιτρέπει αλλά και επιβάλλει την συντήρηση των ερυθρών οίνων με μικρότερη ποσότητα ελεύθερου SO₂ σε σύγκριση με τους λευκούς. Αυτό οφείλεται σε διάφορους λόγους, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι ακόλουθοι:

- Οι ταννίνες ανενεργοποιούν την τυροσινάση, διότι ενώνεται με το πρωτεϊνικό αποένζυμο.

- Τα φαινολικά παράγωγα και ειδικότερα οι ανθοκυάνες, δεσμεύουν το θειώδη ανυδρίτη και δρουν ως αποθήκη SO_2 από την οποία ελευθερώνεται θειώδης ανυδρίτης, όταν η περιεκτικότητα του οίνου σε ελεύθερο SO_2 μειωθεί λόγω οξειδώσεως. Ανάλογος μηχανισμός αυτοπροστασίας έναντι των οξειδώσεων δεν υφίστανται στους λευκούς ξηρούς οίνους.

- Οι ενώσεις του θειώδη ανυδρίτη με τις ανθοκυάνες είναι άχρωες, γι' αυτό η θείωση ενός ερυθρού οίνου συνεπάγεται μείωση της έντασης του χρώματος του, που είναι τόσο πιο μεγάλη, όσος περισσότερος θειώδης ανυδρίτης προστίθεται. Βαθμιαία, με τον ρυθμό που ελευθερώνεται θειώδης ανυδρίτης από την αποθήκη, το χρώμα ξαναβρίσκει την αρχική έντασή του, αλλά η αποκατάσταση είναι τόσο πιο βραδεία, όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση του θειώδη ανυδρίτη.

- Στις περιπτώσεις ερυθρών οίνων, όταν επιδιώκεται η εκδήλωση μηλογαλακτικής ζύμωσης, ο ελεύθερος SO_2 πρέπει να βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις, διότι διαφορετικά παρεμποδίζεται η ανάπτυξη και η δράση των γαλακτικών βακτηρίων. Για την ίδια ποσότητα ελεύθερου SO_2 , η παρεμπόδιση είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μικρότερο είναι το pH, λόγω αυξημένης παρουσίας μοριακού SO_2 .

- Τέλος, η μικρή συγκέντρωση του θειώδη ανυδρίτη στους ερυθρούς οίνους επιβάλλεται και από ένα παράγοντα που ενώ θεωρείται ορισμένες φορές ως θετικός για τους λευκούς οίνους, όταν τυχαίνει να έχουν παραχθεί από γλεύκη μικρών οξυτήτων, είναι αρνητικός για τους ερυθρούς, και μάλιστα τους οίνους υψηλής ποιότητας που παλαιώνουν επί πολλά χρόνια σε βαρέλια, η οξείδωση του θειώδη ανυδρίτη που εμπλουτίζει τον οίνο σε θειικά ανιόντα μειώνοντας το pH. Μοιάζει τουλάχιστον παράλογο, από την μία να επιδιώκεται η μηλογαλακτική ζύμωση κυρίως για μείωση της οξύτητας ώστε το κρασί να αποκτήσει μαλακότητα, και από την άλλη να αυξάνεται η οξύτητα και μάλιστα η πραγματική λόγω οξείδωσης του θειώδη ανυδρίτη προς θειικό οξύ.

Για όλους αυτούς τους λόγους στην Γαλλία, όπου το 80% της οινοπαραγωγής αποτελείται από ερυθρούς οίνους, η συγκέντρωση ελεύθερου SO_2 για την συντήρηση των ερυθρών οίνων κυμαίνεται μεταξύ:

- 20-30mg/l για τους κοινούς οίνους
- 5-20mg/l για τους οίνους υψηλής ποιότητας

Για τους ίδιους λόγους, η σταφυλομάζα των ερυθρών σταφυλιών πρέπει να θειώνεται αμέσως μετά την έκθλιψη και πριν μπει στις δεξαμενές ζύμωσης, με μικρότερη ποσότητα σε σύγκριση με το γλεύκος των λευκών σταφυλιών.

Συγκεκριμένα:

- 3 g/hl όταν τα σταφύλια είναι σε καλή κατάσταση και η θερμοκρασία χαμηλή.
- 5 g/hl για τα σταφύλια μέτρια υγιεινής κατάστασης ή σε περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών.
- 6-8g/hl σε περιπτώσεις σταφυλιών μουχλιασμένων ή ταλαιπωρημένων (κακώσεις, εκχυμώσεις κλπ).

1.5: ΘΕΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΝΟΛΟΓΙΑ Ο.Ι.Υ

Το Διεθνές Γραφείο Αμπέλου και Οίνου (Ο.Ι.Υ), με τις Ομάδες εμπειρογνομόνων που διαθέτει, ανέλαβε να μελετήσει σε βάθος το θέμα της χρήσης του θειώδη ανυδρίτη με βάση τις σύγχρονες έρευνες και την εξέλιξη τόσο της οινοποιητικής μεθοδολογίας, όσο και του μηχανολογικού εξοπλισμού των οινοποιείων. Τα όσα ακολουθούν πηγάζουν από τις εισηγήσεις που αναπτύχθηκαν στην Επιτροπή Οινολογίας του Ο.Ι.Υ από μέρους των εμπειρογνομόνων δυο ομάδων εργασίας: της Τεχνολογίας και της Μικροβιολογίας, επί δυο θεμάτων αντίστοιχα:

- Τεχνικές που αποσκοπούν στη μείωση των συγκεντρώσεων του θειώδη ανυδρίτη στους οίνους.
- Τα μικροβιολογικά φαινόμενα της οινοποίησης και ο θειώδης ανυδρίτης.

Σύμφωνα με τη βασική εισήγηση της Τεχνολογίας ο θειώδης ανυδρίτης δεν είναι πια αναγκαίος παρά μόνο για δυο ιδιότητες του: την αντιοξειδωτική και την αντιαλδεϋδική. Έχουμε σήμερα στη διάθεση μας ένα τεχνολογικό οπλοστάσιο που μας επιτρέπει να αποφεύγουμε τις μικροβιολογικές προσβολές με μεγάλη επιτυχία: αποστειρωτικό φιλτράρισμα, παστερίωση σε χαμηλές θερμοκρασίες, δραστικές ουσίες απολύμανσης των χώρων και των μηχανημάτων κ.ά. Παρά ταύτα, σε πολλές χώρες, δεδομένου ότι η σχέση αποτελεσματικότητα – τιμή του θειώδη ανυδρίτη είναι πολύ χαμηλή, εξακολουθούν να τον χρησιμοποιούν συστηματικά για τις αντισηπτικές του ιδιότητες.

1.5.1: Χρήση του Θειώδη ανυδρίτη στο γλεύκος

Α) Χρησιμοποιούμενες δόσεις: Η χρήση του θειώδη ανυδρίτη ως αντιοξειδωτικού στα γλεύκη – κυρίως σε εκείνα που προορίζονται για παρασκευή λευκών οίνων – στερείται εννοίας μπροστά στο ισχυρό αναγωγικό δυναμικό των ζυμών καθ'όλη τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης. Κι όσο για τα γλεύκη που οينوποιούνται με τα στέμφυλα προς παρασκευή ερυθρών οίνων, μια μικρή οξείδωση στην αρχή της μεταφοράς της σταφυλομάζας στις δεξαμενές, δεν παίζει ουσιαστικό ρόλο στη διαμόρφωση του χρώματος.

Και στις δυο περιπτώσεις, κύριος παράγοντας είναι η ταχεία έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης προς δημιουργία αναγωγικού περιβάλλοντος και επί πλέον – στη δεύτερη περίπτωση – ταχείας εκχύλισης των φαινολικών παραγώγων από τα στέμφυλα προς σταθεροποίηση των ανθοκυανών.

Ορισμένες μάλιστα ‘μοντέρνες’ τεχνικές τείνουν να οξειδώνουν πλήρως τα φαινολικά παράγωγα των γλευκών από λευκά σταφύλια με δυναμική οξείδωση, ώστε να επιτευχθεί καθίζηση τους υπό μορφή πολυμερών πριν από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης (μέθοδος υπεροξείδωσης).

Άρα, εκείνοι που προσθέτουν θειώδη ανυδρίτη στο γλεύκος, αποβλέπουν κυρίως στο αντιμικροβιακό δυναμικό του μοριακού SO₂, προς καταπολέμηση των άγριων ζυμών και των γαλακτικών βακτηρίων. Γιατί δυστυχώς, ο θειώδης ανυδρίτης είναι πολύ λιγότερο δραστικός έναντι των οξικών βακτηρίων, αντίθετα από ότι πιστευόταν παλαιότερα. Και σε αυτές τις περιπτώσεις, όπως και στις προηγούμενες, ο ρόλος του θειώδη ανυδρίτη είναι υποδεέστερος εκείνου της ταχείας έναρξης της αλκοολικής ζύμωσης έπειτα από εμβολιασμό του γλεύκους με μια καλή καλλιέργεια ζύμης. Πράγματι, μόλις αρχίσει η αλκοολική ζύμωση, οι βακτηριακοί πληθυσμοί όχι μόνο δεν δραστηριοποιούνται πια, αλλά αντίθετα μειώνονται.

Συμπερασματικά, για τα υγιή σταφύλια που φθάνουν σε καλή κατάσταση στα οينوποιεία, η χρήση του θειώδη ανυδρίτη είναι περιττή. Άμεση έκθλιψη των σταφυλών και εμβολιασμός με καθαρή καλλιέργεια ζύμης επαρκεί στις ερυθρές οينوποιήσεις, ενώ στις λευκές επιβάλλεται ψύξη του γλεύκους, απολάσπωση εμβολιασμός με καθαρή καλλιέργεια ζύμης και ενδεχομένως, στην περίπτωση γλευκών από ποικιλίες αμπέλου εγνωσμένα ευοξειδωτές, προσθήκη μπεντονίτη προς δέσμευση της τυρονασινάσης. Ο θειώδης ανυδρίτης, χωρίς να προσφέρει ουσιαστικά υπηρεσίες στα γλεύκη από υγιή σταφύλια, επιβαρύνει το κρασί που θα παραχθεί με

αυξημένες ποσότητες ακεταλδεϋδης και ενωμένου SO_2 που είναι και τα δύο ανεπιθύμητα.

Έχει πια αποδειχθεί ότι το στάδιο, στο οποίο μπορούμε να επεμβούμε για τη δραστική μείωση του θειώδη ανυδρίτη στους οίνους, είναι εκείνο των σταφυλών και του γλεύκους. Όσο, όμως, στα οινοποιεία φθάνουν σταφύλια σάπια ή εκχυμωμένα κατά τη μεταφορά τους από τον αμπελώνα στο οινοποιείο, ή που έχουν μείνει επί ώρες κάτω από τον ήλιο, οι οινοποιοί θα καταφεύγουν στο θειώδη ανυδρίτη ως εύκολο μέτρο, έστω και για μερική άμυνά τους έναντι της δράσης των μικροοργανισμών και της λακκάσης. Ο τομέας Αμπελουργίας τίθεται και πάλι προ των ευθυνών του.

