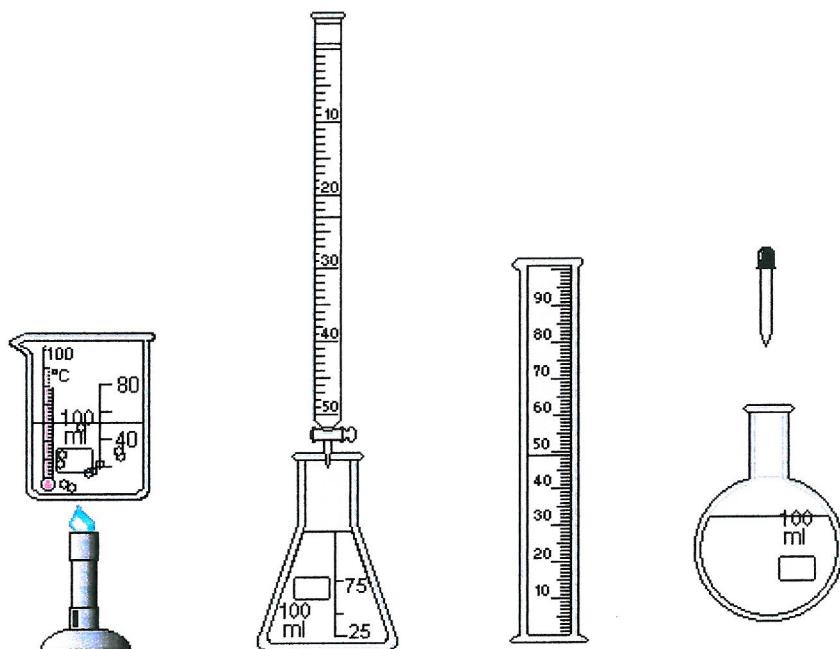


**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ
ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΟΙΝΟΥ ΚΑΙ
ΑΛΛΩΝ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ**



**ΜΑΡΙΑ ΛΙΟΥΝΗ
ΑΘΗΝΑ 2006**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο αυτό απευθύνεται στους τεταρτοετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών που θα ασκηθούν στις εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος ''**Χημεία και Τεχνολογία Οίνου και άλλων Αλκοολούχων Ποτών**''. Σκοπός της έκδοσής του είναι να τους βοηθήσει στην επιτυχή εκτέλεση των εργαστηριακών ασκήσεων και στην κατανόησή τους.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006
Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας

Συγγραφική ομάδα:

Λιούνη Μαρία
(Επίκουρη Καθηγήτρια Πανεπιστημίου Αθηνών)
Ζήκος Νικόλαος
(Διδακτορικός Φοιτητής Πανεπιστημίου Αθηνών)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΑΚΧΑΡΟΥ	19
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ	22
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ	25
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ	31
ΑΠΟΣΙΔΗΡΩΣΗ	35
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΩΔΟΥΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗ	44
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ	47
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΕΦΡΑΣ	52
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ	60
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΟΙΝΟΥ	71
ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΠΥΡΑΣ	102
ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΩΝ ΠΟΤΩΝ	117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

Προσδιορισμός Σακχάρου στο γλεύκος

Ο προσδιορισμός του σακχάρου στο γλεύκος γίνεται με τρεις μεθόδους :

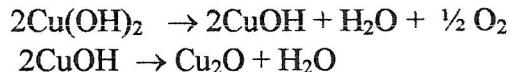
- α) Τη χημική που έχει τη μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά σπάνια χρησιμοποιείται γιατί είναι επίπονη και δε χρειάζεται τόση ακρίβεια.
- β) Με βάση το ειδικό βάρος, είναι η μέθοδος που κυρίως χρησιμοποιείται διότι είναι ταχεία και έχει ικανοποιητική ακρίβεια.
- γ) Με χρήση του σακχαροδιαθλασμέτρου, η μέθοδος αυτή αν και έχει μικρή ακρίβεια, είναι πολύ ταχεία και χρειάζεται μόνο μια σταγόνα γλεύκους για τον προσδιορισμό.

Παρακάτω αναπτύσσονται οι μέθοδοι αυτοί :

α) Χημική μέθοδος προσδιορισμού αναγόντων σακχάρων (Lane Eyon)

Ο χημικός προσδιορισμός των αναγόντων σακχάρων στηρίζεται στο ότι αυτά ανάγουν το φελίγγειο υγρό ενώ τα ίδια οξειδώνονται. Το φελίγγειο υγρό αποτελείται από δυο διαλύματα το Fehling A που είναι υδατικό διάλυμα του CuSO₄ και το Fehling B που είναι αλκαλικό διάλυμα τρυγικού καλιονατρίου. Κατά την αναμίξη του Fehling A με το Fehling B σχηματίζονται τα σύμπλοκα άλατα μονοτρυγικό και δι-τρυγικό του Cu που παραμένουν διαλυμένα στο αλκαλικό περιβάλλον που απαιτείται για την οξείδωση των σακχάρων.

Τα σάκχαρα θερμαίνονται με το φελίγγειο υγρό οπότε ο δισθενής χαλκός μετατρέπεται σε μονοσθενή :

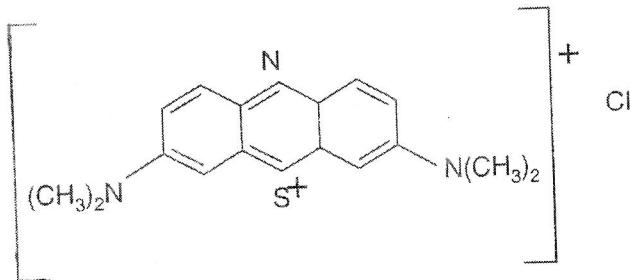


Αρχικά σχηματίζεται το κιτρινωπό αδιάλυτο CuOH το οποίο με την αποβολή του ύδατος μεταπίπτει γρήγορα στο κεραμέρυθρο υποξείδιο του χαλκού, συγχρόνως τα σάκχαρα οξειδώνονται και διασπώνται σε μίγμα οξέων που βρίσκονται στο διάλυμα σαν άλατα και κυρίως σα γαλακτικό νάτριο.

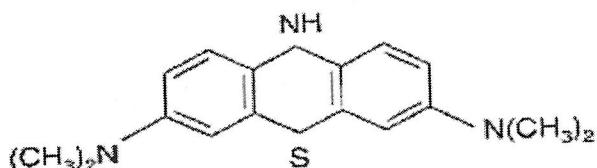
Η οξείδωση των σακχάρων δεν προχωρεί με απλή στοιχειομετρική εξίσωση αλλά με τρόπο πολύπλοκο κατά τον οποίον τα σάκχαρα, οι εξόξεις, διασπώνται σε δύο τριόξεις (διοξυακετόνη και μεθυλογλυκόξαλη) μεγαλύτερης αναγωγικής δύναμης. Για το λόγο αυτό η μέθοδος αυτή είναι πολύ συμβατική και τα αποτελεσματά της επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, το χρόνο θέρμανσης, το είδος των σακχάρων, την περιεκτικότητα των χρησιμοποιούμενων διαλυμάτων και γενικά από τις συνθήκες εργασίας. Για να είναι λοιπόν τα αποτελέσματα της μεθόδου αναπαραγώγιμα πρέπει να τηρούνται ακριβώς οι συνθήκες εργασίας.

Το γλεύκος περιέχει και άλλες ύλες που ανάγουν το φελίγγειο υγρό όπως οι δεψικές και οι χρωστικές οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν προ του προσδιορισμού των σακχάρων, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ο βασικός οξικός μόλυβδος που σχηματίζει ογκώδες ίζημα με τις ύλες αυτές που καθιζάνει εύκολα και αποχωρίζεται από το γλεύκος. Η περίσσεια του οξικού μολύβδου πρέπει να αποφεύγεται διότι συμπαρασύρει και μέρος της φρουκτόζης, η απομένουσα μικρή περίσσεια του το ω μολύβδου απομακρύνεται με την προσθήκη διαλύματος θειικού ή ανθρακικού νατρίου, ειδάλλως υπάρχει φόβος να καθιζάνει ο μόλυβδος παρουσία του φελίγγειου υγρού μαζί με το Cu₂O. Καμιά φορά οι χρωστικές απομακρύνονται με ενεργό άνθρακα.

Το τέλος της αντίδρασης ελέγχεται με την προσθήκη του δείκτη κυανούν του μεθυλενίου ο οποίος στο αλκαλικό περιβάλλον του φελιγγείου υγρού ανάγεται από τη γλυκόζη στην αντίστοιχη λευκοένωση.



Οξειδωμένη μορφή του κυανούν του μεθυλενίου



Ανηγμένη μορφή

Η αναγωγή αυτή δεν είναι σταθερή διότι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας επανοξειδώνει το κυανούν του μεθυλενίου με αποτέλεσμα το χρώμα του διαλύματος να γίνεται πάλι κυανούν, γι' αυτό σαν τέλος της αντίδρασης θεωρείται το σημείο εκείνο όπου ο δείκτης μετατρέπεται στη λευκοένωσή του χωρίς να περάσει ο χρόνος οπότε θα επανοξειδωθεί.

Η περιεκτικότητα του διαλύματος σε σάκχαρα λαμβάνεται από ειδικούς πίνακες όπου έχουν ληφθεί υπ' όψη η επίδραση τόσο της συγκέντρωσης του διαλύματος όσο και της σακχαρόζης δεδομένου ότι η αναγωγή του φελιγγείου υγρού εξαρτάται από τους παράγοντες αυτούς.

Αντιδραστήρια

Κυανούν του μεθυλενίου : υδατικό διάλυμα 1%.

Διάλυμα Fehling A είναι υδατικό διάλυμα που περιέχει $69,28 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} / 1$. Διάλυμα Fehling B (άλας Seignette) είναι υδατικό διάλυμα που περιέχει 346 g τρυγικού καλιονατρίου $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} / 1$ και 100 g NaOH / 1.

Τα δυο αυτά διαλύματα καλό είναι να παραμένουν ξεχωριστά και να ενώνονται πριν τη χρησιμοποίησή τους.

Τιτλοδότηση του Φελιγγείου

Με τη τιτλοδότηση βρίσκεται η πραγματική δύναμη του παρασκευασμένου φελιγγείου, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται γνωστό σακχαρούχο διάλυμα.

Στο εργαστήριο παρασκευάζεται διάλυμα γλυκόζης περιεκτικότητας 200mg /100 ml απ' αυτό σύμφωνα με τον πίνακα απαιτούνται θεωρητικά 24,9 ml για την αναγωγή 5+5 ml φελιγγείου υγρού, έστω ότι για την αναγωγή καταναλώθηκαν πειραματικά α ml τότε ο τίτλος είναι :

$$10 \text{ ml F} \\ X = \text{τίτλος F}$$

$$24,9 \text{ ml θεωρητικά} \\ a \text{ ml πειραματικά}$$

Προσδιορισμός σακχάρου σε σακχαρούχα διαλύματα

Προκαταρκτική ογκομέτρηση :

Σε κωνική φιάλη των 250 ml φέρονται 5 ή 12,5 ml από το κάθε φελίγγειο υγρό και προστίθενται 15 ml του σακχαρούχου διαλύματος διότι οι πίνακες ξεκινούν από τα 15 ml, το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού ο οποίος παραμένει για 10-15 sec, αν στο μίγμα παραμένει το κυανούν χρώμα αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ακόμα ποσότητα χαλκού που δεν έχει αναχθεί οπότε προστίθεται νέα ποσότητα σακχαρούχου διαλύματος μέχρις ότου αναχθεί όλος ο χαλκός. Όταν όλη σχεδόν η ποσότητα του χαλκού έχει αναχθεί οπότε η κυανή χροιά δεν είναι έντονη και το διάλυμα εμφανίζεται πορτοκαλί από το χρώμα του σχηματισθέντος υποξειδίου του χαλκού, τότε προστίθενται 3-4 σταγόνες του δείκτη κυανούν του μεθυλενίου και συνεχίζεται η ογκομέτρηση με την προσθήκη του σακχαρούχου διαλύματος μέχρις ότου αποχρωματιστεί ο δείκτης.

Σε όλη τη διάρκεια της ογκομέτρησης το διάλυμα βράζεται με σκοπό να αποφεύγεται η επανοξείδωση του Cu^+ σε Cu^{2+} οπότε θα απαιτηθεί νέα ποσότητα σακχαρούχου διαλύματος για την αναγωγή του Cu^{2+} .

Στην προκαταρκτική ογκομέτρηση ο όγκος του σακχαρούχου διαλύματος συνήθως είναι μικρότερος κατά 1 ml περίπου του πραγματικού. Αυτό οφείλεται στο ότι συνήθως η προκαταρκτική ογκομέτρηση είναι η πιο αργή, έτσι ο χρόνος θέρμανσης είναι μεγαλύτερος με αποτέλεσμα λόγω του παρατεταμένου βρασμού να έχουμε οξείδωση του γαλακτικού ή των πρώτων προιόντων οξείδωσης σε $CO_2 + H_2O$ με αποτέλεσμα να ανάγουν νέες ποσότητες φελιγγείου και ως εκ τούτου η καταναλισκόμενη ποσότητα του σακχαρούχου διαλύματος να είναι μικρότερη της πραγματικής. Αν όμως ο προσδιορισμός γίνει γρήγορα με συνολικό χρόνο βρασμού του διαλύματος περίπου 3 λεπτά τότε η απόκλιση μειώνεται.

Στην τελική ογκομέτρηση προστίθεται από την αρχή σχεδόν όλη η απαιτούμενη ποσότητα σακχαρούχου διαλύματος, δηλαδή προστίθεται το ποσόν που βρέθηκε από την προκαταρκτική κάτα 1 ml λιγότερο και το μίγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού, ο οποίος διατηρείται για 2 λεπτά, κατόπιν προστίθενται 3-4 σταγόνες του δείκτη κυανούν του μεθυλενίου και συνεχίζεται η προσθήκη του σακχαρούχου διαλύματος μέχρις ότου αποχρωματιστεί ο δείκτης.

Η παραπάνω εργασία επαναλαμβάνεται μέχρις ότου δυο προσδιορισμοί δείξουν διαφορά όχι μεγαλύτερη του 0,1 ml σακχαρούχου διαλύματος.

Κατά τον προσδιορισμό γλυκόζης, φρουκτόζης ή υβερτοσακχάρου απουσία σακχαρόζης τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται αισθητά αν ο συνολικός χρόνος βρασμού ελαττωθεί στα 2 λεπτά ή παραταθεί στα 4-5 λεπτά, στον προσδιορισμό όμως λακτόζης, μαλτόζης και υβερτοσακχάρου παρουσία μεγάλων ποσοτήτων σακχαρόζης καλό είναι ο συνολικός χρόνος βρασμού να είναι γύρω στα 3 λεπτά.

Ο όγκος του σακχαρούχου διαλύματος που απαιτήθηκε για την αναγωγή του φελιγγείου υγρού ανάγεται με τον προσδιορισθέντα τίτλο και στη συνέχεια από τους πίνακες λαμβάνεται απ' ευθείας η περιεκτικότητα του σακχαρούχου διαλύματος σε mg/100 ml.

Τα σακχαρούχα διαλύματα που προσδιορίζονται με τη μέθοδο Lane-Eynon πρέπει να έχουν μια περιακτικότητα από 100-300 mg/100 ml, εάν είναι πικνότερα τότε πρέπει να γίνει η κατάλληλη αραίωση.

Προετοιμασία του γλεύκους για τον προσδιορισμό του σακχάρου

Σε ογκομετρική φιαλή των 100 ml φέρονται 50 ml γλεύκους και 5 ml βασικού οξικού μολύβδου για να καταβυθιστούν οι δεψικές και οι χρωστικές ουσίες του γλεύκους που ανάγουν το φελίγγειο υγρό. Μετά από ολιγόλεπτη παραμονή η φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο ύδωρ και ακολουθεί διήθηση.

Σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml φέρονται 10 ml από το διήθημα 1 ml κεκορεσμένου διαλύματος θεικού νατρίου για να καταβυθιστεί η περίσσεια του βασικού οξικού μολύβδου, το διάλυμα παραμένει για 4 ώρες και μετά εξουδετερώνεται η οξύτητά του με προσθήκη διαλύματος NaOH, η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι τα 250 ml με απιονισμένο ύδωρ και διηθείται.

Το λαμβανόμενο διήθημα είναι κατάλληλο χωρίς άλλη αραίωση για τον προσδιορισμό του σακχάρου με τη μέθοδο Lane-Eynon.

Πίνακας υπολογισμού ιμβερτοσακχάρου και γλυκόζης

ml διαλύματος σακχάρου	mg ιμβερτοσακχάρου ανά 100 ml διαλύματος για 12,5 + 12,5 ml φελιγγείου υγρού		mg γλυκόζης ανά 100 ml διαλύματος	
	Απουσία σακχαρόζης	Παρουσία σακχαρόζης 1g/100ml	Για 5 + 5 ml φελιγγείου υγρού	12,5 + 12,5 ml φελιγγείου υγρού
15	824	817	327	801
16	772	767	307	751
17	727	721	289	707
18	687	682	274	668
19	651	646	260	633
20	619	614	247,4	601,5
21	589,5	584,8	235,8	572,9
22	563,2	558,2	225,5	547,3
23	538,7	534,0	216,1	523,6
24	516,7	512,1	207,4	501,9
25	496,0	492,0	199,3	482,0
26	477,3	473,1	191,8	463,7
27	459,7	455,6	184,9	446,8
28	443,6	439,6	178,5	431,1
29	428,3	424,4	172,5	416,4
30	414,3	410,4	167,0	402,7
31	401,0	397,4	161,8	389,7
32	388,7	385,0	156,9	377,6
33	377,0	373,4	152,4	366,3
34	366,2	362,6	148,0	355,6
35	355,8	352,3	143,9	345,6
36	346,1	342,5	140,0	336,3
37	336,8	333,5	136,4	327,4
38	328,1	324,7	132,9	318,8
39	319,7	316,4	129,6	310,7
40	311,9	308,6	126,5	303,1
41	304,4	301,2	123,6	295,9
42	297,3	294,1	120,8	289,0
43	290,5	287,3	118,1	282,1
44	284,1	280,9	115,5	276,1
45	277,9	274,7	113,0	270,1
46	272,0	268,7	110,6	264,3
47	266,3	263,1	108,4	258,8
48	260,8	257,7	106,2	253,5
49	255,5	252,5	104,1	248,4
50	250,6	247,6	102,2	243,6

Προσδιορισμός Σακχάρου στη Μελάσσα με τη Μέθοδο Lane-Eynon

Μελάσσα είναι το υπόλειμμα της σακχαροβιομηχανίας από το οποίο δεν μπορεί να παραληφθεί καθαρό σάκχαρο με περαιτέρω κρυσταλλώσεις.

Η μελάσσα είναι παχύρευστη με σκούρο καστανό χρώμα και περιέχει σημαντική ποσότητα σακχάρου ιδίως καλαμοσακχάρου γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή οινοπνεύματος. Επίσης περιέχει αζωτούχες ύλες, κυρίως βεταΐνη και αμινοξέα, οργανικά οξέα και άλατα καλίου και χρησιμοποιείται για ζωοτροφή.

Ανάλογα με την πρώτη ύλη απ' όπου προέρχεται διακρίνεται σε μελάσσα από σακχαρότευτλα και μελάσσα από σακχαροκάλαμο.

Χημική Σύσταση της Μελάσσας

	Από Σακχαρότευτλα	Από Σακχαροκάλαμο
Νέρο	22,5 %	25,4 %
Σάκχαρα	49,7 %	56,4 %
Εκχυλισματικές Ύλες	10,3 %	12,8 %
Αζωτούχες Ύλες	10,3 %	—
Ανόργανες Ύλες(τέφρα)	7,2 %	5,4 %

Στη βιομηχανία προτιμάται η μελάσσα από σακχαρότευτλα διότι λόγω της περιεκτικότητας σε άλατα και αζωτούχες ουσίες προσφέρεται περισσότερο για ζύμωση ενώ η μελάσσα από σακχαροκάλαμο λόγω ότι προέρχεται από τις μακρινές χώρες (Ιάβα, Κούβα κ.λ.π) παραμένει για πολύ χρόνο σε ανοικτές δεξαμενές με αποτέλεσμα να υφίσταται αλλοιώσεις χημικές και βιοχημικές η σπουδαιότερη των οποίων είναι ότι μέρος του καλαμοσακχάρου μετατρέπεται σε ανάγοντα σάκχαρα με υψηλό ποσοστό ουσιών όπως οι γλουτόζες που δε ζυμώνονται. Έτσι λοιπόν στη μελάσσα από σακχαροκάλαμο τα απ' ευθείας ανάγοντα σάκχαρα φτάνουν μέχρι το 20 % ενώ στη μελάσσα από σακχαρότευτλα δε ξεπερνούν το 0,5 %.

Μέθοδος

Με την παρακάτω μέθοδο προσδιορίζεται σε ένα μέρος του δείγματος το αρχικό ποσόν υβρετοσακχάρου ενώ σε άλλο το συνολικό ποσόν του υβρετοσακχάρου μετά από υβρετοποίηση της σακχαρόζης με υδροχλωρικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι δεψικές και χρωστικές ουσίες που υπάρχουν στη μελάσσα εμποδίζουν τον προσδιορισμό σακχάρου διότι ανάγουν και αυτές το φελιγγείο υγρό γι' αυτό και απομακρύνονται με την προσθήκη οξικού μολύβδου με τον οποίο σχηματίζουν ογκώδες ίζημα και καταβυθίζονται. Η περίσσεια όμως οξικού μολύβδου επηρεάζει τον προσδιορισμό διότι καταβυθίζει και μέρος της φρουκτόζης γι' αυτό και απομακρύνεται με την προσθήκη μονόξινου φωσφορικού νατρίου οπότε καταβυθίζεται φωσφορικός μόλυβδος.

Επίσης στη μελάσσα υπάρχει άφθονο ασβέστιο διότι στη σακχαροβιομηχανία προστίθεται CaO στο σιρόπι από το σακχαροκάλαμο για ν' απομακρυνθούν διάφορες

ανόργανες ύλες όπως τα οξείδια Fe, Al οργανικά και ανόργανα οξέα όπως κιτρικό, οξαλικό, φωσφορικό και τα λευκώματα, ενώ το καλαμοσάκχαρο σχηματίζει το διαλυτό σακχαράσβεστον από το οποίο με την προσθήκη CO_2 λαμβάνεται σάκχαρο και CaCO_3 . Η περίσσεια του ασβεστίου καταβυθίζεται σαν οξαλικό ασβέστιο με την προσθήκη οξαλικού καλίου.

Αντιδραστήρια

Διάλυμα ουδέτερου οξικού μολύβδου : παρασκευάζεται κεκορεσμένο διάλυμα το οποίον εξουδετερώνεται με λίγες σταγόνες κρυσταλλικού οξικού οξέος (περίπου 40 %), το διάλυμα πρέπει να φυλάγεται σε σκοτεινή φιάλη.

Διαλύματα NaOH 28 % & 27 %.

Διάλυμα μονόξινου φωσφορικού νατριού 2,5 %.

Διάλυμα οξαλικού καλίου 5 %.

Διάλυμα HCl ε.β. 1,050 : παρασκευάζεται με αραίωση 56 ml πυκνού HCl ε.β. 1,19 με απεσταγμένο νερό στα 100 ml.

Πορεία Μεθόδου

Ζυγίζονται 10 gr μελάσσας σε ποτήρι ζέσεως τα οποία μεταφέρονται με τη βοήθεια λίγου χλιαρού νερού σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, κατόπιν προστίθενται 200-250 ml ψυχρού απεσταγμένου νερού και το διάλυμα εξουδετερώνεται με 4-5 σταγόνες διαλύματος NaOH 28 % παρουσία δείκτη φαινολοφθαλείνης. (προσοχή γιατί περίσσεια NaOH έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό $\text{Pb}(\text{OH})_3$ οπότε δε καταβυθίζεται ο μόλυβδος με το μονόξινο φωσφορικό νάτριο.)

Μετά προστίθενται 7 ml διαλύματος ουδέτερου οξικού μολύβδου και το διάλυμα συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τα 500 ml, το περιεχόμενο αναμιγνύεται καλά και διηθείται με πτυχωτό ηθμό, στο διήθημα προσδιορίζονται τα σάκχαρα ως ακολούθως :

1- Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων

Σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml φέρονται 200 ml από το παραπάνω διήθημα σε αυτό προστίθενται 4 ml διαλύματος μονόξινου φωσφορικού νατρίου για καταβύθιση της περίσσειας του μολύβδου και μετά από 5 λεπτά 8 ml διαλύματος οξαλικού καλίου για καταβύθιση του ασβεστίου. Μετά η φιάλη συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή, ανακινείται καλά και αφήνεται για 2-3 ώρες για να καθιζάνει το ίζημα, ακολουθεί διήθηση και στο διαυγές διήθημα προσδιορίζονται μετά την κατάλληλη αραίωση τα ανάγοντα σάκχαρα ογκομετρικά με τη μέθοδο Lane-Eynon.

2- Προσδιορισμός ολικού σακχάρου

Σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml φέρονται 100 ml από το διήθημα των 500 ml και προστίθενται 10 ml HCl ε.β. 1,050 το μίγμα αφήνεται στους 25 °C για 24 ώρες ώστε το καλαμοσάκχαρο να μετατραπεί σε ιμβερτοσάκχαρο. Μετά την ιμβερτοποίηση το διάλυμα εξουδετερώνεται με την προσθήκη 10 ml διαλύματος NaOH 27 %, μετά από καλή ανάδευση, προστίθενται 4-6 ml διαλύματος μονόξινου φωσφορικού νατρίου και μετά από 5 λεπτά 4-6 ml διαλύματος οξαλικού καλίου προς καταβύθιση του μολύβδου και του ασβεστίου αντίστοιχα, συμπληρώνεται η φιάλη στα 250 ml αναμιγνύεται καλά το περιεχόμενο και αφήνεται για 2-3 ώρες για καθίζηση του ιζήματος. Ακολουθεί διήθηση και στο διαυγές διήθημα προσδιορίζεται μετά την κατάλληλη αραίωση το ολικό σάκχαρο ογκομετρικά με τη μέθοδο Lane-Eynon.

3- Υπολογισμός του καλαμοσακχάρου

Με αφαίρεση των αναγόντων σακχάρων από το ολικό σάκχαρο βρίσκεται το ιμβερτοσάκχαρο που αντιστοιχεί στο καλαμοσάκχαρο, αυτό πολλαπλασιασμένο με τον συντελεστή 0,95 δίνει το καλαμοσάκχαρο.

Πίναξ
ύπολογισμοῦ ίμβερτοσακχάρου
(διὰ 5+5ml φελιγγείου ύγρον)

ml διαλύματος σακχάρου	mg ίμβερτοσακχάρου ἀνὰ 100ml διαλύματος, παρουσίᾳ τῶν κάτωθι ποσοτήτων σακχαρόζης				
	0	1gr/100ml	5gr/100ml	10gr/100ml	25gr/100ml
15	336	333	317	307	289
16	316	312	297	288	271
17	298	295	280	271	255
18	282	278	264	256	240
19	267	264	250	243	227
20	254.5	251	238	230.5	216
21	242.9	239	226.7	219.5	206
22	231.8	228.2	216.4	209.5	196
23	222.2	218.7	207.0	200.4	187
24	213.3	209.8	198.3	192.1	179
25	204.8	201.6	190.4	184.0	171
26	197.4	193.8	183.1	176.9	164
27	190.4	186.7	176.4	170.4	158
28	183.7	180.2	170.3	164.3	152
29	177.6	174.1	164.5	158.6	147
30	171.7	168.3	159.0	153.3	142
31	166.3	163.1	153.9	148.1	137
32	161.2	158.1	149.1	143.4	132
33	156.6	153.3	144.5	139.1	128
34	152.2	148.9	140.3	134.9	124
35	147.9	144.7	136.3	130.9	121
36	143.9	140.7	132.5	127.1	117
37	140.2	137.0	128.9	123.5	114
38	136.6	133.5	125.5	120.3	111
39	133.3	130.2	122.3	117.1	107
40	130.1	127.0	119.2	114.1	104
41	127.1	123.9	116.3	111.2	102
42	124.2	121.0	113.5	108.5	99
43	121.4	118.2	110.9	105.8	97
44	118.7	115.6	108.4	103.4	94
45	116.1	113.1	106.0	101.0	92
46	113.7	110.6	103.7	98.7	90
47	111.4	108.2	101.5	96.4	88
48	109.2	106.0	99.4	94.3	86
49	107.1	104.0	97.4	92.3	84
50	105.1	102.0	95.4	90.4	82

Μέθοδος Προσδιορισμού του Σακχάρου του Γλεύκους από το ειδικό βάρος

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ διαδεδομένη διότι είναι ταχεία και έχει αρκετή ακρίβεια. Αυτή βασίζεται στο ότι όσο πλουσιότερο σε σάκχαρο είναι ένα γλεύκος τόσο το ειδικό βάρος του είναι μεγαλύτερο οπότε μετρώντας με αραιόμετρο το ειδικό βάρος του γλεύκους βρίσκεται η περιεκτικότητά του σε σάκχαρο από τον τύπο του Dubrunfaut.

$$\Sigma = \frac{1,6 \times 1000 (D-1)}{1,6-1} - 30$$

Ο τύπος αυτός βγαίνει με βάση τον παρακάτω συλλογισμό:

Έστω διάλυμα σακχάρου στο νερό και έστω D = το ειδικό βάρος του διαλύματος αυτού, Y = το βάρος του νερού σε g που περιέχεται σε 1 l του διαλύματος και Σ = το βάρος του σακχάρου σε g σε 1 l του διαλύματος.

Το βάρος ενός λίτρου του διαλύματος αυτού είναι $1000D$ g και είναι ίσο με το άθροισμα των βαρών των 2 συστατικών του:

$$1000D = Y + \Sigma \quad (1)$$

Το ένα λίτρο του διαλύματος είναι ίσο με τον αριθμό των όγκων των 2 συστατικών του (λαμβάνεται υπόψιν ότι το ειδικό βάρος του σακχάρου είναι περίπου 1,6) :

$$1000 = Y + \Sigma/1,6 \quad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) λαμβάνεται :

$$\Sigma = \frac{1,6 \times 1000 (D-1)}{1,6-1}$$

Από τον τύπο αυτό υπολογίζεται το ποσόν του σακχάρου σε g που περιέχεται σε 1 λίτρο σακχαρούχου διαλύματος πυκνότητας D το οποίο δεν περιέχει άλλες ύλες. Το γλεύκος όμως δεν είναι απλό διάλυμα σακχάρου αλλά περιέχει και άλλες ουσίες σε διάλυση όπως οργανικά οξέα, αζωτούχες ενώσεις, ανόργανες, δεψικές, χρωστικές πηκτίνες κ.λ.π. που αποτελούν τις εκχυλισματικές ουσίες του γλεύκους και επηρεάζουν το ειδικό βάρος του.

