



UNIWERSYTET GDAŃSKI
WYDZIAŁ CHEMII

Pracownia studencka
Katedry Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 2

Oznaczanie zawartości dwutlenku siarki w winie

Analiza żywności II

Gdańsk, 2017

1. Wstęp teoretyczny

Konsumpcja wina zarówno w Polsce, jak i na świecie, od kilkunastu lat systematycznie rośnie, a szczególnie wzrost zainteresowania tym napojem notowany jest od 1991 roku, kiedy w sposób naukowy poruszono kwestię znaczenia spożycia wina w profilaktyce większości niezakaźnych chorób cywilizacyjnych. W Polsce w 2007 roku wartość rynku wina zwiększyła się o ponad 20% w stosunku do roku 2006. Zaobserwowano, iż Polacy najczęściej kupują wina pochodzące z Bułgarii, Francji, Węgier oraz Niemiec. Coraz większą popularność w Polsce zyskują również wina z tzw. Nowego Świata (Chile, Argentyna, RPA). Wykazano, iż popularne wina stanowią znaczące źródło siarczynów w diecie mieszkańców Włoch i Francji [1].

Dwutlenek siarki to bezbarwny gaz o ostrym, gryzącym i duszącym zapachu, silnie drażniący drogi oddechowe. Ma właściwości bakteriobójcze i pleśniobójcze. Stosowany jest jako konserwant (E220), szczególnie powszechnie do win, także tych markowych.

W produkcji wina jego zadaniem jest przedłużenie trwałości tego napoju poprzez hamowanie rozwoju rozmaitych drobnoustrojów oraz przeciwdziałanie procesom utleniania. Zgodnie z obowiązującym w Polsce prawem producent wina ma obowiązek umieszczania na etykiecie (bądź kontr-etykiecie) informacji o zawartości SO_2 , oznaczanego także symbolem E220, przekraczającej 10 mg/dm^3 w oferowanym winie [2]. Maksymalna dopuszczalna zawartość SO_2 w winach wynosi natomiast 150 mg/dm^3 dla win czerwonych i 200 mg/dm^3 dla win białych i różowych [3].

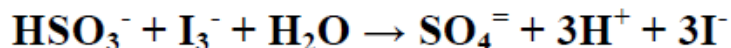
Siarkownie wykonuje się rutynowo na trzech etapach produkcji wina. Po raz pierwszy dodaje się SO_2 już podczas wstępnego zgniatania lub tłoczenia winogron. Można z tego zrezygnować w przypadku całkowicie zdrowych i idealnie dojrzałych winogron, gdy ich przerób odbywa się w niskiej temperaturze i bez dostępu tlenu (np. w atmosferze CO_2). Drugi raz z reguły po zakończeniu fermentacji alkoholowej lub malolaktycznej, a trzeci – przed samym butelkowaniem. W przypadku naturalnej fermentacji stosuje się również siarkowanie moszczu w celu selekcji dzikich drożdży. Czasem zdarza się konieczność dodatkowego siarkowania, gdyż SO_2 jest antidotum na wiele wad i chorób wina [4].

Siarczyny zawarte w codziennej diecie człowieka mogą być przyczyną rozmaitych niekorzystnych reakcji ze strony układu immunologicznego. Z badań naukowych wynika, że nadmiar dwutlenku siarki w spożywanych produktach może obniżać ciśnienie tętnicze, a także wywoływać zapalenie oskrzeli. Związek niszczy również witaminy, które dostarczamy z pożywieniem, zwłaszcza A, B1 oraz B12. Dwutlenek siarki może też blokować przyswajanie kwasu foliowego, który dba o prawidłowy przebieg procesów metabolicznych, uczestniczy w powstawaniu czerwonych krwinek, a także usprawnia funkcjonowanie układu pokarmowego a przede wszystkim jest niezbędna do prawidłowego rozwoju systemu nerwowego płodu.

Unia Europejska uruchomiła projekt, którego celem jest opracowanie nowych technik, które zastąpią kontrowersyjny związek. Pod uwagę bierze się wykorzystanie ekstraktów roślinnych o wysokich właściwościach przeciwutleniających i przeciwdrobnoustrojowych, a także opracowanie metod przetwarzania i pakowania w atmosferze o obniżonej zawartości tlenu [5].

Tradycyjnie stosowane sposoby oznaczania SO₂ w winach jak metoda jodometryczna i destylacyjna [6] zastępowane są obecnie w analizie przemysłowej metodami potencjometrycznymi, a także metodami opartymi na pomiarach z wykorzystaniem sensorów optycznych, chemicznych oraz piezoelektrycznych [7], co m.in. znacznie skraca całkowity czas analizy, umożliwia analizę in situ i obniża granicę detekcji SO₂ w winach gronowych i owocowych.

Metoda jodometryczna jest oparta na reakcji redoks, w której dwutlenek siarki w postaci wodorosiarczynu jonów reaguje z jodem w następujący sposób:



Nieprzereagowany jod tworzy niebieski kompleks ze wskaźnikiem skrobi oznaczać punkt końcowy. Dodanie wodorowęglanu sodu przed rozpoczęciem miareczkowania tworzy obojętny gaz - dwutlenek węgla, który pozwala uniknąć zakłóceń powodowanych przez tlen z powietrza.

Czerwone wino może wymagać odbarwienia węglem aktywnym przed wykonaniem miareczkowania. Pigmenty barwiące w winach czerwonych mogą wpływać na wynik, więc ta metoda jest najlepsza do win białych i lekko barwnych.