Ο θειώδης ανυδρίτης χρησιμοποιείται σε ποικίλες δόσεις ανάλογα με την περίπτωση. Ως δόση ασφαλείας χρησιμοποιείται συνήθως εκείνη των 100 mg/l, που καθυστερεί όμως την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης και δημιουργεί αργότερα δυσκολίες στην περίπτωση που ο οίνος προορίζεται για να υποστεί μηλογαλακτική ζύμωση. Σε ορισμένες περιοχές, λόγω δυσκολίας ρύθμισης της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, καθώς και όταν η σήψη είναι εκτεταμένη, θειώνουν με πολύ μεγαλύτερες δόσεις που φθάνουν μέχρι και 200 mg/l. Όμως σήμερα, γενικεύεται η τάση μείωσης στα 75 ή και 50 mg/l, όταν τα σταφύλια είναι υγιή και το οινοποιείο διαθέτει μέσα για την καλή ρύθμιση της αλκοολικής ζύμωσης (χαμηλές θερμοκρασίες και κανονικός ρυθμό μέχρι την αποπεράτωση της ζύμωσης των σακχάρων). Δόση μικρότερη από 50 mg/l είναι πρακτικώς άχρηστη, είναι προτιμότερο να μην προστεθεί θειώδης ανυδρίτης.

Β) Μεταβολές κατά την αλκοολική ζύμωση: Όλος ο θειώδης ανυδρίτης που βρίσκεται στο γλεύκος κατά την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, δεσμεύεται από την ακεταλδεϋδη που σχηματίζεται. Στο τέλος της ζύμωσης ένα μέρος έχει απομακρυνθεί με το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ ένα άλλο βρίσκεται υπό μορφή θεικών αλάτων. Η μείωση είναι της τάξης των 30-50% ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ταχύτητα ζύμωσης.

Εάν μετά την αλκοολική ζύμωση επακολουθήσει μηλογαλακτική ζύμωση, θα λάβει χώρα και άλλη μείωση. Τελικώς δεν θα μείνει στο νέο οίνο, παρά μόνο το 40-50% περίπου του θειώδη ανυδρίτη που προστέθηκε στο γλεύκος, θα είναι δε όλος ενωμένος. (RIBEREAU-GAYON J., PEYNAUD E. 1960-1961)

1.5.2: Χρήση του θειώδη ανυδρίτη στους οίνουςA) Μορφές του θειώδη ανυδρίτη:

Μετά τη θείωση του οίνου και τη ρύθμιση της συγκέντρωσης του ελεύθερου SO_2 στα 30 mg/l, ο οινοποιός οφείλει να ελέγχει την περιεκτικότητα του οίνου σε θειώδη ανυδρίτη περιοδικά, καιόταν διαπιστώνει ότι έπεσε κάτω από 25-20 mg/l, να προβαίνει σε νέα θείωση. Ο οίνος προστατεύεται έτσι αποτελεσματικά έναντι των οξειδώσεων και των γαλακτικών βακτηρίων. Για τους γλυκούς οίνους, η αρχική προσθήκη μπορεί να είναι πιο υψηλή, της τάξης των 50mg/l.

Ο ενωμένος SO_2 βρίσκεται στους οίνους από υγιή σταφύλια είτε σταθερά ενωμένος με αλδεύδες, κυρίως ακεταλδεύδες, είτε ασταθώς ενωμένος κυρίως με κετονικά οξέα που δίνουν με υδρόλυση ελεύθερο SO_2 . Η ασταθής μορφή του ιεναι ποσοτικά περιορισμένη, της τάξης των 30-50mg/l, που μπορεί να περιοριστεί σε 30mg/l όταν η αλκοολική ζύμωση διεξαχθεί σωστά: ταχεία έναρξη και κανονικός ρυθμός εξέλιξης. Η πρώτη μορφή, η σταθερή, εξαρτάται από το ποσό της ακεταλδεύδης που σχηματίστηκε κατά την αλκοολική ζύμωση και δεσμεύτηκε από το θειώδη ανυδρίτη, καθώς και από τις αλδεύδες που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της συντήρησης του οίνου από οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης και των λοιπών αλκοολών.

Μια οινοποίηση χωρίς προσθήκη θειώδη ανυδρίτη στο γλεύκος, όταν διεξαχθεί σύμφωνα με τους κανόνες της τέχνης, δεν παράγει μόνο 10-20mg/l ενωμένο με ακεταλδεύδη θειώδη ανυδρίτη. Πειραματικά μπορεί να επιτευχθεί οίνος χωρίς ακεταλδεύδη $-\text{SO}_2$. Εξάλλου η μηλογαλακτική ζύμωση επιφέρει μείωση της τυχόν ελεύθερης ακεταλδεύδης λόγω αναγωγής της προς αλκοόλη.

B) Ελάχιστη συγκέντρωση

Ο θειώδης ανυδρίτης χρησιμοποιείται πια σήμερα στους οίνους κυρίως για τις αντιοξειδωτικές του ιδιότητες και δευτερευόντως για τις αντισηπτικές. Για να παραμείνει ο οίνος μέσα στις φιάλες προστατευμένος από τις οξειδώσεις, πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 30mg/l ελεύθερο SO_2 . Δεδομένου ότι η παρουσία κετονικών οξέων και άλλων ουσιών που δεσμεύουν το θειώδη ανυδρίτη είναι αναπόφευκτη και αντιστοιχεί τουλάχιστον σε 30mg/l ενωμένου SO_2 , φθάνουμε σε μια ελάχιστη περιεκτικότητα του οίνου σε 60mg/l ολικό SO_2 . Αυτή είναι η ελάχιστη συγκέντρωση ολικού SO_2 πιο κάτω ο οίνος μένει ουσιαστικά χωρίς προστασία.

Εάν ληφθεί εξάλλου υπόψη, ότι οι ζύμες παράγουν θειώδη ανυδρίτη που ενώνεται με την ακεταλδεϋδη κατά τη ζύμωση, ο εμφιαλωμένος οίνος πρέπει να περιέχει ως ελάχιστη δόση, 70-80mg/l ολικό SO₂. Έτσι σύμφωνα με τον O.I.V., δεν είναι δυνατόν, ακόμη και υπό τις καλύτερες προϋποθέσεις να μπορεί ο οίνος να ανταποκριθεί στο όριο των 50mg/l, όπως προβλέπεται από την πρόταση FAO/OMS.

Γ) Οργανοληπτικοί χαρακτήρες

Ο καταναλωτής είναι σήμερα συνηθισμένος στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες των οίνων που έχουν οινοποιηθεί με θειώδη ανυδρίτη, λιγότερο ή περισσότερο, ανάλογα με την περιοχή. Τυχαίνει καταναλωτές μιας περιοχής να βρίσκουν τη γεύση θειώδους σε οίνους άλλης περιοχής, στους οποίους δεν είναι συνηθισμένοι.

Λόγω της αναγωγικής του δράσης, που αφαιρεί τη χαρακτηριστική οσμή των οίνων χωρίς θειώδη ανυδρίτη, και της αντιαλδεϋδικής του δράσης που αφαιρεί τον χαρακτήρα ξηρότητας που προσδίνει στους οίνους η ελεύθερη ακεταλδεϋδη, ο θειώδης ανυδρίτης δίνει ένα χαρακτήρα στους οίνους, που οφείλεται στην πολλαπλή αναγωγική του δράση. Οι ίδιοι οίνοι χωρίς θειώδη ανυδρίτη φαίνονται στους επαγγελματίες δοκιμαστές ως διαφορετικοί, χωρίς όμως να μπορούν να πουν ποιοι είναι οι καλύτεροι. Όμως ο καταναλωτής από τη μεριά του, έχει μεγάλη δυσκολία να αλλάζει τους τύπους των οίνων της προτίμησης του. Για αυτό η μη χρήση του θειώδης ανυδρίτη κατά την οινοποιητική τεχνική θα έχει μεγάλες επιπτώσεις επί της αμπελοοινικής οικονομίας που δεν είναι εύκολο να εκτιμηθούν.

Σήμερα, είναι δυνατόν με ορθολογική διεξαγωγή της οινοποίησης, να παρασκευάζονται οίνοι με περιεκτικότητα σε ολικό SO₂ ίση και μικρότερη των 100mg/l, που να ικανοποιούν τις γευστικές προτιμήσεις των καταναλωτών, χωρίς να οδηγούν σε υπέρβαση της ημερήσιας δόσης θειώδης ανυδρίτη που επιτρέπεται να προσλαμβάνει ο άνθρωπος. (Σουφλερός Ε. ,1983)

1.6: ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΜΕΙΩΣΗΣ ΕΝΩΜΕΝΟΥ SO₂

Η οινοποίηση χωρίς θειώδη ανυδρίτη είναι εφικτή από τεχνικής πλευράς, όπως προαναφέρθηκε,. Αλλά και με τη συνήθη οινοποιητική τεχνική είναι δυνατόν να μειωθεί δραστικά ο ενωμένος SO₂ στους οίνους, εάν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα τόσο στον αμπελώνα όσο και στο οινοποιείο. Τα μέτρα αυτά παρουσιάζονται συνοπτικά πιο κάτω.

1.6.1: Στον αμπελώνα

A) Δεδομένου ότι οι μούχλες και τα βακτήρια σχηματίζουν σημαντικές ποσότητες προϊόντων οξείδωσης των σακχάρων που δεσμεύουν τον θειώδη ανυδρίτη:

- Τα σταφύλια πρέπει να είναι κατά το δυνατόν υγιή και σε καλή κατάσταση. Όσα έχουν αξιοσημείωτο ποσοστό ραγών προσβεβλημένων από σήψη ή έχουν άλλες κακώσεις, πρέπει να συλλέγονται χωριστά.
- Τα σταφύλια πρέπει να στέλνονται στο οινοποιείο αμέσως μόλις τρυγηθούν, να μην συγκομίζονται την προηγούμενη ή να παραμένουν όλη μέρα εκτεθειμένα στον ήλιο.
- Τα σταφύλια δεν πρέπει να συλλέγονται σε πλαστικές σάκους, ούτε να εκθλίβονται μέσα στους κάδους ή άλλα μέσα μεταφοράς, αλλά να προσκομίζονται στο οινοποιείο ανέπαφα σε μικρούς περιέκτες (κοφίνια τρύγου, τελάρα κλπ). Όταν η μεταφορά γίνεται με καρότσα φορτηγών αυτοκινήτων και άλλα ανάλογα, τα σταφύλια πρέπει να φορτώνονται σε μικρές στρώσεις όχι με φτυάρια, αλλά αδειάζοντας τα απευθείας από τα καλάθια του τρύγου, ώστε τα νεοπροσκομιζόμενα φορτία να ασκούν με το βάρος τους περιορισμένη πίεση στα υποκείμενα στρώματα σταφυλιών χωρίς, να επέρχεται εκχύμωσή τους. Διαφορετικά ο χυμός που εκρέει, χωρίς να έχει θειωθεί, αποτελεί υπόστρωμα δράσης των άγριων ζυμών και των βακτηρίων, με συνέπεια τη δημιουργία ουσιών που αργότερα, όταν το γλεύκος θειωθεί στο οινοποιείο, θα δεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες θειώδη ανυδρίτη.

B) Εξάλλου πρέπει να αποφεύγεται συστηματικά το πασπάλισμα των σταφυλιών με σκόνη μεταμπισουλφίτ κατά τη μεταφορά στο οινοποιείο, γιατί χωρίς να προσφέρει προστασία έναντι των βακτηριακών προσβολών:

- Επιβαρύνει τα σταφύλια με θειικά άλατα λόγω μεγάλης οξείδωσης του θειώδη ανυδρίτη.
- Συντελεί σε εκχύλισμα φαινολικών παραγώγων από τους φλοιούς και τους βοστρύχους με συνέπεια τη γευστική υποβάθμιση των λευκών οίνων που θα παραχθούν και την επιβάρυνσή τους με ευοξειδωτά υποστρώματα.
- Συνεπάγεται την παραγωγή οίνου με αυξημένη περιεκτικότητα σε ενωμένο SO₂, γιατί η πρώτη ύλη (σταφυλομάζα ή γλεύκος ανά περίπτωση) περιέχει μεγάλη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση της ακεταλδεϋδης, που παράγεται κατά την αλκοολική ζύμωση και δεσμεύει το θειώδη ανυδρίτη, να είναι υψηλή.