Από τις εκχυλισματικές αυτές ουσίες άλλες έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο και άλλες μικρότερο από αυτό του σακχάρου, επίσης το ποσόν τους δεν είναι σταθερό αλλά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τη σύσταση του γλεύκους, το βαθμό ωριμότητας των σταφυλιών, τη σύσταση του εδάφους, τις κλιματολογικές συνθήκες κ.λ.π. Για την απλούστευση των υπολογισμών και επειδή το ποσόν των εκχυλισματικών ουσιών σε σχέση με το ποσόν του σακχάρου είναι μικρό, θεωρείται ότι αυτές έχουν το ίδιο ειδικό βάρος με αυτό του σακχάρου και λαμβάνεται μια μέση τιμή για αυτές τα 30 g/l τα οποία αφαιρούνται από τη τιμή του σακχάρου που προσδιορίστηκε παραπάνω, έτσι ο τύπος του Dubrunfaut γίνεται :

$$\Sigma = \frac{1,6 \times 1000 (D-1)}{1,6-1} - 30$$

Η ακρίβεια του τύπου αυτού είναι ικανοποιητική για τα κανονικά γλεύκη σε γλεύκη όμως που έχουν υποστεί διόρθωση στα συστατικά τους με αποτέλεσμα την αύξηση ή την ελάττωση των ποσού των εκχυλισματικών υλών (προσθήκη ύδατος ή οξέων, συμπύκνωση του γλεύκους) ο τύπος του Dubrunfaut παρουσιάζει σφάλματα.

Για την αποφυγή των υπολογισμών χρησιμοποιείται συνήθως ο Πίνακας που δίνει για κάθε τιμή του ειδικού βάρους το αντίστοιχο ποσό σακχάρου υπολογισμένο με βάση τον τύπο του Dubrunfaut.

Από το ποσό του σακχάρου του γλεύκους υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε αλκοόλη του οίνου που θα παραχθεί από την πλήρη ζύμωση του γλεύκους με τον εξής τρόπο. 100 g σακχάρου παράγουν κατά την αλκοολική ζύμωση 59 cm³ αλκοόλης επομένως 1 cm³ αλκοόλης σχηματίζεται από 1,7 g σακχάρου. Άρα για να υπολογισθεί η αλκοόλη του οίνου κ.ο.% πρέπει το σάκχαρο του γλεύκους εκπεφρασμένο σε g/l να διαιρεθεί δια 17.

$$A = \Sigma/17$$

Η μέτρηση του ειδικού βάρους γίνεται με το αραιόμετρο του Gay-Lussac που διαδόθηκε από τον Salleron στη Γαλλία με το όνομα γλευκόμετρο. Αυτό είναι βαθμολογημένο για τη θερμοκρασία των 15 °C επομένως όταν το γλέυκος έχει διαφορετική θερμοκρασία πρέπει να γίνεται διόρθωση. Για το σκοπό αυτό στο ειδικό βάρος προστίθεται (αν η θερμοκρασία είναι ανώτερη των 15 °C) ή αφαιρείται (αν η θερμοκρασία είναι κατώτερη των 15 °C) το γινόμενο της διαφοράς της παρατηρηθείσης θερμοκρασίας από το 15 επί το 0,00035.

$$D_{15} = D_{\theta} + (\Theta - 15) \times 0,00035$$

Η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται συγχρόνως με τη μέτρηση του ειδικού βάρους με θερμόμετρο που βυθίζεται στο γλεύκος τουλάχιστον για 2 λεπτά.

Για την ακριβή μέτρηση του ειδικού βάρους πρέπει το γλευκόμετρο να βυθίζεται ήρεμα με προσοχή στο γλεύκος, που είναι τοποθετημένο σε κύλινδρο τέτοιον που το γλευκόμετρο να επιπλέει ελεύθερο μέσα σ' αυτόν χωρίς να ακουμπάει στα εσωτερικά του τοιχώματα. Το εκτός του υγρού μέρος του γλευκομέτρου πρέπει να να είναι στεγνό και η ανάγνωση της ένδειξης να γίνεται στο άνω ή κάτω μέρος του σχηματιζομένου μηνίσκου σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή του οργάνου (στα γλεύκη σκούρου χρώματος η ανάγνωση γίνεται στο άνω μέρος του μηνίσκου γιατί στο κάτω είναι δύσκολη).

Άλλο αραιόμετρο που χρησιμοποιείται πολύ είναι αυτό του Baumé, αυτό είναι βαθμολογημένο έτσι ώστε το 0 να αντιστοιχεί σε H₂O στους 15 °C και το 66 να αντιστοιχεί σε H₂SO₄ 100% στους 15 °C (το ειδικό βάρος του τελευταίου είχε ληφθεί εσφαλμένα από το Gay-Lussac το 1,8427). Και το αραιόμετρο αυτό είναι βαθμολογημένο στους 15 °C οπότε για τη διόρθωση των ενδείξεών του προστίθεται στους βαθμούς Baumé (αν η θερμοκρασία είναι ανώτερη των 15 °C) ή αφαιρείται (αν η θερμοκρασία είναι κατώτερη των 15° C) το γινόμενο της διαφοράς της παρατηρηθείσης θερμοκρασίας από το 15 επί 0,045.

$$Be_{15} = Be_{\theta} + (\theta - 15) \times 0,045$$

Αν και το επίσημο όργανο μέτρησης του ειδικού βάρους του γλεύκους είναι το γλευκόμετρο, το αραιόμετρο Baumé είναι ακόμα σε χρήση σε πολλές περιοχές, ιδίως από μικροπαραγωγούς, διότι οι ενδείξεις σε βαθμούς Baumé του γλεύκους συμπίπτουν με αρκετή προσέγγιση με τον αλκοολικό βαθμό του οίνου που θα

προκύψει μετά την αλκοολική ζύμωση αυτού του γλεύκους. Η σύμπτωση αυτή είναι πιο φανερή στην περιοχή από 10 μέχρι 11 Baume. Πέρα από την περιοχή αυτή είτε προς τα πάνω, είτε προς τα κάτω, παρατηρούνται αποκλίσεις που αυξάνουν βαθμιαία, οπότε και η πιο πάνω αντιστοιχία βαθμών Baume και αλκοολικών βαθμών παύει να ισχύει.

Για την μετατροπή των βαθμών Baume σε ειδικό βάρος και αντιστρόφως εφαρμόζονται οι παρακάτω τύποι :

$$\text{B}_e = 144,32 - 144,32/D$$

και

$$D = 144,32 / 144,32 - B_e$$

Για το προσδιορισμό της περιεκτικότητας του γλεύκους σε σάκχαρα χρησιμοποιούνται επίσης τα αραιόμετρα Brx ή Balling (κοινώς σακχαρόμετρα). Αυτά είναι βαθμολογημένα έτσι ώστε να δίνουν την περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρα απ'ευθείας επί τοις εκατό (%).

Η διαδικασία χρησιμοποίησης τους είναι ανάλογη μ' εκείνη του αραιόμετρου Baume, όταν οι μετρήσεις γίνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες από εκείνη που είναι βαθμολογημένα τα σακχαρόμετρα τότε χρησιμοποιείται πίνακας για την αναγωγή τους στη θερμοκρασία αυτή.

Σε μερικές χώρες χρησιμοποιείται το γλευκόμετρο Oechsle το οποίον αναγράφει μόνο τα 3 πρώτα δεκαδικά ψηφία του ειδικού βάρους δηλαδή οι βαθμοί Oechsle δείχνουν κατά πόσα g ζυγίζει περισσότερο 1 l γλεύκους από 1 l ύδατος π.χ. 1,132 αντιστοιχεί σε 132° Oechsle.

Ο προσδιορισμός σακχάρου από τους βαθμούς Oechsle γίνεται με βάση τον παρακάτω τύπο :

$$\Sigma = (Oe \times 2,5) - 25$$

Το γλευκόμετρο Ακαδημίας που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο φέρει επάνω του 4 κλίμακες που δίνουν με απ'ευθείας ανάγνωση το ειδικό βάρος του γλεύκους τους αντίστοιχους βαθμούς Baume, την περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρο σε g/l και τον πιθανό αλκοολικό βαθμό του οίνου μετά την αλκοολική ζύμωση εφ'όσον ζυμωθεί όλο το σάκχαρο του γλεύκους.

Προσδιορισμός Σακχάρου σε Ζυμούμενο Γλεύκος από το Ειδικό Βάρος

Στην περίπτωση του ζυμουμένου γλεύκους ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους επηρεάζεται από το CO₂ και την αλκοόλη που παράγονται κατά την αλκοολική ζύμωση. Το σφάλμα από το CO₂ αποφεύγεται με καλή ανατάραξη του γλεύκους προτού μετρηθεί το ειδικό βάρος, οπότε το CO₂ εκδιώκεται. Για τη διόρθωση του σφάλματος από την ύπαρξη της αλκοόλης χρησιμοποιούνται 4 μέθοδοι προσδιορισμού του σακχάρου σε ζυμούμενο γλεύκος οι οποίες αναπτύσσονται παρακάτω. Από τις μεθόδους αυτές οι πρώτες έχουν μικρότερη ακρίβεια.

1^η Μέθοδος

Στο ζυμούμενο γλεύκος προσδιορίζονται οι φαινομενικοί βαθμοί Baumé Beφ, στη συνέχεια αποστάζεται μια ποσότητα του γλεύκους και στο απόσταγμα προσδιορίζονται με αλκοολόμετρο οι αλκοολικοί βαθμοί A. Οι πραγματικοί βαθμοί Baumé Beπ του γλεύκους λαμβάνονται από τον τύπο :

$$Be\pi = Be\varphi + A$$

2^η Μέθοδος

Στο ζυμούμενο γλεύκος προσδιορίζεται το φαινομενικό ειδικό βάρος Dφ, στη συνέχεια αποστάζεται μια ποσότητα του γλεύκους και στο απόσταγμα προσδιορίζονται με αλκοολόμετρο οι αλκοολικοί βαθμοί A. Το πραγματικό ειδικό βάρος Dπ του γλεύκους λαμβάνεται από τον τύπο του Semichon.

$$D\pi = D\varphi + 0,008 A$$

3^η Μέθοδος

Η μέθοδος αυτή είναι η ακριβέστερη όλων, κατ' αυτήν αποστάζεται μια ποσότητα γλεύκους και στο μεν απόσταγμα προσδιορίζονται με αλκοολόμετρο οι αλκοολικοί βαθμοί A, στο δε υπόλειμμα της απόσταξης που έχει συμπληρωθεί με ύδωρ μέχρι τον αρχικό του όγκο προσδιορίζεται το ειδικό βάρος του, το D_{Up}. Από το D_{Up} με βάση τον τύπο του Dubrunfaut υπολογίζεται το ποσό σακχάρου Σ' που μέχρι εκείνη τη στιγμή δεν έχει ζυμωθεί, σε αυτό προστίθεται το γινόμενο των αλκοολικών βαθμών του απόσταγματος επί 17 (δηλαδή το σάκχαρο που μετατράπηκε σε αλκοόλη). Έτσι συνολικό ποσό σακχάρου Σ του γλεύκους είναι

$$\Sigma = \Sigma' + A \times 17$$

4^η Μέθοδος

(Η Μέθοδος που χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο για τον προσδιορισμό σακχάρου σε ζυμούμενο γλεύκος).

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή στο ζυμούμενο γλεύκος αφού γίνει καλή ανατάραξη για να εκδιωχθεί το CO₂ προσδιορίζεται με το αραιόμετρο το φαινομενικό ειδικό βάρος Dφ συγχρόνως μετράται και η θερμοκρασία του γλεύκους

οπότε το D_φ ανάγεται στους 15° C. Στη συνέχεια λαμβάνονται 100 ml του γλεύκους με την ογκομετρική φιάλη των 100 ml και τοποθετούνται στον αποστακτήρα, η ογκομετρική φιάλη εκπλένεται με λίγο απιονισμένο νερό που προστίθεται και αυτό στον αποστακτήρα. Κατά την απόσταξη συλλέγονται τα 2/3 του αρχικού όγκου (περίπου 67 ml), θεωρείται ότι έχει περάσει όλη η αλκοόλη στο απόσταγμα, το οποίο συμπληρώνεται με νερό μέχρι των αρχικό όγκο δηλαδή στα 100 ml.

Το απόσταγμα συλλέγεται στην ίδια ογκομετρική φιάλη που είχε χρησιμοποιηθεί για να μετρηθεί ο όγκος του γλεύκους έτσι ώστε μετά τη συμπλήρωση με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή το απόσταγμα να έχει τον αυτό αλκοολικό βαθμό με αυτόν του γλεύκους, ακόμα και αν η ογκομετρική φιάλη δεν είναι βαθμολογημένη σωστά. Καλό είναι να έχει τοποθετηθεί στη φιάλη από την αρχή λίγο απιονισμένο νερό το οποίο συγκρατεί τους ατμούς αλκοόλης με τους οποίους είναι κορεσμένος ο αέρας που βγαίνει στην αρχή της απόσταξης.

Στο απόσταγμα με ειδικό αραιόμετρο το αλκοολόμετρο προσδιορίζονται οι αλκοολικοί βαθμοί, συγχρόνως μετράται και η θερμοκρασία και οι αλκοολικοί βαθμοί ανάγονται απ'ευθείας στους 15° C με τη βοήθεια πίνακα.

Με βάση την παρατήρηση ότι κάθε αλκοολικός βαθμός ελαττώνει το ειδικό βάρος κατά 0,0012 υπολογίζεται το διορθωμένο ειδικό βάρος D' του ζυμούμενου γλεύκους από τον τύπο:

$$D' = D_{\phi} + 0,0012 \times A$$

Από το D' με βάση τον τύπο του Dubrunfaut υπολογίζεται το ποσόν σακχάρου Σ' που μέχρι εκείνη τη στιγμή δεν έχει ζυμωθεί, σε αυτό προστίθεται το γινόμενο των αλκοολικών βαθμών του αποστάγματος επί 17 (δηλαδή το σάκχαρο που μετατράπηκε σε αλκοόλη). Έτσι το συνολικό ποσό σακχάρου Σ του γλεύκους είναι

$$\Sigma = \Sigma' + A \times 17$$

Μέθοδος προσδιορισμού του σακχάρου του γλεύκους με το σακχαροδιαθλασίμετρο.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο ότι ο δείκτης διάθλασης ενός υγρού μεταβάλλεται με τη διάλυση μιας στερεάς ουσίας και μάλιστα η διάθλαση είναι τόσο μεγαλύτερη όσο περισσότερη είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας. Στην περίπτωση του γλεύκους ο δείκτης διάθλασης αυξάνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρο.

Το φορητό σακχαροδιαθλασίμετρο ή διαθλασίμετρο Abbe με το οποίο γίνεται ο προσδιορισμός αποτελείται από τα εξής μέρη τη διόπτρα Α, το προσοφθάλμιο φακό Β και το πρίσμα Γ με το κάλυμμα Δ. Η χρήση του οργάνου είναι απλή, στην αρχή εκπλένονται οι επιφάνειες του πρίσματος και του καλύμματος με απεσταγμένο νερό και σκουπίζονται προσεκτικά, ο καθαρισμός αυτός γίνεται μετά από κάθε χρήση του οργάνου.

Προτού γίνει η μέτρηση ρυθμίζεται το όργανο με την τοποθέτηση 1-2 σταγόνων απεσταγμένου νερού θερμοκρασίας 20°C στην επιφάνεια του πρίσματος Γ που καλύπτεται με το κινητό πρίσμα Δ. Κοιτώντας το οπτικό πεδίο στο φώς πρέπει η γραμμή που χωρίζει το φωτεινό από το σκοτεινό πεδίο να συμπίπτει με το Ο της κλίμακας, εάν δε συμπίπτει τότε στρέφοντας το ρυθμιστικό κοχλία Ε κανονίζεται να συμπίπτει.

Μετά τη ρύθμιση του οργάνου τοποθετούνται 1-2 σταγόνες του γλεύκους πάνω στην επιφάνεια του πρίσματος Γ και παρατηρείται το οπτικό πεδίο στο φώς, η ανάγνωση γίνεται όταν μετακινώντας το μικροκοχλία του οργάνου εμφανιστεί καθαρά η διαχωριστική γραμμή που χωρίζει το φωτεινό από το σκοτεινό πεδίο. Ο αριθμός της κλίμακας που αντιστοιχεί στη διαχωριστική γραμμή δίνει την περιεκτικότητα του γλεύκους σε σάκχαρο επί τοις % (βαθμούς Brx όπου $1\text{ Brx} = 1\%$ σάκχαρο κ.β.), π.χ η γραμμή του διαχωρισμού βρίσκεται στον αριθμό 20 άρα το γλεύκος περιέχει σάκχαρο 20%.

Οι ενδείξεις της κλίμακας είναι κανονισμένες για τη θερμοκρασία των 20°C . Εάν το γλεύκος έχει διαφορετική θερμοκρασία τότε το αποτέλεσμα διορθώνεται με πρόσθεση αν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη ή με αφαίρεση αν η θερμοκρασία είναι μικρότερη, του 0,2% ανά 3 βαθμούς διαφοράς. Η διόρθωση μπορεί να γίνει και με τη βοήθεια Πινάκων.

Το φορητό σακχαροδιαθλασίμετρο χρησιμοποιείται κυρίως για την παρακολούθηση της ωρίμανσης των αμπελιών διότι ο χειρισμός του είναι απλός και απαιτείται ελάχιστη ποσότητα γλεύκους η οποία όμως πρέπει να προέρχεται από μεγάλη ποσότητα γλεύκους όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική της μέσης ωριμότητας του αμπελώνα.

Πίναξ
ύπολογισμού του σακχάρου του γλεύκους και της άλκοόλης
του οίνου έκ του ειδικού βάρους του γλεύκους

Ειδικόν βάρος	Βαθμοί Baumé	Σάκχαρον gr/lt	Βαθμοί άλκοόλης	Ειδικόν βάρος	Βαθμοί Baumé	Σάκχαρον gr/lt	Βαθμοί άλκοόλης
1.051	7,00	106	6,2	1.101	13,23	239	14,1
1.052	7,13	108	6,3	1.102	13,34	242	14,3
1.053	7,26	111	6,5	1.103	13,46	244	14,4
1.054	7,39	114	6,7	1.104	13,58	247	14,5
1.055	7,52	116	6,8	1.105	13,69	250	14,7
1.056	7,65	119	7,0	1.106	13,81	252	14,9
1.057	7,78	122	7,2	1.107	13,93	255	15,0
1.058	7,91	124	7,3	1.108	14,05	258	15,2
1.059	8,03	127	7,5	1.109	14,16	260	15,3
1.060	8,16	130	7,6	1.110	14,28	263	15,5
1.061	8,29	132	7,8	1.111	14,40	266	15,7
1.062	8,42	135	7,9	1.112	14,52	268	15,8
1.063	8,55	138	8,1	1.113	14,64	271	16,0
1.064	8,67	140	8,2	1.114	14,75	274	16,1
1.065	8,80	143	8,4	1.115	14,87	276	16,3
1.066	8,93	146	8,6	1.116	14,99	279	16,4
1.067	9,06	148	8,7	1.117	15,11	282	16,6
1.068	9,18	151	8,9	1.118	15,23	284	16,7
1.069	9,31	154	9,0	1.119	15,34	287	16,9
1.070	9,43	156	9,2	1.120	15,46	290	17,1
1.071	9,56	159	9,3	1.121	15,57	292	17,2
1.072	9,68	162	9,5	1.122	15,68	295	17,4
1.073	9,81	164	9,6	1.123	15,80	298	17,6
1.074	9,93	167	9,8	1.124	15,91	300	17,7
1.075	10,06	170	10,0	1.125	16,03	303	17,8
1.076	10,18	172	10,1	1.126	16,14	306	18,0
1.077	10,31	175	10,3	1.127	16,26	308	18,1
1.078	10,43	178	10,5	1.128	16,37	311	18,3
1.079	10,56	180	10,6	1.129	16,48	314	18,5
1.080	10,68	183	10,8	1.130	16,60	316	18,6
1.081	10,80	186	10,9	1.131	16,71	319	18,8
1.082	10,93	188	11,0	1.132	16,82	322	19,0
1.083	11,05	191	11,2	1.133	16,93	324	19,1
1.084	11,18	194	11,4	1.134	17,05	327	19,3
1.085	11,30	196	11,5	1.135	17,16	330	19,5
1.086	11,42	199	11,7	1.136	17,27	332	19,6
1.087	11,55	202	11,9	1.137	17,39	335	19,7
1.088	11,67	204	12,0	1.138	17,50	338	19,9
1.089	11,79	207	12,2	1.139	17,61	340	20,0
1.090	11,91	210	12,3	1.140	17,76	343	20,2
1.091	12,03	212	12,5	1.141	17,83	346	20,3
1.092	12,15	215	12,6	1.142	17,94	348	20,5
1.093	12,27	218	12,8	1.143	18,05	351	20,7
1.094	12,39	220	12,9	1.144	18,16	354	20,8
1.095	12,52	223	13,1	1.145	18,28	356	21,1
1.096	12,64	226	13,3	1.146	18,39	359	21,2
1.097	12,76	228	13,4	1.147	18,48	362	21,3
1.098	12,87	231	13,6	1.148	18,59	364	21,5
1.099	12,99	234	13,8	1.149	18,70	367	21,6
1.100	13,11	236	13,9	1.150	18,81	370	21,8

Παραδείγματα διόρθωσης του γλεύκους

1. Από γλεύκος περιεκτικότητας σε σάκχαρο 240 g/l σε τρυγικό οξύ και οξύτητας 6 g/l σε τρυγικό οξύ να παρασκευασθεί οίνος 12° αλκοολικών βαθμών και οξύτητας 5 g/l σε τρυγικό οξύ (5 %o).

Ο οίνος 12° προέρχεται από τη ζύμωση γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο $12 \times 17 = 204$ g/l άρα το γλεύκος που διαθέτουμε πρέπει να αραιωθεί και έστω ότι αραιώνεται με νερό τότε σύμφωνα με τον κανόνα των μίξεων έχουμε

$$\begin{array}{r} 240 \\ - \\ 204 \\ - \\ 0 \\ \hline 36 \\ \hline 240 \end{array}$$

Τα 240 l του διορθωμένου γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο 204 g/l θα αποτελούνται από 204 l του γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο 240 g/l και από 36 l νερό.

$$\begin{array}{lll} 240 \text{ l (204 \%)} & 204 \text{ l (240 \%)} & 36 \text{ l H}_2\text{O} \\ 100 \text{ l} & x = 85 \text{ l} & y = 15 \text{ l} \end{array}$$

Άρα αναμιγνύοντας 85 l του γλεύκους που διαθέτουμε και 15 l νερό λαμβάνονται 100 l διορθωμένου γλεύκους το οποίο λόγω της προσθήκης νερού που έχει οξύτητα 0 έχει άλλη οξύτητα τη z που βρίσκεται ως εξής :

$$85 \times 6 + 15 \times 0 = 100 \times z \Rightarrow z = 5,1$$

Το διορθωμένο γλεύκος οξύτητας 5,1 %o θα δώσει οίνο οξύτητας $5,1 \times 3/4 = 3,8$ γιατί όπως είναι γνωστό η οξύτητα ενός οίνου είναι τα 3/4 με 4/5 της οξύτητας του γλεύκους από το οποίο προέρχεται.

Εμείς θέλουμε τελική οξύτητα οίνου 5%o άρα η οξύτητα πρέπει να αυξηθεί κατά $5 - 3,8 = 1,2$, η αύξηση αυτή γίνεται με την προσθήκη τρυγικού οξέος. Είναι γνωστό ότι 1,5 g τρυγικού οξέος αυξάνει την οξύτητα κατά 1 g/l άρα για να διορθωθεί το γλεύκος που διαθέτουμε πρέπει να προστεθούν $1,2 \times 1,5 = 1,8$ g τρυγικού οξέος ανά 1 και για τα 100 l τελικά πρέπει να προστεθούν 180 g τρυγικού οξέος.

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι όταν γίνεται αύξηση της οξύτητας στο γλεύκος πρέπει όλοι οι υπολογισμοί να γίνονται στον οίνο, δηλαδή όλες οι οξύτητες να εκφράζονται στον οίνο και σε αυτές να γίνεται η διόρθωση.

2. Από γλεύκος περιεκτικότητας σε σάκχαρο 160 g/l και οξύτητας 10 g/l σε τρυγικό οξύ να παρασκευασθεί οίνος 12° αλκοολικών βαθμών και οξύτητας 5 g/l σε τρυγικό οξύ, για τη διόρθωση διατίθεται συμπυκνωμένο γλεύκος περιεκτικότητας σε σάκχαρο 800 g/l και οξύτητας 0 γιατί τα συμπυκνωμένα γλεύκη για να διατηρούνται καλύτερα εξουδετερώνονται.

Ο οίνος 12° προέρχεται από τη ζύμωση γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο $12 \times 17 = 204$ g/l άρα πρέπει το αραιό γλεύκος που διαθέτουμε να αναμιχθεί με το συμπυκνωμένο. Η ανάμειξη γίνεται σύμφωνα με τον κανόνα των μίξεων ως εξής :

$$\begin{array}{c} 160 & & 596 \\ & \swarrow & \searrow \\ 800 & 204 & \\ & \swarrow & \searrow \\ & 44 & \\ \hline & 640 & \end{array}$$

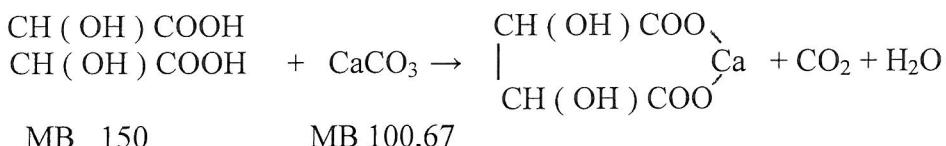
Τα 640 l του διορθωμένου γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο 204 g/l θα αποτελούνται από 596 l του γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο 160 g/l και από 44 l του συμπυκνωμένου γλεύκους περιεκτικότητας σε σάκχαρο 800 g/l.

$$\begin{array}{lll} 640 \text{ l (204\%)} & 596 \text{ l (160\%)} & 44 \text{ l (800\%)} \\ 100 \text{ l} & x = 93 \text{ l} & y = 7 \text{ l} \end{array}$$

Άρα αναμιγνύοντας 93 l του αραιού γλεύκους οξύτητας 10 g/l σε τρυγικό οξύ και 7 l του συμπυκνωμένου γλεύκους 0 οξύτητας λαμβάνοντας 100 l διορθωμένου γλεύκους με νέα οξύτητα z που βρίσκεται ως εξής :

$$93 \times 10 + 7 \times 0 = 100 \times z \Rightarrow z = 9,3$$

Για να ληφθεί οίνος οξύτητας 5 g/l σε τρυγικό οξύ πρέπει η οξύτητα του γλεύκους από το οποίο θα προέλθει να είναι $5 \times 4/3 = 6,7$, αλλά η οξύτητα του διορθωμένου γλεύκους είναι υψηλότερη (9,3) άρα πρέπει να ελαττωθεί κατά $9,3 - 6,7 = 2,6$, η ελάττωση γίνεται με την προσθήκη CaCO_3 σύμφωνα με την αντίδραση



Σύμφωνα με την αντίδραση για να ελαττωθεί η οξύτητα κατά 1 g τρυγικού οξέος στο 1 πρέπει να προστεθούν 0,67 g CaCO_3 στο 1, άρα για να ελαττωθεί η οξύτητα κατά 2,6 πρέπει να προστεθούν $2,6 \times 0,67 = 174$ g CaCO_3 για κάθε 1, για τα 100 l πρέπει να προστεθούν τελικά 174 g CaCO_3 .

Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι όταν γίνεται ελάττωση της οξύτητας στο γλεύκος πρέπει όλοι οι υπολογισμοί να γίνονται στο γλεύκος, δηλαδή όλες οι οξύτητες να εκφράζονται στο γλεύκος και σε αυτές να γίνεται η διόρθωση.

ΑΙΘΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ)

Η αιθυλική αλκοόλη, κατά κανόνα προέρχεται από την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους και είναι το δεύτερο σε ποσότητα μετά το νερό συστατικό του οίνου, αποτελεί τα 7-16% του όγκου του. Στους γλυκούς οίνους το ποσοστό αυτό μπορεί να αυξηθεί λόγω προσθήκης αλκοόλης.

Η περιεκτικότητα σε αιθυλική αλκοόλη εκφράζεται με τον αλκοολομετρικό τίτλο ή αλκοολικό βαθμό ο οποίος είναι ίσος με τον αριθμό των λίτρων αιθυλικής αλκοόλης που περιέχονται σε 100 L οίνου. Και οι δύο αυτοί όγκοι μετρούνται στους 20°C. Ο αλκοολομετρικός τίτλος συμβολίζεται με ένα αριθμό που ακολουθείται από το % vol.

Το ποσό της αλκοόλης στον οίνο έχει μεγάλη σημασία στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτήρων του οίνου, στην αντοχή του στις βακτηριακές προσβολές και γενικά επηρεάζει την ποιότητά του και την αξιολόγησή του από εμπορικής και φορολογικής σκοπιάς.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΛΚΟΟΛΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΤΙΤΛΟΥ

ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η μέθοδος αυτή συνίσταται στην απλή απόσταξη του οίνου. Η μέτρηση της πυκνότητας του αποστάγματος γίνεται με ειδικό αραιόμετρο, το αλκοολόμετρο και ο αλκοολομετρικός τίτλος προσδιορίζεται με προσέγγιση ενός δεκάτου (0.1 % vol) περίπου.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Γάλα ασβέστου Ca(OH)_2 10% : 120gr CaO διαλύονται σε ένα λίτρο αποσταγμένου νερού στους 60-70 C.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Με ογκομετρική φιάλη μετράμε 100 ml οίνου και τα φέρουμε στο βραστήρα. Η ογκομετρική φιάλη ξεπλένεται 2 φορές με 5ml αποσταγμένου νερού κάθε φορά (συνολικά 10 ml) που προστίθενται στο βραστήρα, έτσι αποκλείουμε την απώλεια έστω και μιας σταγόνας.