Przy ustalaniu łącznej zawartości dwutlenku siarki, próbkę poddaje się obróbce za pomocą roztworu wodorotlenku sodu do uzyskania wysokich wartości pH. Powoduje to, że chemicznie związane formy dwutlenku siarki są dostępne w roztworze w postaci wolnego dwutlenku siarki.

Istotne jest, aby miareczkować do punktu końcowego, gdzie niebieski kolor utrzymuje się przez 30 sekund, aby upewnić się, że wszystkie formy dwutlenku siarki w roztworze przereagowały.

2. Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie podzielone jest na dwie części. W pierwszej sprawdzana jest zawartość wolnego tlenku siarki. W drugim badany jest SO₂ całkowity.

Odczynniki i roztwory:

- Jod, roztwór do miareczkowania o stężeniu 0,01 mol/l (w postaci płynu Lugola)
- Kwas siarkowy, roztwór 10 % (1 l)
- Skrobia rozpuszczalna, roztwór 20 g/l (2 g/100 ml)
- Sól diodowa kwasu etylenodiaminoczteroocowego (di-Na-EDTA), roztwór 30 g/l, (3 g/100 ml)
- Wodorotlenek sodu, roztwór 4 mol/l; (16 g/l)
- próbki win białych lub innych napojów

Szkło i akcesoria:

- kolba stożkowa 250 ml (2 sztuki)
- cylinder 50 ml
- cylinder 250 ml
- zestaw do miareczkowania: biureta, lejek, zlewka
- pipety wielomiarowe na 1 ml (dwie sztuki), 10 ml (dwie sztuki), 25 ml (1 sztuka)

Oznaczenie zawartości wolnego dwutlenku siarki:

Bezpośrednio po otwarciu butelki pobrać pipetą 50 cm³ wina do kolby stożkowej o pojemności 500 cm³ z korkiem na szlif, następnie dodać 3 cm³ kwasu siarkowego (VI), po 1 cm³ roztworów di-Na-EDTA i skrobi rozpuszczalnej. Od razu miareczkować roztworem jodu do pojawienia się sinofioletowej barwy, utrzymującej się przez 15 sekund. Objętość roztworu jodu użytego do miareczkowania oznaczyć jako V1.

Oznaczenie zawartości związanego dwutlenku siarki:

Natychmiast po zmiareczkowaniu wolnego dwutlenku siarki dodać do tej samej próbki 8 cm³ roztworu wodorotlenku sodu, zakryć korkiem, wymieszać i odstawić na 5 minut. Następnie dodać 10 cm³ kwasu siarkowego (VI) i niezwłocznie miareczkuje roztworem jodu do pojawienia się sinofioletowej barwy nie znikającej w ciągu 15 sekund. Objętość zużytego titranta oznaczyć jako V2. Do tej samej próbki dodać 20 cm³ roztworu wodorotlenku sodu, wymieszać, zamknąć korkiem i odstawić na 5 minut. Po tym czasie dodać do badanego roztworu 200 cm³ chłodnej wody destylowanej, dokładnie wymieszać, następnie dodać 30 cm³ roztworu kwasu siarkowego i niezwłocznie miareczkować roztworem jodu. Objętość roztworu jodu zużytego do miareczkowania oznaczyć jako V3.

Obliczenie wyniku:

Zawartość wolnego (X1) i ogólnego (X2) w mg/L obliczyć ze wzorów:

$$X1=0,64*1000*V1/50$$

$$X2=0,64*1000*(V1+V2+V3)/50$$

Gdzie:

- 0,64 – ilość SO₂ odpowiadająca 1mL jodu;
- V1 – ilość roztworu jodu zużytego na zmiareczkowania wolnego SO₂;
- V2, V3 – ilość roztworu jodu zużytego na zmiareczkowanie związanego SO₂;
- 50 – objętość wina użyta do oznaczeń.

3. Literatura

- [1] Anna Buczek, Jowita Jankowska, Dorota Jarosz, Anna Kalata, Andrzej Ociepa, Mikołaj Protasowicki, Hanna Staszewska: DWUTLENEK SIARKI W KRAJOWYCH I IMPORTOWANYCH NAPOJACH ALKOHOLOWYCH, Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin. 2010, Agric., Aliment., Pisc., Zootech. 281 (16), 13–18
- [2] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI z dnia 23 grudnia 2014 r. w sprawie znakowania poszczególnych rodzajów środków spożywczych.
- [3] ROZPORZĄDZENIE KOMISJI (WE) NR 606/2009 z dnia 10 lipca 2009 ustanawiające niektóre szczegółowe zasady wykonania rozporządzenia Rady (WE) nr 479/2008 w odniesieniu do kategorii produktów winiarskich, praktyk enologicznych i obowiązujących ograniczeń.
- [4] Wojciech Bosak: Pozytywna chemia, www.czaswina.pl
- [5] Replacement of sulphur dioxide (SO₂) in food keeping the same quality and shelf-life of the products, cordis.europa.eu
- [6] PN-90/A-75101.23 Przetwory owocowe i warzywne – Przygotowanie próbek i metody badań fizykochemicznych – Oznaczanie zawartości dwutlenku siarki.
- [7] Beata Sperkowska, Grzegorz Bazylak: OCENA ZAWARTOŚCI DWUTLENKU SIARKI W POPULARNYCH BIAŁYCH WINACH POCHODZENIA ZAGRANICZNEGO, BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – XLII, 2009, 3, str. 1067 – 1072.