1.6.2: Στο οίνοποιείοΑ) Πριν από τη ζύμωση:

Επειδή η ποσότητα του οξυγόνου που απορροφάται από το γλεύκος είναι πολύ μεγάλη σε θερμοκρασίες μεταξύ 35 – 45°C και η οξείδωση είναι τρεις φορές μεγαλύτερη σε 30°C από ότι σε 12°C, συνιστάται, προκειμένου για θερμές χώρες, ψύξη της μεν σταφυλομάζας πριν μπει στις δεξαμενές ερυθράς οίνοποίησης, του δε γλεύκους των λευκών οίνοποιήσεων πριν οδηγηθεί προς απολάσπωση (στατική ή δυναμική). Έτσι μπορεί να μειωθεί η δόση του προστιθέμενου θειώδη ανυδρίτη, γιατί τα οξειδωτικά φαινόμενα θα είναι περιορισμένα.

Β) Επιλογή της μεθόδου οίνοποίησης:

Για σταφύλια υγιή και σε καλή κατάσταση, η επιλογή της μεθόδου οίνοποίησης είναι θέμα του οίνοποιού του και τον τύπο του οίνου που θέλει να παρασκευάσει. Όταν όμως τα σταφύλια είναι μουχλιασμένα, όσο υψηλή θείωση και αν κάνει δεν θα μπορέσει να αποφύγει τις οξειδώσεις, γιατί η λακκάση δεν είναι ευαίσθητη στο θειώδη ανυδρίτη όπως η τυροσινάση. Και οι οξειδώσεις θα είναι τόσο πιο έντονες, όσο πιο προχωρημένη η προσβολή των σταφυλιών. Για αυτό στη Γαλλία, όπου καλλιεργούνται κυρίως ερυθρές ποικιλίες, η θερμοοίνοποίηση επεκτείνεται όσο εξαπλώνεται η προσβολή της σταφυλικής παραγωγής από τον *botrytis cinerea*, που έχει πάρει τα τελευταία χρόνια διαστάσεις επιδημίας. Για τον ίδιο λόγο στη Γερμανία, που έχει κυρίως λευκές ποικιλίες, προοιωνίζεται η μέθοδος της υπεροξείδωσης του γλεύκους. Και οι δύο αυτές μέθοδοι επιτρέπουν ουσιαστική μείωση της ποσότητας του θειώδη ανυδρίτη που χρησιμοποιείται στην περίπτωση μουχλιασμένων σταφυλιών. Πρέπει, ακόμη, να σημειωθεί ότι η μέθοδος της ανθρακικής αναεροβίωσης, που εφαρμόζεται μόνο σε περιπτώσεις υγιών και ακέραιων ραγών, παρέχει τη δυνατότητα μειωμένης ποσότητας θειώδη ανυδρίτη.

Γ) Απολάσπωση:

Η απολάσπωση, που λαμβάνει χώρα μετά τη θείωση του γλεύκους και ενδεχομένως την ψύξη του συντελεί, εκτός των άλλων, σε απομάκρυνση μεγάλου μέρους της τυροσινάσης, των γηγενών ζυμών και των βακτηρίων που δημιουργούν ακεταλδεΐδη και κετονικά οξέα. Έτσι η απολάσπωση συντελεί σε μείωση του θειώδους SO₂. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η λακκάση είναι τελείως διαλυτή και ως εκ τούτου, η απολάσπωση στην περίπτωση γλεύκους από μουχλιασμένα σταφύλια δεν έχει τα ίδια ευεργετικά αποτελέσματα, όπως στην περίπτωση υγιούς πρώτης ύλης.

Εξάλλου σε τέτοια περίπτωση η στατική απολάσπωση πρέπει να αποφεύγεται: ψύξη, δυναμική απολάσπωση και άμεσος εμβολιασμός, είναι μια αλυσίδα ενεργειών πιο ενδεδειγμένη, όταν τα σταφύλια είναι σάπια.

Δ) Το pH του γλεύκους:

Επειδή η σχέση ελεύθερος SO_2 / μοριακός SO_2 εξαρτάται από το pH, ο θειώδης ανυδρίτης που θα προστεθεί και στο γλεύκος είναι τόσο πιο δραστικός έναντι των άγριων ζυμών και των βακτηρίων, όσο μικρότερο το pH. Επομένως, σε ένα γλεύκος με pH 3,6-3,8 χρειάζεται να προστεθεί πολύ μεγαλύτερη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη από ότι σε ένα γλεύκος με pH 3,2-3,3, για να επιτευχθεί η αναγκαία συγκέντρωση μοριακού SO_2 , του μόνου που έχει αντιβακτηριακή δράση και του μόνου που επενεργεί στις ζύμες. Δυο δυνατότητες έχει ο οινοποιός: είτε να αυξήσει την ποσότητα του θειώδη ανυδρίτη που προσθέτει, είτε να αυξήσει την οξύτητα του γλεύκους με προσθήκη τρυγικού οξέος, που επιφέρει αξιόλογη μείωση του pH. Δυστυχώς διαλέγει συνήθως την πρώτη λύση. Κι ακόμη χειρότερα, δεν κάνει τον κόπο ούτε να μετρήσει το pH του γλεύκους που θα θειώσει. Και μετά απορεί γιατί άλλοτε η ζύμωση καθυστερεί να αρχίσει, ενώ άλλοτε, για την ίδια ποσότητα θειώδη ανυδρίτη, δεν προφταίνει ούτε να απολασπώσει.

Ε) Κατά την αλκοολική ζύμωση:

Η συσσώρευση ουσιών που δεσμεύουν το θειώδη ανυδρίτη μπορεί να ελαχιστοποιηθεί κατά τη διάρκεια της αλκοολικής ζύμωσης, αν δημιουργηθούν συνθήκες που εξασφαλίζουν ζωηρή, πλήρη και καθαρή ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους, δηλαδή συνθήκες γρήγορου πολλαπλασιασμού των σακχαρομυκήτων και ευνοϊκές για τη λειτουργία τους, καθώς και αποφυγή βακτηριακών παρενεργειών. Αυτά προϋποθέτουν:

- Εμβολιασμό του γλεύκους με καθαρή καλλιέργεια ζύμης, ώστε να αποφευχθούν καθυστερήσεις στην έναρξη της ζύμωσης, υπό την προϋπόθεση ότι η ζύμη δεν είναι από αυτές που παράγουν σημαντικές ποσότητες θειώδη ανυδρίτη.
- Προσθήκη αμμωνιακών αλάτων, κυρίως φωσφορικών στην Ελλάδα.
- Προσθήκη θειαμίνης μόνο σε περιπτώσεις μουχλιασμένων σταφυλίων.
- Αερισμό κατά τη δεύτερη μέρα από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης στις λευκές οινοποιήσεις.
- Έλεγχο της θερμοκρασίας και αποφυγή διακοπής ζύμωσης.

Ζ) Θειώδης ανυδρίτης:

Ο κυριότερος όμως παράγοντας είναι ο ίδιος ο θειώδης ανυδρίτης και ο τρόπος που χρησιμοποιείται: πρέπει να προστίθεται όλη η ποσότητα μαζί πριν από την απολάσπωση και πάντως πριν από την έναρξη της αλκοολικής ζύμωσης, ώστε να προσφέρει τις υπηρεσίες του κατά το προζυμωτικό στάδιο, γιατί αν προστεθεί όταν η ζύμωση βρίσκεται σε εξέλιξη, δεσμεύεται αμέσως από την ακεταλδεϋδη που παράγεται ως ενδιάμεσο προϊόν, και αδρανοποιείται πριν προφθάσει να δράσει. Σε τέτοια περίπτωση, ο οίνος που θα παραχθεί θα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σταθερά ενωμένο SO₂.

Η) Μετά την αλκοολική ζύμωση:

Δεδομένου ότι κατά την αλκοολική ζύμωση ο θειώδης ανυδρίτης οξειδώνεται, παρασύρετε από το διοξείδιο του άνθρακα και δεσμεύεται από τις ουσίες με αλδεϋδική ομάδα, ο οίνος που παράγεται δεν περιέχει ελεύθερο SO₂. Άρα, είναι εκτεθειμένος τόσο σε οξειδωτικές αλλοιώσεις όσο και σε βακτηριακές δράσεις, που δημιουργούν ουσίες ικανές να δεσμεύσουν το θειώδη ανυδρίτη. Παρά ταύτα δεν πρέπει να θειώνεται αμέσως, γιατί περιέχει συνήθως ελεύθερη ακεταλδεϋδη και άλλες αλδεϋδες που θα δεσμεύσουν το μεγαλύτερο μέρος του θειώδη που θα προστεθεί. Για αυτό μεταγγίζεται αμέσως χωρίς αερισμό σε άλλη δεξαμενή που, αφού γεμίσει τελείως, κλείνεται αεροστεγώς. Αν στο οινοποιείο δεν υπάρχουν διαφόρου μεγέθους δεξαμενές ώστε να γεμίσουν πλήρως, πρέπει να δημιουργείται ατμόσφαιρα ανενεργού αερίου, ώστε η επιφάνεια του οίνου να μην έρχεται σε επαφή με τον αέρα. Κατά την παραμονή του οίνου υπό αυτές τις συνθήκες επί πολλές μέρες, οι αλδεϋδες ανάγονται προς τις αντίστοιχες αλκοόλες, οπότε ο οίνος θειώνεται, προσθέτοντας όλη την ποσότητα μαζί, έτσι ώστε να αποκτήσει την ενδεδειγμένη για τον τύπο του περιεκτικότητα σε ελεύθερο SO₂.

Θ) Κατά την συντήρηση

Κατά την συντήρηση των οίνων θα πρέπει να αποφεύγεται κάθε μόλυνσή του από μικροοργανισμούς, καθώς και κάθε περιττός αερισμός, γιατί συνεπάγονται την ανάγκη πρόσθετων θειώσεων με συνέπεια τη συνεχή αύξηση του ενωμένου SO₂.

Ι) Καθαριότητα και αντισηψία:

Από την εποχή που ο Pasteur απέδειξε ότι οι ασθένειες του οίνου είναι θέμα βακτηριακών προσβολών, έγινε συνείδηση ότι η καθαριότητα και η αντισηψία πρέπει να βασιλεύουν στους χώρους υποδοχής και επεξεργασίας των σταφυλιών,

αποθήκευσης, συντήρησης παλαίωσης των οίνων, καθώς και στο μηχανολογικό εφοπλισμό του οινοποιείου. Γιατί με τις βακτηριακές προσβολές στο κρασί, ισχύει ότι και για τις ασθένειες του ανθρώπου: καλύτερα είναι να προλαμβάνονται παρά να θεραπεύονται. Σήμερα υπάρχουν πολλές χημικές ουσίες και μηχανήματα καθαρισμού, που επιτρέπουν απαστράπτουσα καθαριότητα στα οινοποιεία. Αυτές οι συνθήκες συντελούν σε δραστική μείωση του θειώδη ανυδρίτη, γιατί η αντισηπτική του δράση είναι πια ίσης σημασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: «ΤΕΧΝΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΙΩΣΗΣ»

2.1.: ΦΥΣΙΚΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΕΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Ο θειώδης ανυδρίτης είναι αέριο άχρουν, μη αναφλέξιμο, με οσμή δηκτική και αποπνικτική, το οποίο σχηματίζεται από καύση του θείου που απαντά αυτοφύες, καθώς και από θειούχα ορυκτά και από πυρίτη (FeS_2).