Για την εξουδετέρωση της οξύτητας του οίνου, με σκοπό να παρεμποδίσουμε το πέρασμα των πτητικών οξέων (οξικό, ανθρακικό και θειώδες) στο απόσταγμα, προσθέτουμε 5 ml γάλα ασβέστου 10% στα 100 ml του οίνου.

Η θέρμανση του οίνου γίνεται ήπια ώστε ο βρασμός να είναι ομαλός και να μην υπάρχει φόβιος, ιδίως στους νέους οίνους, να περάσει ο αφρός στο απόσταγμα.

Το απόσταγμα συλλέγεται στην ίδια ογκομετρική φιάλη που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των 100 ml του δείγματος ώστε να είμαστε σίγουροι ότι δεν υπάρχει απώλεια αλκοόλης. Μέσα στην ογκομετρική φιάλη τοποθετείται μικρή ποσότητα αποσταγμένου νερού έτσι ώστε ο αέρας που καταφθάνει από το άκρο του ψυκτήρα και είναι φορτωμένος με ατμούς αλκοόλης να ξεπλένεται από το νερό και να του αφήνει την αλκοόλη που μεταφέρει.

Η απόσταξη σταματάει όταν έχουμε συλλέξει τα $\frac{3}{4}$ του όγκου του υγρού που είχαμε αρχικά στο βραστήρα. Δεν πρέπει να ξεχνάμε να απομακρύνουμε την

ογκομετρική φιάλη με το απόσταγμα πριν σβήσουμε την φωτιά θέρμανσης γιατί μπορεί να συμβεί αναρρόφηση του αποστάγματος και μεταφορά του στο βραστήρα.

Φέρνουμε το απόσταγμα σε θερμοκρασία παραπλήσια με εκείνη που είχε το δείγμα πριν από την απόσταξη και συμπληρώνουμε τον όγκο του μέχρι τα 100ml με αποσταγμένο νερό. Αναδεύουμε καλά και μεταφέρουμε το υδροαλκοολικό διάλυμα σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο όπου με τη βοήθεια ενός αλκοολομέτρου μετράμε τον αλκοολομετρικό τίτλο. (Η ανάγνωση της ένδειξης γίνεται στη βάση του μηνίσκου που σχηματίζεται μεταξύ του αλκοολομέτρου και των τοιχωμάτων του κυλίνδρου.)

Ταυτόχρονα μετράμε και τη θερμοκρασία του αποστάγματος.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ

Με τη βοήθεια πινάκων υπολογίζουμε τον πραγματικό αλκοολομετρικό τίτλο. Τα παλιά αλκοολόμετρα έχουν βαθμολογηθεί στους 15°C. Στη θερμοκρασία αυτή ανάγεται αρχικά η ένδειξη που πήραμε με ένα τέτοιο αλκοολόμετρο με τη βοήθεια του 1^ο πίνακα. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του 2^ο πίνακα ανάγουμε τον αλκοολομετρικό τίτλο των 15°C σε αλκοολομετρικό τίτλο στους 20°C που είναι διεθνώς αποδεκτός.

Όταν το αλκοολόμετρο είναι βαθμολογημένο στους 20°C η αναγωγή του αλκοολομετρικού τίτλου στους 20°C (διεθνής αλκοολομετρικός τίτλος, O.I.V.) γίνεται με τον 3^ο πίνακα.

Επομένως για τη διόρθωση του αποτελέσματος ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία είναι βαθμολογημένο το αλκοολόμετρο, θα χρησιμοποιήσουμε τον αντίστοιχο πίνακα.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει μια έμμεση μέθοδος προσδιορισμού της πτητικής οξύτητας του οίνου που βασίζεται στο ότι κατά την απόσταξη της αλκοόλης αποστάζει μαζί και η μισή ποσότητα των πτητικών οξέων που υπάρχουν στον οίνο.

Σε περιπτώσεις που υπάρχει υποψία αυξημένης πτητικής οξύτητας στον οίνο και δεν υπάρχει η απαραίτητη συσκευή απόσταξης μεθ' υδρατμών μπορεί να προσδιοριστεί η πτητική οξύτητα στο απόσταγμα ως εξής:

Γίνεται η απόσταξη των 100 ml οίνου χωρίς την προσθήκη γάλα ασβέστου που θα εξουδετέρωνε τα πτητικά οξέα. Στο απόσταγμα μετρώνται οι αλκοολικοί βαθμοί και μετά όλη η ποσότητά του και τα 100 ml φέρονται σε κωνική φιάλη των 250 ml, προστίθενται μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρούνται με NaOH N/10.

Εστω α τα καταναλωθέντα ml NaOH N/10. Αυτά πολλαπλασιάζονται με το συντελεστή 0,06 για να εκφραστεί η πτητική οξύτητα σε g CH₃COOH/l οίνου. Αυτή είναι η μισή πτητική οξύτητα του οίνου οπότε διπλασιάζομενη δίνει με αρκετή ακρίβεια την ολική πτητική οξύτητα του οίνου.

$$\text{Πτητική οξύτητα} = 2 \times 0,06 \times \alpha \text{ g CH}_3\text{COOH/l}$$

‘Αναγωγή τῶν ἀληοολικῶν βαθμῶν εἰς τὴν θεωροδασίαν τῶν 15°

		É v ð e l ð e s i s t o û										à l x o o l o o u é t q o u												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46
23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Η πυκνότητα γλεύκους ή οίνου αποδίδεται δια του ειδικού βάρους στη θερμοκρασία των 15°C.

Γενικά το ειδικό βάρος των ξηρών οίνων είναι κατώτερο της μονάδας ενώ των γλυκών ανώτερο. Εηροί οίνοι με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του 0,998 πιθανόν να περιέχουν αζύμωτο σάκχαρο ή σπανιότερα να περιέχουν μεγάλα ποσά πητικών ή κόμμεων.

Αντίθετα για ξηρούς οίνους με χαμηλό ειδικό βάρος (λιγότερο από 0,985) είναι πιθανό να έχει προστεθεί αλκοόλη εκτός αν το είδος του οίνου χαρακτηρίζεται από αυξημένο ποσό αλκοόλης και μικρό ποσό εκχυλισματικών υλών άρα και μικρό ειδικό βάρος. Σημαντικό κριτήριο για την προσθήκη αλκοόλης αποτελεί η σχέση:

$$\alpha = \text{αλκοόλη(βάρος)} / \text{στερεό υπόλειμμα(βάρος)}$$

Όταν $\alpha > 4,6$ για τους ερυθρούς και 6,5 για τους λευκούς οίνους τότε έχει γίνει προσθήκη αλκοόλης.

Η προσθήκη νερού στον οίνο αλλοιώνει πολύ λίγο το ειδικό βάρος του λόγω της σύγχρονης ελάττωσης του ποσού της αλκοόλης. Η διαφορά είναι άλλοτε θετική, άλλοτε αρνητική και άλλοτε μηδέν.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (ΕΙΔΙΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ) ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

Προ του προσδιορισμού ο οίνος αναταράσσεται καλά ώστε να εκδιωχθεί το CO₂ το οποίο μπορεί να αυξήσει το ειδικό βάρος κατά μερικά δέκατα του χιλιοστού.

Ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους γίνεται με αραιόμετρο της περιοχής 0,950-1,000. Αν αυτό είναι βαθμολογημένο στους 15°C γίνεται συγχρόνως μέτρηση της θερμοκρασίας η οποία αν διαφέρει από τους 15°C γίνεται διόρθωση με βάση τον Πίνακα 1 ο οποίος έχει συνταχτεί με βάση τους πίνακες του Gay-Lussac για τη διόρθωση των αλκοολικών βαθμών και έχει τροποποιηθεί σε κάποια σημεία από τους Ribereau, Gayon και Peynaud. Η αναγωγή του ειδικού βάρους του οίνου στους 20°C γίνεται με τον Πίνακα 2.

Άλλη μέθοδος προσδιορισμού του ειδικού βάρους είναι αυτή με τη λήκυθο

Η λήκυθος ξεπλένεται καλά προ της χρήσης πρώτα με νερό και μετά με ακετόνη και μετά αφήνεται να στεγνώσει. Μόλις στεγνώσει ζυγίζεται και μετά γεμίζεται με αποσταγμένο νερό που προηγουμένως έχει βραστεί για να απαλλαγεί από το CO₂ που το καθιστά βαρύτερο, στη συνέχεια η λήκυθος τοποθετείται σε υδρόλουντρο θερμοκρασίας 15°C όπου παραμένει για μισή ώρα, μετά εξάγεται, σκουπίζεται καλά και ζυγίζεται.

Στη συνέχεια η λήκυθος ξεπλένεται με τον εξεταζόμενο οίνο, γεμίζεται με αυτόν και παραμένει πάλι στο υδρόλουντρο στους 15°C για μισή ώρα και μετά ζυγίζεται.

Το ειδικό βάρος d_o του οίνου στους 15°C λαμβάνεται από τον τύπο:

$$d_o = (\gamma - \alpha) / (\beta - \alpha)$$

όπου α = το βάρος της ληκύθου κενής

β = το βάρος της ληκύθου με αποσταγμένο νερό

γ = το βάρος της ληκύθου με τον οίνο

Με τη λήκυθο γίνεται επίσης ο προσδιορισμός του ειδικού βάρους του αποστάγματος και του υπολείμματος του οίνου.

Για το σκοπό αυτό φέρονται τα 50 ml του οίνου που το ειδικό βάρος του μετρήθηκε με τη λήκυθο στην αποστακτική συσκευή και αποστάζονται τα 2/3 του αρχικού όγκου τα οποία φέρονται στη λήκυθο της οποία ο όγκος συμπληρώνεται με αποσταγμένο νερό. Η λήκυθος παραμένει πάλι στο υδρόλουτρο στους 15°C για μισή ώρα, σκουπίζεται και ζυγίζεται.

Το ειδικό βάρος d_{ap} του αποστάγματος στους 15°C λαμβάνεται από τον τύπο:

$$d_{ap} = (\gamma_1 - \alpha) / (\beta - \alpha)$$

όπου α = το βάρος της ληκύθου κενής

β = το βάρος της ληκύθου με αποσταγμένο νερό

γ_1 = το βάρος της ληκύθου με το απόσταγμα

Από το d_{ap} με βάση τον Πίνακα υπολογίζονται οι αλκοολικοί βαθμοί του οίνου.

Τέλος το υπόλειμμα της απόσταξης φέρεται και αυτό στη λήκυθο της οποίας ο όγκος συμπληρώνεται με αποσταγμένο νερό, μετά παραμένει και αυτή στο υδρόλουτρο στους 15°C για μισή ώρα, σκουπίζεται και ζυγίζεται.

Το ειδικό βάρος d_{vp} του υπολείμματος στους 15°C λαμβάνεται από τον τύπο:

$$d_{vp} = (\gamma_2 - \alpha) / (\beta - \alpha)$$

όπου α = το βάρος της ληκύθου κενής

β = το βάρος της ληκύθου με αποσταγμένο νερό

γ_2 = το βάρος της ληκύθου με το υπόλειμμα της απόσταξης

Από το d_{vp} με βάση τον Πίνακα 2 του Ackerman υπολογίζεται το στερεό υπόλειμμα του οίνου.

Πίναξ

ύπολογισμοῦ τοῦ στερεοῦ ύπολλείματος τοῦ οίνου ἐκ τοῦ εἰδικοῦ βάρους τοῦ συμπληρωθέντος ύπολείματος ἀποστάξεως ($15^{\circ}/15^{\circ}$) κατὰ E. Ackermann.

d	E	d	E	d	E
1,0060	14,4	1,0100	24,0	1,0140	33,6
1	14,6	1	24,2	1	33,8
2	14,9	2	24,5	2	34,1
3	15,1	3	24,7	3	34,3
4	15,4	4	25,0	4	34,6
5	15,6	5	25,2	5	34,8
6	15,8	6	25,4	6	35,0
7	16,1	7	25,7	7	35,3
8	16,3	8	25,9	8	35,5
9	16,6	9	26,2	9	35,8
1,0070	16,8	1,0110	26,4	1,0150	36,0
1	17,0	1	26,6	1	36,2
2	17,3	2	26,9	2	36,5
3	17,5	3	27,1	3	36,7
4	17,8	4	27,4	4	37,0
5	18,0	5	27,6	5	37,2
6	18,2	6	27,8	6	37,4
7	18,5	7	28,1	7	37,7
8	18,7	8	28,3	8	37,9
9	19,0	9	28,6	9	38,2
1,0080	19,2	1,0120	28,8	1,0160	38,5
1	19,4	1	29,0	1	38,8
2	19,7	2	29,3	2	39,1
3	19,9	3	29,5	3	39,4
4	20,2	4	29,8	4	39,7
5	20,4	5	30,0	5	40,0
6	20,6	6	30,2	6	40,2
7	20,9	7	30,5	7	40,5
8	21,1	8	30,7	8	40,8
9	21,4	9	31,0	9	41,1
1,0090	21,6	1,0130	31,2	1,0170	41,4
1	21,8	1	31,4	1	41,7
2	22,1	2	31,7	2	42,0
3	22,3	3	31,9	3	42,3
4	22,6	4	32,2	4	42,6
5	22,8	5	32,4	5	42,9
6	23,0	6	32,6	6	43,1
7	23,3	7	32,9	7	43,4
8	23,5	8	33,1	8	43,7
9	23,8	9	33,4	9	44,0

d=Εἰδικὸν βάρος τοῦ διαλύματος τοῦ στερεοῦ ύπολείματος εἰς $15^{\circ}/15^{\circ}$.

E=Στερεόν ύπόλειμμα (έκχύλισμα) εἰς γραμμάρια κατὰ λίτρον

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΟΙΝΟΥ

ΟΡΙΣΜΟΣ

Στερεό υπόλειμμα ολικό καλείται το σύνολο των ουσιών του οίνου οι οποίες σε καθορισμένες φυσικές συνθήκες δεν είναι πτητικές. Οι φυσικές αυτές συνθήκες καθορίζονται έτσι ώστε οι ουσίες που αποτελούν το στέρεο υπόλειμμα να υφίστανται τη μικρότερη δυνατή αλλοίωση.

Στέρεο υπόλειμμα μη ανάγον καλείται το ολικό στερεό υπόλειμμα από το οποίο έχουν αφαιρεθεί τα ολικά σάκχαρα.

Στερεό υπόλειμμα ανηγμένο καλείται το ολικό στερεό υπόλειμμα από το οποίο έχει αφαιρεθεί η ολική ποσότητα των σακχάρων που υπερβαίνει το 1 g/l, η ποσότητα του θειικού καλίου που υπερβαίνει το 1 g/l, ο μαννίτης (αν υπάρχει) καθώς και κάθε χημική ουσία που ίσως έχει προστεθεί στον οίνο.

Υπόλοιπο του στερεού υπολείμματος είναι το μη ανάγον στερεό υπόλειμμα από το οποίο έχει αφαιρεθεί η μόνιμη οξύτητα εκφρασμένη σε τρυγικό οξύ.

Το στερεό υπόλειμμα εκφράζεται σε g/l και προσδιορίζεται με προσέγγιση 0,5 g περίπου.

Ο προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος στους οίνους είναι χρήσιμος γιατί συμμετέχει στην εκτίμηση της φύσης και της αξίας αυτών, ειδικά μας ενδιαφέρει στις περιπτώσεις που έχει γίνει προσθήκη νερού, αλκοόλης ή σακχάρου στους οίνους.

Το στερεό υπόλειμμα στους ξηρούς οίνους είναι 20-30 g/l ενώ στους γλυκούς ή ημιγλυκους εξαρτάται από την περιεκτικότητα τους σε σάκχαρα. Ξηροί οίνοι που παρουσιάζουν αυξημένο στερεό υπόλειμμα πιθανόν να έχουν υποστεί νοθεία με σάκχαρο, τρυγικό οξύ ή NaCl ενώ με μειωμένο στερεό υπόλειμμα πιθανόν να έχει προστεθεί αλκοόλη.

Παλαιότερα ο προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος γινόταν με την άμεση μέθοδο όπου μια ποσότητα οίνου (50ml) τοποθετείτο σε κάψα από πλατίνα και εξατμίζονταν με θέρμανση στο υδρόλοντρο στους 100°C για 6 ώρες, το παραμένον υπόλειμμα ζυγιζόταν και πολλαπλασιαζόμενο επί 50 έδινε το στερεό υπόλειμμα του οίνου σε g/l.

Η μέθοδος αυτή στην εφαρμογή της επηρεαζόταν από πολλούς παράγοντες όπως από τον τρόπο και τη διάρκεια θέρμανσης, το σχήμα και τις διαστάσεις της χρησιμοποιούμενης κάψας κλπ και γενικά έπρεπε να γίνει υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες για να είναι τα αποτελέσματα συγκρίσιμα διότι μαζί με την αλκοόλη και το νερό εξατμίζεται και μέρος της γλυκερίνης και του γαλακτικού οξέος καθώς και νερό που προέρχεται από εστεροποιήσεις ενώ συγχρόνως λαμβάνουν χώρα διασπάσεις σακχάρων, οξείδωση δειγκών υλών κλπ. Συνέπεια όλων αυτών ήταν η εύρεση αποτελεσμάτων μικρότερων των πραγματικών διότι η ελάττωση του στερεού υπολείμματος λόγω απωλειών ήταν μεγαλύτερη της αύξησης λόγω οξειδώσεων.

Το στερεό υπόλειμμα προσδιορίζεται και με δύο έμμεσες μεθόδους:

- Η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής πυκνότητας του υπολείμματος της απόσταξης με αραιόμετρο ή με λήκυθο και το στερεό υπόλειμμα υπολογίζεται από τον πίνακα του Ackerman.
- Επίσημη μέθοδος της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Προσδιορίζεται η σχετική πυκνότητα του υπολείμματος έμμεσα με τον τύπο του Tabarie:

$$d_r = d_v - d_a + 1$$

όπου:

d_r η σχετική πυκνότητα του στερεού υπολείμματος χωρίς αλκοόλη στους 20°C ως προς νερό 20°C.

d_v η σχετική πυκνότητα του οίνου στους 20°C ως προς νερό 20°C (διορθωμένη ως προς την πτητική οξύτητα).

$$D_v = D_{20}^{20} - 0,0000086\alpha$$

όπου α = η πτητική οξύτητα σε meq/l.

d_a η σχετική πυκνότητα στους 20°C υδροαλκοολικού μίγματος του ίδιου αλκοολικού τίτλου με τον οίνο ως προς νερό 20°C.

Είναι δυνατόν να υπολογιστεί επίσης η d_r από την πυκνότητα στους 20°C με τη βοήθεια του τύπου

$$d_r = 1,0018 (\rho_v - \rho_a) + 1,000$$

όπου ο συντελεστής 1,0018 μπορεί να ληφθεί στην πράξη ως 1 όταν η πυκνότητα του οίνου ρ_v είναι μικρότερη του 1,05, γεγονός που συμβαίνει συνήθως.

Για να προσδιοριστεί το στερεό υπόλειμμα ενός οίνου με δεδομένα την πυκνότητά του σε κάποια θερμοκρασία και τον αλκοολικό βαθμό του σε κάποια θερμοκρασία επίσης, γίνεται η παρακάτω διαδικασία:

Με τον Πίνακα 1 διορθώνεται η πυκνότητα του οίνου ανάλογα της θερμοκρασίας και του αλκοολικού βαθμού και λαμβάνεται το D_{15}^{15} .

Με τον Πίνακα 2 υπολογίζεται η πυκνότητα ρ_{20} ή d_v του οίνου από την πυκνότητα D_{15}^{15} .

Με τον Πίνακα 3 από τον αλκοολικό βαθμό του οίνου και τη θερμοκρασία λαμβάνεται το d_a στους 20°C.

Έχοντας τις πυκνότητες d_v και d_a από τον τύπο του Tabarie βρίσκεται το d_r και από τον Πίνακα 4 υπολογίζεται το ολικό στερεό υπόλειμμα του οίνου σε g/l.

Πίναξ

διορθώσεως της πυκνότητος του οίνου ἀναλόγως της θερμοκρασίας
καὶ τοῦ ἀλκοολικοῦ βαθμοῦ.

⁷Ἐὰν ἡ θερμοκρασία του οίνου εἶναι κατωτέρα τῶν 15°, αἱ κάτωθι διορθώσεις ἀφαιροῦνται
ἀπὸ τὸ τρίτον δεκαδικὸν ψηφίον του εἰδίκοῦ βάρους, ἐὰν δὲ εἶναι ἀνωτέρα τῶν 15°,
προστίθενται εἰς αὐτό.

	Αλκοολικὸς βαθμὸς του οίνου																
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	5	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,8	1,9	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8
2	6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,2	1,4	1,7	1,8	1,9	2,0	2,2	2,4	2,5
3	7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,3	1,5	1,7	1,7	1,8	2,0	2,0	2,2
4	8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
5	9	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6
6	10	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	1,2	1,3	1,4
7	11	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2
8	12	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9
9	13	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6
10	14	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
11	16	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
12	17	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6
13	18	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9
14	19	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2
15	20	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5
16	21	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	
17	22	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
18	23	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	2,0	2,1	2,1	2,3	2,4
19	24	1,6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,8	1,8	1,8	1,9	2,0	2,0	2,2	2,3	2,4	2,6	2,6
20	25	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,5	2,6	2,7	2,9	2,9
21	26	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3	2,4	2,4	2,6	2,6	2,8	2,9	3,0	3,2	3,3
22	27	2,3	2,3	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,7	2,7	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,6
23	28	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,4	3,6	3,7	3,9	4,0
24	29	2,9	2,8	2,9	2,9	3,0	3,0	3,2	3,2	3,3	3,3	3,6	3,7	3,9	4,0	4,2	4,4
25	30	3,0	3,1	3,1	3,2	3,2	3,3	3,4	3,6	3,6	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,5	4,7

Π.χ.: Οίνος 12 ἀλκοολικῶν βαθμῶν ἔχει εἰδ. βάρος 0,9970 εἰς 11°. Τὸ διορθωμένον
εἰδ. βάρος (εἰς 15°) εἶναι 0,9970 — 0,0007 = 0,9963. ⁷Ετερος οίνος 12 ἀλκοολικῶν βαθμῶν
ἔχει εἰδ. βάρος 0,9920 εἰς 30°. Τὸ διορθωμένον εἰδ. βάρος εἶναι 0,9920 + 0,0036 = 0,9956.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΟΣ ρ_{20}
 ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΟΣ D_{15}^{15}

$$\rho_{20} = D_{15}^{15} - \frac{C}{1000}$$

Π Ι Ν Α Ζ XIII
 Διετούνους Εηρούς

'Αλκοολ.βαθμοί	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Διόρθωσις C	1,8	1,9	1,9	1,9	2,0	2,0	2,0	2,1	2,1	2,2	2,2
'Αλκοολ.βαθμοί	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
Διόρθωσις C	2,3	2,4	2,4	2,5	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9	3,0	

Π Ι Ν Α Ζ XIV
 Διετούνους φυσικά και συμπεπυκνωμένα

Σχετ.Πυκν.	1,040	1,060	1,080	1,100	1,120	1,140	1,160	1,180	1,200	1,220
Διόρθωσις	2,2	2,3	2,5	2,7	2,9	3,0	3,2	3,3	3,5	3,6
Σχετ.Πυκν.	1,240	1,260	1,280	1,300	1,320	1,340	1,360	1,380	1,400	
Διόρθωσις	3,8	4,0	4,2	4,3	4,5	4,6	4,7	4,8	4,8	

Π Ι Ν Α Ζ XV
 Διετούνους γλυκεῖ,

Σχετ.Πυκνότης	1,000	1,020	1,040	1,060	1,080	1,100	1,120	
Αλκοόλ.	10°	2,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,9	3,1
	13°	2,1	2,3	2,5	2,7	2,8	3,1	3,2
Βαθμοί	15°	2,2	2,5	2,7	2,9	3,0	3,3	3,4
	17°	2,3	2,6	2,8	3,0	3,1	3,4	3,5
	19°	2,5	2,8	3,0	3,2	3,3	3,6	3,7
	21°	2,7	2,9	3,1	3,3	3,4	3,7	3,8

ΔΙΕΘΝΗΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΟΣ ΤΙΤΛΟΣ ΣΤΟΥΣ 20 °C

Πίνακας φαινομενικών πυκνοτήτων ύδραλκοολικών μειγμάτων — λήκυθος άπό κοινό γυαλί — πυκνότητα στους 1 °C διορθωμένη ώς πρός τήν άνωση του άέρα

*Αλκοολικός τίτλος κατ' Όγκο % vol

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21												
0	986,63	1,00	985,63	0,96	984,67	0,92	983,75	0,87	982,88	0,84	982,04	0,81	981,23	0,77	980,46	0,75	979,71	0,73	978,98	0,72	978,26	0,70	977,56	0,70
1	+ 0,03 986,66 + 0,02	1,01 985,65 + 0,01	0,97 984,68 0,00	0,93 0,01	0,89 0,03	0,00 0,04	0,02 0,05	0,04 0,06	0,05 0,08	0,07 0,09	0,07 0,09	0,09 0,10	0,09 0,12	0,09 0,14	0,11 0,17	0,13 0,22	0,13 0,22	0,13 0,17	0,13 0,17	0,13 0,17	0,13 0,17	0,13 0,17	0,13 0,17	
2	986,68 0,00	1,02 0,01	985,66 0,01	0,98 0,02	984,68 0,04	0,94 0,05	983,74 0,06	0,91 0,08	982,83 0,08	0,87 0,08	981,96 0,08	0,84 0,10	981,12 0,12	0,81 0,10	980,31 0,14	0,79 0,14	979,52 0,16	0,77 0,16	978,75 0,16	0,76 0,16	977,99 0,18	0,75 0,18	977,24 0,74	0,72 0,74
3	986,68 0,01	1,03 1,04	985,65 985,63	0,99 1,00	984,66 0,93	0,96 0,90	983,70 0,92	0,92 0,90	982,78 0,88	0,88 0,86	981,90 0,83	0,86 0,81	981,04 0,80	0,83 0,79	980,21 0,10	0,81 0,78	979,40 0,14	0,79 0,14	978,61 0,14	0,78 0,14	977,83 0,16	0,77 0,16	977,06 0,76	0,76 0,76
4	986,67 0,02	1,04	985,63 0,03	0,98	984,63 0,05	0,93 0,06	983,66 0,08	0,90 0,09	982,73 0,87	0,90 0,85	981,83 0,91	0,80 0,83	980,96 0,11	0,85 0,13	979,28 0,14	0,81 0,14	978,47 0,16	0,80 0,16	977,67 0,18	0,79 0,18	976,88 0,20	0,79 0,20	976,06 0,79	0,79 0,79
5	986,65	1,05	985,60	1,02	984,58	0,98	983,60	0,95	982,65	0,91	981,74	0,89	980,85	0,87	979,98	0,84	979,14	0,83	978,31	0,82	977,49	0,81	976,68	0,81
6	0,04 986,61 0,05	1,07	985,54	1,02	984,52	0,99	983,53	0,96	982,57	0,93	981,64	0,90	980,74	0,89	979,85	0,86	978,99	0,85	978,14	0,84	977,30	0,83	976,47	0,83
7	986,56 0,07	1,08	985,48	1,04	984,44	1,00	983,44	0,97	982,47	0,95	981,52	0,92	980,60	0,90	979,70	0,88	978,82	0,87	977,95	0,85	976,10	0,85	976,25	0,85
8	986,49 0,08	1,09	985,40	1,05	984,35	1,01	983,34	0,98	982,36	0,96	981,40	0,94	980,46	0,92	979,54	0,90	978,64	0,88	977,76	0,87	976,89	0,87	976,02	0,87
9	986,41 0,10	1,09	985,32	1,06	984,26	1,03	983,23	1,00	982,23	0,97	981,26	0,95	980,31	0,93	979,38	0,92	978,48	0,90	977,56	0,89	976,67	0,89	975,78	0,89
10	986,31	1,10	985,21	1,07	984,14	1,04	983,10	1,01	982,09	0,99	981,10	0,96	980,14	0,94	979,20	0,93	978,27	0,92	977,35	0,91	976,44	0,91	975,53	0,91
11	0,10 986,21 0,12	1,11	985,10	1,08	984,02	1,05	982,97	1,03	981,94	1,00	980,94	0,97	979,97	0,96	979,01	0,95	978,06	0,94	977,12	0,93	976,19	0,93	975,26	0,92
12	986,09 0,13	1,12	984,97	1,09	983,88	1,06	982,82	1,04	981,78	1,01	980,77	0,99	979,78	0,98	978,80	0,96	977,84	0,95	976,88	0,95	975,93	0,94	974,99	0,94
13	985,96 0,15	1,13	984,83	1,10	983,73	1,07	982,66	1,05	981,61	1,03	980,58	1,00	979,58	0,99	978,59	0,98	977,61	0,97	976,64	0,97	975,67	0,96	974,71	0,96
14	985,81 0,15	1,14	984,67	1,11	983,56	1,08	982,48	1,06	981,42	1,04	980,38	0,99	979,36	1,02	978,36	0,99	977,37	0,99	976,38	0,98	975,40	0,98	974,42	0,98
15	985,66	1,15	984,51	1,12	983,39	1,09	982,30	1,07	981,23	1,05	980,18	1,04	979,14	1,02	978,12	1,01	977,11	1,00	976,11	0,99	975,12	1,00	974,12	1,00
16	0,17 985,49 0,17	1,16	984,33	1,13	983,20	1,10	982,10	1,08	981,02	1,06	979,96	1,05	978,91	1,04	977,87	1,02	976,85	1,01	975,83	1,01	974,82	1,01	973,81	1,02
17	985,32 0,19	1,17	984,15	1,14	983,01	1,11	981,90	1,09	980,81	1,08	979,73	1,06	978,67	1,05	977,62	1,04	976,58	1,04	975,54	1,02	974,52	1,02	973,50	1,04
18.	985,13 0,20	1,17	983,96	1,15	982,81	1,13	981,68	1,11	980,57	1,09	979,48	1,07	978,41	1,06	977,35	1,05	976,30	1,05	975,25	1,04	974,21	1,04	973,17	1,05
19	984,93 0,22	1,18	983,75	1,16	982,59	1,14	981,45	0,24	980,33	1,10	979,23	0,28	978,15	1,08	977,08	1,07	976,01	1,06	974,94	1,05	973,89	1,06	972,83	1,06
20	984,71	1,19	983,52	1,17	982,35	1,14	981,21	1,13	980,08	1,11	978,97	1,10	977,87	1,08	976,79	1,08	975,71	1,08	974,63	1,07	973,56	1,08	972,48	1,08