- Μοριακό βάρος: 64,06
- Θερμοκρασία υγροποίησης: -10°C υπό ατμοσφαιρική πίεση
- Πυκνότητα υγρού θειώδη ανυδρίτη: 1,46kg/l στους 20°C
- Τάση ατμών υγρού θειώδη ανυδρίτη: Πίνακας 1

Πίνακας 1: Τάση ατμών του υγρού θειώδη ανυδρίτη σε διάφορες θερμοκρασίες.

T°C	-40°	-10°	0°	+10°	+20°	+30°
Απόλυτη πίεση σε bars	0,225	1,063	1,628	2,398	3,425	4,764

2.2.: ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΕΣ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Ο αέριος θειώδης ανυδρίτης διαλύεται στο νερό τόσο περισσότερο όσο χαμηλότερη η θερμοκρασία, όπως άλλωστε συμβαίνει με όλα τα αέρια. Στον πίνακα 2 δίνεται η διαλυτότητα του θειώδη ανυδρίτη σε υδατικά διαλύματα διαφόρων θερμοκρασιών.

Πίνακας 2: Διαλυτότητα θειώδη ανυδρίτη σε νερό επί τοις % κατά βάρος σε διάφορες θερμοκρασίες.

T°C	0°	5°	10°	+15°	+20°	+30°	40°
SO ₂ ανά 100g νερό	22,83	19,31	16,21	13,54	11,28	7,60	5,41

Η αιθυλική αλκοόλη είναι καλύτερος διαλύτης από το νερό, για αυτό το κρασί κρατάει διαλυμένο το θειώδη ανυδρίτη καλύτερα από το γλεύκος. Πάντως, υπό τις κανονικές συνθήκες εργασίας στα οινοποιεία, δεν είναι δυνατόν να ετοιμαστούν και

να συντηρηθούν διαλύματα πιο πυκνά από 10% κατά βάρος, διότι η τάση ατμών αυτών των διαλυμάτων είναι πολύ υψηλή και ο αέριος SO₂ διαφεύγει εύκολα δημιουργώντας με τη δυσάρεστη οσμή του, αποπνικτική ατμόσφαιρα. Συνήθως ετοιμάζονται διαλύματα 6%, που είναι η ελάχιστη συγκέντρωση που δέχονται οι περισσότερες χώρες. Γιατί η θείωση του οίνου με αραιότερα διαλύματα ισοδυναμεί με νέρωμα.

Στα διαλύματα, ο θειώδης ανυδρίτης δίνει θειώδες οξύ που είναι ισχυρό, αλλά ασταθές. Απαντά είτε ως διαλυμένος μοριακός θειώδης ανυδρίτης, είτε υπό μορφή ιόντων. Οι σταθερές διάστασης του οξέος έχουν ως εξής:

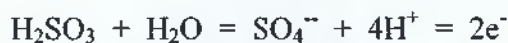
$$\begin{array}{lll} K_1 & 1,54 * 10^{-2} & \text{pk}_1 1,81 \\ K_2 & 1,02 * 10^{-7} & \text{pk}_2 6,91 \end{array}$$

Στον πίνακα 3 δίνεται η εκατοστιαία κατανομή του θειώδους οξέος σε υδατικά διαλύματα διαφόρων pH. Από τα στοιχεία αυτού του πίνακα είναι φανερό ότι στα pH των γλευκών και των οίνων, ο θειώδης ανυδρίτης απαντά κυρίως υπό μορφή όξινων ανιόντων (HSO₃⁻). Τα ουδέτερα ανιόντα (SO₃²⁻) απαντούν σε ελάχιστο ποσοστό (≈0,1%) μόνο στα πολύ υψηλά pH (3,9-4,0). Όσο για την μοριακή μορφή (H₂SO₃) που αντιστοιχεί στον διαλυμένο μοριακό SO₂, αυτή είναι τόσο πιο υψηλή, όσο χαμηλότερο το pH.

Πίνακας 3: Εκατοστιαία κατανομή του θειώδους οξέος σε υδατικά διαλύματα με pH όπως εκείνα του οίνου.

pH	(%) H ₂ SO ₃	(%) H ₂ SO ₃ ⁻	(%) SO ₃ ²⁻
2.50	16,95	83,04	0,00
2.60	13,95	86,04	0,00
2.70	11,41	88,58	0,01
2.80	9,28	90,71	0,01
2.90	7,52	92,47	0,01
3.00	6,06	93,92	0,01
3.10	4,88	95,11	0,01
3.20	3,91	96,07	0,02
3.30	3,13	96,84	0,02
3.40	2,51	97,46	0,03
3.50	2,00	97,96	0,04
3.60	1,60	98,36	0,05
3.70	1,27	98,67	0,06
3.80	1,01	98,91	0,08
3.90	0,81	99,10	0,10
4.00	0,64	99,24	0,12

Το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του θειώδη ανυδρίτη μετριέται σύμφωνα με την εξίσωση:



Το δε κανονικό δυναμικό είναι: +200mV. Επομένως, ο θειώδης ανυδρίτης είναι πιο αναγωγικός από τον οίνο, του οποίου το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται συνήθως μεταξύ +250 και 400 mV περίπου. Σε αυτό ακριβώς έγκειται η ικανότητα να προστατεύει του οίνους από τις οξειδώσεις.

2.3.: ΠΗΓΕΣ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ ΣΤΗΝ ΠΡΑΞΗ

Για τη θείωση του γλεύκους και του οίνου υπάρχουν διάφοροι τρόποι ανάλογα με το μέγεθος των υποδοχέων και τα μέσα που διαθέτει ο οινοποιός. Ως πηγές που δίνουν θειώδη ανυδρίτη χρησιμοποιούνται στην πράξη: το καθαρό θείο, το στερεό μεταδιθειώδες κάλιο, ο υγροποιημένος θειώδης ανυδρίτης και τα διαλύματα του θειώδη ανυδρίτη. Στις πηγές αυτές και τους τρόπους χρήσης τους, θα αναφερθούμε αμέσως πιο κάτω.

2.3.1.: Υγροποιημένος θειώδης ανυδρίτης

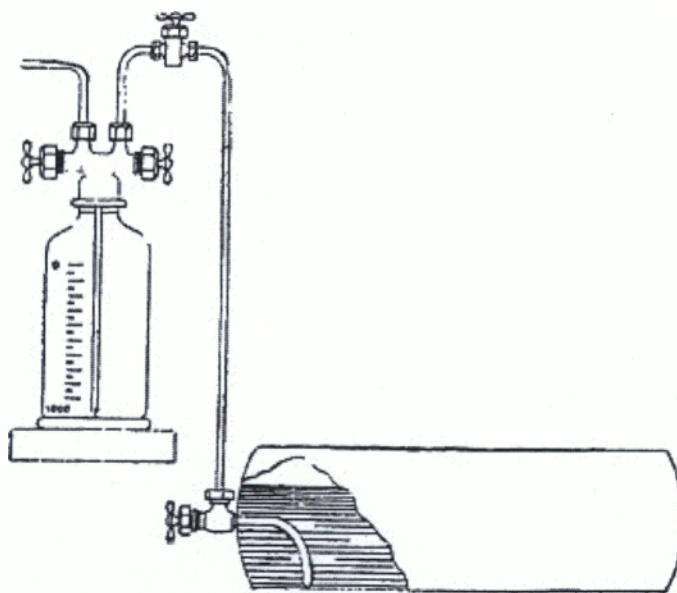
Ο θειώδης ανυδρίτης υγροποιείται είτε σε θερμοκρασία -15°C υπό ατμοσφαιρική πίεση, είτε στη συνήθη θερμοκρασία υπό πίεση 3,0-3,5 ατμοσφαιρών (πίνακας 1). Φέρεται στο εμπόριο:

- Εντός μεταλλικών οβίδων των 10-50kg, που προορίζονται για θείωση μεγάλων ποσοτήτων και έχουν αντοχή σε υψηλές πιέσεις (40-50bars), ή
- Εντός γυάλινων φιαλών ανθεκτικών σε μικρές πιέσεις, χωρητικότητας 25-100g θειώδη ανυδρίτη, που προορίζονται για θείωση μικρών όγκων, κυρίως σε βαρέλια. Οι φιάλες φέρουν μεταλλικό πώμα που τρυπιέται με ειδικό εργαλείο με στο βαρέλι.

Οι οβίδες του θειώδη ανυδρίτη από χυτοσίδηρο ή ανοξείδωτο χάλυβα είναι εφοδιασμένες με στρόφιγγα, η οποία καταλήγει στο εσωτερικό της οβίδας σε ένα κεκαμμένο σωληνίσκο, από το οποίο εξέρχεται ο θειώδης ανυδρίτης (σχήμα 1). Χάρη σε αυτό το σωληνίσκο, ο οινοποιός μπορεί να χρησιμοποιεί τον θειώδη ανυδρίτη είτε ως υγρό είτε ως αέριο, γιατί όταν η οβίδα είναι τοποθετημένη κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το στόμιο εξαγωγής να είναι προς τα επάνω, οπότε ο σωληνίσκος βρίσκεται βαπτισμένο μέσα στο υγρό, ο θειώδης ανυδρίτης εξέρχεται υπό μορφή αερίου.

Προκειμένου να θειωθούν γλεύκη και οίνοι, η οβίδα τοποθετείται πάνω σε ευπαθή πλάστιγγα με το στόμιο προς τα κάτω, γιατί σε αυτή τη περίπτωση είναι προτιμότερο ο θειώδης ανυδρίτης να χρησιμοποιείται υπό την αέρια μορφή, γιατί έτσι διαμοιράζεται ταχύτερα και καλύτερα μέσα στη μάζα του προϊόντος. Στο στόμιο της οβίδας προσαρμόζεται σωλήνας κατάλληλου μήκους, ώστε να φτάνει στο βάθος του προς θείωση περιέκτη, και η οβίδα ζυγίζεται. Στη συνέχεια αφαιρείται από την πλάστιγγα τόσο βάρος, όσος ο θειώδης ανυδρίτης που πρέπει να προστεθεί. Η στρόφιγγα ανοίγεται και αρχίζει η διοχέτευση του αέριου θειώδη ανυδρίτη. Όταν διοχετευθεί όλη η ποσότητα που έπρεπε να προστεθεί στο γλεύκος ή τον οίνο, αποκαθίσταται στην πλάστιγγα η ισορροπία. Η στρόφιγγα της οβίδας κλείνεται και ο σωλήνας απομακρύνεται από τη δεξαμενή, το περιεχόμενο της οποίας αναδύεται καλά, ώστε ο θειώδης ανυδρίτης να διαμοιρασθεί όσο το δυνατόν καλύτερα στη μάζα του υγρού.

Σχήμα 1: Οβίδα θειώδη ανυδρίτη με το στόμιο εξαγωγής προς τα πάνω για την πλήρωση θειωδομετρητή με υγρό SO_2 .