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21												
20	984,71	1,19	983,52	1,17	982,35	1,14	981,21	1,13	980,08	1,11	978,97	1,10	977,87	1,08	976,79	1,08	975,71	1,08	974,63	1,07	973,56	1,08	972,48	1,08
21	0,23 984,48	1,19	0,23 983,29	1,17	0,23 982,12	1,16	0,25 980,96	1,14	0,26 979,82	1,13	0,28 978,69	1,11	0,29 977,58	1,10	0,31 976,48	1,09	0,32 975,39	1,09	0,33 974,30	1,09	0,35 973,21	1,09	0,36 972,12	1,09
22:	0,23 984,25	1,20	0,24 983,05	1,18	0,25 981,97	1,17	0,26 980,70	1,15	0,27 979,55	1,14	0,28 978,41	1,12	0,29 977,29	1,12	0,31 976,17	1,10	0,32 975,07	1,10	0,33 974,97	1,10	0,35 974,86	1,11	0,37 974,76	1,11
23	0,24 984,01	1,21	0,25 982,80	1,19	0,26 981,61	1,18	0,26 980,43	1,16	0,27 979,27	1,15	0,28 978,12	1,13	0,29 976,99	1,13	0,31 975,86	1,12	0,32 974,74	1,11	0,33 973,63	1,12	0,36 972,51	1,12	0,38 971,39	1,13
24	0,25 983,76	1,22	0,26 982,54	1,20	0,27 981,34	1,19	0,28 980,15	1,17	0,29 978,98	1,16	0,30 977,82	1,14	0,31 976,68	1,14	0,32 975,54	1,13	0,33 974,41	0,35	0,36 973,28	1,13	0,38 972,15	1,14	0,39 971,01	1,14
25	983,50	1,23	982,27	1,21	981,06	1,20	979,86	1,18	978,68	1,17	977,51	1,16	976,36	1,15	975,21	1,15	974,06	1,14	972,92	1,15	971,77	1,15	970,62	1,15
26	0,27 983,23	1,24	0,28 981,99	1,22	0,29 980,77	1,20	0,30 979,57	1,19	0,31 978,38	1,18	0,32 977,20	1,17	0,33 976,03	1,16	0,34 974,87	1,16	0,35 973,71	1,16	0,37 972,55	1,16	0,39 971,39	1,16	0,41 970,23	1,17
27	0,29 982,94	1,24	0,29 981,70	1,23	0,30 980,47	1,21	0,31 979,26	1,20	0,32 978,06	1,19	0,33 976,87	1,18	0,34 975,69	1,18	0,35 974,51	1,17	0,36 973,34	1,17	0,37 972,17	1,17	0,40 971,00	1,18	0,41 969,82	1,18
28	0,30 982,65	1,25	0,31 981,40	1,23	0,32 980,17	1,22	0,33 978,95	1,21	0,34 977,74	1,20	0,35 976,54	1,20	0,36 975,34	1,19	0,37 974,15	1,19	0,38 972,96	1,18	0,39 971,78	1,18	0,40 970,60	1,19	0,42 969,41	1,20
29	0,31 982,35	1,26	0,32 981,09	1,24	0,33 979,85	1,23	0,34 978,62	1,22	0,35 977,40	1,21	0,36 976,19	1,21	0,37 975,38	1,20	0,38 973,78	1,20	0,39 972,58	1,19	0,40 970,20	1,21	0,42 968,99	1,21		
30	982,04	1,27	980,77	1,25	979,52	1,24	978,28	1,23	977,05	1,22	975,83	1,21	974,62	1,21	972,20	1,21	970,99	1,21	969,78	1,22	968,56	1,23		
31	0,32 981,72	1,27	0,32 980,45	1,26	0,33 979,19	1,25	0,34 977,94	1,24	0,35 976,70	1,23	0,36 975,47	1,22	0,37 974,25	1,22	0,38 973,03	1,22	0,39 971,81	1,22	0,40 970,59	1,23	0,42 969,36	1,23	0,43 968,13	1,24
32	0,33 981,39	1,28	0,34 980,11	1,26	0,35 978,85	1,26	0,36 977,59	1,25	0,37 976,34	1,24	0,38 975,10	1,23	0,39 973,87	1,23	0,40 972,64	1,23	0,41 971,41	1,24	0,42 970,17	1,24	0,43 968,93	1,25	0,45 967,68	1,26
33	0,34 981,05	1,28	0,35 979,77	1,27	0,36 978,50	1,26	0,37 977,24	1,26	0,38 975,78	1,25	0,39 974,73	1,25	0,40 973,48	1,24										

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι

γιά τόν ύπολογισμό του όλικου στερεού ύπολείμματος (g/l)

Σχετική πυκνότητα μέ 2 δεκαδικά	Τρίτο δεκαδικό ψηφίο της σχετικής πυκνότητας									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Γραμμάρια στερεού ύπολείμματος στό λίτρο										
1,00	0	2,6	5,1	7,7	10,3	12,9	15,4	18,0	20,6	23,2
1,01	25,8	28,4	31,0	33,6	36,2	38,8	41,3	43,9	46,5	49,1
1,02	51,7	54,3	56,9	59,5	62,1	64,7	67,3	69,9	72,5	75,1
1,03	77,7	80,3	82,9	85,5	88,1	90,7	93,3	95,9	98,5	101,1
1,04	103,7	106,3	109,0	111,6	114,2	116,8	119,4	122,0	124,6	127,2
1,05	129,8	132,4	135,0	137,6	140,3	142,9	145,5	148,1	150,7	153,3
1,06	155,9	158,6	161,2	163,8	166,4	169,0	171,6	174,3	176,9	179,5
1,07	182,1	184,8	187,4	190,0	192,6	195,2	197,8	200,5	203,1	205,8
1,08	208,4	211,0	213,6	216,2	218,9	221,5	224,1	226,8	229,4	232,0
1,09	234,7	237,3	239,9	242,5	245,2	247,8	250,4	253,1	255,7	258,4
1,10	261,0	263,6	266,3	268,9	271,5	274,2	276,8	279,5	282,1	284,8
1,11	287,4	290,0	292,7	295,3	298,0	300,6	303,3	305,9	308,6	311,2
1,12	313,9	316,5	319,2	321,8	324,5	327,1	329,8	332,4	335,1	337,8
1,13	340,4	343,0	345,7	348,3	351,0	353,7	356,3	359,0	361,6	364,3
1,14	366,9	369,6	372,3	375,0	377,6	380,3	382,9	385,6	388,3	390,9
1,15	393,6	396,2	398,9	401,6	404,3	406,9	409,6	412,3	415,0	417,6
1,16	420,3	423,0	425,7	428,3	431,0	433,7	436,4	439,0	441,7	444,4
1,17	447,1	449,8	452,4	455,2	457,8	460,5	463,2	465,9	468,6	471,3
1,18	473,9	476,6	479,3	482,0	484,7	487,4	490,1	492,8	495,5	498,2
1,19	500,9	503,5	506,2	508,9	511,6	514,3	517,0	519,7	522,4	525,1
1,20	527,8	530,5	533,3	536,0	538,7	541,4	544,1	546,8	549,6	552,3
1,21	555,0	557,7	560,4	563,1	565,8	568,5	571,2	573,9	576,6	579,3
1,22	582,0	584,8	587,5	590,2	593,0	595,7	598,4	601,1	603,9	606,6
1,23	609,3	612,1	614,8	617,5	620,3	623,0	625,7	628,4	631,2	633,9
1,24	636,6	639,4	642,1	644,9	647,6	650,3	653,1	655,8	658,6	661,3
1,25	664,0	666,8	669,5	672,3	675,0	677,7	680,5	683,2	686,0	688,7
1,26	691,4	694,2	697,0	699,8	702,5	705,3	708,1	710,8	713,6	716,4
1,27	719,1	721,9	724,7	727,4	730,2	732,9	735,7	738,5	741,2	744,0
1,28	746,7	749,5	752,3	755,1	757,8	760,6	763,4	766,1	768,9	771,7
1,29	774,4	777,2	780,0	782,8	785,6	788,3	791,1	793,9	796,7	799,5
1,30	802,3	805,0	807,8	810,6	813,4	816,2	819,0	821,8	824,6	827,4
1,31	830,2	833,1	835,9	838,7	841,5	844,3	847,1	849,9	852,7	855,5
1,32	858,3	861,2	864,0	866,8	869,6	872,4	875,3	878,1	880,9	883,7
1,33	886,5	889,4	892,2	895,0	897,9	900,7	903,5	906,4	909,2	912,0
1,34	914,8	917,7	920,5	923,3	926,2	929,0	931,8	934,7	937,5	940,3
1,35	943,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Συμπληρωματικός πίνακας

Τέταρτο δεκαδικό ψηφίο της σχετικής πυκνότητας	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Γραμμάρια στερεού ύπολείμματος στό λίτρο	0,26	0,52	0,78	1,04	1,30	1,56	1,82	2,08	2,34

ΑΠΟΣΙΔΗΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ

Η περιεκτικότητα των κρασιών σε σίδηρο είναι συνήθως 1-5 mg/l, αρκετές φορές όμως μπορεί να φθάσει σε 10-30 mg/l από τυχόν επαφή του κρασιού με μεταλλικές επιφάνειες κατά την επεξεργασία του.

Όταν η περιεκτικότητα σε σίδηρο ξεπερνά τα 10 mg/l το κρασί είναι επιρρεπές σε θολώματα ή σε οξειδωτικές αλλοιώσεις, αυτό φυσικά σε συνδιασμό και με άλλους παράγοντες (pH, οξέα, συγκέντρωση φωσφορικών και ταννίνης).

Ο σίδηρος απαντά στο κρασί με δισθενή ή τρισθενή μορφή ανάλογα με τις οξειδωτικές συνθήκες του κρασιού (οι δύο αυτές μορφές σιδήρου απαντούν ή σαν ελεύθερα ιόντα ή σαν διαλυτά σύμπλοκα με συστατικά όπως τα κιτρικά ιόντα). Στα νέα κρασιά λόγω της αναγωγικής ενέργειας κατά τη ζύμωση περιέχονται σχεδόν μόνον άλατα του δισθενούς σιδήρου ενώ κατά τις μεταγγίσεις και την ωρίμανση λόγω της επίδρασης του οξυγόνου του αέρα οξειδώνονται τα άλατα αυτά σε άλατα του τρισθενούς σιδήρου, τα οποία προκαλούν τα διάφορα θολώματα π.χ. ο τρισθενής σίδηρος ενώνεται με τις ταννίνες και σχηματίζει αδιάλυτα κολλοειδή σύμπλοκα του τρισθενούς σιδήρου (δεψικός σίδηρος-μελάνωση ή μαύρο θόλωμα) και με φωσφορικά (φωσφορικός σίδηρος-λευκό θόλωμα), ιδιαίτερα δταν το κρασί είναι πτωχό σε οξέα και πλούσιο σε ταννίνες ή φωσφορικά.

Ενας τρόπος πρόληψης των αλλοιώσεων αυτών είναι η χημική αποσιδήρωση των κρασιών δηλαδή η ελάττωση της περιεκτικότητάς των σε σίδηρο. Η εργασία συνίσταται στη μετατροπή διαλυτών αλάτων του σιδήρου σε αδιάλυτα τοιαύτα τα οποία μετά απομακρύνονται με διήθηση, έτσι επιτυγχάνεται η ελάττωση της περιεκτικότητάς σε σίδηρο στα κανονικά όρια.

Η αποσιδήρωση γίνεται με σιδηροκυανιούχο κάλιο $K_4(Fe(CN)_6)^+$ Zn_2O μέθοδος που προτάθηκε πρώτα από τον Möslinger. Το σιδηροκυανιούχο κάλιο αντιδρά με τα άλατα του τρισθενούς σιδήρου και σχηματίζει ίζημα το κυανούν του Βερολίνου $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$ από το οποίο ονομάζεται

η μέθοδος αυτή της αποσιδήρωσης και κυανή διαύγαση. Στα νέα κρασιά το σιδηροκυανιούχο κάλιο σχηματίζεται με τον δισθενή σίδηρο λευκά ιζηματα της σύνθεσης $K_2Fe(Fe(CN)_6)$ και $Fe_2(Fe(CN)_6)$ τα οποία στον αέρα οξειδώνονται και σχηματίζεται πάλι κυανούν του Βερολίνου.

Το σιδηροκυανιούχο κάλιο αντιδρά εκτός από το σίδηρο και με το χαλκό και το ψευδάργυρο και σχηματίζεται με το χαλκό ένα καστανέρυθρο ιζημα, το σιδηροκυανιούχο χαλκό $Cu_2(Fe(CN)_6)$ και με τον ψευδάργυρο ένα λευκό ιζημα, το σιδηροκυανιούχο ψευδάργυρο $Zn_2(Fe(CN)_6)$. Από τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα άλατα το πιό δυσδιάλυτο είναι αυτό του ψευδαργύρου, μετά του χαλκού και τελευταίο του σιδήρου, έτσι όταν προστίθεται σιδηροκυανιούχο κάλιο σε κρασί που περιέχει και τα τρία, πρώτα καταβυθίζεται ο ψευδάργυρος μετά ο χαλκός και τελευταίος ο σίδηρος.

Η αποσιδήρωση μειώνει επίσης τις πρωτεΐνικές ουσίες του κρασιού γιατί ο σιδηροκυανιούχος σίδηρος προσροφά και παρασύρει τις αζωτούχες ουσίες του κρασιού. Τέλος η αποσιδήρωση φαίνεται να επιταχύνει την παλαιώση του κρασιού.

Στην αποσιδήρωση του κρασιού χρησιμοποιούνται συνήθως 4-25 g σιδηροκυανιούχου καλίου στα 100 l. Η απαιτούμενη ποσότητα μπορεί να υπολογισθεί με τον προσδιορισμό του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου στο κρασί οπότε 1 g τρισθενούς σιδήρου χρειάζεται 5,672 g $K_4(Fe(CN)_6)$ Zn_2O ενώ 1 g δισθενούς σιδήρου 7,564 g αυτού. Επειδή όμως υπάρχουν στο κρασί και άλλα μέταλλα (Cu, Zn, Mn) είναι καλύτερα η απαιτούμενη ποσότητα του σιδηροκυανιούχου καλίου να καθορισθεί με δοκιμές.

Σε αρκετά κράτη δεν επιτρέπεται η χρησιμοποίηση του σιδηροκυανιούχου καλίου από φύβο μήπως λόγω κακού υπολογισμού παραμείνει περίσσεια αυτού στο κρασί η οποία παρουσία των οξέων του κρασιού υπάρχει κίνδυνος να διασπαστεί σε υδροκυάνιο ή τα παφάγωγά του.

Στα λευκά κρασιά η αποσιδήρωση υποβοηθείται με την προσθήκη ζελατίνης (2,5 g/100 l) και ταννίνης (2,5 g/100 l), ενώ στα κόκκινα κρασιά που είναι πλούσια σε ταννίνες με την προσθήκη ζελατίνης μόνο (2,5 g/100 l).

Επίσης κρασιά με μεγάλο ρΗ (-3,8) πλούσια σε εκχύλισμα και πρωτεΐνικές ουσίες εμφανίζουν δυσκολία στη κυανή διαύγαση γιατί το σιδηροκυανιούχο κάλιο δεν μπορεί να δεσμεύσει τα ιόντα των μετάλλων που προστατεύονται με την κολλοειδή μορφή, στην περίπτωση αυτή προστίθεται Μπεντονίτης (3-4 kg/1000 l) για να υποβοηθήσει την διαύγαση Παρόμοιες δυσκολίες εμφανίζονται και σε κρασιά ευαίσθητα στην οξείδωση οπότε για να υποβοηθήσει η διαύγαση πρέπει το κρασί να θειώνεται ώστε το ελεύθερο θειώδες να φθάσει τα 20 mg/l.

Αρχή της Μεθόδου

Το πιοσόν του σιδηροκυανιούχου καλίου που χρειάζεται για την αποσιδήρωση καθορίζεται με δοκιμές σε μικρές ποσότητες κρασιού όπως προτάθηκε από τους von de Heide και Ribereau-Gayon και σύμφωνα με τον παρακάτω τρόπο.

Σε 4 κυλίνδρους που περιέχουν από 100 ml κρασιού προστίθεται διάλυμα $K_4(Fe(CN)_6) + 3H_2O$ 1% σε ποσά 0,5, 1,5, 2,5 και 3,5 ml τα οποία αντιστοιχούν σε 5, 15, 25 και 35 g σιδηροκυανιούχου καλίου ανά 100 l κρασιού. Μετά από λίγα λεπτά προστίθενται μικρά ποσά τανίνης και ζελατίνης για να διευκολύνουν την καθίζηση, μετά από καλή ανατάραξη τα δείγματα διηθούνται και το διήθημα δοκιμάζεται με σταγόνες διαλύματος στυπτηρίας σιδήρου και υδροχλωρικού οξέος 10% αν περιέχει περίσσεια $K_4(Fe(CN)_6)$, οπότε θα εμφανισθεί το χαρακτηριστικό κυανού χρώμα. (Στο εργαστήριο τα δείγματα, μετά την προσθήκη του σιδηροκυανιούχου καλίου, αφέθηκαν για 1 ημέρα τουλάχιστον για να καταβυθιστεί το κυανούν του Βερολίνου και κατόπιν προστέθηκαν σταγόνες Fehling A ($CuSO_4$) στο υπερκείμενο διαυγές διάλυμα, όπου υπάρχει περίσσεια $K_4(Fe(CN)_6)$ σχηματίζεται το καστανέρυθρο ζημα του σιδηροκυανιούχου χαλκού $Cu_2(Fe(CN)_6)$. Εστω ότι το πρώτο από τα δείγματα δεν έδειξε περίσσεια $K_4(Fe(CN)_6)$ ενώ έδειξε το δεύτερο, αυτό σημαίνει ότι η απαιτούμενη ποσότητα κυμαίνεται μεταξύ 0,5 και 1,5 ml του διαλύματος του σιδηροκυανιούχου καλίου για 100 ml κρασιού.

Σύμφωνα με τις προηγούμενες δοκιμές γίνονται τώρα νέες δοκιμές όπου σε 4 νέα δείγματα του εξεταζόμενου κρασιού των 100 ml το καθένα προστίθενται τώρα 0,7 , 0,9 , 1,1 και 1,3 ml του διαλύματος του σιδηροκυανιούχου καλίου, τα οποία αντιστοιχούν σε 7 , 9 , 11 και 13 g $K_4(Fe(CN)_6)$ / 100 l κρασιού. Εστω τώρα ότι τα 3 πρώτα δείγματα δίνουν αρνητική την αντίδραση για περίσσεια $K_4(Fe(CN)_6)$ ενώ το τέταρτο θετική τότε η δόση κυμαίνεται μεταξύ των 11 και 13 g / 100 l και πιθανόν να είναι 12 g / 100 l.

Για μεγαλύτερη ασφάλεια και για να αποφύγουμε οπωσδήποτε περίσσεια του σιδηροκυανιούχου καλίου το τελικό απαιτούμενο ποσόν ελαττώνεται κατά 3 g περίπου, άρα τελικά στο δείγμα αυτό για την εκτέλεση της αποσιδήρωσης θα προστεθούν $12-3=9$ g $K_4(Fe(CN)_6)$ / 100 l κρασιού.

ΘΕΙΩΔΗΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ

Ο θειώδης ανυδρίτης χρησιμοποιείται ευρύτατα στην οινοποιΐα
όχι των πολυτίμων ιδιοτήτων του.

Η χρήση του ξεκινά από την απολύμανση των χώρων του οινοποιέ-
ου, καθαρισμό εργαλείων και μηχανημάτων τρυγητού και οινοποίησης και
την αποστείρωση οινοδοχείων και κορυφώνεται στα διάφορα στάδια πα-
ρασκευής και επεξεργασίας των κρασιών όπου ο θειώδης ανυδρίτης εί-
ναι απαραίτητος λόγω των αντισηπτικών και αντιοξειδωτικών ιδιοτή-
των του.

Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων θειώδη ανυδρίτη στο κρασί, κάτω α-
πό τις ενδεδειγμένες τεχνολογικές συνθήκες, το βελτιώνει ποιοτικά
γιατί παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροβιακών αλλοιώσεων σε αυτό και
συγχρόνως το προφυλάσσει, ιδίως κατά την παλαιώση του, από τον κίν-
δυνο της υπερβολικής οξείδωσης (παρεμποδίζει ανεπιθύμητες μεταβο-
λές στο χρώμα και το άρωμά του). Αντίθετα η υπερβολική θείωση υπο-
βαθμίζει ποιοτικά το προϊόν.

Ο θειώδης ανυδρίτης είναι αέριον άχρωμον με χαρακτηριστική
δριμεία οσμή, υγροποιείται εύκολα στους 0°C υπό πίεση 1,5 atm ενώ
στους 15°C υπό πίεση 3 atm Από 1 l υγροποιημένου ανυδρίτη εκλύον-
ται 500 l αερίου (1 l αερίου ζυγίζει 2,9266 g).

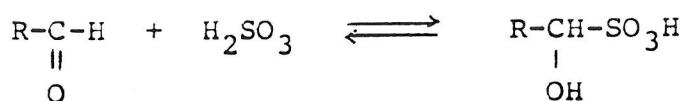
Το υδατικό διάλυμα του θειώδη ανυδρίτη είναι δξεινον άρα το αέ-
ριο SO_2 είναι ανυδρίτης του θειώδους οξέος (H_2SO_3) που δεν έχει
όμως απομονωθεί ενώ είναι γνωστό τα άλατά του δξεινα και θυδέτερα.

Ο θειώδης ανυδρίτης σε διάλυμα αντιδρά με πολλές ουσίες π.χ.
αμίνες, αλκαλοειδή, πρωτεΐνες κυρίως όμως με καρβονυλικές ενώσεις
(αλδεΰδες, κετόνες, σάκχαρα κ.λ.π.) προς ενώσεις προσθήκης. Συνεπώς
ο θειώδης ανυδρίτης απαντά στο κρασί με δύο μορφές σαν ελεύθερος
και σαν ενωμένος.

Στην Οινολογία "ελεύθερος" θειώδης ανυδρίτης ορίζεται αυτός
που βρίσκεται στο κρασί με τη μορφή αερίου SO_2 (που είναι και η

μόνη ουσιαστικά δραστική μορφή) καθώς και με τη μορφή ανοργάνων θειωδών ενώσεων (H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}), αυτός οξειδώνεται απ' ευθείας από το ιώδιο σε όξινο περιβάλλον. Στην πραγματικότητα ο θειώδης ανυδρίτης δεν υφίσταται στο κρασί στην αέριο μορφή (SO_2) γιατί αντιδρά αμέσως με το νερό προς θειώδες οξύ που βρίσκεται σε ισορροπία με το SO_2 της ατμόσφαιρας πάνω από το κρασί. Επίσης το H_2SO_3 αντιπροσωπεύει μόνον το 1-10% του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη γιατί το θειώδες οξύ σαν ισχυρό οξύ εξουδετερώνεται. Πράγματι στις τιμές pH 2,8-3,8 που κυμαίνεται το pH του κρασιού υφίστανται μόνον οι μορφές H_2SO_3 και κυρίως HSO_3^- , ενώ η μορφή SO_3^{2-} πρακτικά δεν υπάρχει.

Αντίθετα ο θειώδης ανυδρίτης που δεν οξειδώνεται απ' ευθείας από το ιώδιο σε όξινο περιβάλλον καλείται "ενωμένος" και ορίζεται σαν η διαφορά μεταξύ ολικού και ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη. Αυτός αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του θειώδη ανυδρίτη και έχει απειροελάχιστη αντισηπτική ικανότητα γιατί αποτελείται από ένώσεις προσθήκης του θειώδη ανυδρίτη με καρβονυλικές ένώσεις (κυρίως με αλδεΰδες και λιγότερο με κετόνες).



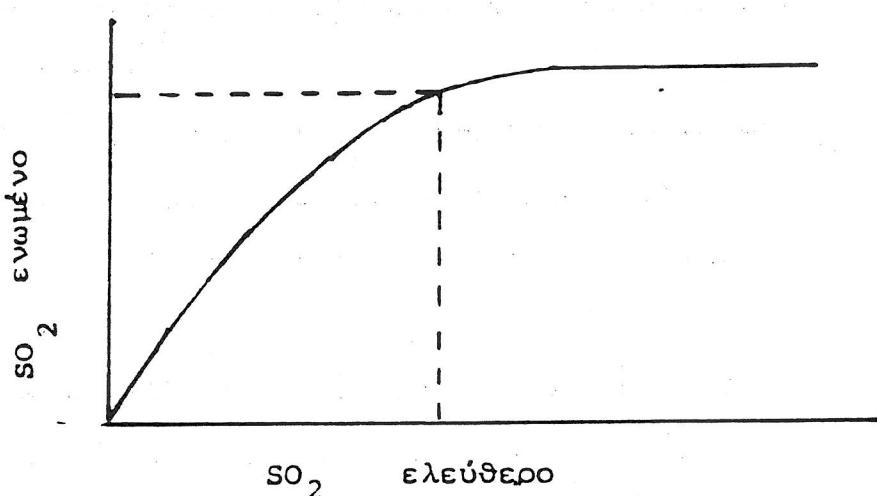
Από τα συστατικά του οίνου που παίζουν ρόλο στον σχηματισμό του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη των σπουδαιότερο ρόλο τον παίζει η α-κεταλδεΰδη που ενώνεται καθ' ολοκληρία ώστε στην πράξη να μη συνηπάρχει ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης και ελεύθερη ακεταλδεΰδη, ενώ τα σάκχαρα και τα ουρονικά οξέα (γλυκούρονικό και γαλακτούρονικό οξύ) δεσμεύουν μικρές ποσότητες θειώδη ανυδρίτη. Τέλος το πυροσταφυλικό και το α-κετογλουταρικό οξύ δεσμεύουν σημαντική ποσότητα θειώδη ανυδρίτη, τα δύο αυτά οξέα παράγονται κυρίως στη διάρκεια της αλκοολικής γύμνωσης και εκεί έγκειται η χρήση της θειαμίνης στην οινοποίηση γιατί παρουσία αυτής μειώνεται η παραγωγή των οξέων αυτών που δεσμεύουν

τον θειώδη ανυδρίτη έτσι έχουμε με γαλύτερη ποσότητα ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη.

Μεταξύ των δύο αυτών μορφών του θειώδη ανυδρίτη υπάρχει μιά κατάσταση ισορροπίας, κάθε αύξηση (προσθήκη νέας ποσότητας θειώδη ανυδρίτη) ή κάθε ελάττωση (οξείδωση ή εξάτμιση του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη) συνεπάγεται την μετατόπιση της θέσης ισορροπίας, προκαλεί δηλαδή αύξηση ή ελάττωση αντίστοιχα του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη.

Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το ρΗ του αρασιού π.χ. ανύψωση της θερμοκρασίας προκαλεί διάσπαση των ενώσεων προσθήκης του θειώδη ανυδρίτη γιατί αυτό δύσιο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του δείγματος τόσο με γαλύτερο ποσόν ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη προσδιορίζεται, αντίθετα η παρουσία ανοργάνων οξέων επιβραδύνει σε αξιοσημείωτο βαθμό τη διάσπαση του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη.

Η σχέση μεταξύ του ελεύθερου και του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη αποδίδεται γραφικά από την καμπύλη ελεύθερου-ενωμένου θειώδη ανυδρίτη που είναι χαρακτηριστική για κάθε αρασί και επιτρέπει συγκρίσεις.



Σχήμα 1 : Καμπύλη ελεύθερου-ενωμένου θειώδη ανυδρίτη
(Kielhöfer-Würdig)

Από τη καμπύλη αυτή μπορεί να βρεθεί για κάθε αρασί το ποσόν του θειώδη ανυδρίτη που παραμένει ελεύθερο σε σχέση με κείνο που δεσμεύεται δταν στο αρασί προστεθή δεδομένη ποσότητα θειώδη ανυδρίτη.

Για να χαραχθή η καμπύλη παίρνομε 4-5 δείγματα ενός κρασιού από 150 ml το καθένα και προστίθεται σε αυτά αυξανόμενες ποσότητες μεταδιθειώδους νατρίου ανεξάρτητα της αρχικής περιεκτικότητας του κρασιού σε ελεύθερο και ενωμένο θειώδη ανυδρίτη.

Τα δείγματα παραμένουν για 3-5 ημέρες στη θερμοκρασία δωματίου (~20°C) οπότε επέρχεται ισορροπία μεταξύ ενωμένου και ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη και προσδιορίζεται η νέα περιεκτικότητα κάθε δείγματος σε ελεύθερο και ολικό θειώδη ανυδρίτη από τα οποία υπολογίζεται και ο ενωμένος. Με βάση τα δεδομένα αυτά χαράσσεται η καμπύλη δέσμευσης του θειώδη ανυδρίτη που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στην πράξη για την θείωση των κρασιών διοτί παρέχεται η δυνατότητα να γνωρίζει κάποιος εκ των προτέρων τη ποσότητα του θειώδη ανυδρίτη που πρέπει να προστεθή στο κρασί για να έχει την δεδομένη περιεκτικότητα σε ελεύθερο θειώδη ανυδρίτη και συγχρόνως μπορεί να προβεί σε παρατηρήσεις ώστε να βελτιώσει τις συνθήκες οινοποίησης προς παρασκευή κρασιών που χαρακτηρίζονται από μικρή ικανότητα δέσμευσης του θειώδη ανυδρίτη.

Σύμφωνα με την Ελληνική Νομοθεσία (Φ.Ε.Κ. 98/1976 τεύχος Α) η περιεκτικότητα των κρασιών σε ολικό θειώδη ανυδρίτη δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 250 mg/l.

Ο κανονισμός της Ε.Ο.Κ. για κρασιά που εισάγονται στην κοινότητα καθορίζει σαν όρια περιεκτικότητας σε ολικό θειώδη ανυδρίτη 200 mg/l για τα κόκκινα κρασιά, 250 mg/l για τα λευκά κρασιά και 300 mg/l για τα γλυκά κρασιά.