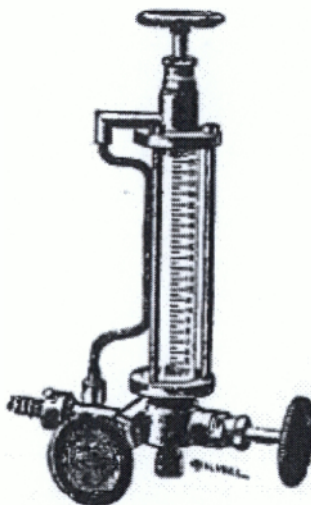


Ο τρόπος αυτός θείωσης, παρά τις αδυναμίες του, εφαρμοζόταν παλαιότερα ευρύτατα, και εξακολουθεί να εφαρμόζεται, όταν πρόκειται να θειωθούν μεγάλοι όγκοι γλεύκους ή οίνου. Όμως η χρησιμοποίηση των οβίδων στην περίπτωση μικρών όγκων, όπως η περίπτωση γλευκών και οίνων σε βαρέλια, είναι δυσχερής λόγω της

μεγάλης πτητικότητας του θειώδη ανυδρίτη, και όχι χωρίς κίνδυνο για τον μικροοινοποιό. Για αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται θειωδομετρητές.

Ο θειωδομετρητής Pacottet είναι από τους πιο διαδεδομένους. Αποτελείται από γυάλινο κύλινδρο με παχιά τοιχώματα, αριθμημένο σε κλά SO_2 , τα άκρα του οποίου κλείνονται στεγανά με δυο μεταλλικούς δίσκους (σχήμα 2). Ο κάτω δίσκος φέρει δυο σωλήνες που συνδέονται με ισάριθμος κρουνούς. Ο ένας χρησιμεύει για την είσοδο του θειώδη ανυδρίτη όταν η συσκευή γεμίζεται από οβίδα, και ο άλλος για την έξοδο προς το προϊόν που πρόκειται να θειωθεί. Στον άνω δίσκο υπάρχει, επίσης, και ένας δεύτερος κρουνός που αντιστοιχεί σε έναν τριχοειδή σωλήνα, ο οποίος χρησιμεύει για τη βραδεία διαφυγή του αέρα που υπάρχει μέσα στον κύλινδρο, κατά τη διάρκεια γεμίσματος του θειωδομετρητή με θειώδη ανυδρίτη. Με τον σωληνίσκο αυτό ρυθμίζεται κατά βούληση η είσοδος του θειώδη ανυδρίτη στον κύλινδρο από τη οβίδα (σχήμα 1). Όταν ο κύλινδρος γεμίσει με υγρό θειώδη ανυδρίτη μέχρι το σημείο που έχει προκαθοριστεί με βάση τη θείωση που θα επακολουθήσει, κλείνονται ο άνω και ο κάτω κρουνός και ο θειωδομετρητής αποσυνδέεται από την οβίδα.

Σχήμα 2: Θειωδομετρητής Pacottet.



Η θείωση του γλεύκους ή του οίνου γίνεται προσαρμόζοντας στον πλάγιο κρουνό σωλήνα κατάλληλου μήκους. Η χρήση του οργάνου είναι εύκολη και ασφαλής, η δε θείωση γίνεται με ακρίβεια ενός γραμμαρίου. Η χωρητικότητα του κυλίνδρου, ανάλογα με το μέγεθός του, κυμαίνεται από 25 ως 750 γραμμάρια.

2.3.2.: Υδατικά διαλύματα θειώδη ανυδρίτη

Για την θείωση μικρών όγκων οίνου χρησιμοποιούνται και υδατικά διαλύματα θειώδη ανυδρίτη, που είτε έρχονται στο εμπόριο έτοιμα, είτε ετοιμάζονται από τον ίδιο τον οινοποιό με ισχυρή θείωση παγωμένου νερού, με τη βοήθεια θειωδομετρητή. Τα έτοιμα διαλύματα περιέχουν συνήθως 6-8% θειώδη ανυδρίτη κατά βάρος, χωρίς να αναγράφεται η ακριβής περιεκτικότητα, γιατί τα διαλύματα μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου.

Το διάλυμα που ετοιμάζεται στο ίδιο το οινοποιείο, έχει το πλεονέκτημα ότι είναι πρόσφατα παρασκευασμένο και γνωστής περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη, που υπολογίζεται από τη μέτρηση της πυκνότητας, σύμφωνα με τον πίνακα 4. Πρέπει πάντως να τονιστεί ότι ο πίνακας αυτός ισχύει μόνο για φρέσκα διαλύματα, γιατί ένα μέρος του θειώδη ανυδρίτη οξειδώνεται προς θειικό οξύ, το οποίο έχει περίπου την ίδια πυκνότητα. Για αυτό, ένα τέτοιο διάλυμα δεν πρέπει να χρησιμοποιείται μετά την πάροδο τριών μηνών, κυρίως όταν ο περιέκτης δεν είναι πλήρης.

Πίνακας 4: Πυκνότητα διαλυμάτων θειώδη ανυδρίτη στους 20°C

Πυκνότητα D_{20}^{20}	Περιεκτικότητα σε SO ₂ επί τοις % κατά βάρος	Πυκνότητα D_{20}^{20}	Περιεκτικότητα σε SO ₂ επί τοις % κατά βάρος
1,0028	0,5	1,0302	5,5
1,0056	1,0	1,0328	6,0
1,0085	1,5	1,0353	6,5
1,0113	2,0	1,0377	7,0
1,0141	2,5	1,0401	7,5
1,0168	3,0	1,0426	8,0
1,0194	3,5	1,0450	8,5
1,0221	4,0	1,0474	9,0
1,0248	4,5	1,0497	9,5
1,0275	5,0	1,0520	10,0

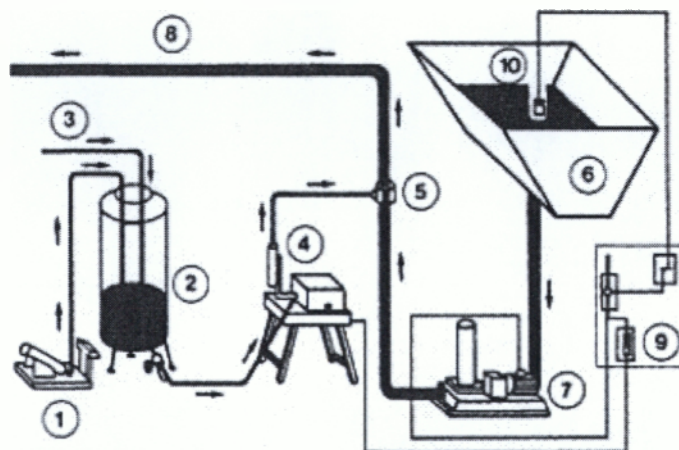
Ας σημειωθεί ακόμη, ότι τα διαλύματα του θειώδη ανυδρίτη, αντίθετα από τον υγρό θειώδη ανυδρίτη, προσβάλλουν τα μέταλλα, για αυτό πρέπει να αποφεύγεται επιμελώς η επαφή τους με αντικείμενα από σίδηρο, χαλκό, αλουμίνιο και άλλα.

Η ποσότητα του διαλύματος που προστίθενται στον οίνο μετριέται με ογκομετρικό κύλινδρο. Η θείωση είναι ακριβής και ευχερής. Όμως η τεχνική αυτή έχει τρία μειονεκτήματα: τη δυσάρεστη οσμή των διαλυμάτων, την αστάθειά τους, και κυρίως την προσθήκη νερού στο κρασί, που κάθε άλλο παρά αμελητέα είναι, αν

ληφθούν υπόψη οι επανειλημμένες θειώσεις που απαιτούνται. Το τελευταίο αυτό μειονέκτημα αντιμετωπίζεται με την παρασκευή του διαλύματος όχι με νερό, αλλά με το ίδιο το κρασί που πρόκειται να θειωθεί, λαμβανομένου υπόψη ότι σε αυτή τη περίπτωση ένα μέρος του θειώδη ανυδρίτη δεσμεύεται από τα συστατικά του κρασιού.

Τα διαλύματα του θειώδη ανυδρίτη άρχισαν να χρησιμοποιούνται πριν τριάντα περίπου χρόνια για τη αυτόματη θείωση του γλεύκους και ειδικότερα της σταφυλομάζας των ερυθρών σταφυλιών, γιατί έτσι εξασφαλίζεται καλύτερος καταμερισμός του θειώδη ανυδρίτη στη μάζα του προϊόντος. Ο θειώδης ανυδρίτης προστίθεται με τη βοήθεια δοσομετρικής αντλίας στο σωλήνα μεταφοράς του γλεύκους ή της σταφυλομάζας. Η παροχή της δοσομετρικής αντλίας είναι συντονισμένη με την αντλία μεταφοράς. Ένα τέτοιο αυτόματο σύστημα θείωσης απεικονίζεται στο σχήμα 3. Σημειώνεται ότι ο ολικός θειώδης ανυδρίτης πρέπει να προσδιορίζεται αρκετά συχνά στο γλεύκος ή το χυμό της σταφυλομάζας, ώστε να ελέγχεται, από την ανά λίτρο περιεκτικότητά τους σε θειώδη ανυδρίτη, η καλή λειτουργία της δοσομετρικής αντλίας και του συστήματος αυτοματισμού.

Σχήμα 3: Σύστημα αυτόματης θείωσης της σταφυλόμαζας.



- Οβίδα SO_2 πάνω σε πλάστιγγα (1), για τη θείωση του νερού στο δοχείο (2) που περιέχει διάλυμα θειώδη ανυδρίτη και τροφοδοτείται με νερό από το σωλήνα (3).
- (4) Δοσομετρική αντλία που τροφοδοτεί με διάλυμα SO_2 τον έγχυτήρα (5) που είναι θειωμένος ή συγκολλημένος στο σωλήνα (8) μεταφοράς της σταφυλομάζας.
- (6) Δεξαμενή παραλαβής της σταφυλομάζας, (7) αντλία μεταφοράς της σταφυλομάζας, (9) σύστημα αυτόματισμού, (10) μετρητής.

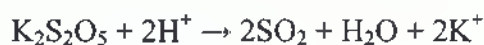
2.3.3.: Μεταδιθειώδες κάλιο

Το άλας $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ γνωστό ως μεταμπισουλφίτ, έρχεται στο εμπόριο υπό μορφή χονδρών κρυστάλλων ή σε σκόνη που διαλύεται ευκολότερα. Υπάρχουν, επίσης,

παστίλιες μεταμπισουλφίτ που έχουν 5-10g θειώδη ανυδρίτη. Η χρήση τους είναι εύκολη όταν πρόκειται να θειωθούν σε μικρές ποσότητες γλεύκους ή οίνου σε βαρέλια.

Το μεταδιθειώδες κάλιο είναι άλας σταθερό, που θεωρητικά δίνει 57,6% του βάρους του θειώδη ανυδρίτη. Όμως στο εμπόριο, υπό τις καλύτερες συνθήκες συντήρησης, ο τίτλος του είναι 55, γιατί περιέχει πάντοτε λίγο όξινο θειώδες κάλιο (KHSO_3). Διατηρείται καλά σε υποδοχείς ερμητικά κλεισμένους, μακριά από φως και υγρασία. Με την πάροδο του χρόνου αλλοιώνεται σχηματίζοντας, παρουσία αέρα, θειικό κάλιο.