Ο περιορισμός αυτός αφορά μόνο τον ολικό θειώδη ανυδρίτη γιατί η περιεκτικότητα του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη, σαν εξαρτώμενη από τη σύσταση και το pH του κρασιού, υπόκειται σε μεγάλες διακυμάνσεις και έτσι δεν είναι δυνατόν να προκαθορισθεί για κάθε κρασί.

Οι βασικές αρχές προσδιορισμού του ελεύθερου και ενωμένου θειώδη ανυδρίτη αναφέρονται παρακάτω και αφορούν μεθόδους διεθνώς αποδεκτές.

Οι μέθοδοι αυτές είναι η κοινοτική μέθοδος αναφοράς που βασίζεται στην ακόλουθη αρχή : Ο θειώδης ανυδρίτης παρασύρεται από ρεύμα αέρος και αζώτου και διοχετεύεται μέσα σε αραιό ουδέτερο διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου όπου δεσμεύεται και οξειδώνεται.

Η ποσότητα του θειϊκού οξείου που σχηματίζεται προσδιορίζεται με τιτλοδοτημένο διάλυμα καυστικού νατρίου. Εάν η διοχέτευση του αέρα γίνεται από του αζώτου πραγματοποιηθεί εν ψυχρώ (10°C) παρασύρεται και προσδιορίζεται μόνον ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης, ενώ εν θερμώ (100°C περίπου) παρασύρεται και προσδιορίζεται ο ολικός θειώδης ανυδρίτης.

Με τη συνήθη μέθοδο ο μεν ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης προσδιορίζεται ωδιομετρικά απ' ευθείας στο κρασί, ενώ ο ενωμένος προσδιορίζεται επίσης ωδιομετρικά μετά από διπλή αλκαλική υδρόλυση του κρασιού για την προοδευτική απελευθέρωση του δεσμευμένου ανυδρίτη, αφού προηγουμένως δεσμευθεί με οξείδωση ο ελεύθερος που περιέχει το κρασί.

Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στην οξείδωση του θειώδη ανυδρίτη από ωδιο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Κατά τον προσδιορισμό του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη προστίθεται H_2SO_4 με σκοπό να περιορισθεί στο ελάχιστο η διάσπαση του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη όσο διαφέρει η οξείδωση του ελεύθερου, καθώς και να παραμείνει σταθερή για μερικά δευτερόλεπτα η κυανή χροιά του δείκτη (το κυανούν χρώμα του αιμάτου δεν παραμένει επί πολύ διότι και άλλα συστατικά του κρασιού δπως π.χ.η ταννίνη, οξειδώνονται από το ωδιο).

Κατά τον προσδιορισμό του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη προστίθεται NaOH ώστε με την επίδρασή του ο ενωμένος με τις καρβονυλικές ενώσεις (σάκχαρα, χρωστικές κ.λ.π.) θειώδης ανυδρίτης να αποσπασθεί από αυτές και να σχηματίσει NaHSO_3 το οποίον κατόπιν διασπάται πάλι με τη προσθήκη H_2SO_4 .

Προσδιορισμός θειώδη ανυδρίτη

Ορισμοί:

Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης καλείται ο θειώδης ανυδρίτης που βρίσκεται υπό τη μορφή SO_2 καθώς και υπό τη μορφή των ανόργανων θειωδών ενώσεων H_2SO_3^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} .

Ενωμένος θειώδης ανυδρίτης καλείται εκείνος που είναι δεσμευμένος από την ακεταλδεύδη, τα σάκχαρα, τις πολυφαινόλες και από άλλα συστατικά του οίνου που διαθέτουν ελεύθερες ομάδες αλδεύδης ή κετόνης. Ενωμένος ανυδρίτης καλείται επίσης η διαφορά ανάμεσα στον στον ολικό και ελεύθερων.

Ολικός θειώδης ανυδρίτης καλείται το σύνολο του ανυδρίτη του θειώδους οξέος που βρίσκεται στον οίνο σαν ελεύθερος και σαν ενωμένος με οποιαδήποτε μορφή ένωσης.

Μέθοδος συνήθης (ιωδομετρικός προσδιορισμός)

Αντιδραστήρια

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 4N (160g/l)

Διάλυμα θειικού οξέος 1/10 κατ' όγκο

Διάλυμα αμύλου 2,5g/l

Διάλυμα θειοθειικού νατρίου N/100

E.D.T.A (complexon III) Δινάτριο άλας του αιθυλενο-διαμινο-τετραοξικού οξέος

Τεχνική της μεθόδου

Σε κωνική φιάλη των 500 ml φέρονται 50 ml οίνου

3 ml διαλύματος θειικού οξέος 1/10 (v/v)

5 ml διαλύματος αμύλου

30 mg E.D.T.A (complexon III)

Ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου N/20 μέχρις ότου η κυανή χροιά που στην αρχή εξαφανίζεται αμέσως παραμένει για 10-15 δευτερόλεπτα. Έστω n τα καταναλωθέντα ml I_2 .

Στο ίδιο διάλυμα προστίθενται 8 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 4N, το υγρό ανακινείται μόνο μια φόρα και αφήνεται σε ηρεμία επί 5' λεπτά μετά την πάροδο των οποίων, προστίθεται δια μιας και με ισχυρή ανάδευση, το περιεχόμενο ενός μικρού ποτηριού που περιέχει 10 ml διαλύματος θειικού οξέος 1/10, ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου N/20. Έστω n' τα καταναλωθέντα ml I_2 .

Στη συνέχεια προστίθενται 20 ml διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου 4 N, το υγρό αναδεύεται μία μόνο φορά και αφήνεται σε ηρεμία επί 5 λεπτά μετά την πάροδο των οποίων προστίθενται 200 ml νερού όσο το δυνατόν κρύουν.

Προστίθενται επίσης διαμιάς και υπό ζωηρή ανάδευση το περιεχόμενο ενός μικρού ποτηριού που περιέχει 30 ml διαλύματος θειικού οξέος 1/10. Ακολουθεί ογκομέτρηση του ελεύθερου θειώδους ανυδρίτη με διάλυμα ιωδίου N/20. Έστω n' τα καταναλωθέντα ml I_2 .

Εάν το ακριβές πέρας της αντίδρασης ξεπεραστεί προστίθεται διάλυμα θειοθεικού νατρίου N/100 μέχρι να επιστρέψουμε στο ακριβές σημείο αποχρωματισμού.

Δεδομένου ότι ορισμένα συστατικά του οίνου οξειδώνονται από το ιώδιο σε όξινο περιβάλλον είναι απαραίτητο στις περιπτώσεις που απαιτείται μεγάλη ακρίβεια να καθορίζεται ο όγκος του διαλύματος που καταναλίσκεται για την οξειδωση των ουσιών αυτών. Για το σκοπό αυτό σε κωνική φιάλη των 300 ml με εσμυρισμένο πώμα φέρονται 50 ml οίνου και 5 ml διαλύματος ακεταλδεύδης 7g/l ή 5 ml διαλύματος προπυλικής αλδεύδης 10 g/l.

Η φιάλη πωματίζεται και αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον για μισή ώρα, μετά την πάροδο της οποίας προστίθενται 5ml διαλύματος αμύλου και 3 ml διαλύματος θειικού οξέος 1/10 και ακολουθεί ογκομέτρηση με διάλυμα ιωδίου N/20 μέχρις ότου μεταβληθεί το χρώμα του αμύλου. Έστω n'' τα καταναλωθέντα ml του I_2 N/20.

Το n''' είναι γενικά πολύ μικρό της τάξεως 0,2 – 0,3 ml ιώδου N/20. Εάν όμως στον οίνο έχει προστεθεί ασκορβικό, τότε το n''' είναι πολύ μεγαλύτερο. Στην περίπτωση αυτή με το n''' μπορούμε να υπολογίσουμε κατά προσέγγιση της ποσότητα του ασκορβικού οξέος δεδομένου ότι το 1ml ιωδίου N/20 οξειδώνει 4,4 mg ασκορβικού οξέος. Εάν όμως το ασκορβικό οξύ έχει οξειδωθεί εν τω μεταξύ, ο προσδιορισμός του δεν είναι δυνατός.

Ο θειώδης ανυδρίτης εκφράζεται σε mg SO₂ ανά λίτρο οίνου :

Ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης

32 ($n - n'''$) mg SO₂ / l

Ενωμένος θειώδης ανυδρίτης

32 ($n' + n'''$) mg SO₂ / l

Ολικός θειώδης ανυδρίτης

32 ($n + n' + n''' - n'''$) mg SO₂ / l

Μέθοδος αναφοράς

Αντιδραστήρια

Διάλυμα φωσφορικού οξέος 25% (w / v)

Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,3 κατ' όγκο

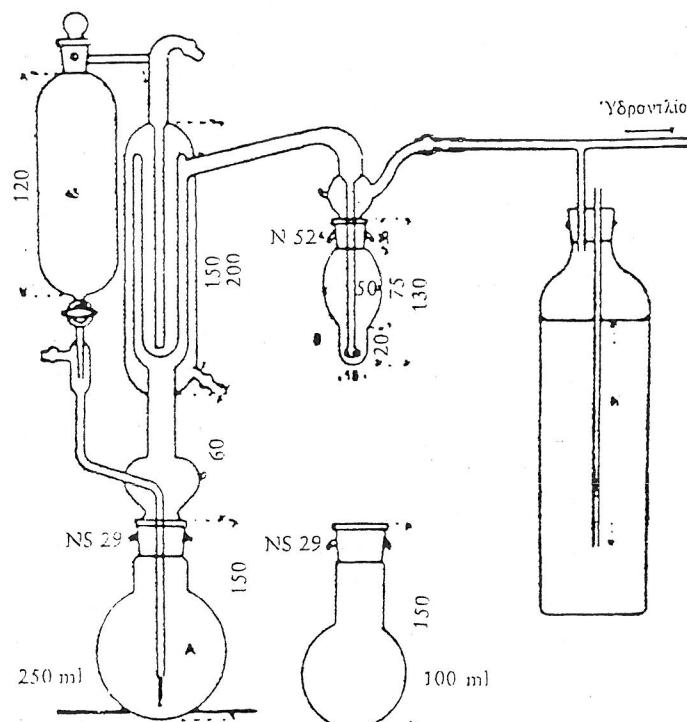
Διάλυμα μίγματος δεικτών : 100 mg ερυθρό του μεθυλίου και 50mg κυανούν του μεθυλενίου στα 100ml αλκοόλης 50% vol

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/100

Συσκευή

Χρησιμοποιείται η παρακάτω συσκευή. Οι αριθμοί εκφράζουν τις διαστάσεις σε mm

Σχήμα:



Από την συσκευή πρέπει να διέρχονται περίπου 40 λίτρα αερίου ανά ώρα. Η φιάλη Γ της συσκευής περιορίζει σε 20 έως 30 cm νερού την ελάττωση της πιέσεως που προκαλείται από της λειτουργία της υδραντλίας. Ανάμεσα στις φιάλες Β και Γ πρέπει να τοποθετείται μετρητής παροχής αερίων.

Τεχνική της μεθόδου

Πριν από τον προσδιορισμό του ελεύθερου και του ενωμένου θειώδη ανυδρίτη ο οίνος πρέπει να παραμένει επί 4 ημέρες σε θερμοκρασία 20° C μέσα σε φιάλες γεμάτες και καλά πωματισμένες. Οι προφυλάξεις αυτές είναι περιττές αν πρόκειται να προσδιοριστεί μόνο ο ολικός θειώδης ανυδρίτης .

Προσδιορισμός του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη

Στη σφαιρική φιάλη Α (των 100 ml) της συσκευής που προαναφέραμε φέρονται 10ml οίνου και 5ml διαλύματος φωσφορικού οξέος. Η φιάλη συνδέεται στη συσκευή και εμβαπτίζεται σε υδρόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας 10 °C.

Όταν η περιεκτικότητα του οίνου σε θειώδη ανυδρίτη είναι χαμηλή λαμβάνονται 20 ή 50 ml δείγματος οίνου σε φιάλη Α (των 250 ml).

Στη φιάλη Β φέρονται 2-3 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου, 2 σταγόνες δείκτη και διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/100 μέχρις εξουδετέρωσης. Η φιάλη συνδέεται με την συσκευή.

Ακολούθως διοχετεύεται επί 12 εώς 15 λεπτά ρεύμα αέρα ή αζώτου που προκαλεί αναβρασμό στο υγρό της φιάλης Β. Ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης που παρασύρεται οξειδώνεται σε θεικό οξύ. Η φιάλη Β αποσυνδέεται και το περιεχόμενο ογκομετρείται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/100.

Έστω n τα καταναλωθέντα ml

Ενωμένος θειώδης ανυδρίτης

Αφού τελειώσει ο προσδιορισμός του ελεύθερου θειώδη ανυδρίτη φέρονται στη φιάλη Β (κενή και καθαρή) 2 έως 3 ml διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου, 2 σταγόνες δείκτου και το όλον εξουδετερώνεται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/100. Η φιάλη συνδέεται με την συσκευή.

Ο οίνος που βρίσκεται στην φιάλη Α φέρεται σε βρασμό με τη βοήθεια μικρής φλόγας. Αντί για πλέγμα χρησιμοποιείται μεταλλικός δίσκος με άνοιγμα διαμέτρου . Έτσι αποφεύγεται η πυρόλυση των εκχυλισματικών ουσιών του οίνου. Ο βρασμός πρέπει να διατηρείται όσο χρόνο διαβιβάζεται ο αέρας. Το οξύ ογκομετρείται με υδροξείδιο του νατρίου N/100.

Έστω n' τα καταναλωθέντα ml

Ο ολικός θειώδης ανυδρίτης ισούται με το άθροισμα του ελεύθερου και του θειώδη ανυδρίτη.

Ο ολικός θειώδης ανυδρίτης μπορεί να προσδιοριστεί και άμεσα εάν η διαβίβαση του αερίου γίνει από την αρχή εν θερμώ.

Θειώδης ανυδρίτης ελεύθερος (meq / l) = 32 x n

Θειώδης ανυδρίτης ενωμένος (meq / l) = 32 x n'

Αν ο οίνος περιέχει οξικό οξύ περισσότερο από 2 g / l το αποτέλεσμα διορθώνεται ως ακολούθως. Μετά τον οξυμετρικό προσδιορισμό του περιεχομένου της φιάλης Β προστίθεται κρύσταλλος τρυγικού οξέος και η φιάλη συνδέεται στη συσκευή της πτητικής οξύτητας δι' αποστάξεως μεθ' υδρατμών. Προσδιορίζεται η πτητική οξύτητα και αφαιρείται από την οξύτητα που προσδιορίστηκε κατά τον προσδιορισμό του θειώδη ανυδρίτη.

Θεικά άλατα

Η φυσική περιεκτικότητα των οίνων σε θεικά άλατα είναι συνήθως μικρή 0,5 – 0,7 g K₂SO₄ και είναι σχεδόν πάντα μικρότερη από 1 g / l.

Η περιεκτικότητα αυτή αυξάνεται με τις επανειλημμένες θειώσεις, έτσι σε μερικούς γλυκούς οίνους που προστίθενται υψηλές δόσεις SO₂ για τη συντήρησή τους τα θειϊκά άλατα μπορεί να ξεπεράσουν τα 2 g/l.

Εμπλουτισμός σε θεικά συμβαίνει επίσης σε οίνους που έχουν τοποθετηθεί σε βαρέλια που απολυμάνθηκαν με ατμούς θείου.

Πάντως με τους τρόπους αυτούς οι ποσότητες των θεικών αλάτων που περιέχονται στους οίνους δεν είναι σημαντικές. Ενώ έχουμε αυξημένες τιμές θεικών σε οίνους που είχε προστεθεί γύψος ή «κόλλα Λουξ» των οποίων η χρήση τους τώρα έχει απαγορευτεί.

Τέλος ο οίνος εμπλουτίζεται σε θεικά με την προσθήκη H₂SO₄ το οποίον απαγορεύεται γιατί περιέχει συνήθως αρσενικό που είναι θανατηφόρο. Την προσθήκη H₂SO₄ πρέπει να την υποψιαζόμαστε όταν το pH είναι χαμηλό, η αλκαλικότητα της τέφρας μικρή σε σχέση με το βάρος της τέφρας και η περιεκτικότητα σε θεικά άλατα είναι μεγάλη.

Η ελληνική νομοθεσία δεν επιτρέπει η περιεκτικότητα του οίνου σε θεικά να ξεπερνά το 1,5 gr K₂SO₄ / l.

Προσδιορισμός θεικών

Αντιδραστήρια

π. HCl

Διάλυμα BaCl₂ 5 %

Τεχνική της μεθόδου

Σε ένα ποτήρι ζέσεως 250 ml φέρονται 50 ml του εξεταζόμενου οίνου και 2-3 σταγόνες π.HCl και θερμαίνονται μέχρι βρασμού, ο οποίος διάτηρείται για 5 λεπτά. Σκοπός του βρασμού είναι να εκδιωχθεί το SO₂ ώστε να μην οξειδωθεί όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα, γι' αυτό και κατά τον προσδιορισμό των θεικών αλάτων το δείγμα πρέπει να λαμβάνεται αμέσως μετά το άνοιγμα της φιάλης ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του SO₂.

Όσον αφορά το HCl αυτό προστίθεται γιατί χωρίς αυτό το BaSO₄ καθιζάνει τόσο λεπτόκοκκο ώστε να περνά από τους πόρους του ηθμού, αλλά το προστιθέμενο ποσόν του HCl πρέπει να είναι ελάχιστο ειδάλλως αυξάνει τη διαλυτότητα του BaSO₄. Στους γλυκούς οίνους αποφεύγεται η προσθήκη HCl

γιατί κατά τον βρασμό σχηματίζονται καραμελλοειδείς ύλες, σε αυτά η οξίνηση γίνεται με 2 ml οξικού οξέος 96 %.

Μετά το βρασμό προστίθεται διάλυμα BaCl₂ 5% στάγδην μέχρις ότου δεν πέφτει πλέον ίζημα, μετά καλύπτεται το ποτήρι με ύαλο ωρολογίου και θερμαίνεται στο υδρόλουντρο μέχρις ότου καθιζάνει το ίζημα, τότε γίνεται πάλι δοκιμή με την προσθήκη σταγόνων BaCl₂ για να διαπιστωθεί αν έχει συμπληρωθεί η καθίζηση των θειικών. Μετά από αυτό το ποτήρι αφήνεται σκεπασμένο στο υδρόλουντρο για 6 ώρες, μετά διηθείται το ίζημα του BaSO₄ με ειδικό χάρτινο ηθμό που δεν αφήνει τέφρα, ο ηθμός ξεπλένεται με λίγο ζεστό νερό και ξηραίνεται στο πυριαντήριο τέλος καίγεται σε προζυγισμένο χωνευτήριο μέχρι σταθερού βάρους.

Ο υπολογισμός των θειικών αλάτων εκπεφρασμένων σε K₂SO₄ γίνεται από τη σχέση :

$$\text{Θειικά} = \frac{A \times 0,047 \times 1000}{v} = Ax14,93$$

όπου A=Βάρος BaSO₄ σε g

v = όγκος δείγματος σε ml, εδώ 50 ml

$$\text{και } 0,747 = \frac{\text{M.B. K}_2\text{SO}_4}{\text{M.B. BaSO}_4} = \frac{174}{233,6}$$

Ταχεία Μέθοδος

Αντιδραστήρια

Διάλυμα του Marty (τιτλοδοτημένο διάλυμα χλωριούχου βαρίου) : 2,804 g χλωριούχου βαρίου BaCl₂ 2H₂O και 10 ml υδροχλωρικού οξέος ($p_{20} = 1,15 - 1.18$ g/ml) διαλύονται σε απεσταγμένο νερό το οποίο συμπληρώνεται στο 1 l. 1 ml του διαλύματος αυτού καθιζάνει 2mg K₂SO₄.

Διάλυμα BaCl₂ 10%

Διάλυμα θειικού οξέος αραιωμένο 1/10

Τεχνική της μεθόδου

Σε 4 δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετούμε από 10 ml οίνου. Προστίθενται στον 1^ο 2,5 ml στον 2^ο 5 ml, στον 3^ο 7,5 ml και στον 4^ο 10 ml από το διάλυμα Marty.

Τους σωλήνες αυτούς τους αναδεύουμε, τους θερμαίνουμε 5 min σε υδατόλουντρο, τους αφήνουμε να κρυώνουν και μετά τους διηθούμε με διηθητικό χαρτί ή τους αναδεύουμε, τους φέρουμε σε βρασμό και τους αφήνουμε σε ηρεμία για 1-2 ώρες και μετά διηθούμε.

Το κάθε διήθημα το μοιράζουμε σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες σε ίσες ποσότητες.

Στα 4 ζευγάρια δοκιμαστικών σωλήνων που αποκτούμε προσθέτουμε στο μεν πρώτο σωλήνα από κάθε ζευγάρι 1 ml διαλύματος BaCl_2 10% στο δε δεύτερο 1ml H_2SO_4 αραιωμένου 1/10.

Εξετάζουμε τη διαύγεια ή το θόλωμα των σωλήνων και βγάζουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Διάλυμα Marty	Διήθημα		K_2SO_4
	Προσθήκη H_2SO_4	Προσθήκη BaCl_2	
1 ^ο ζεύγος με 2,5 ml	θολό διαυγές	διαυγές θολό	< 0,5 g/l > 0,5g/l
2 ^ο ζεύγος με 5 ml	θολό διαυγές	διαυγές θολό	< 10 g/l > 10g/l
3 ^ο ζεύγος με 7,5 ml	θολό διαυγές	διαυγές θολό	< 1,5 g/l > 1,5g/l
4 ^ο ζεύγος με 10ml	θολό διαυγές	διαυγές θολό	< 2 g/l > 2 g/l

Ανόργανα Συστατικά του κρασιού (τέφρα)

Τα σταφύλια περιέχουν μεγάλο αριθμό ανοργάνων ουσιών, τις οποίες παίρνει το φυτό από το έδαφος.

Από αυτά, τα στοιχεία κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο και ασβέστιο σαν κατιόντα και τα αμέταλλα στοιχεία θείο, φωσφόρο και χλώριο με την μορφή θειϊκών, φωσφορικών και χλωριούχων ανιόντων είναι τα κύρια ανόργανα συστατικά των σταφυλιών και συνεπώς των μούστων και των κρασιών.

Εκτός από τα στοιχεία αυτά υπάρχουν και άλλα ανόργανα στοιχεία σε μικρές ποσότητες όπως το σίδηρο, το μαγγάνιο, το πυρίτιο, το αργύριο και μερικά ακόμη σε ίχνη (ή πολύ μικρή ποσότητα) όπως βορικό οξύ, χαλκός και αρσενικό.

Η περιεκτικότητα των κόκκινων κρασιών σε κατιόντα είναι μεγαλύτερη αυτής των λευκών γιατί η ζύμωση του μούστου με τα στέμφυλα δίνει κρασιά με αυξημένη περιεκτικότητα σε ανόργανες ουσίες διότι αυτές βρίσκονται κυρίως στα στερεά μέρη του σταφυλιού δηλαδή στους φλοιούς, τα κουκούτσια και τις κυτταρικές μεμβράνες.

Το ποσό των ανοργάνων συστατικών στο μούστο κυμαίνεται μεταξύ 2-6 gr/lit συνήθως όμως βρίσκονται μεταξύ 3-4 gr/lit ενώ στα κρασιά το ποσόν μειώνεται μεταξύ 1,5-4 gr/lit.

Η ελάττωση των ανοργάνων συστατικών στο κρασί οφείλεται:

- α) στην δέσμευσή τους κατά τον πολλαπλασιασμό της ζύμης (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-})
- β) στο ότι μέρος των αλάτων καλίου (όξινο τρυγικό κάλι) και ασβεστίου (τρυγικό ασβέστιο) καθιζάνουν σαν δυσδιάλυτα στην αλκοόλη που σχηματίζεται κατά την ζύμωση του μούστου όπως επίσης και η παραμονή του κρασιού σε χαμηλές θερμοκρασίες βοηθά στην καθίζηση των δυσδιάλυτων αυτών αλάτων.

Βέβαια ορισμένα ανόργανα συστατικά όπως π.χ. ο σίδηρος μπορούν να βρεθούν πιο αυξημένα στο κρασί απ' ότι στο μούστο. Οι κατεργασίες που γίνονται στα σταφύλια για την παραγωγή του μούστου, η επαφή του μούστου με τα μεταλλικά μέρη των διαφόρων μηχανημάτων, οι επεξεργασίες που γίνονται στο κρασί καθώς και η προσθήκη οινολογικών ουσιών που επιτρέπονται ή όχι έχουν σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό των κρασιών σε ανόργανες ουσίες που καμιά φορά είναι και ξένες προς την φυσική τους σύσταση ή και στη μεταβολή της σχέσης των διαφόρων συστατικών τους.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται η σύσταση του μούστου σε ανόργανα συστατικά και οι πιο πιθανές αιτίες αύξησης τους.

Ανόργανα Συστατικά Περιεκτικότητα σε mg/lit Πιθανές αιτίες αύξησης

Σίδηρος

1-30

Επαφή του μούστου με μεταλλικές επιφάνειες

Κάλιο	400-2000	Προσθήκη αλάτων καλίου. Καλλιεργητικές συνθήκες. Ωριμότητα.
Ασβέστιο	40-150	Γύψωση, φίλτρα, διαυγαστικά μέσα, τσιμεντένιες δεξαμενές.
Μαγνήσιο	50-200	□
Νάτριο	50-200	Καλλιεργητικές και κλιματικές συνθήκες
Αργίλιο	1-40	Επαφή με ορισμένα φίλτρα διήθησης
Μαγγάνιο	50	Διαφορετικές ποικιλίες
Χλώριο	30-150	Αμπελώνες σε υφάλμυρα εδάφη
Φωσφόρος	100-420	—
Θειϊκά	28-230	Θειώσεις

Με αποτέφρωση σε θερμοκρασία $500-550^{\circ}\text{C}$ του στερεού υπολείμματος, το οποίο λαμβάνεται με εξάτμιση ορισμένου όγκου κρασιού, προκύπτει η τέφρα, στην οποία όμως τα διάφορα ανόργανα συστατικά δεν βρίσκονται με την ίδια μορφή με την οποία βρίσκονται στα κρασιά διότι στην διάρκεια της αποτέφρωσης συμβαίνουν ορισμένες μεταβολές, όπως η μετατροπή των ανιόντων των οργανικών οξέων σε ανθρακικά άλατα, η οξείδωση μέρους του θειώδη ανυδρίτη σε θειϊκό οξύ κ.α. Η ποσότητα όμως του καθενός από τα ανόργανα στοιχεία όπως και η μεταξύ τους σχέση παραμένει η ίδια όπως και στο κρασί εκτός από το άζωτο που ελαττώνεται διότι απομακρύνεται το αιμώνιο με τη μορφή αερίου αμμωνίας.

Έτσι επικράτησε να θεωρείται η τέφρα σαν συμβατικό μέτρο της περιεκτικότητας των κρασιών σε ανόργανες ουσίες.

Μία μέση σύσταση της τέφρας είναι η εξής:

Κάλιο	(K_2O)	40%	(25-50%)
Νάτριο	(Na_2O)	2%	
Μαγνήσιο	(MgO)	3-6%	

Ασβέστιο	(CaO)	4-7%
Σίδηρος	(Fe ₂ O ₃)	1%
Αργύριο	(Al ₂ O ₃)	1%
Φωσφόρος	(P ₂ O ₅)	16% (7-25%)
Θείο	(S ₂ O ₃ ²⁻)	10% (4-25%)
Πυρίτιο	(SiO ₂)	2-4%
Άνθρακας	(CO ₂)	18%
Χλώριο	(Cl ⁻)	2-6%
Βόριο	(BO ₃ ³⁻)	Ιχνη

Παρ' όλο που το κρασί έχει οξινή αντίδραση και μάλιστα πολύ χαμηλό PH (2,9-4,2), η τέφρα του όμως είναι αλκαλική διότι κατά την αποτέφρωση, όσα από τα οργανικά οξέα βρίσκονται με τη μορφή ελεύθερων οξέων και διύστανται λίγο ή καθόλου διασπώνται προς CO₂ και H₂O ενώ αυτά που βρίσκονται με τη μορφή ανιόντων και προέρχονται από διάσπαση των αλάτων τους μετατρέπονται σε ανθρακικά άλατα και κυρίως ανθρακικό κάλιο. Επίσης τα ανόργανα ανιόντα (SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, Cl⁻) βρίσκονται στην τέφρα με την μορφή αλάτων με αλκάλια ή αλκαλικές γαίες.

Συνεπώς η μέτρηση της αλκαλικότητας της τέφρας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον διότι με αυτήν προσδιορίζεται η ποσότητα των οργανικών οξέων, τα οποία βρίσκονται στα κρασιά σαν ανιόντα και προέρχονται από τη διάσπαση των αλάτων τους. Οπότε εάν στην αλκαλικότητα της τέφρας προστεθεί η ολική οξύτητα του κρασιού με την οποία μετριέται το σύνολο των ελευθέρων οργανικών οξέων, και τα δύο μεγέθη εκφρασμένα σε χιλιοστοϊσοδύναμα (τεq) δίνουν μαζί περίπου την περιεκτικότητα του κρασιού σε οργανικά οξέα.

Όταν πρόκειται για μούστους προσθέτουμε και την περιεκτικότητα σε άλατα με το αμμώνιο, το οποίο προσδιορίζεται ιδιαιτέρως και αυτό διότι ενώ τα κρασιά περιέχουν συνήθως αμελητέα ποσότητα οι μούστοι περιέχουν αρκετή μέχρι και 15 τεq.

Τα δύο αυτά μεγέθη δηλαδή η τέφρα και η αλκαλικότητα της τέφρας βοηθούν στο να βγουν ορισμένα συμπεράσματα για την κανονικότητα ή όχι της σύστασης των κρασιών που έχουν αναλυθεί και συνεπώς για το αν έχει νοθευτεί το κρασί.