Οι κρύσταλλοι του μεταδιθειώδους καλίου είναι αδιάλυτοι στην αλκοόλη, για αυτό διαλύονται ευκολότερα στο γλέυκος παρά στον οίνο. Σε ένα λίτρο νερού στους 20°C διαλύονται περίπου 400g μεταμπισουλφίτ. Με υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον, 1g μεταμπισουλφίτ δίνει περίπου 0,5g SO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:

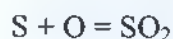


Η θείωση του γλεύκους και του οίνου συνοδεύεται πάντοτε από μείωση του pH, γιατί το θειώδες οξύ είναι ισχυρό και επιπλέον ο θειώδης ανυδρίτης οξειδώνεται βαθμιαία προς το ακόμα ισχυρότερο θειικό οξύ. Όταν όμως η θείωση γίνεται με μεταδιθειώδες κάλιο, τα ιόντα καλίου που ελευθερώνονται εξουδετερώνουν μερικώς την αύξηση της πραγματικής οξύτητας. Για αυτό, κυρίως στους ερυθρούς οίνους που παλαιώνουν σε βαρέλια, στα οποία η οξείδωση του θειώδη ανυδρίτη προ θειικό οξύ είναι αρκετά μεγάλη, συνίσταται η θείωση με μεταμπισουλφίτ.

Το μεταμπισουλφίτ αποτελεί εύχρηστο μέσο θείωσης, γιατί καθώς είναι στερεό, η αναγκαία να προστεθεί ποσότητα ζυγίζεται. Συνιστάται, όμως, μόνο για μικρούς περιέκτες, όπως τα βαρέλια της οικιακής οινοποίησης, και πάντως όχι για οίνους που προορίζονται προς άμεση εμφιάλωση, γιατί η διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ τρυγικού οξέος και όξινου τρυγικού καλίου σε ένα οίνο ήδη σταθεροποιημένο, συνεπάγεται καθίζηση όξινου τρυγικού καλίου μέσα στις φιάλες.

2.3.4.: Καθαρό θείο – θείωση βαρελιών

Το θείο όταν καίγεται στον αέρα, απορροφά ίσο βάρος οξυγόνου και δίνει θειώδη ανυδρίτη διπλάσιου βάρους.



Όταν η καύση γίνεται μέσα σε βαρέλι, ο χώρος γεμίζει με αέριο SO_2 που στη συνέχεια απορροφάται από το κρασί κατά το γέμισμα του βαρελιού.

Παλαιότερα, ο τρόπος αυτός θειώσης των οίνων ήταν πολύ διαδεδομένος, αλλά σήμερα χρησιμοποιείται μόνο για την συντήρηση των ξύλινων βαρελιών, δεδομένου ότι η χρήση θειώδη ανυδρίτη παραμένει ακόμα ή καλύτερη τεχνική για να προστατευτούν οι δούγες του βαρελιού από το μούχλιασμα.

Στο εμπόριο έρχεται το άνθος θείου, οι παστίλιες θείου και οι θειαφοκλώστες, που στην Ελλάδα είναι γνωστές ως θειαφοκέρια. Πρόκειται για λωρίδες πλάτους 3cm και μήκους 20-25cm από βαμβακερό ύφασμα ή χαρτί ή πλέγμα αμιάντου, που έχουν βυθιστεί πολλές φορές σε λειωμένο θείο, έτσι που σχηματίζεται στην επιφάνειά τους ένα στρώμα θείου. Ως καλύτερες θεωρούνται εκείνες που έχουν παχύ στρώμα, γιατί όταν το στρώμα είναι λεπτό, υπάρχει φόβος να καεί όχι μόνο το θείο, αλλά και το υπόστρωμα, οπότε η καύση συνοδεύεται από μια πρόσθετη δυσάρεστη οσμή.

Οι θειαφοκλωστές ζυγίζουν 40-45g και το βάρος του υποστρώματος αντιστοιχεί περίπου στο 5% του ολικού βάρους. Οι θειαφοκλωστές κόβονται σε τεμάχια διαφόρου μεγέθους, ανάλογα με το βαρέλι που πρόκειται να θειωθεί. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι σε ένα βαρέλι των 225 λίτρων δεν μπορεί να καεί παρά μόνο μισή θειαφοκλωστή ($\approx 20g$ θείου). Το τεμάχιο της θειαφοκλωστής κρεμιέται μέσα στο βαρέλι από ένα γάντζο. Επειδή μερικές φορές το θείο τυχαίνει να λιώσει κατά την καύση, οπότε η θειαφοκλωστή 'τρέχει', ή και εκτινάσσονται μικρόκοκκοι άκαυστου θείου, χρησιμοποιούνται μικροσυσκευές όπως αυτές στο παρακάτω σχήμα.

Σχήμα 4: Μικροσυσκευές μέσα στις οποίες καίγονται οι θειαφοκλωστές, ώστε να αποφευχθεί η πτώση στο βαρέλι άκαυστου θείου. Στη δεξιά καίγονται, επίσης, παστίλιες και άνθος θείου, υπάρχει δε δυνατότητα ρύθμισης του αέρα για καλύτερη καύση.



Οι παστίλιες έχουν κατασκευαστεί από θείο, μέσα στο οποίο έχει ενσωματωθεί ένα λεπτό πλέγμα αμιάντου. Υπάρχουν παστίλιες των 2,5 g, 5 g και 10 g. Το βάρος του άκαυστου υποστρώματος είναι περίπου 10% επί του ολικού βάρους. Έχουν το πλεονέκτημα, ότι κατά την καύση το θείο δεν 'τρέχει'. Συνιστάται η χρήση τους για βαρέλια μικρής χωρητικότητας, για τα μεγάλα χρησιμοποιούνται οι θειαφοκλωστές ή ακόμα και το άνθος του θείου.

Ένα βαρέλι δεν πρέπει να μένει ποτέ κενό περισσότερο από 24 ώρες χωρίς να έχει θειωθεί. Η ποσότητα του θείου που χρησιμοποιείται για την θείωση άδειων βαρελιών ανάλογα με την χωρητικότητά τους δίνεται στον πίνακα 5. Πρέπει πάντως να σημειωθεί ότι, ενώ θεωρητικά η καύση 10g θείου αποδίδει 20 g SO₂, στην πράξη εκλύονται λιγότερο από 15g, υπό την προϋπόθεση ότι το βαρέλι που θειώνεται είναι στεγνό. Σε υγρά βαρέλια στραγγισμένα της ίδιας χωρητικότητας, βρέθηκε θειώδης ανυδρίτης λιγότερος από 12 g και στα ίδια βαρέλια μη στραγγισμένα μόνο 5 g SO₂.

Πίνακας 5: Ποσότητα θείου προς καύση για τη θείωση κενών βαρελιών

Χωρητικότητα βαρελιών	Γραμμάρια θείου πρός καύση
100- 200	5 - 10
300- 400	10 - 15
500- 1.000	15 - 20
2.000- 3.000	20 - 25
4.000- 5.000	30 - 35
6.000- 7.000	40 - 45
8.000- 10.000	50 - 55
15.000- 18.000	75 - 90
20.000- 25.000	100 - 125

Πηγή: SCHOPFER, AERNY 1985.

Ανάλογα με την υγρασία του βαρελιού, η θείωση γίνεται ως εξής:

- Βαρέλια αμέσως μετά το πλύσιμο και το στράγγισμα: Αφού σφουγγισθεί ο πυθμένας του βαρελιού, πραγματοποιείται η θείωση που επαναλαμβάνεται μετά από 15 μέρες, οπότε το βαρέλι θεωρείται απλώς υγρό.
- Βαρέλια υγρά: Θείωση μια φορά τον μήνα.
- Βαρέλια στεγνά: Θείωση κάθε δυο μήνες. Θεωρείται ότι είναι στεγνά, όταν είναι αποθηκευμένα σε χώρο με σχετική υγρασία μικρότερη από 70%.

Για την καλύτερη συντήρησή τους κατά την αποθήκευση, τα βαρέλια πρέπει να είναι στεγνά και καλά σφραγισμένα, έχει όμως αποδειχτεί ότι υπό αυτές τις

συνθήκες το ξύλο απορροφάθειώδη ανυδρίτη. Επίσης έχει διαπιστωθεί, ότι κατά την αποθήκευση ενός θειωμένου βαρελιού σχηματίζονται σημαντικές ποσότητες θειικού οξέος (H_2SO_4), μέρος του οποίου απομακρύνεται με το πλύσιμο του βαρελιού πριν γεμίσει με κρασί. Έπειτα όμως από επανειλημμένες θειώσεις, το ξύλο ποτίζεται με θειικό οξύ, το οποίο όμως δεν μπορεί να απομακρυνθεί παρά μόνο όταν το βαρέλι γεμίσει πλήρως με νερό και παραμένει γεμάτο επί πολλές μέρες.

Στο Bordeaux, όπου χρησιμοποιείται ευρύτατα το βαρέλι των 225 λίτρων, προσδιορίστηκαν τα θειικά ανιόντα στο νερό που προήλθε από το πλύσιμο πολλών βαρελιών που είχαν αποθηκευθεί στεγνά επί τέσσερις μήνες και είχαν θειωθεί κατά διαστήματα. Η μέση τιμή ήταν $0,36 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$, δηλαδή 81 g στο ξύλο του βαρελιού, προερχόμενο από την κατά καιρούς καύση 53 g θείου. Είναι προφανές ότι τέτοιες ποσότητες είναι πολύ επιζήμιες για την ποιότητα των οίνων. Αντίθετα από το θειικό οξύ, ο θειώδης ανυδρίτης που περιέχεται στα βαρέλια απομακρύνεται εύκολα με απλό πλύσιμο.

Για αυτό έχουν γίνει δοκιμές, για να διατηρούνται τα βαρέλια γεμάτα με νερό θειωμένο (100 mg/l) στο οποίο έχει προστεθεί τρυγικό ή κιτρικό οξύ σε ποσότητα $5\text{-}8 \text{ g/l}$. Σε αυτή την περίπτωση είναι ανάγκη να ελέγχεται ο θειώδης ανυδρίτης και να δοκιμάζεται κατά καιρούς το περιεχόμενο του βαρελιού, για να αποφευχθεί η γεύση μούχλας και σήψης. Όταν το βαρέλι αδειάσει πρέπει να γεμίζεται αμέσως με κρασί, γιατί προσβάλλεται ταχύτατα από μούχλες.

2.4.:ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΘΕΙΩΔΟΥΣ

Α) ΟΛΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ

Ξεπλύνουμε την μικρή κωνική φιάλη με νερό και παίρνουμε 10ml κρασιού, στην συνέχεια τα μεταφέρουμε στην πλάκα μέχρι να βγάλει φυσαλίδες (για να φύγει το διοξείδιο διότι επηρεάζει την μέτρηση). Έπειτα προσθέτουμε άλλο τόσο νερό (απεσταγμένο). Τέλος ογκομετρούμε με καυστικό Νάτριο (NaOH) 0,1 (εμπειρικό διάλυμα). Για τους λευκούς οίνους προσθέτουμε 3-4 σταγόνες φαινολοφθαλεΐνη και ογκομετρούμε έως ότου γίνει ροζ. Για τους ροζέ και ερυθρούς οίνους προσθέτουμε 3-4 σταγόνες βρωμοθυμόλη και ογκομετρούμε έως ότου πάρει χρώμα πρασινομπλέ.

Β) ΟΛΙΚΟ ΘΕΙΩΔΕΣ

Αφήνουμε 25ml καυστικό κάλιο και 50ml κρασί για 15 λεπτά, στην συνέχεια προσθέτουμε 10mlθειϊκό 25% και ρίχνουμε δείκτη άμυλο. Ογκομετρούμε με ιώδιο N₅₀₀ μέχρι να πάρει μπλέ χρώμα.

Κατανάλωση σε ml × 12,8

Γ) ΕΛΕΥΘΕΡΟ ΘΕΙΩΔΕΣ

Παίρνουμε 50ml κρασί, προσθέτουμε 5mlθειϊκό 25% και προσθέτουμε δείκτη άμυλο. Ογκομετρούμε με ιώδιο N₁₀₀ μέχρι να πάρει χρώμα μπλέ.

Κατανάλωση σε ml × 6,4

Δ)ΠΤΗΤΙΚΗ ΟΞΥΤΗΤΑ

Ξεπλένουμε με λίγο κρασί τις κωνικές φιάλες και προσθέτουμε 40ml κρασί. Το μεταφέρουμε στην πλάκα για να το ζεστάνουμε (δεν πρέπει να βράσει γιατί θα μας δώσει λάθος αποτελέσματα). Στην συνέχεια παίρνουμε 20ml από το δείγμα και το πάμε για απόσταξη από την οποία θα πάρουμε 250ml, ρίχνουμε 3-4 σταγόνες φαινολοφθαλείνη και ογκομετρούμε με καυστικό Νάτριο έως ότου πάρει χρώμα ρόζ.

$$1. \text{ ml που καταναλώθηκαν } \div 0.75$$

Έπειτα προσθέτουμε 1 σταγόνα οξικό και δείκτη άμυλο και ογκομετρούμε με ιώδιο N_{100} μέχρι να πάρει μπλέ χρώμα.

$$2. \text{ ml που καταναλώθηκαν } + 10$$

Τέλος προσθέτουμε διάλυμα βόρακα και ογκομετρούμε με ιώδιο N_{100} μέχρι να γίνει ρόζ.

$$3. \text{ ml που καταναλώθηκαν } + 20$$

*και από τις τρεις μετρήσεις κρατάμε τα ακριβή νούμερα.

$$\text{ml μέτρησης 1} - (\text{ml μέτρησης 2} + \text{ml μέτρησης 3}) \times 0,3$$

«ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ»

ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ ΤΟΥ ΘΕΙΩΔΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Οι οινοποιοί και οι οινοτέχνες των αρχαίων χρόνων αγνοούσαν την χρήση του θειώδη ανυδρίτη ως συντηρητικού των οίνων, που άρχισε να χρησιμοποιείται κατά των 18ο αιώνα, όπως αποδεικνύεται από ένα χειρόγραφο του 1765, που αποτελεί την πρώτη γνωστή αναφορά για την συντήρηση των οίνων με θειώδη ανυδρίτη. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι το αέριο που απελευθερώνεται από την καύση θειαφοκλωστών χρησιμοποιείται για το θειάφισμα των βαρελιών, κυρίως γιατί διατηρεί την φρεσκάδα των οίνων για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στο χειρόγραφο αυτό, οι θειαφοκλωστές αναφέρονται ως “ολλανδικά σπέρτα”, γεγονός που καθιστά τους ολλανδούς εφευρέτες των θειαφοκλωστών και εμπνευστές της συντήρησης των οίνων με θείωση.

Οι Ολλανδοί αναζητούσαν τρόπους για την καλύτερη συντήρηση των κρασιών κυρίως κατά τις μεταφορές. Επειδή ήταν αυτοί που προώθησαν στις διεθνείς αγορές τα ισπανικά και πορτογαλικά κρασιά άλλα και πολλά από τα γαλλικά. Τα μαύρα κρασιά που αντικατέστησαν τα ανοιχτόχρωμα κόκκινα του μεσαίωνα, θεωρείται ότι ήταν ολλανδικής έμπνευσης, αλλά η παρασκευή τους, η συντήρηση τους σε βαρέλια καθώς και η μεταφορά τους, δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την χρήση του θειώδη ανυδρίτη, που δεν έπαψε να είναι εμπειρική μέχρι τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, όταν αποδείχθηκε ότι η κακή συντήρηση των οίνων και οι ασθένειές τους ήταν θέμα βακτηριακών προσβολών. Επομένως η χρήση του θειώδη ανυδρίτη ως συντηρητικό των οίνων άρχισε να γίνεται μεθοδικότερη μόνο στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, αλλά μόλις τα τελευταία χρόνια διερευνήθηκε επιστημονικά ο τρόπος δράσης του στις ζύμες και στα βακτήρια.

Ενώ όμως η προσθήκη του θειώδη ανυδρίτη στους οίνους στο στάδιο της συντήρησης και παλαίωσής τους είχε γενικευτεί στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, η προσθήκη του στα γλεύκη, που άρχισε να μελετάται στις αρχές του ίδιου αιώνα, σήκωσε θύελλα αντιδράσεων στην Γαλλία, κυρίως στις περιοχές παραγωγής οίνων ονομασίας προέλευσης. Η κατεργασία του γλεύκους με θειώδη ανυδρίτη έγινε αποδεκτή μόνο για την παραγωγή οίνων κοινής κατανάλωσης, ενώ πολύ αργότερα άρχισε να χρησιμοποιείται και σε ορισμένες περιοχές παραγωγής οίνων ονομασίας προέλευσης, κυρίως τις χρονιές που τα σταφύλια ήταν μουχλιασμένα.

Χαρακτηριστικό είναι ένα απόσπασμα από ένα γαλλικό οινολογικό σύγγραμμα του 1960 το οποίο λέει: « Η μελέτη της θείωσης του γλεύκους γενικά, των επιπτώσεων και των εφαρμογών της άρχισε πριν 60 χρόνια. Σήμερα αποτελεί μια συνηθισμένη τεχνική στην περίπτωση κοινών οίνων και αρκετά διαδεδομένη στους οίνους ποιότητας. Η τεχνική αυτή έχει σημαντικές επιπτώσεις, άλλες θετικές και άλλες αρνητικές ανάλογα με το είδος των σταφυλιών και τους τύπους των οίνων που θα παραχθούν. Επειδή όμως η δόση του μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες είναι δύσκολο να προκαθοριστεί ένας κανόνας χρήσης του. Αλλά δεν θα μπορούσε να μην επωφεληθεί ο οινοποιός από τις μεγάλες υπηρεσίες που του προσφέρει σε ορισμένες περιπτώσεις. Έτσι η θείωση επιβάλλεται όταν τα σταφύλια είναι μουχλιασμένα, διότι εξαφανίζει τελείως την οξειδωση και το καστανό θόλωμα».

Το απόσπασμα αυτό είναι χαρακτηριστικό, γιατί αποδεικνύει ότι το 1960 η μεγάλη οινολογική σχολή του Bordeaux ήταν διστακτική στην προσθήκη θειώδη ανυδρίτη στα γλεύκη των περιοχών ονομασίας προέλευσης και αποδεχόταν μόνο την χρησιμότητα του όταν τα σταφύλια ήταν μουχλιασμένα .

Δεκαπέντε χρόνια αργότερα, στην επανέκδοση του βιβλίου, το ίδιο θέμα είναι διατυπωμένο ως εξής: « Ενώ η χρήση του θειώδη ανυδρίτη στην συντήρηση των οίνων φαίνεται πως ήταν αρκετά παλαιά, η χρήση του στην οινοποιητική τεχνική είναι πιο σύγχρονη. Παρ' όλα αυτά η γενίκευση της θείωσης του γλεύκους ή τουλάχιστον η απόκτηση μια συγκεκριμένης άποψης, ίδιας από την μια περιοχή στην άλλη χρειάστηκε πολύ χρόνο για να επιτευχθεί. Στην τελευταία έκδοση του βιβλίου μας φαινόταν ακόμη η ανακρίβεια στο θέμα χρήσης του θειώδη ανυδρίτη κατά την οινοποίηση. Νομίζουμε ότι σήμερα μπορούμε να παρουσιάσουμε με πολύ πιο ακριβή πρακτικά δεδομένα, βασισμένα στην καλή γνώση του ρόλου του θειώδη ανυδρίτη κατά την οινοποίηση».

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι μελέτες για την σωστή και ορθολογική χρήση του θειώδη ανυδρίτη είναι θέμα των τελευταίων 30 χρόνων και ότι η χρήση του θειώδη ανυδρίτη κατά την οινοποίηση γενικεύτηκε στις περιοχές παραγωγής οίνων ονομασίας προέλευσης και γενικά στις περιοχές οίνων εκλεκτής ποιότητας ,μόνο μετά τον Β' παγκόσμιο πόλεμο. Διότι η επιστημονική πρόοδος που σημειώθηκε στην δεκαετία του '60 στον τομέα της αναλυτικής χημείας και της ενζυμολογίας επέτρεψε να μελετηθούν τα φαινορικά παράγωγα και οι οξειδώσεις των γλευκών και των

οίνων, με αποτέλεσμα να επιβεβαιωθούν οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του θειώδη ανυδρίτη.

Εξάλλου η συστηματική πια θείωση των γλευκών τόσο στις λευκές όσο και στις ερυθρές οινοποιήσεις επέτρεψε να διαπιστωθούν και άλλες δράσεις του θειώδη ανυδρίτη καθώς και ορισμένες αρνητικές επιπτώσεις που παρατηρούνται σε περιπτώσεις μη ορθολογικής χρήσης τους.

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗΣ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑΣ

Με τον κανονισμό (Ε.Ε.) 822/87 για την κοινή οργάνωση της αμπελοοινικής αγοράς, άρθρο 65, καθορίζεται ότι:

1. Η συνολική περιεκτικότητα σε θειώδη ανυδρίτη των οίνων – εκτός των ειδικών τύπων οίνων, όπως είναι οι αφρώδεις και οι γλυκείς οίνοι τύπου *vin de liqueur* – δεν μπορεί να υπερβαίνει, κατά την στιγμή που διατίθενται στην άμεση ανθρώπινη κατανάλωση, τα 160 mg/l για τους ερυθρούς οίνους και τα 210 mg/l για τους λευκούς και τους ερυθρούς οίνους.
2. Κατά παρέκκλιση από την παράγραφο 1, το μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη αυξάνεται σε 210 mg/l για τους ερυθρούς οίνους και σε 260 mg/l για τους λευκούς και ερυθρούς οίνους, όταν η περιεκτικότητά τους σε υπολειμματικά σάκχαρα, εκφρασμένη σε ιμπερτοσάκχαρο, είναι ίση ή ανώτερη από 5 g/l.

Η διάταξη αυτή φαίνεται καταρχάς παράλογη, διότι δημιουργείται η εντύπωση πως αν ένας ξηρός οίνος υποστεί γλύκανση ώστε να έχει 4,5 g/l σάκχαρα, θα πρέπει να περιορισθεί στο όριο των 210 mg/l ολικό SO₂, ενώ αν προστεθεί λίγο γλεύκος παραπάνω, ώστε να έχει 5,0 g/l σάκχαρα, τότε θα μπορεί να φτάσει στο όριο των 260 mg/l ολικό SO₂. Όμως το πνεύμα της διάταξης είναι τελείως διαφορετικό. Στην πρώτη παράγραφο περιλαμβάνονται ουσιαστικά οίνοι που δεν έχουν υποστεί γλύκανση. Ο νομοθέτης λαμβάνει υπόψη ότι οι ξηροί οίνοι περιέχουν σάκχαρα, οφειλόμενα στην πρώτη ύλη παραγωγής τους, τα οποία δεν ζυμώνονται, όπως η αραβινόζη και η ξυλόζη που είναι πεντόζες. Η αραβινόζη απαντά στους οίνους σε ποσότητα 0,26-1,65 g/l, ενώ η συγκέντρωση της ξυλόζης μπορεί να φτάσει τα 0,4 g/l. Επίσης, περιέχουν γαλακτουρονικό οξύ που προέρχεται από την υδρόλυση των πηκτινών και συμποσδιορίζονται με τα σάκχαρα αυξάνοντας μέχρι και 2 g/l το αποτέλεσμα στην περίπτωση των ερυθρών οίνων. Έτσι έχει διαμορφωθεί το όριο για τους οίνους των κάτω των 5 g/l σάκχαρα, δηλαδή ουσίες που προσδιορίζονται ως σάκχαρα, αλλά είτε δεν είναι σάκχαρα, είτε είναι σάκχαρα που δεν ζυμώνονται.