Η αλκαλικότητα της τέφρας εκφράζεται σε gr K₂CO₃ /lit, αυτή πρέπει να διαφέρει λίγο από την τέφρα. Μεγάλη διαφορά μεταξύ τους και μάλιστα όταν η αλκαλικότητα της τέφρας είναι πολύ λιγότερη από την τέφρα αυτό σημαίνει μη φυσιολογικά αυξημένη ποσότητα σε ανόργανα ανιόντα, έτσι δημιουργείται η υποψία ότι μπορεί να πρόσθεσαν οξέα εάν η τέφρα είναι φυσιολογική ή γύψο εάν η τέφρα είναι πολύ αυξημένη. Αντίθετα όταν η τιμή της αλκαλικότητας της τέφρας είναι πολύ μεγαλύτερη τότε υπάρχει η περίπτωση να έχει εξουδετερωθεί η οξύτητα του κρασιού με την προσθήκη ποσότητας CaCO₃ ή Na₂CO₃.

Σε περιπτώσεις κρασιών με χαμηλό PH το άθροισμα της ολικής οξύτητας και της αλκαλικότητας της τέφρας πρέπει να είναι πολύ ψηλό αλλιώς εξετάζεται η περίπτωση να μη είναι κανονική η περιεκτικότητα σε ανόργανα ανιόντα.

Για τελική γνωμάτευση γίνεται στο κρασί λεπτομερή ανάλυση ώστε να προσδιορισθούν τα συστατικά εκείνα που χρειάζεται όπως θειϊκά, φωσφορικά και χλωριούχα και από τα κατιόντα τα κάλιο, ασβέστιο και νάτριο.

Προσδιορισμός τέφρας οίνου

Ορισμός

Τέφρα καλείται το σύνολο των προϊόντων αποτέφρωσης του στερεού υπολείμματος που λαμβάνεται μετά την εξάτμιση του οίνου όταν αυτή πραγματοποιείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να λαμβάνεται τελικά το σύνολο των κατιόντων (πλην του αμμωνίου) με τη μορφή ανθρακικών και άλλων άνυδρων μεταλλικών αλάτων.

Τεχνική της μεθόδου

Σε προζυγισμένη κάψα από λευκόχρυσο διαμέτρου 70 mm και ύψους 25 mm φέρονται 20 ml οίνου και ακολουθεί θέρμανση ή πάνω σε θερμαντική πλάκα ή με λυχνία υπερύθρων ακτίνων μέχρι απανθρακώσεως.

Όταν δεν εκλύονται πια ατμοί η κάψα τοποθετείται μέσα σε ηλεκτρικό κλίβανο και ακολουθεί αποτέφρωση στους $525^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$. Μετά από 15 λεπτά η κάψα εξάγεται από τον κλίβανο, προστίθενται 5ml απεσταγμένου νερού που εξατμίζονται στη θερμαντική πλάκα ή με τη λυχνία υπερύθρων ακτίνων και στη συνέχεια η κάψα θερμαίνεται και πάλι στον ηλεκτρικό κλίβανο στους 525°C για 10 λεπτά περίπου.

Αν η καύση των ανθρακούχων σωματιδίων δεν είναι πλήρης, οι εργασίες έκπλυσης των ανθρακούχων σωματιδίων, εξάτμισης του νερού και αποτέφρωσης επαναλαμβάνονται.

Στην περίπτωση οίνων πλούσιων σε σάκχαρα συνίσταται να προστίθενται στο στερεό υπόλειμμα μερικές σταγόνες καθαρού φυτικού ελαίου πριν από την πρώτη αποτέφρωση, ώστε να αποφεύγεται η υπερχείλιση του περιεχομένου.

Αφού το στερεό υπόλειμμα αποτεφρωθεί τελείως η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα μέχρις ότου αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ζυγίζεται.

Έστω ρ το βάρος της τέφρας

Η τέφρα ισούται με :

□ 50 · ρ (γραμμάρια ανά λίτρο οίνου)

Προσδιορισμός της αλκαλικότητας της τέφρας

Ορισμός

Αλκαλικότητα της τέφρας είναι το σύνολο των κατιόντων, πλην του αμμωνίου, που είναι ενωμένα με τα οργανικά οξέα του οίνου.

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα θειϊκού οξέος N/10
- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/10
- Δείκτης πορτοκαλόχρου του μεθυλίου 1%

Τεχνική της μεθόδου

Στη κάψα λευκοχρύσου που περιέχει την τέφρα 20 ml οίνου, προστίθενται 10 ml διαλύματος θειϊκού οξέος N/10. Η κάψα φέρεται σε υδατόλουντρο θερμοκρασίας 100°C επί 15 λεπτά περίπου και το περιεχόμενο της αναδεύεται κάθε τόσο με τη βοήθεια γυάλινης ράβδου για να επιταχυνθεί η διάλυση. Προστίθενται κατόπιν δύο σταγόνες διαλύματος πορτοκαλόχρου του μεθυλίου και η περίσσεια του θειϊκού οξέος ογκομετρείται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/10 μέχρις ότου το χρώμα του δείκτη αλλάξει από πορτοκαλί σε κίτρινο.

Έστω n τα καταναλωθέντα ml του NaOH N/10

Η αλκαλικότητα της τέφρας ισούται με:

- 5· (10-n) όταν εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα ανά λίτρο οίνου
- 0,345· (10-n) όταν εκφράζεται σε γραμμάρια ανθρακικού καλίου ανά λίτρο οίνου

Αριθμός αλκαλικότητας

Ορισμός

Αριθμός αλκαλικότητας ή αλκαλικότητα ανά γραμμάριο τέφρας είναι ο λόγος της αλκαλικότητας της τέφρας εκφρασμένης σε γραμμάρια ανθρακικού καλίου προς το βάρος της τέφρας

$$\text{Αριθμός αλκαλικότητας} = \frac{\text{Αλκαλικότητα τέφρας (g K}_2\text{CO}_3/\text{l)}}{\text{Τέφρα (g/l)}}$$

Οξύτητα γλευκών και οίνων

Το γλεύκος και ο οίνος περιέχουν ανόργανα και οργανικά οξέα, καθώς και ικανή ποσότητα βάσεων οι οποίες εξουδετερώνουν το σύνολο των ανοργάνων οξέων — σαν πιο ισχυρά που είναι — και μέρος των οργανικών.

Εφόσον ένα μέρος από τα οργανικά οξέα μένει ελεύθερο, φυσικό είναι το γλεύκος και ο οίνος να αποτελούν διαλύματα με όξινη αντίδραση.

Το σύνολο των ελευθέρων καρβοξυλομάδων των οξέων αυτών είτε βρίσκονται σε διάσταση είτε όχι, αποτελεί την ολική ή ογκομετρουμένη οξύτητα.

Το σύνολο των καρβοξυλομάδων που βρίσκεται σε διάσταση και που αντιστοιχεί στο σύνολο των H^+ αποτελεί την ενεργό οξύτητα ή PH. Η ενεργός οξύτητα δηλώνει το μέγεθος της όξινης γεύσης του οίνου.

Είναι φανερό επομένως ότι η ολική οξύτητα εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των οξέων ενώ η ενεργός οξύτητα εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση των οξέων όσο και από το είδος αυτών, επειδή κάθε ένα από τα οξέα έχει και διαφορετική ικανότητα διάστασης. Άρα δύο οίνοι που έχουν την αυτή ογκομετρούμενη οξύτητα μπορεί να έχουν συγχρόνως διαφορετική ενεργό οξύτητα, ενώ δύο οίνοι με διαφορετική ογκομετρούμενη οξύτητα μπορεί να είναι το ίδιο όξινοι.

Οποιαδήποτε επομένως επέμβαση για διόρθωση της οξύτητας ενός οίνου πρέπει να συνοδεύεται με μέτρηση τόσο της ολικής όσο και της ενεργού οξύτητας π.χ. η μείωση της οξύτητας ενός οίνου με $CaCO_3$ οφείλεται στην αντίδραση του $CaCO_3$ με το τρυγικό οξύ και τον σχηματισμό δυσδιάλυτου τρυγικού ασβεστίου. Άρα η χρήση $CaCO_3$ είναι αποτελεσματική όταν η οξύτητα του οίνου οφείλεται κυρίως σε τρυγικό οξύ ενώ αν οφείλεται σε μηλικό οξύ η προσθήκη $CaCO_3$ δεν θα είχε κανένα αποτέλεσμα.

Εκτός από τη σπουδαιότητα που παρουσιάζει η οξύτητα του οίνου για τις διάφορες επεμβάσεις που μπορεί να πραγματοποιήσει ο οινολόγος, σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες του οίνου, στη σύσταση του και στη συντήρηση του (π.χ. ανθεκτικότητα στις βακτηριακές προσβολές).

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της ολικής οξύτητας θεωρούνται συμβατικές και το τέλος της αντίδρασης εξουδετέρωσης καθορίζεται με την επιλογή του κατάλληλου δείκτη.

Τα ασθενή οργανικά οξέα του κρασιού σε συνδιασμό με την παρουσία ταννινοειδών και χρωστοικών ουσιών που συμπεριφέρονται σαν πολύ ασθενή οξέα δυσχεραίνουν την πλήρη εξουδετέρωση σε PH 7, ενώ σε μεγαλύτερες τιμές PH συμμετέχουν στο προσδιορισμό οι αμινικές ομάδες και τα ασθενή οργανικά οξέα με $PH > 7$ με αποτέλεσμα ο καθορισμός του PH της πλήρους εξουδετέρωσης των οργανικών και ανόργανων οξέων του οίνου να είναι δυσχερής.

Η ΕΟΚ συνιστά τον προσδιορισμό της οξύτητας σε PH=7 με δείκτη κυανούν βρωμοθυμόλης.

Στην Ελλάδα χρησιμοποιείται η μέθοδος της φαινολοφθαλεΐνης (PH=8,3-10). Ο Jaulmes παρατήρησε ότι η προσθήκη αυξημένης ποσότητας δείκτη δίνει αποτελέσματα παρόμοια με αυτά της βρωμοθυμόλης.

Όταν η ολική οξύτητα εκφράζεται σε meq/lit τότε καταγράφεται η παρουσία των ελεύθερων καρβοξυλομάδων που περιέχονται στον οίνο, ανεξάρτητα από το είδος των οργανικών οξέων.

Εάν στην οξύτητα αυτή προστεθεί η αλκαλικότητα της τέφρας, εκφρασμένης επίσης σε meq/lit, τότε προκύπτει το σύνολο των οργανικών οξέων που περιέχει ο οίνος.

Σύνολο οργανικών οξέων = ολική οξύτητα + αλκαλικότητα τέφρας

Η ενεργός οξύτητα ή PH του οίνου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 2,8-3,8 και έχει μεγάλη σημασία για τον οίνο διότι:

- α) συμβάλλει ουσιαστικά στη διαμόρφωση των οργανοληπτικών χαρακτήρων
- β) συντελεί στην αποτελεσματικότερη θείωσή του
- γ) παρεμποδίζει ιδίως σε χαμηλές τιμές (<3,5) τη δράση των βακτηρίων
- δ) διαμορφώνει το χρωματισμό ιδιαίτερα των ερυθρών οίνων.

Προσδιορισμός ολικής οξύτητας

Ορισμός

Ολική οξύτητα καλείται το σύνολο των ογκομετρουμένων οξέων όταν με την προσθήκη τιτλοδοτημένου διαλύματος αλκάλεως ο οίνος φέρεται σε PH 7.

α) Με δείκτη κυανούν βρωμοθυμόλης

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/20
- Διάλυμα κυανούν βρωμοθυμόλης: 4g δείκτη κυανούν βρωμοθυμόλης διαλύονται σε 200 ml ουδέτερης αιθυλικής αλκοόλης, προστίθενται 200ml απεσταγμένου νερού και υδροξειδίου του νατρίου 1N (7,5ml περίπου) μέχρι να μας δώσει κυανοπράσινο χρώμα (PH 7) τότε συμπληρώνεται στο λίτρο με απεσταγμένο νερό
- Ρυθμιστικό διάλυμα PH=7: 107,3g όξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4) και 500ml υδροξειδίο του νατρίου 1N το διάλυμα συμπληρώθηκε στο λίτρο με απεσταγμένο νερό.

Τεχνική της μεθόδου

- Εκδίωξη του CO₂ : Σε σφαιρική φιάλη του 1lit ανακινώνται 50ml οίνου ενώ συγχρόνως δημιουργείται κενό με αντλία κενού. Η ανακίνηση διαρκεί περίπου 1-2 λεπτά μέχρις ότου παύσει η έκλυση του αερίου. Από το δείγμα αυτό λαμβάνονται τα κατάλληλα ml για τους προσδιορισμούς της ολικής και της πτητικής οξύτητας.
- Δείγμα μάρτυρας : Σε κρυσταλλωτήριο διαμέτρου 12cm φέρονται 25ml απεσταγμένου νερού βρασμένου, 1ml δείκτη κυανούν της βρωμοθυμόλης και 5ml οίνου από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το CO₂. Προστίθεται NaOH 0,05N σε ποσότητα αρκετή ώστε το χρώμα να μεταβληθεί σε κυανοπράσινο. Στη συνέχεια προστίθενται 5ml ρυθμιστικού διαλύματος PH 7.
- Κύριος προσδιορισμός : Σε κρυσταλλωτήριο διαμέτρου 12cm φέρονται 30ml απεσταγμένου νερού βρασμένου, 1ml δείκτη κυανούν της βρωμοθυμόλης και 5ml οίνου από τον οποίο έχει αφαιρεθεί το CO₂. Προστίθεται NaOH 0,05N μέχρις ότου συμπέσει ο χρωματισμός του διαλύματος με εκείνο του μάρτυρα.

Τα δύο κρυσταλλωτήρια πρέπει να βρίσκονται στις ίδιες συνθήκες παρατήρησης του χρώματος.

Έστω η τα καταναλωθέντα ml του NaOH 0,05N

Η ολική οξύτητα ισούται με :

- 10· η όταν εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα ανά λίτρο οίνου
- 0,75· η όταν εκφράζεται σε γραμμάρια τρυγικού οξέος ανά λίτρο οίνου.

β) Με δείκτη φαινολοφθαλείνη

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/20
- Αλκοολικό διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 0,5% : 0,5g φαινολοφθαλεΐνης διαλύονται σε 100ml αλκοόλης 50° και εξουδετερώνονται με προσθήκη μερικών σταγόνων Ba(OH)₂ N/10 μέχρις ελαφράς ρόδινης χροιάς.

Τεχνική της μεθόδου

Σε κωνική φιάλη φέρονται 5ml οίνου, 25ml απεσταγμένου νερού βρασμένου και 1ml δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Προστίθεται NaOH 0,05N μέχρις αλλαγής του χρώματος του δείκτη.

Προκειμένου για ερυθρούς οίνους η αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης δεν είναι πάντοτε σαφής γιατί μεταβάλλεται συνεχώς και το χρώμα της χρωστικής με τη μεταβολή του pH.

Στην περίπτωση αυτή ο προσδιορισμός γίνεται με τη βοήθεια δύο δειγμάτων εκ των οποίων το ένα μόνο περιέχει φαινολοφθαλεΐνη. Προσθέτουμε την ίδια ποσότητα του NaOH 0,05N και στα δύο δείγματα, όσο βρισκόμαστε κάτω από το σημείο εξουδετέρωσης δεν διακρίνουμε διαφορά χρώματος μεταξύ τους διότι η μεταβολή της χρωστικής είναι η αυτή και για τα δύο, όταν ούμως φτάσουμε στο τέλος της αντίδρασης τα δύο δείγματα παρουσιάζουν διαφορά χρώματος λόγω της μεταβολής του χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης.

Έστω n τα καταναλωθέντα ml του NaOH 0,05N

Η ολική οξύτητα ισούται με:

- 10· n όταν εκφράζεται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανά λίτρο οίνου
- 0,75· n όταν εκφράζεται σε γραμμάρια τρυγικού οξέος ανά λίτρο οίνου

Προσδιορισμός PH ή ενεργούς οξύτητας

Όργανα και αντιδραστήρια

- Πεχάμετρο : Τα ηλεκτρόδια υάλου φυλάγονται εμβαπτισμένα μέσα σε απεσταγμένο νερό. Τα ηλεκτρόδια καλομέλανος που περιέχουν κορεσμένο χλωριούχο κάλι φυλάγονται εμβαπτισμένα μέσα σε κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου καλίου.
 - Ρυθμιστικό διάλυμα PH 3,57 στους 20°C : Διάλυση 5,7g όξινου τρυγικού καλίου σε απεσταγμένο νερό μέχρι 1lit προστίθενται και 0,5g θυμόλης σαν συντηρητικό.
 - Ρυθμιστικό διάλυμα PH 4 στους 20°C : Διάλυση 10,211g όξινου φθαλικού καλίου σε απεσταγμένο νερό μέχρι 1lit.
 - Ρυθμιστικό διάλυμα PH 6,88 στους 20°C : Διάλυση 3,402g μονόξινου φωσφορικού καλίου και 4,354g δισόξινου φωσφορικού καλίου σε απεσταγμένο νερό μέχρι 1lit.
- Και τα 3 ρυθμιστικά διατηρούνται μέχρι 2 μήνες.

Τεχνική της μεθόδου

Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στο ρυθμιστικό διάλυμα PH 3,57 στους 20°C και ρυθμίζεται το PH του οργάνου στην ένδειξη 3,57. Το ρυθμιστικό απομακρύνεται και τα ηλεκτρόδια πλένονται καλά με απεσταγμένο νερό.

Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στο ρυθμιστικό διάλυμα PH 4 στους 20°C και ρυθμίζεται το PH του οργάνου στην ένδειξη 4. Το ρυθμιστικό απομακρύνεται και τα ηλεκτρόδια πλένονται πάλι με προσοχή με απεσταγμένο νερό.

Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στο δείγμα του οίνου του οποίου η θερμοκρασία πρέπει να βρίσκεται όσο το δυνατόν πλησιέστερη στους 20°C και μετριέται το PH του.

Πρέπει να γίνονται 2 μετρήσεις ανά δείγμα και να λαμβάνεται ο αριθμητικός μέσος όρος των 2 μετρήσεων, των οποίων η διαφορά δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη του 0,1.

Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας

Ορισμός

Πτητική οξύτητα καλείται το σύνολο το σύνολο των λιπαρών οξέων της σειράς του οξικού οξέος τα οποία απαντούν στον οίνο ελεύθερα ή υπό μορφή αλάτων. Τέτοια οξέα είναι τα : οξικό, μυρμηκικό, προπιονικό, βουτυρικό κ.λ.π.

Η πτητική οξύτητα αποτελεί ποιοτικό κριτήριο των οίνων, πτητική οξύτητα <1% είναι κανονική για τον οίνο ενώ μεγαλύτερη δημιουργεί προβλήματα στην διατήρηση και την οργανοληπτική αλλοίωση του.

Σε κάθε χώρα έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια πτητικής οξύτητας. Στην Ελλάδα το όριο πτητικής οξύτητας του οίνου είναι 1.2g οξικού οξέος στο λίτρο για οίνους μέχρι 10^0 (ή 20meq οξέος στο λίτρο). Πάνω από 10^0 επιτρέπεται αύξηση της πτητικής οξύτητας 1meq ανά αλκοολικό βαθμό.

Η πτητική οξύτητα προσδιορίζεται με την απόσταξη ορισμένης ποσότητας οίνου με υδρατμούς.

Το απόσταγμα ογκομετρείται με άλκαλι παρουσία φαινολοφθαλεΐνης και η υπολογισθείσα τιμή πτητικής οξύτητας διορθώνεται από την τυχόν παρουσία στο απόσταγμα ελευθέρου και ενωμένου θειώδους ανυδρίτη ή και σορβικού οξέος.

Αντιδραστήρια

Κρυσταλλικό τρυγικό οξύ ($C_4H_6O_6$)

Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου N/10

Διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης 1% σε αλκοόλη 96% vol ουδέτερη

Υδροχλωρικό οξύ αραιωμένο 1/4 (v/v) ($p_{20}=1,18-1,19$ g/ml)

Διάλυμα ιωδίου N/100

Κρυσταλλικό ιωδιούχο κάλιο (KI)

Διάλυμα αμύλου 5g/ml : 5g αμύλου διαλύονται σε 500ml απεσταγμένου νερού, το διάλυμα φέρεται σε βρασμό με ταυτόχρονη ανάδευση και ο βρασμός διατηρείται για 10 λεπτά, κατόπιν προστίθενται 200g NaCl και το διάλυμα ψύχεται αφού προηγουμένως συμπληρωθεί ο όγκος μέχρι 1 λίτρο.

Κεκορεσμένο διάλυμα βορικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) δηλαδή περίπου 55g/ml στους 20°C.

Εξοπλισμός

Η συσκευή αποτελείται από σύστημα παραγωγής υδρατμών, υποδοχέα μέσα στον οποίο φέρεται ο οίνος, στήλη αποστάξεως και κάθετο ψυκτήρα. Ο ατμός παράγεται εντός σφαιρικής φιάλης των 1500ml, ο υποδοχέας που φέρεται ο οίνος αποτελείται από κυλινδρικό σωλήνα διαμέτρου 3cm και ύψους 27cm, ο οποίος θερμαίνεται έτσι ώστε ο όγκος του οίνου να μην υφίσταται αυξομείωση μεγαλύτερη των 5ml κατά τη διάρκεια της διοχέτευσης των υδρατμών. Ο υδρατμός που παρασύρει τα πτητικά οξέα διέρχεται από στήλη κλασματικής απόσταξης και οι ατμοί υγροποιούνται περνώντας μέσα από κατακόρυφα τοποθετημένο ψυκτήρα.

Τεχνική της μεθόδου

Στον υποδοχέα φέρονται 20ml οίνου από τον οποίο έχει απομακρυνθεί το CO_2 με ανατάραξη υπό κενό και 0,5g περίπου τρυγικού οξέος. Γίνεται η απόσταξη μεθ' υδρατμών όπου συλλέγονται 250ml αποστάγματος μέσα σε 12-15 λεπτά.

Η οξύτητα του αποστάγματος μετριέται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH N/10 παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεϊνης 1%.

Έστω n τα καταναλωθέντα ml NaOH N/10 .

Αμέσως μετά την οξυμέτρηση το διάλυμα οξινίζεται με μία σταγόνα π.HCl προστίθενται 2ml διαλύματος αμύλου, ένας κρύσταλλος ιωδιούχου καλίου και προσδιορίζεται ο ελεύθερος θειώδης ανυδρίτης με διάλυμα ιωδίου N/100.

Έστω n' τα καταναλωθέντα ml I_2 N/100.

Στη συνέχεια προστίθενται 20ml κορεσμένου διαλύματος βόρακα (η χροιά του διαλύματος μετατρέπεται σε ελαφρά ρόδινη) και προσδιορίζεται ο ενωμένος θειώδης ανυδρίτης με διάλυμα ιωδίου N/100.

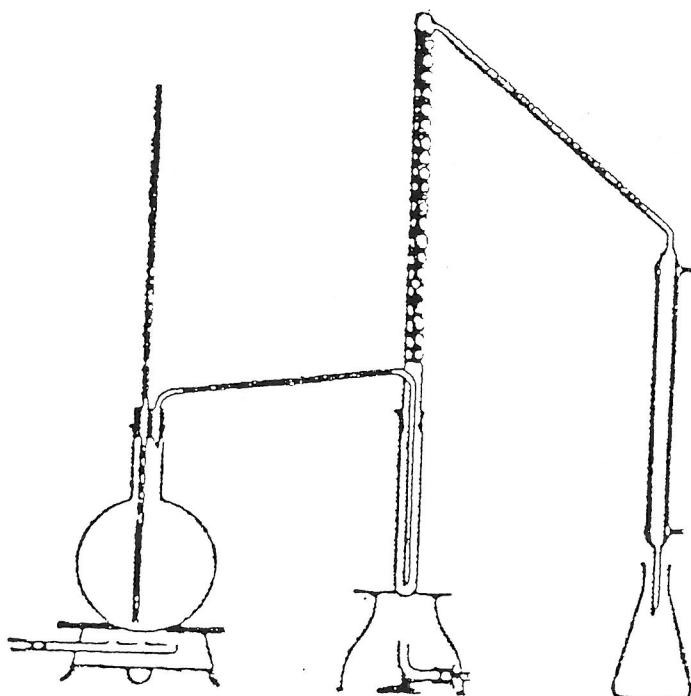
Έστω n'' τα καταναλωθέντα ml I_2 N/100.

Η πτητική οξύτητα ισούται με:

$5 \cdot (n - 0,1n' - 0,05n'')$ όταν εκφράζεται σε χιλιοστοισοδύναμα ανά λίτρο οίνου

$0,3 \cdot (n - 0,1n' - 0,05n'')$ όταν εκφράζεται σε g οξικού οξέος ανά λίτρο οίνου.

Σγήμα Συσκευής



Μικροβιολογία οίνου

Στα σταφύλια απαντούν διάφορα γένη και είδη μικροοργανισμών οι οποίοι μεταφέρονται στο γλεύκος και στη συνέχεια στον οίνο. Η ανάπτυξη όμως των μικροοργανισμών σε αυτούς και ιδίως στον οίνο είναι περιορισμένη λόγω του χαμηλού pH και της αυξημένης ποσότητας αλκοόλης.

Οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι οι ευρωτομύκητες, οι ζύμες, τα γαλακτικά και τα οξικά βακτήρια.

Ευρωτομύκητες

Είναι νηματώδεις μικροοργανισμοί που παρουσιάζουν υφές με ή χωρίς διαφράγματα. Έχουν μέγεθος 5μ-20μ, δεν παρουσιάζουν κίνηση και πολλαπλασιάζονται αγενώς με ατελή σπόρια και εγγενώς με σπόρια.

Ζύμες (Σακχαρομύκητες)

Είναι μονοκύτταροι μικροοργανισμοί που έχουν σχήμα ωοειδές ή κυλινδρικό. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 4μ-15μ, είναι Gram(+), δεν παρουσιάζουν κίνηση και πολλαπλασιάζονται αγενώς με εκβλάστηση ή διχοτομία και εγγενώς με σπόρια. Οι πιο γνωστοί σακχαρομύκητες είναι ο *Saccharomyces cerevisiae*, ο *Saccharomyces vosei*, ο *Saccharomyces bayanus*, ο *Saccharomyces uvarum*, ο *Kloeckera apiculata* και ο *Schizosaccharomyces pombe*.

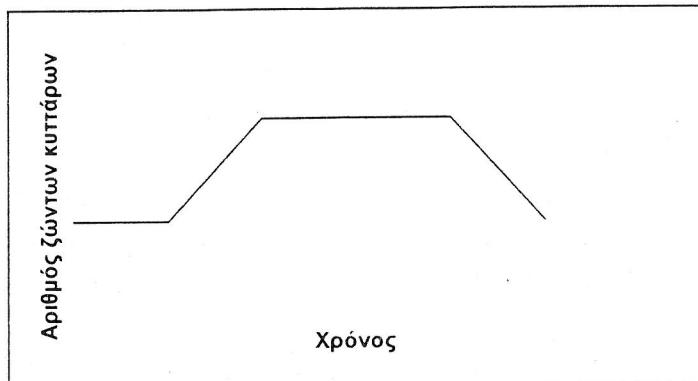
Γαλακτικά βακτήρια

Μονοκύτταροι μικροοργανισμοί, κόκκοι ή βάκιλλοι. Το μέγεθος των κυττάρων κυμαίνεται από 0,5μ-5μ, είναι Gram(+), δεν παρουσιάζουν κίνηση και πολλαπλασιάζονται μόνο αγενώς με διχοτομία.

Οξικά βακτήρια

Μονοκύτταροι μικροοργανισμοί, το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,6μ-5μ, είναι Gram(-), παρουσιάζουν κίνηση και πολλαπλασιάζονται αγενώς με διχοτομία.

Η καμπύλη των φάσεων ανάπτυξης των μικροοργανισμών δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Οι φάσεις ανάπτυξης των μικροοργανισμών είναι οι εξής:

1. Φάση λανθάνουσα: Συμπίπτει με την προσαρμογή κυττάρων στις καινούριες συνθήκες που βρέθηκαν. Στη φάση αυτή οι μικροοργανισμοί εμφανίζουν έντονη μεταβολική δραστηριότητα κατά την οποία συνθέτουν τα ένζυμα.
2. Φάση λογαριθμικής ανάπτυξης: Σε αυτήν παρατηρείται έντονος πολλαπλασιασμός των μικροοργανισμών ενώ η θνησιμότητά τους είναι σχεδόν μηδενική.
3. Φάση στασιμότητας: Στη φάση αυτή ο πληθυσμός των μικροοργανισμών παραμένει σταθερός για αρκετό χρονικό διάστημα γιατί ο ρυθμός πολλαπλασιασμού των μικροοργανισμών έχει εξισωθεί με το ρυθμό θανάτου τους.
4. Φάση κάμψεως: Στη φάση αυτή έχουμε ελάττωση του πληθυσμού των μικροοργανισμών μέχρι της τελικής θανάτωσής τους.

Από όλους τους μικροοργανισμούς που αναφέραμε, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ζύμες και τα γαλακτικά βακτήρια.

Οι ζύμες είναι υπεύθυνες για τη μετατροπή του γλεύκους σε οίνο. Για να έχουμε μια σωστή οινοποίηση, θα πρέπει αφ' ενός να εξασφαλίσουμε τις καλύτερες δυνατές συνθήκες για την ανάπτυξη των ζυμών και αφ' ετέρου να γίνεται επιλογή των ζυμών ώστε να επιτύχουμε την πλήρη μετατροπή του σακχάρου σε αλκοόλη και την ανάπτυξη του δευτερογενούς αρώματος στους οίνους.

Η επιλογή των ζυμών γίνεται επίσης με βάση και άλλα ειδικότερα κριτήρια, όπως τη μεγάλη αντοχή τους στην αλκοόλη κυρίως σε περιοχές με υψηλόβαθμα γλεύκη, τη μη παραγωγή αφρού για οινοποιήσεις σε μεγάλες δεξαμενές, την ικανότητα ζύμωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, την τάση για κροκκίδωση κ.τ.λ.

Οι ζυμομύκητες είναι πολύ ανθεκτικοί, δεν διαχειμάζουν στο έδαφος με τη μορφή σπορίων και μεταφέρονται με τον άνεμο και τα έντομα. Αυτοί βρίσκονται στα πρέμνα από την εποχή του περκασμού και ο αριθμός τους φθάνει το μέγιστο την εποχή της ωριμότητας (ο πληθυσμός τους φτάνει στο 10^3 - 10^6 ανά ml γλεύκους).

Οι ζύμες σαν πηγή ενέργειας έχουν τις εξόζες, το άζωτο το λαμβάνουν είτε σαν αμμωνιακό άζωτο είτε από τα αμινοξέα ενώ οι ανάγκες τους σε βιταμίνες καλύπτονται από αυτές του γλεύκους. Η παρουσία οξυγόνου στην αρχή είναι απαραίτητη, αργότερα όμως είναι προαιρετική. Η βέλτιστη θερμοκρασία αύξησης είναι $25-28^{\circ}\text{C}$ και το βέλτιστο pH αύξησης είναι 3,0-6,0.

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις που κάνουν οι ζύμες είναι η αναπνοή και η αλκοολική ζύμωση.

Με την αναπνοή ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων είναι έντονος και η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι πολύ μεγάλη ($38 \text{ ATP/mol γλυκόζης}$):



Η ενέργεια για το κύτταρο είναι 266 kcal ενώ τα 420 kcal εκλύονται υπό μορφή θερμότητας.

Κατά την αλκοολική ζύμωση γίνεται η εξής αντίδραση:



Κατά την αντίδραση ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων είναι λιγότερο έντονος απ' ότι κατά την αναπνοή, η δε ενέργεια που απελευθερώνεται είναι πολύ μικρότερη (2ATP/mol γλυκόζης).

Μέθοδος απομόνωσης στελεχών από ζύμες σε ζυμούμενο μούστο.

Οι μικροοργανισμοί έχουν τη δυνατότητα να αναπαράγονται σε στερεοποιημένο θρεπτικό υλικό το οποίο προηγουμένως έχει αποστειρωθεί. Κάθε ζωντανό κύτταρο ακινητοποιημένο δημιουργεί μετά την επώασή του μία αποικία ορατή δια γυμνού οφθαλμού. Έτσι, στα τρυβλία με το στερεοποιημένο θρεπτικό υλικό (ποσότητα περίπου 10ml) εξαπλώνουμε το δείγμα μας με προσοχή και υπό ασηπτικές συνθήκες.

Αφού το εξαπλώσουμε με τη βοήθεια του μικροβιολογικού κρίκου, το αφήνουμε για 2-3 ημέρες στον επωαστικό θάλαμο στους 27-30°C όπου και επωάζει.

Στο τέλος της επώασης φαίνονται καθαρά οι αποικίες. Με τη βοήθεια του κρίκου παίρνουμε όσες μπορούμε την κάθε μία ξεχωριστά και τις βάζουμε σε σωληνάκια που έχουν 3ml από το υγρό θρεπτικό υλικό.

Οι δοκιμαστικοί σωλήνες που περιέχουν από μία και μόνο μία αποικία αφήνονται για επώαση στον θάλαμο για 24 h σε θερμοκρασία 27-30°C. Όταν ολοκληρωθεί η επώαση τους παίρνουμε και πάλι με τον κρίκο παίρνουμε μία σταγόνα από το δοκιμαστικό σωλήνα και την εξαπλώνουμε σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει στερεό θρεπτικό υλικό υπό μορφή κεκλιμένου επιπέδου και το αφήνουμε για επώαση επί 48 h. Όταν ολοκληρωθεί η επώαση βάζουμε τους δοκιμαστικούς σωλήνες με το υγρό θρεπτικό υλικό στο ψυγείο για συντήρηση και αφού προσθέσουμε από 1 ml αποστειρωμένη γλυκερίνη, τους φυλάσσουμε σε θερμοκρασία -20°C. Έτσι, έχουμε απομονώσει στελέχη ζυμών και τα φυλάσσουμε σε υγρή αλλά και σε στερεή μορφή.

Η διαδικασία είναι ακριβώς η ίδια και για τα γαλακτικά βακτήρια, μόνο που αλλάζει το θρεπτικό υλικό και ο χρόνος επώασης που είναι 7-10 ημέρες. Ακόμη, τα γαλακτικά βακτήρια τα διατηρούμε αποκλειστικά σε υγρή μορφή.

Τα θρεπτικά υλικά που χρησιμοποιούμε είναι:

A) Για ζύμες:

Y.P.D.-Chloraphenicol (broth)

Εκχύλισμα ζύμης	10 g/lt
D-γλυκόζη	20 g/lt
Πεπτόνη	10 g/lt
Chloraphenicol	0,1 g/lt

Ρύθμιση pH=4,5

Αποστείρωση σε Θ =120°C για 15min

Η στερεοποίηση επιτυγχάνεται με προσθήκη agar-agar 20g/lt.

B) Για γαλακτικά βακτήρια:

M.R.S. broth

Πεπτόνη	10 g/lt
Εκχύλισμα κρέατος	8 g/lt
Εκχύλισμα ζύμης	4 g/lt
CH ₃ COONa 3H ₂ O	5 g/lt
K ₂ HPO ₄	2 g/lt
Κιτρικό αμμώνιο	2 g/lt
MgSO ₄ 7H ₂ O	0,2 g/lt
MnSO ₄ 4H ₂ O	0,05 g/lt
Γλυκόζη	20 g
Tween 80	1 ml
Πιμαρισίνη	0,1 g/lt

Αποστείρωση σε Θ = 115°C για 15min.

Να σημειωθεί ότι την Chloraphenicol την προσθέτουμε στο Y.P.D. για να μην έχουμε ανάπτυξη ανεπιθύμητων βακτηρίων, δηλαδή για να εξασφαλίσουμε την ανάπτυξη μόνο ζυμών.

Την πιμαρισίνη (Delvosil) την προσθέτουμε στο M.R.S. για να έχουμε ανάπτυξη μόνο γαλακτικών βακτηρίων και όχι και ζυμών. Έτσι, αυτά τα δύο αντιδραστήρια επιτυγχάνουν την εκλεκτικότητα του θρεπτικού υλικού.

Χρώση μικροοργανισμών

Θεωρία

Για να μπορέσουμε να παρατηρήσουμε τους μικροοργανισμούς στο μικροσκόπιο πιο εύκολα και με περισσότερες λεπτομέρειες, τους χρωματίζουμε. Οι μικροοργανισμοί πριν από τη χρώση υφίστανται μονιμοποίηση πάνω σε αντικειμενοφόρους πλάκες.

Η μονιμοποίηση γίνεται για τους εξής λόγους: α) Καταστρέφει την εκλεκτική διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης και επιτρέπει την είσοδο των χρωστικών ουσιών μέσα στο κύτταρο. β) Θρομβώνει τις πρωτεΐνες και διαφυλάσσει τη γενική μορφολογία του κυττάρου αφού με τη θρόμβωση οι πρωτεΐνες δεν διαλύονται στο νερό και έτσι δεν εκπλύνονται κατά την πορεία της χρώσης και γ) Καθιστά ακίνδυνους τους μικροοργανισμούς.

Με τη χρώση επιτυγχάνουμε: α) Αντίθεση μεταξύ μικροοργανισμών και αμέσου περιβάλλοντος. β) Χρώση ορισμένων συστατικών του μικροβιολογικού κυττάρου ή εξαρτημάτων τούτων. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να εντοπίσουμε και να μελετήσουμε το καθένα χωριστά και γ) Διαχωρισμό των διαφόρων μικροοργανισμών σε ομάδες και ταξινόμηση αυτών.

Για τη χρώση χρησιμοποιούνται τα χρώματα ανιλίνης τα οποία διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) Βασικές χρωστικές στις οποίες το κατιόν ευθύνεται για τις χρώσεις και β) Όξινες χρωστικές στις οποίες το ανιόν ευθύνεται για τις χρώσεις.

Μία από τις μεθόδους χρώσης είναι η χρώση Gram. Με τη χρώση αυτή οι μικροοργανισμοί κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: α) Σε μικροοργανισμούς Gram(+) και β) Σε μικροοργανισμούς Gram(-). Η ταξινόμηση των μικροοργανισμών στις δύο παραπάνω κατηγορίες οφείλεται στη διαφορετική σύνθεση των κυτταρικών τους τοιχωμάτων. Στα Gram(+) βακτήρια το κυτταρικό τοίχωμα αποτελείται από μία παχιά στοιβάδα μουρεϊνης με την οποία είναι ενωμένα διάφορα οξέα του κυτταρικού τοιχώματος σε ποσοστό 50% του ξηρού βάρους των τοιχωμάτων και πολυσακχαρίτες σε μικρότερο όμως ποσοστό. Στα Gram(-) βακτήρια το τοίχωμα έχει δύο βασικές στοιβάδες: Μία εξωτερική (80%) που αποτελείται από λιποπρωτεΐνες και λιποσακχαρίτες και μία εσωτερική λεπτή στοιβάδα από μουρεϊνη. Έστω ότι όλοι μικροοργανισμοί έχουν βαφτεί με τη χρωστική A. Πάνω στους βαμμένους μικροοργανισμούς ρίχνουμε μία ποσότητα οργανικού διαλύτη (αιθυλική αλκοόλη). Στα Gram(-) ο οργανικός διαλύτης διαλύει τη στοιβάδα των λιποσακχαριτών, η λεπτή στοιβάδα της μουρεϊνης καθίσταται περατή, δεν συγκρατεί το σύμπλοκο [J₂-KJ] που διαλύεται στην αλκοόλη και απομακρύνεται, ενώ και η χρωστική A απομακρύνεται από τους συγκεκριμένους μικροοργανισμούς. Αντίθετα στα Gram(+) ο οργανικός διαλύτης απλώς αφυδατώνει την παχιά στοιβά-

δα της μουρεϊνης μειώνοντας έτσι τη διαπερατότητά της και καθιστώντας αδύνατη την έξοδο του συμπλόκου [J₂-ΚΛ] και την είσοδο της χρωστικής B. Στη συνέχεια, πάνω στους μικροοργανισμούς ρίχνουμε ορισμένη ποσότητα από τη χρωστική B. Η χρωστική B εισέρχεται στα Gram(-) και τα χρωματίζει ενώ τα Gram(+) παραμένουν χρωματισμένα με τη χρωστική A. Συνήθως η χρωστική A είναι το crystal violet που δίνει σκούρο μώβ χρώμα και η χρωστική B είναι η σαφρανίνη ή η φουξίνη που δίνει κόκκινο χρώμα.

Χρησιμοποιούμενα όργανα

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα είναι αντικειμενοφόρος πλάκα, λαβίδα, λύχνος Bunsen και μικροσκόπιο.

Χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα είναι:

1. Διάλυμα της χρωστικής crystal violet.
2. Lugol.
3. Διάλυμα της χρωστικής σαφρανίνης ή φουξίνης.
4. Αιθανόλη.
5. Νερό.

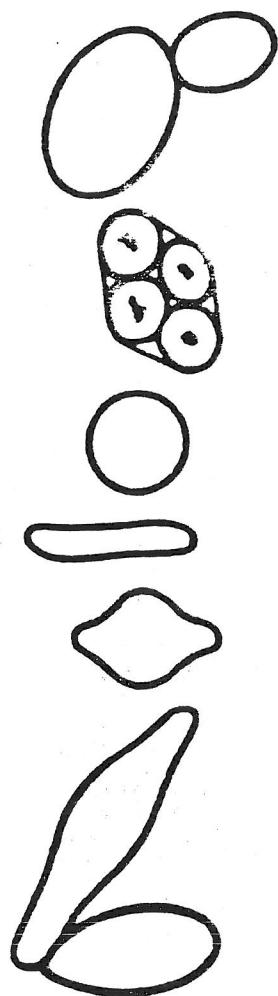
Παρασκευή δείγματος μικροσκοπίου

1. Τοποθετούμε μία σταγόνα δείγματος πάνω στην αντικειμενοφόρο πλάκα.
2. Το αφήνουμε στον αέρα να στεγνώσει.
3. Περνάμε την πλάκα πάνω από χαμηλή φλόγα 3-4 φορές για να μονιμοποιηθεί το παρασκεύασμα.
4. Καλύπτουμε το παρασκεύασμα με αιθανόλη για 1 min.
5. Το ξεπλένουμε με απιονισμένο νερό.
6. Το καλύπτουμε με τη χρωστική crystal violet για 1 min.
7. Το ξεπλένουμε με νερό.
8. Το καλύπτουμε με Lugol για 1 min προκειμένου να σχηματιστεί ένα σύμπλοκο μεταξύ των δύο χρωστικών που εντοπίζεται στο κυτόπλασμα των βακτηρίων και το χρωματίζει σκούρο ιώδες.
9. Το ξεπλένουμε με αιθανόλη μέχρι να απομακρυνθεί η περίσσεια της χρωστικής.
10. Το καλύπτουμε με Σαφρανίνη ή Φουξίνη για 25 sec ώστε να χρωματιστούν τα Gram(-) βακτήρια.
11. Το ξεπλένουμε με νερό και το στεγνώνουμε.
12. Αρχικά εξετάζουμε το δείγμα σε μικρή μεγέθυνση για να αποκτήσουμε μία γενική εντύπωση για το σύνολο του δείγματος. Μετά τοποθετούμε το σημείο που μας ενδιαφέρει να εξετάσουμε πιο α-

ναλυτικά στο κέντρο του οπτικού πεδίου του φακού και αλλάζουμε το μεγεθυντικό φακό με άλλον μεγαλύτερης μεγέθυνσης.

13. Στη μεγαλύτερη μεγέθυνση ($\times 100$) τοποθετούμε στο παρασκεύασμα μία σταγόνα κεδρελαίου για να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα και παρατηρείται το παρασκεύασμα στο μικροσκόπιο.

ΔΙΑΦΟΡΑ ΣΧΗΜΑΤΑ ΖΥΜΩΝ ΤΟΥ ΚΡΑΣΙΟΥ



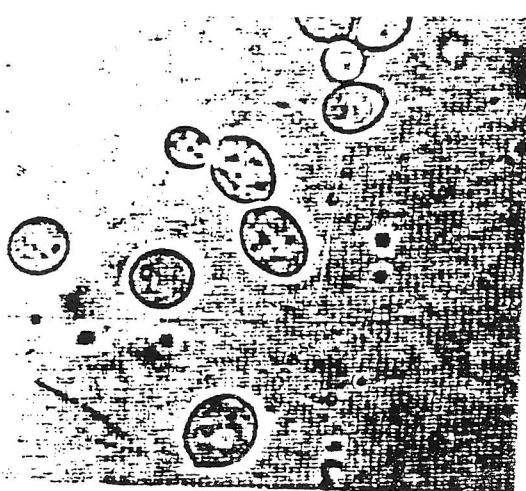
Σχ. 14.1. Από πάνω προς κάτω: ελλειψοειδής ζύμη, ζύμη σε μορφή σπόρου, στρογγυλή ζύμη (παλιά λεγόταν TORULA), μικρή ζύμη που έχει επιμηκυνθεί (TORULOPSIS BACILLARIS), ζύμη ακιδωτή, χονδρή ακιδωτή ζύμη (SACCHAROMYCODES LUDWIGII).



SACCHAROMYCES ELLIPSOIDEUS
(ζύμη ελλειψοειδής)



SACCHAROMYCES ELLIPSOIDEUS
(ζύμη σε σπορώδη κατάσταση)

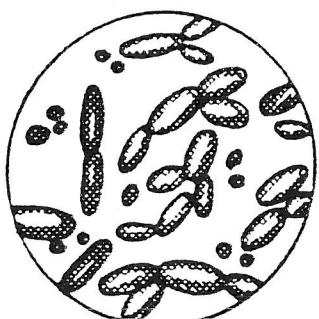
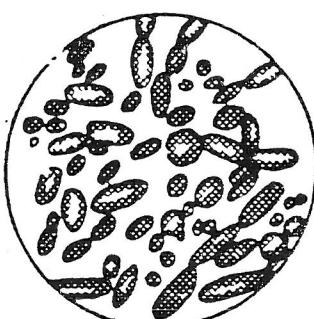
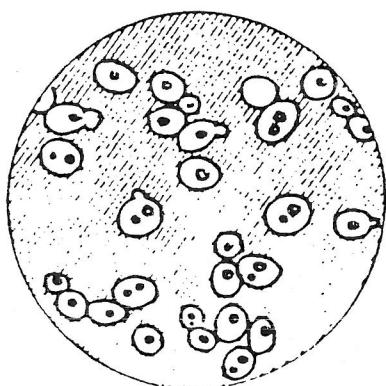


SACCHAROMYCES OVIFORMIS
(ζύμη με μεγάλη ικανοτητα
παραγωγης αλκοόλης)



KLECKERA APICULATA
(Ακιδωτη ζύμη)

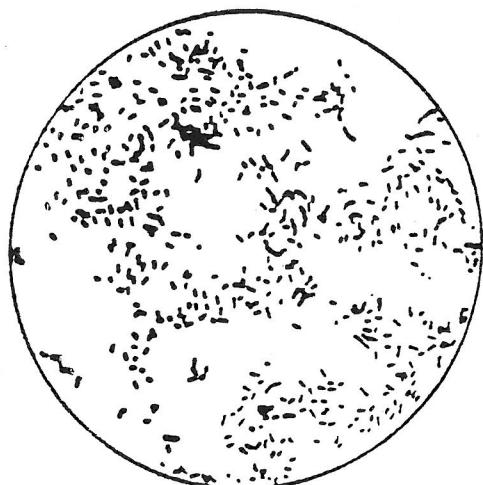
ΑΣΘΕΝΕΙΕΣ ΤΩΝ ΟΙΝΩΝ



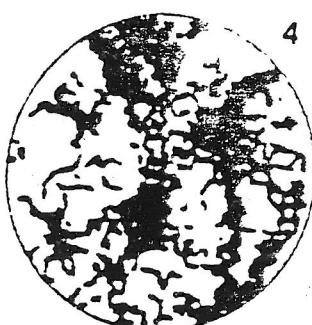
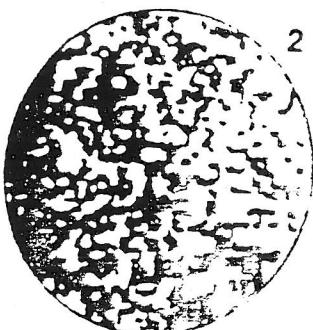
Pichia.

Candida Mycoderma.

Ανθίση

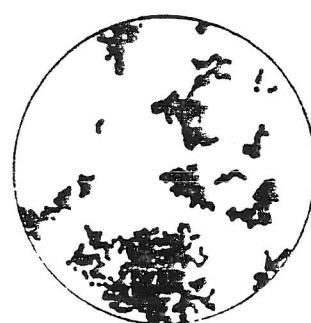
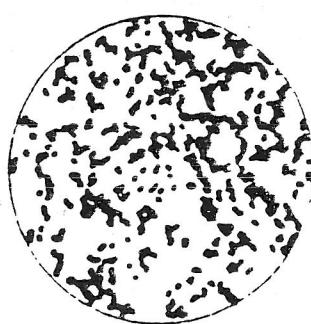
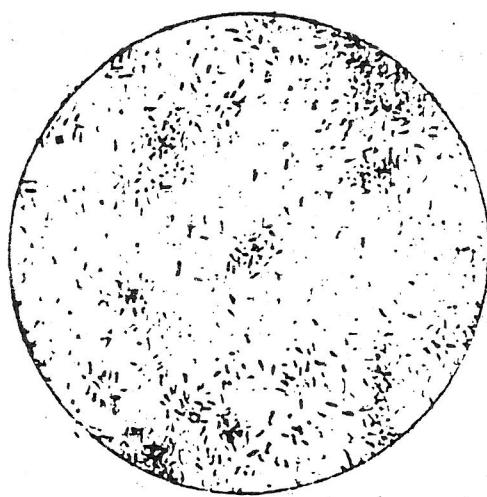


Βακτήρια οξικής ζύμωσης.



Βακτήρια Müller-Thurgau και Osterwalder.

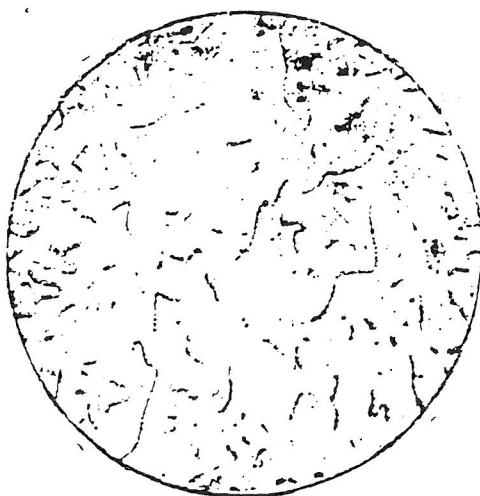
Βακτήρια εκτροπίασης.



Micrococcus.

Βακτήρια μαννιτικής ζυμώσεως.

-Γαλακτική και μαννιτική ζύμωσης



Βακτήρια παχινσεως.

Βακτήρια πικρανσης.

ΜΠΥΡΑ - ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

1. Αρχική πυκνότητα του ζυθογλεύκους, περιεκτικότητα σε αλκοόλη, εκχύλισμα

Σαν αρχική πυκνότητα της μπύρας μπορεί να χαρακτηριστεί το ειδικό βάρος του ζυθογλεύκους από το οποίο προήλθε η μπύρα μέσω της ζύμωσης και εκφράζεται σαν το ποσόν του εκχυλίσματος βύνης σε 100 μ.β. Ζυθογλεύκους από το οποίο προέκυψε η εξεταζόμενη μπύρα Η σχέση μεταξύ της σύστασης της μπύρας και της αρχικής πυκνότητας εξετάσθηκαν από τον Balling.

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης το ειδικό βάρος του ζυθογλεύκους ελαττώνεται επειδή ελαττώνονται τα ζυμούμενα σάκχαρα, τα οποία έχουν υψηλότερο ειδικό βάρος από το νερό και ενώ παράγονται αλκοόλη και CO₂ που διαφεύγει σαν αέριο .

Για τον προσδιορισμό του αλκοολικού βαθμού της μπύρας αυτή αποστάζεται κατά τα 2/3 ενώ το 1/3 του όγκου της που απομένει είναι το υπόλειμμά της , αυτό συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο και προσδιορίζεται το ειδικό βάρος του.

Το υπόλειμμα αυτό δεν είναι συγκρίσιμο με το εκχύλισμα του αρχικού ζυθογλεύκους, ο Balling διαπίστωσε ότι 2,0665 g εκχυλίσματος δίνουν 1 g αιθυλικής αλκοόλης, 0,7505 g CO₂ και 0,11 g ζύμης , αφού όμως εκφεύγουν το CO₂ και οι ζύμες, το 1 g αιθυλικής αλκοόλης ισοδυναμεί με 2,0665 g εκχυλίσματος .

Το αρχικό εκχύλισμα 100 g μπύρας δίνεται από τη σχέση

$$\Pi=2,0665 A + n \quad (1)$$

Οπου n= είναι το εκχύλισμα της μπύρας και A= η αλκοόλη σε g στα 100 g μπύρας.

Όπως προαναφέρθηκε τα 100 g μπύρας δεν είναι αυστηρά ισοδύναμα με 100 g ζυθογλεύκους επειδή για κάθε g παραγόμενης αλκοόλης παράγονται επίσης 0,9565 g O₂ και 0,11 g ζύμης, έτσι λοιπόν 10 g μπύρας ισοδυναμούν με 100 + 1,0665 A g ζυθογλεύκους .

Από το συνδυασμό αυτών προκύπτει ότι το ποσόν του εκχυλίσματος της βύνης ανά 100 g ζυθογλεύκους , Balling όπως λέγεται, δίνεται από τη σχέση

$$\text{Balling} = \frac{2,0665 A - n}{100 - 1,0665 A} \cdot 100$$

Οπου n= το εκχύλισμα σε g στα 100 g μπύρας και A= η αλκοόλη σε g στα 100 g μπύρας.

Το Π εκφράζει το ποσόν του εκχυλίσματος βύνης που αντιστοιχεί σε 100 μέρη βάρους της εξεταζόμενης μπύρας ενώ το Balling εκφράζει το ποσό του εκχυλίσματος βύνης σε 100 μ.β. Ζυθογλεύκους από το οποίο προήλθε η μπύρα , αυτό σύμφωνα με την υπάρχουσα Νομοθεσία πρέπει να είναι τουλάχιστον 7, ενώ για τις ειδικές μπύρες χωρίς αλκοόλη ή με χαμηλή περιεκτικότητα , δηλαδή τους free ή non alcohol και low alcohol η τιμή Balling να είναι τουλάχιστον 2. Πρέπει να τονισθεί ότι η εξίσωση Balling δίνει τιμές ελαφρά υψηλότερες για τις lager μπύρες αλλά το ζήτημα αυτό είναι συνάρτηση των συνθηκών ζύμωσης και ειδικότερα από το ποσόν των παραγόμενων ζυμών .

Για τον κατά προσέγγιση υπολογισμό του εκχυλίσματος του ζυθογλεύκους μπορεί να ληφθεί απλώς το άθροισμα.

$$B - n = \text{Εκχύλισμα (n)} + 2^A$$

Βαθμός ζύμωσης μπύρας (Z)

Ο βαθμός ζύμωσης μπύρας ορίζεται από τη σχέση

$$Z = \frac{B - n}{B} \cdot 100$$

Όπου B= το βάρος του εκχυλίσματος βύνης σε 100 μέρη βάρους του αρχικού ζυθογλεύκους και n = το βάρος του εκχυλίσματος σε 100 g μέρη βάρους μπύρας

Το Z παριστάνει το επί τοις % ποσόν του εκχυλίσματος κατά το οποίο ελαττώθηκε το αρχικό εκχύλισμα του ζυθογλεύκους και μετατράπηκε μέσω της ζύμωσης σε αλκοόλη και CO₂.

Σύμφωνα με την υπάρχουσα νομοθεσία η παραγόμενη μπύρα δεν πρέπει να έχει βαθμό ζύμωσης μικρότερο από 40 ενώ για τις μπύρες χωρίς αλκοόλη ή με μικρή περιεκτικότητα σε αλκοόλη (0,7-1,5 % v/v) δεν ισχύει το αναφερόμενο όριο για το βαθμό ζύμωσης .

Προσδιορισμός αλκοόλης στη μπύρα

Στο δείγμα μπύρας απομακρύνεται πρώτα το CO₂ και ακολουθεί διήθηση . Στη συνέχεια το δείγμα αποστάζεται κατά τα 2/3 και το απόσταγμα συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο . Σε αυτό μετράται η πυκνότητα στους 15°C ή ο αλκοολικός βαθμός με το κατάλληλο αλκοολόμετρο στους 15°C και από τους πίνακες Windish βρίσκεται το περιεχόμενο βάρος ανύδρου αλκοόλης σε 100 όγκους αποστάγματος , αν αυτό διαιρεθεί με το ειδικό βάρος της εξεταζόμενης μπύρας βρίσκεται το βάρος της περιεχόμενης αλκοόλης (A) σε 100 μέρη βάρους μπύρας . Επίσης αν ο αλκοολικός βαθμός στους 15°C πολλαπλασιαστεί με την πυκνότητα της απόλυτης αλκοόλης 0,7943 λαμβάνονται τα g άνυδρου αλκοόλης στα 100 ml αποστάγματος μπύρας ,αυτό αν διαιρεθεί με το ειδικό βάρος της μπύρας λαμβάνονται τα g αλκοόλης στα 100 g μπύρας .

Το ποσόν της αλκοόλης στην μπύρα κ.β. βρίσκεται από Πίνακα που παρέχει τα g αλκοόλης που αντιστοιχούν στον αλκοολικό βαθμό του αποστάγματος .Επομένως στα 100 g μπύρας η περιεχόμενη αλκοόλη σε g είναι

$$A = \alpha \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}$$

Όπου α = το ποσό της αλκοόλης σε 100 g αποστάγματος που βρίσκεται από τον Πίνακα
 ε_1 = η αντίστοιχη πυκνότητα του αποστάγματος από τον ίδιο Πίνακα και
 ε = η περιεκτικότητα της μπύρας επίσης στους 15°C

Όταν η προσδιορισμός του αλκοολικού βαθμού του αποστάγματος γίνεται σε θερμοκρασία διαφορετική των 15°C τότε ο αλκοολικός βαθμός ανάγεται στους 15°C με τη βοήθεια του σχετικού Πίνακα.

Στην περίπτωση που οι μετρήσεις έγιναν με τη χρησιμοποίηση αλκοολομέτρων βαθμολογημένων στους 20°C τότε ισχύουν όλα όσα αναφέρθηκαν για θερμοκρασία αναφοράς 15°C με τη χρησιμοποίηση όμως των σχετικών πινάκων για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία των 20°C που παρατίθενται πιο κάτω όπως επίσης και πίνακες μετατροπής των σχετικών μεγεθών από τη μια θερμοκρασία στην άλλη (Πίνακες)

Προσδιορισμός του εκχυλίσματος (n) στην μπύρα

Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται στο υπόλειμμα της απόσταξης μετά τη συμπλήρωσή του με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο και μέτρηση του ειδικού βάρους στους 15°C . Από το ειδικό βάρος με τους πίνακες Windish βρίσκεται το ποσό του εκχυλίσματος σε g ανά 100 ml μπύρας , αυτό αν διαιρεθεί με το ειδικό βάρος της μπύρας δίνει το εκχύλισμα σε 100 μ.β. μπύρας . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αραιόμετρο βαθμολογημένο στους 20°C τότε λαμβάνονται υπόψη οι αντίστοιχοι Πίνακες .

Το υπόλειμμα μπορεί να βρεθεί και χωρίς απόσταξη , στην περίπτωση αυτή σε κάψα πορσελάνης φέρεται ορισμένος όγκος μπύρας θερμοκρασίας 15°C ή 20°C και εξετάζεται σε υδρόλουτρο μέχρι το 1/3 του όγκου . Στη συνέχεια συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο και μετράται το ειδικό βάρος όπως πιο πάνω. Ο προσδιορισμός του εκχυλίσματος γίνεται από τους πίνακες ή από τη σχέση

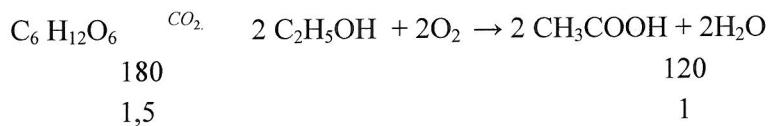
$$n (\text{εκχύλισμα}) = 2600 (d - 1) \text{ g/l}$$

όπου d = η πυκνότητα του διαλύματος στους 15°C.

Η σχέση αυτή ισχύει για d μέχρι 1,1155 στους 15°C, για τιμές μεγαλύτερες ο συντελεστής αυξάνει προοδευτικά.