Όσο για την δεύτερη διάταξη, ο νομοθέτης έλαβε υπόψη ότι είτε 5 είτε 50 g/l σάκχαρα περιέχει ο οίνος που υπέστη γλύκανση, είναι το ίδιο εκτεθειμένος σε αναζυμώσεις και στη δράση των γαλακτικών βακτηρίων. Από αυτήν την άποψη, η διάταξη είναι σωστή. Όμως είναι άδικη γιατί ο νομοθέτης αδιαφορεί για την προέλευση των σακχάρων και τον τύπο του οίνου: 260 mg/l ολικό θειώδη ανυδρίτη

είτε για λευκούς είτε για ξηρούς οίνους που έχουν υποστεί γλύκανση πρόκειται, είτε για βιομηχανικούς ημίγλυκους, είτε για φυσικώς ημίγλυκους, είτε για φυσικώς γλυκούς οίνους (π.χ. λιαστά κρασιά). Αυτό είναι αναμφισβήτητο άδικο γιατί:

- Στην περίπτωση ενός ξηρού οίνου με 10 g/l σάκχαρο εκ προσθήκης γλεύκους, δεσμεύονται από τα 5 g της γλυκόζης, περίπου 3 mg/l SO₂, ενώ,
- Στην περίπτωση ενός φυσικώς γλυκού οίνου που είναι πολύ πλούσιος σε σάκχαρο, δεσμεύεται από τη γλυκόζη πολλαπλάσια ποσότητα θειώδη ανυδρίτη. Εξάλλου, αυτοί οι οίνοι είναι πολύ πλούσιοι και σε άλλα συστατικά δέσμευσης του θειώδη ανυδρίτη. Καθώς όμως οι οίνοι αυτοί παράγονται σε πολύ μικρές ποσότητες, η περίπτωση δεν κίνησε το ενδιαφέρον των Βρυξελλών, αφού δεν τέθηκε θέμα από τις Εθνικές Αντιπροσωπείες των χωρών που παράγουν τέτοιους οίνους, όπως η Ελλάδα ώστε να προβλεφθεί εξαίρεση, όπως αυτές που εκτίθενται πιο κάτω.

Πράγματι, με τον ίδιο κανονισμό προβλέπονται τρεις επιπλέον εξαιρέσεις που αφορούν οίνους ειδικού τύπου, οι οποίοι προέρχονται από σταφύλια, τα οποία είχαν προσβληθεί από ευγενή σήψη. Ανάλογα με το βαθμό προσβολής, τα σταφύλια αυτά περιέχουν λιγότερες ή περισσότερες ουσίες που δεσμεύουν το θειώδη ανυδρίτη, οι οποίες δημιουργήθηκαν από την επίδραση του *Botrytis cinerea* επί των συστατικών της σταφυλής. Εξάλλου σε αυτά τα σταφύλια αναπτύσσονται εύκολα αυξημένοι πληθυσμοί βακτηρίων. Ως εκ τούτου έχουν ανάγκη μεγαλύτερης ποσότητας ολικού θειώδη ανυδρίτη, ώστε να υπάρξει ικανή ποσότητα ελεύθερου SO₂. Επειδή τα κρασιά αυτά είναι πανάκριβα και λόγω του τύπου τους πίνονται σε μικρές ποσότητες, όπως συμβαίνει και με τα δικά μας λιαστά κρασιά, θεωρήθηκε, δίκαια, ότι η αυξημένη περιεκτικότητά τους σε ολικό SO₂ δεν επιβαρύνει ουσιαστικά την ημερήσια δόση θειώδη ανυδρίτη που επιτρέπεται να προσλαμβάνει ο άνθρωπος.

Για όλους αυτούς τους λόγους, στον κανονισμό που προαναφέρθηκε καθορίζονται, κατά εξαίρεση, τα εξής ανώτατα όρια περιεκτικότητας σε θειώδη ανυδρίτη: 300 mg/l, 350 mg/l, 400 mg/l, και κατονομάζονται σαφώς οι οίνοι που υπάγονται στην κάθε περίπτωση. Όμως τι γίνεται με τους οίνους από σταφύλια που προσβλήθηκαν από κοινή σήψη; Ο *Botrytis cinerea* έχει αναπτύξει και σε αυτά ουσίες που δεσμεύουν τον θειώδη ανυδρίτη, έχουν αναπτυχθεί και σε αυτά βακτηριακοί πληθυσμοί. Τα κρασιά αυτά δεν ενδιαφέρουν τον νομοθέτη, θεωρεί, πολύ σωστά, ότι

υπάρχουν τρόποι αποτελεσματικής αντιμετώπισης των προβλημάτων τόσο στον αμπελώνα όσο και στο οινοποιείο.

Υπάρχουν όμως ορισμένες χρονιές που το σάπισμα δεν οφείλεται σε αμέλεια του αμπελουργού αλλά σε απρόβλεπτες καιρικές συνθήκες, π.χ. χαλάζι, συνεχείς βροχές και άλλοι παράγοντες που μπορεί να επιφέρουν σοβαρές ζημιές στη σταφυλική παραγωγή. Σε αυτές τις περιπτώσεις ισχύει η παράγραφος 4 του υπό σχολιασμού άρθρου 65, σύμφωνα με την οποία: «εφόσον οι κλιματολογικές συνθήκες, το καθιστούν απαραίτητο, είναι δυνατό να αποφασίζεται ότι τα ενδιαφερόμενα κράτη – μέλη μπορούν να επιτρέπουν, σε ορισμένες αμπελουργικές ζώνες της κοινότητας, για τους οίνους που παράγονται στο έδαφός τους, να αυξάνονται, κατά μέγιστο όριο 40 mg/l, οι συνολικές μέγιστες περιεκτικότητες σε θειώδη ανυδρίτη του παρόντος άρθρου, οι οποίες είναι κατώτερες από 300 mg/l».

Τι σημαίνει αυτό στην πράξη; Το παρακάτω παράδειγμα απαντά σαφώς στο ερώτημα: όταν κατά τον τρυγητό του 1995 τα σταφύλια της περιοχής της Νεμέας υπέστησαν τεράστιες ζημιές λόγω συνεχών βροχών κατά την εποχή της ωρίμανσης, η ελληνική αντιπροσωπεία στις Βρυξέλλες θα μπορούσε να ζητήσει, έπειτα από αίτημα των ενδιαφερόμενων φορέων, τη λήψη απόφασης που θα επέτρεπε στη χώρα μας να λάβει απόφαση, σύμφωνα με την οποία οι vqprd Νεμέα παραγωγής 1995 θα μπορούν να έρχονται στην αγορά προς κατανάλωση με περιεκτικότητα σε θειώδη ανυδρίτη: οι μεν ξηροί 200 αντί 160 mg/l, οι δε ημίγλυκοι 250 αντί 210 mg/l.

Αυτό προϋποθέτει βέβαια:

- Φορείς που γνωρίζουν σαφώς τη νομοθεσία, αλλά και είναι έτοιμοι να ενεργήσουν συλλογικά για τα γενικότερα ενδιαφέροντά τους.
- Οινολόγους που θα συνειδητοποιούν έγκαιρα τις ανάγκες αυξημένης προστασίας της οινικής παραγωγής, όταν η περιοχή που πλήγηκε είναι της δικής του ευθύνης.
- Τοπικές υπηρεσίες ευέλικτες και υπεύθυνες, οι οποίες θα ενημερώνουν έγκαιρα την κεντρική Υπηρεσία του Υπουργείου Γεωργίας σχετικά με το πρόβλημα και θα εισηγούνται τη λήψη σχετικής απόφασης.

Ευτυχώς τέτοιες περιπτώσεις είναι σπάνιες στη χώρα μας, αλλά όταν συμβαίνουν, οι ενδιαφερόμενοι και οι αρμόδιοι δεν φαίνεται να είναι έτοιμοι να αξιοποιήσουν τα 'παραθυράκια' του ευρωπαϊκού κανονισμού.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το διοξειδίο του θείου είναι σίγουρα ένα από τα πιο πολυσυζητημένα και μισητά χημικά συστατικά στην οινολογία. Η χρήση του όμως αποτελεί αναγκαίο κακό εφόσον δεν έχει βρεθεί μέχρι και σήμερα κάποιο συστατικό που να μπορεί να το αντικαταστήσει ως αντισηπτικό και ταυτόχρονα ως αντιοξειδωτικό. Η ποσότητά του μέσα στο κρασί πρέπει να είναι περιορισμένη λόγω των αρνητικών επιπτώσεων τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και για οργανοληπτικούς λόγους. Οι επιδράσεις του διοξειδίου του θείου μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες: ως αντιοξειδωτικό, αντισηπτικό, σταθεροποιητής και διαλύτης.

Στα γλεύκη και στους οίνους βρίσκονται ουσίες οι οποίες οξειδώνονται εύκολα αλλάζοντας έτσι τόσο την εμφάνιση όσο και την γεύση. Η χρήση του θειώδη ανυδρίτη εμποδίζει την οξείδωση των ουσιών αυτών και ειδικότερα των χρωστικών ουσιών, ταννίνες, αρώματα, αλκοόλ και σίδηρο. Επιπλέον κάθε φορά που το κρασί υποβάλλεται σε οποιαδήποτε φάση της παραγωγής, η πιθανότητά του να έρθει σε επαφή με το οξυγόνο είναι πάρα πολύ υψηλή, γι' αυτούς τους λόγους η χρήση του διοξειδίου του θείου έχει την ικανότητα να περιορίσει τις επιδράσεις της οξείδωσης εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα υψηλότερη ποιότητα και διατήρηση του κρασιού.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η χρήση του θειώδη ανυδρίτη είναι απαραίτητη στην οινοποίηση, διότι έχει την ικανότητα να εμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών που μπορούν να επιδράσουν αρνητικά στις οργανοληπτικές ιδιότητες του κρασιού και να το προφυλάξει από την επίδραση του οξυγόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ✚ Αργύρης Τσακίρης «Οινολογία από το σταφύλι στο κρασί».
- ✚ Ευάγγελος Σουφλερός «Οινολογία επιστήμη και τεχνογνωσία».
- ✚ Σταυρούλα Κουράκου Δραγώνα « Θέματα οινολογίας»
- ✚ Δαμηλάκος Σπ. «Οινολογία-τεχνολογία οίνων -1988»
- ✚ Σουφλερός Ε.1983, Οργανοληπτική εξέταση του κρασιού, επιθεώρηση τεχνολογίας και υγιεινής τροφίμων.
- ✚ Βασιλείου Μ. 1981, Επίδραση του βαθμού θειώσεως του γλεύκους στην καμπύλη θειώσεως του οίνου.
- ✚ Eschenbruch R. , Bonish P. 1976, Production of sulphite and sulphide by low and high sulphite forming wine yeast.
- ✚ Ribereau-Gayon J., Paynaud E., Traite d'oenologie. Ch.Beranger. Paris 1960-1961.
- ✚ Ribereau-Gayon J., Paynaud E., Ribereau-Gayon P., Sudraud P. , Sciences et techniques du vin. Dunod, Paris 1972-1977.
- ✚ Usseglio – Tomasset L. 1989, Chimie oenologique. Lavoisier, Paris 1989.

ΙΣΤΟΤΟΠΟΙ

✚ <http://el.wikipedia.org/wiki/θείο>

✚ http://el.wikipedia.org/wiki/κύκλος_θείου