Επίσης έχομε σφάλματα που οφείλονται στα πτητικά οξέα της μπύρας που συναποστάζουν μαζί με την αλκοόλη, αυτά έχουν μεγαλύτερο ειδικό βάρος από το νερό οπότε επιδρούν στο ειδικό βάρος του αποστάγματος με συνέπεια η περιεκτικότητα σε αλκοόλη να φαίνεται μικρότερη.

Τα πτητικά και κυρίως το οξικό οξύ προέρχονται από τη ζύμωση των σακχάρων που υπάρχουν στο αρχικό ζυθογλεύκους , αυτά όταν βρίσκονται σε υψηλή περιεκτικότητα πρέπει το ποσό τους να προστεθεί στο ποσό του αρχικού εκχυλίσματος. Η αντίδραση που λαμβάνεται χώρα είναι η παρακάτω



σύμφωνα με την αντίδραση ο συντελεστής μετατροπής είναι 1,5 άρα

Πτητική οξύτητα (g CH₃ COOH) 1,5
Ειδικό βάρος μπύρας

πρέπει να προστεθούν στην τιμή του αρχικού εκχυλίσματος.

Άλλος τρόπος είναι η εξουδετέρωση των πτητικών οξέων με Na₂CO₃ πριν από την απόσταξη.

Συνήθως όμως η περιεκτικότητα των πτητικών και το σφάλμα στο εκχύλισμα δεν υπερβαίνει το 0,05 % οπότε θεωρείται αμελητέο.

Προσδιορισμός της αρχικής πυκνότητας του ζυθογλεύκους και του βαθμού ζύμωσης της μπύρας

Η αρχική πυκνότητα του ζυθογλεύκους παριστά το ποσόν του εκχυλίσματος βύνης που περιέχεται σε 100 μέρη βάρους ζυθογλεύκους από το οποίο προέκυψε η εξεταζόμενη μπύρα . Αυτό πρέπει να είναι τουλάχιστον 11,5 και δίνεται από τη σχέση

$$B = \frac{2,0665 A - n}{1,0665 A - n - 100} \quad 100 \quad (1)$$

Όπου A = το ειδικό βάρος της αλκοόλης σε 100 μ.β. της εξεταζόμενης μπύρας (g αλκοόλης / 100 g προϊόντος) και

n = το βάρος του εκχυλίσματος σε 100 μ.β. της εξεταζόμενης μπύρας

Πειραματικό μέρος

Η εξεταζόμενη μπύρα αναταράσσεται καλά ώστε να απομακρυνθεί το CO₂ και μετά διηθείται με πυχωτό ηθμό και προσδιορίζεται το ειδικό βάρος της με αραιόμετρο στους 15°C ή 20°C .

Στη συνέχεια λαμβάνονται 200 ή 250 ml της μπύρας της απηλλαγμένης από το CO₂ με ογκομετρική φιάλη και φέρονται σε σφαιρική φιάλη των 500 ml ,η ογκομετρική φιάλη ξεπλένεται τρις με 10 ml αποσταγμένου νερού που προστίθενται και αυτά στη σφαιρική φιάλη και γίνεται η απόσταξη. Στην αρχή της απόσταξης η φλόγα του λύχνου διατηρείται χαμηλή γιατί το δείγμα έχει μεγάλη τάση αφρισμού.

Αποστάζονται τα 2/3 του αρχικού δείγματος και το απόσταγμα συλλέγεται στην ίδια ογκομετρική φιάλη που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα και συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο , αυτό ψύχεται σε θερμοκρασία 15°C ή 20°C ανάλογα με τη θερμοκρασία που είναι βαθμολογημένο το αλκοολόμετρο και προσδιορίζεται ο αλκοολικός βαθμός του αποσταγματος .

Από τον αλκοολικό βαθμό με τη βοήθεια των πινάκων του Windisch (θερμοκρασία αναφοράς 15°C) ή καταλλήλων πινάκων για τους 20°C βρίσκεται το βάρος της άνυδρης αλκοόλης που περιέχεται σε 100ml αποστάγματος ,αυτό αν διαιρεθεί με το ειδικό βάρος της μπύρας βρίσκεται το βάρος της περιεχόμενης αλκοόλης σε 100 μέρη βάρους μπύρας .

Μαζί με τον προσδιορισμό της αλκοόλης προσδιορίζεται και το εκχύλισμα της μπύρας ως εξής :

Μετά την απόσταξη για τον προσδιορισμό του αλκοολικού βαθμού ,το υπόλειμμα της απόσταξης συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τον αρχικό όγκο και μετράται με πυκνόμετρο το ειδικό του βάρος σε θερμοκρασία 15°C ή 20°C.Με τη βοήθεια των Πινάκων Windisch για τους 15°C ή άλλων καταλλήλων πινάκων για τους 20°C βρίσκεται το εκχύλισμα που περιέχεται σε 100 ml υπολείμματος .Αυτό όταν διαιρεθεί με το ειδικό βάρος της μπύρας βρίσκεται το εκχύλισμα που περιέχεται σε 100 μέρη βάρους της εξεταζόμενης μπύρας .

Με αντικατάσταση των τιμών αλκοόλης και εκχυλίσματος σε 100 μ.β. μπύρας στον τύπο (1) βρίσκεται η τιμή της αρχικής πυκνότητας του ζυθογλεύκους .

Ο προσδιορισμός του βαθμού ζύμωσης της εξεταζόμενης μπύρας δίνεται από τη σχέση

$$Z = \frac{B - n}{B} \cdot 100$$

Οπου B = η τιμή της αρχικής πυκνότητας του ζυθογλεύκους και

n = το εκχύλισμα σε 100 μ. β. εξεταζόμενης μπύρας.

2. Αζωτούχες ενώσεις της μπύρας

Οι αζωτούχες ενώσεις της μπύρας διακρίνονται σε

Μη πτητικές αζωτούχες ενώσεις

Το ολικό άζωτο στην μπύρα προσδιορίζεται με την μέθοδο Kjeldhal ,αυτό πολλαπλασιαζόμενο με 6,25 εκφράζεται σαν πρωτεΐνη. Οι περισσότερες μπύρες βρέθηκε ότι περιέχουν 300 – 1000 ppm ολικού αζώτου που ισοδυναμεί με 0,2-0,65 % σε πρωτεΐνη.

Από το ολικό άζωτο μια ποσότητα αντιστοιχεί σε ελεύθερα α-αμινοξέα ,ο προσδιορισμός των οποίων γίνεται φασματοφωτομετρικά. Κατά τον προσδιορισμό αυτόν δε συνπροσδιορίζεται η προλίνη ,ενώ από την ανάλυση των αμινοξέων με ιονοανταλλακτική χρωματογραφία ή με GLC βρέθηκε ότι η προλίνη είναι το σε μεγαλύτερη αναλογία αμινοξύ γιατί σπάνια μεταβολίζεται κατά τη ζύμωση.

Οι μπύρες περιέχουν λιγότερο ποσό αζωτούχων ουσιών σε σχέση με τα ζυθογλεύκη , διότι κατά τη διάρκεια της ζύμωσης οι αζωτούχες ενώσεις αφομοιώνονται από τις ζύμες και συγχρόνως μερικές πρωτεΐνες ή πολυπεπτίδια μπορεί να καθιζήσουν με την ελάττωση του pH.Υπολογίζεται ότι το 1/3 έως το 1/2 από το ολικό άζωτο του ζυθογλεύκους χάνεται στη διάρκεια της ζύμωσης.

Ο τρόπος βυνοποίησης επηρεάζει το βαθμό πρωτεόλυσης των πρωτεϊνών και κατά συνέπεια τη φύση του υψηλού μοριακού βάρους πρωτεϊνικού αζώτου στην μπύρα .Μάλιστα η έρευνα του είδους των πρωτεϊνών στην μπύρα έχει μεγάλη σημασία στο σχηματισμό θολωμάτων και του αφρού της μπύρας.

Οι περισσότερες πρωτεϊνικής φύσης ενώσεις έχουν μοριακό βάρος από 5000-12000, ενώ η κυριότερη πρωτεΐνη στην μπύρα έχει μοριακό βάρος περίπου 40000 και είναι ίδια με τη β-πρωτεΐνη του κριθαριού που όπως φαίνεται δε χάνεται κατά τις διεργασίες παρασκευής της μπύρας.

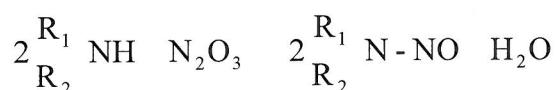
Άλλα αζωτούχα συστατικά της μπύρας που είναι προϊόντα αποικοδόμησης των νουκλεινικών οξέων είναι τα φωσφορονουκλεοτίδια , νουκλεοτίδια, πουρίνη και πυριμιδανικές βάσεις από τις οποίες οι κυριότερες είναι η γουανίνη και η κυτίνη .

Μερικές από αυτές τις ενώσεις θεωρούνται ενισχυτές της γεύσης

Πτητικά αζωτούχα συστατικά

Στο pH της μπύρας (4,0-4,4) η αμμωνία και οι άλλες πτητικές αμίνες βρίσκονται με τη μορφή μη πτητικών αλάτων. Η αμμωνία βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 3-33 ppm ενώ οι άλλες πτητικές αμίνες σε συγκέντρωση κάτω από 1 ppm .Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι μικρές και η επίδρασή τους στη γεύση και το άρωμα της μπύρας είναι αμελητέα.

Από τις αμίνες της μπύρας το μεγαλύτερο ενδιαφέρον το παρουσιάζουν οι δευτεροταγείς αμίνες λόγω της ιδιότητας που έχουν να αντιδρούν με οξείδια του αζώτου προς σχηματισμό ενώσεων γνωστών ως νιτροζαμινών :



Το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν οι ενώσεις αυτές είναι ότι η διμέθυλονιτροζαμίνη και η διαιθυλονιτροζαμίνη πιστεύετε ότι έχουν καρκινογόνο δράση αν και η ποσότητα τους

στην μπύρα είναι ελάχιστη. Όσον αφορά το σχηματισμό της πρέπει να λαμβάνει χώρα κατά τον κλιβανισμό της βύνης γιατί οι ενώσεις αυτές δεν υπάρχουν στο κριθάρι και στη βύνη. Σα μέσα νίτρωσης δρουν τα οξείδια του αζώτου και N_2O_x , ιδιαίτερα το N_2O_3 που υπάρχουν στα αέρια της καπνοδόχου του καμινιού, ενώ σαν υπόστρωμα αμινών πιστεύεται ότι είναι η N,N-διμέθυλοτυραμίνη και πιθανών η γραμμίνη που υπάρχουν στα ριζίδια της βλαστάνουσας κρίθης.

Μείωσης της παραγωγής των νιτροζαμινών συμβαίνει στις παρακάτω περιπτώσεις:

1. Χαμηλή θερμοκρασία και μικρότερη περίοδο ξήρανσης της βύνης π.χ. οι μπύρες περιέχουν περισσότερες νιτροζαμίνες από τις lager.
2. Έμμεση πυροδότηση της καμίνου κλιβανισμού ή χρησιμοποίηση φλόγας με χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του αζώτου κατά την άμεση πυροδότηση.
3. Όξινη διαβροχή ή εμβάπτιση της βύνης πριν από τον κλιβανισμό.
4. Καύση θείου στον κλίβανο οπότε με την παραγωγή SO_2 δημιουργούνται όξινες συνθήκες που μειώνουν το επίπεδο των νιτροζαμινών.
5. Διεργασίες βυνοποίησης τέτοιες ώστε να μειώνεται η ανάπτυξη των ριζιδίων κατά την εκβλάστηση.

Ο προσδιορισμός των νιτροζαμινών γίνεται με θερμική ανάλυση.

Προσδιορισμός ολικού αζώτου στην μπύρα ή στο ζυθογλεύκος

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου γίνεται με τη βοήθεια της μεθόδου Kjelldahl, ο δε προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη με τον πολλαπλασιασμό της περιεκτικότητας % σε N, επί 6,25 με βάση το γεγονός ότι η περιεκτικότητα σε N του πρωτεϊνικού περιεχομένου στο κριθάρι είναι 16 %.

Αρχή της μεθόδου

Το δείγμα θερμαίνεται με π. H_2SO_4 παρουσία διαφόρων καταλυτών (K_2SO_4 , $CuSO_4$), για να επιταχύνουν την αντίδραση καύσης της ένωσης και το σχηματισμό διαυγή υγρού της χώνευσης.

Κατά την πορεία το ενυπάρχον N μετατρέπεται σε $(NH_4)^+HSO_4^-$, το $\pi.H_2SO_4$ εξουδετερώνεται με πυκνό διάλυμα $NaOH$ 40-50% και το διάλυμα βράζεται ώστε να ελευθερωθεί η NH_3 μετά τη διάσπαση του αμμωνιακού άλατος με τη προσθήκη αλκάλεως. Η NH_3 που ελευθερώνεται συλλέγεται σε περίσσεια οξέος όπου δεσμεύεται, η περίσσεια του οξέος ογκομετρείται με άλκαλι.

Πορεία της μεθόδου

Ποσότητα δείγματος που περιέχει 0,03-0,04 g N (50-100 ml μπύρας), φέρεται σε φιάλη Kjeldahl και προστίθεται 10-15 g K_2SO_4 , 1 g $CuSO_4$ και 25 ml $\pi.H_2SO_4$. Η φιάλη θερμαίνεται υπό κλίση ήπια μέχρι να πάνει ο αφρισμός και ακολουθεί ισχυρή θέρμανση που διατηρείται για 30 min μετά την πλήρη διαύγαση. Το περιεχόμενο της φιάλης ψύχεται και μεταφέρεται με 400 ml H_2O σε σφαιρική φιάλη απόσταξης, προστίθενται ρινίσματα Zn (για

περιορισμό των κτυπημάτων κατά τη διάρκεια της απόσταξης), 80 ml διαλύματος NaOH 50% και το όλο υποβάλλεται σε απόσταξη.

Το απόσταγμα συλλέγεται σε υποδοχέα(κωνική φιάλη) που περιέχει 25 ml 0,5N HCl ή H₂SO₄. Κατά την απόσταξη το άκρο του ψυκτήρα πρέπει να είναι εμβαπτισμένο μέσα στο διάλυμα του οξέος. Η απόσταξη διακόπτεται μετά τη συλλογή 300 ml αποστάγματος και ογκομετράται η περίσσεια του οξέος με NaOH 0,5N παρουσία δείκτη ερυθρού του μεθυλίου.

Το ποσό του N % παρέχεται από τη σχέση:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{0,7}{25}$$

Όπου α : τα καταναλωθέντα ml του NaOH 0,5N και

β : τα g του δείγματος

Όταν ο προσδιορισμός του ολικού N ή των πρωτεΐνών γίνεται στο κριθάρι ή τη βύνη οι τιμές πρέπει να δίνονται επί ξηρού, συνεπώς πρέπει να προσδιοριστεί η υγρασία αυτών και το N % επί ξηρού είναι:

$$N\% \text{ ξηρού} = \frac{100}{100 + \psi} \cdot \% \text{ N δείγματος}$$

Όπου ψ: η υγρασία του δείγματος

Ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου παρασκευάζεται ως εξής :
0,1 g Methyl Red διαλύεται με 75 ml αλκοόλης 95% σε φιάλη των 100 ml και συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με H₂O.

Προσδιορισμός ελευθέρων α-αμινοξέων σε μπύρα και ζυθογλεύκος

Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός των ελευθέρων α-αμινοξέων γίνεται φασματοφωτομετρικά στα 570 nm από το ιώδες χρώμα που σχηματίζεται από την ένωση α-αμινοξέα + νινυδρίνη (γίνεται και στα 340 nm από το χρώμα που αναπτύσσεται από την αντίδραση των α-αμινοξέων με το 2,4,6 τρινιτροβενζολοθεικό οξύ).

Αντιδραστήρια

1. Αντιδραστήριο χρώματος

Διαλύονται 10 g Na₂HPO₄ · 12 H₂O, 60 g KH₂PO₄, 5 g νινυδρίνης και 3 g γλυκόζης σε αποσταγμένο νερό και αραιώνεται στο 1 l, το pH πρέπει να είναι 6,6-6,8. Το αντιδραστήριο αυτό μπορεί να διατηρηθεί για δύο βδομάδες σε σκουρόχρωμη φιάλη.

2. Διάλυμα αραίωσης

Διαλύονται 2 g KJO₃ σε 60 ml νερό αποσταγμένο και προστίθενται 400 ml αλκοόλης 96 %

3. Στάνταρ διάλυμα γλυκίνης

Διαλύονται 0,1072 g γλυκίνης σε αποσταγμένο νερό και αραιώνεται στα 100 ml. Για χρήση αραιώνεται 1 ml από αυτό στα 100 ml με αποσταγμένο νερό έτσι ώστε το αραιωμένο διάλυμα να περιέχει 2 mg α-αμινοξέων στο λίτρο.

Πορεία της μεθόδου

Αραιώνεται το δείγμα με αποσταγμένο νερό ώστε να περιέχει 1-3 mg αμινοξέων ανά λίτρο. Συνήθως η αραιώση του ζυθογλεύκους είναι 1 ml στα 100 ml ενώ της μπύρας 1 στα 50 ml.

Από το αραιωμένο διάλυμα φέρονται 2 ml σε δοκιμαστικό σωλήνα όπου προστίθενται 1 ml αντιδραστηρίου εμφάνισης (νινυδρίνη), ο σωλήνας πωματίζεται και τοποθετείται σε υδρόλουτρο στους 20°C για 20 min. Στη συνέχεια προστίθενται 5ml διαλύματος αραίωσης, γίνεται καλή ανάμιξη και μετράται η απορρόφηση στα 570 nm σε κυψελίδα 10 mm, συγχρόνως παρασκευάζεται τυφλό από τα ίδια αντιδραστήρια στη θέση όμως του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν 2 ml αποσταγμένου νερού. Για κάθε δείγμα γίνονται 3 μετρήσεις.

Για ζυθογλεύκοι ή μπύρες σκοτεινού χρώματος πρέπει να γίνει διόρθωση που οφείλεται στο χρώμα του δείγματος, για το σκοπό αυτό φέρονται 2 ml από το αραιωμένο δείγμα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα και προστίθενται 2 ml αποσταγμένου νερού και 5 ml διαλύματος αραίωσης, μετράται η απορρόφηση έναντι του τυφλού και η ευρεθείσα τιμή αφαιρείται από αυτή του δείγματος.

Το ελεύθερο α-αμινοξώτο βρίσκεται από τη παρακάτω σχέση:

$$N(\text{α-αμινο}) = \frac{\text{απορρόφηση } 570\text{nm διαλύματος}}{\text{μέση απορρόφηση προτύπου}} \quad 2 \text{ αραιώση}$$

Οι τιμές των δειγμάτων συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 70-170 ml

Προσδιορισμός Νιτροζαμινών στη μπύρα

Ο προσδιορισμός των νιτροζαμινών κυρίως της νιτροδιδιμεθυλαμίνης στην μπύρα γίνεται με θερμική ανάλυση σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία.

Η μέθοδος προσδιορισμού στηρίζεται στη διάσπαση της νιτροοιμάδας με πυρόλυση και το σχηματισμό της ελεύθερης ρίζας N η οποία υπό ορισμένες συνθήκες σε ειδικό θάλαμο του οργάνου αντιδρά με όζον προς σχηματισμό NO₂ σε διηγερμένη κατάσταση το οποίο μεταπίπτει στη θεμελιώδη κατάσταση με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται κοντά στη περιοχή του υπέρυθρου φάσματος και παρακολουθείται με τη βοήθεια ενός εναίσθητου φωτοπολλαπλασιαστή εφοδιασμένου με κατάλληλο φίλτρο της υπέρυθρης περιοχής. Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι ανάλογη του αριθμού των νιτροδι-ομάδων και η σχέση αυτή είναι γραμμική.

3. Οργανικά συστατικά της μπύρας

Μη Πτητικά

Πολλά από τα συστατικά αυτά είναι προϊόντα μεταβολισμού των ζυμών καθώς και των χημικών και βιοχημικών μεταβολών που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζύμωση του ζυθογλεύκους.

Τέτοια συστατικά είναι η γλυκερίνη (1,5-1,9 g/l για τις γερμανικές μπύρες και 2,7-3,4 g/l για τις καναδικές) καθώς και σε μικρά ποσά η βουτανοδιόλη, η πεντανοδιόλη, η ακετόνη και η 3-υδροξυπεντανόνη-2.

Σε ίχνη περιέχονται επίσης λιπίδια, μόνο-, δι- και τριγλυκερίδια, στερόλες και λιπαρά οξέα οι οποίες και παίζουν ρόλο στην ικανότητα σχηματισμού και κατακράτηση του αφρού στην μπύρα. Εδώ πρέπει να αναφερθεί η αυτοξείδωση του λινολεϊκού οξέος προς τρι-υδροξυδεκαοκταενικό οξύ, το οποίο θεωρείται σαν πρόδρομος ουσία σχηματισμού 2-trans-εννεάλης στην οποία αποδίδεται η γεύση χαρτιού στην μπαγιάτικη μπύρα.

Στην μπύρα υπάρχουν οργανικά οξέα όπως οξαλικό, γαλακτικό, πυροσταφυλικό, μηλικό, κιτρικό, ηλεκτρικό και μια σειρά οργανικών οξέων και παραγώγων τους.

Επίσης υπάρχουν μικρές ποσότητες ταννινών και πολυφαινολών μαζί με τα φαινολικά οξέα βενζοϊκό, 4-υδροξυβενζοϊκό, 3,4-δι-υδροξυβενζοϊκό, γαλλικό, κιναμινικό κλπ. Στις πολυφαινόλες υπάγονται η κατεχίνη, η επικατεχίνη, η γαλλοκατεχίνη και η επιγαλλοκατεχίνη.

Ο προσδιορισμός των ταννινών και των πολυφαινολών στην μπύρα γίνεται φασματοφωτομετρικά με μέτρηση στα 600 nm του συμπλόκου που σχηματίζεται με προσθήκη κιτρικού σιδήρου. Η συγκέντρωση των πολυφαινολών δίνεται από τη σχέση :

$$\text{Πολυφαινόλες (σε ppm)} = (\text{Οπτική πυκνότητα}) \quad 820$$

Οι ολικές πολυφαινόλες μπορούν επίσης να προσδιοριστούν φασματοφωτομετρικά στα 270 nm από ένα εκχύλισμά τους με οξικό αιθυλεστέρα μετά την απομάκρυνση των πικρών ουσιών με εκχύλιση με ισοοκτάνιο.

Οι πολυφαινόλες παρουσιάζουν ενδιαφέρον διότι εμπλέκονται στο σχηματισμό θιολωμάτων και συνεπώς στη σταθερότητα της μπύρας.

Επίσης άλλη μέθοδος είναι η καταβύθιση με θειική κιγχονιδίνη ή πολυβινυλοπυρολιδίνη 700, και μετά προσδιορίζεται νεφελομετρικά.

Πτητικά

Εκτός από την αλκοόλη άλλα πτητικά συστατικά της μπύρας είναι οι ανώτερες αλκοόλες και κυρίως η ισοαμυλική, η 2-μεθυλοβαζανόλη, η ίσο-2-βουτανόλη, η προπατυνόλη και η φαινυλαλκοόλη. Ο προσδιορισμός όλων αυτών γίνεται με την αέριο χρωματογραφία.

Το ποσό των αλδεϋδών είναι μικρό στις μπύρες λόγω της αναγωγής τους σε αλκοόλες, η σπουδαιότερη αυτών είναι η ακεταλδεϋδη. Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής τους οι ανώτερες αλκοόλες οξειδώνονται προς αλδεϋδες οι οποίες σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης προσδίδουν δυσάρεστη γεύση στην μπύρα.

Στη διάρκεια βρασμού του ζυθογλεύκους σχηματίζονται η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, η φουρφουράλη και ετεροκυκλικές ενώσεις οι οποίες

σχηματίζονται κυρίως στις σκούρες μπύρες παρά στις ανοιχτόχρωμες. Η ποσότητα αυτών αυξάνεται με την παστερίωση και την εναποθήκευση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Επίσης η ακεταλδεύδη κατά το μεταβολισμό δίνει ή αλκοόλη με αναγωγή ή οξικό οξύ με οξείδωση.

Στην μπύρα ακόμη έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη πολλών εστέρων οι κυριότεροι των οποίων είναι ο οξικός και ο ισοαμυλικός αιθυλεστέρας που σχηματίζονται κατά τη ζύμωση. Από τους εστέρες αυτούς οι αιθυλικοί υπερέχουν, όμως οι οξικοί των ανώτερων αλκοολών – οι καλούμενοι εστέρες μπανάνας – είναι οι σημαντικότεροι. Όλοι μαζί συνεισφέρουν στο άρωμα και στη γεύση της μπύρας αλλά όταν η συγκέντρωσή τους είναι υψηλή προσδίδουν δυσάρεστη γεύση.

Από τις κετονικές ενώσεις το μεγαλύτερο ενδιαφέρον το παρουσιάζουν το διακετύλιο και η 2,3-πεντανοδιόνη, γιατί είναι ενώσεις με εξαιρετικά ισχυρό (δυσάρεστο) άρωμα. Το διακετύλιο σε συγκέντρωση πάνω από 0,5 ppm στις μπύρες (κυρίως τις lager) θεωρείται παράγοντας κακής γεύσης και αρώματος. Η παραγωγή διακετυλίου στην μπύρα συνδέεται με τη βιοσύνθεση της βαλίνης (α -αμινοξύ) και η ποσότητά του έχει σχέση με το είδος της ζύμης που χρησιμοποιείται γι' αυτό η τεχνολογία της μπύρας προσανατολίζεται στη χρησιμοποίηση στελεχών που να παράγουν τη μικρότερη δυνατή παραγωγή διακετυλίου.

Επίσης οι μολυσμένες μπύρες αποκτούν μία δυσάρεστη γεύση και οσμή παλαιωμένου χαρτιού που αποδίδεται στο σχηματισμό διακετυλίου.

Επειδή λοιπόν η ποσότητα διακετυλίου επηρεάζει τους ποιοτικούς χαρακτήρες της μπύρας ο προσδιορισμός τους είναι απαραίτητος.

Η ASBC προτείνει 4 μεθόδους για τον προσδιορισμό του. Από αυτές η μια στηρίζεται στη μέτρηση του χρώματος που αναπτύσσεται στα 530 nm από την αντίδραση αναφθόλη, υδροξείδιο του καλίου και κρεατίνη, ενώ η μέθοδος αναφοράς χρησιμοποιεί την πορεία που στηρίζεται στο σχηματισμό συμπλόκου μετά από αντίδραση των ιόντων Fe^{2+} με διμεθυλογλυκίμη και μέτρηση του χρώματος που αναπτύσσεται στα 520 nm ή την απορρόφηση της διμέθυλογλυκίμης όπως έχει στα 230 nm.

Προσδιορισμός Διακετυλίου

Η μέθοδος στηρίζεται στο χρωματομετρικό προσδιορισμό των συζυγών δικετόνων και είναι κατάλληλη για μπύρες που περιέχουν μέχρι 1,5 mg/l διακετυλίου. Ο υπολογισμός γίνεται από πρότυπη καμπύλη που κατασκευάζεται από διαλύματα πρόσφατα αποσταχθέντος διακετυλίου του οποίου ελέγχεται η καθαρότητα.

Όργανα-Συσκευές

1. Συσκευή απόσταξης μεθ' υδρατμών
2. Εσμυρισμένοι ογκομετρικοί κύλινδροι των 25 ml
3. Ογκομετρικές φιάλες των 100, 250 και 1000 ml
4. Σιφώνια των 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 και 100 ml
5. Σπεκτροφωτόμετρο με υάλινες κυψελίδες πάχους 10 cm

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα α-ναφθόλης

Διαλύονται 4g καθαρής α-ναφθόλης σε 100 ml δισαπεσταγμένης ισοπροπυλικής αλκοόλης 96,6 %. Το διάλυμα αποχρωματίζεται με ενεργό φυτικό άνθρακα (περίπου 0,5 g) και μπορεί να παραμείνει στο σκοτάδι σε σκοτεινόχρωμη φιάλη μέχρι 2 βδομάδες.

2. Διάλυμα KOH- κρεατίνης

Διαλύονται 0,3 g κρεατίνης σε 70 ml υδατικού διαλύματος KOH 40 % w/v και διηθείται. Αφήνεται να κρυώσει και φυλάσσεται κατά προτίμηση σε φιάλη από πολυαιθυλένιο.

3. Πρότυπο διάλυμα διακετυλίου

Διαλύονται 0,5 g διακετυλίου γνωστής καθαρότητας σε 1 l αποσταγμένου νερού και φυλάσσεται σε σκουρόχρωμη φιάλη. Από αυτό λαμβάνονται 10 ml και αραιώνονται στο 1 l με αποσταγμένο νερό έτσι ώστε το 1 ml του διαλύματος να περιέχει 5,0 µg/l διακετύλιο.

4. Αντιαφριστικό σιλικόνης

Πορεία της μεθόδου

Λαμβάνονται με σιφώνια ποσότητες 10, 25, 50, 75 και 100 ml το πρότυπο διάλυμα που περιέχει 5,0 µg/l διακετύλιο και φέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 250 ml όπου συμπληρώνονται με αποσταγμένο νερό , έτσι παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα που περιέχουν αντίστοιχα 0,2 , 0,5 , 1,0 , 1,5 και 2,0 mg/l διακετυλίου.

Από τα πιο πάνω παρασκευασμένα πρότυπα διαλύματα λαμβάνονται 100 ml που φέρονται στην αποστακτική συσκευή και αποστάζονται 15-20 ml που συλλέγονται σε κύλινδρο που έχουν ήδη προστεθεί 3 ml νερό ώστε το άκρο του αποστακτήρα να εμβαπτίζεται στο νερό αυτό. Το απόσταγμα συλλέγεται , συμπληρώνεται μέχρι τα 25 ml με νερό και αναμιγνύεται καλά.

Στην αποστακτική συσκευή προστίθεται αντιαφριστικό σιλικόνης.

Από το απόσταγμα λαμβάνονται 5 ml και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml , προστίθενται 1 ml διαλύματος α-ναφθόλης και 0,5 ml διαλύματος KOH-κρεατίνης. Μετά από κάθε προσθήκη γίνεται καλή ανακίνηση. Ο όγκος συμπληρώνεται στα 10 ml με νερό και αναμειγνύεται ζωηρά για 1 min. Στη συνέχεια προσδιορίζεται η απορρόφηση των διαλυμάτων στα 530 nm με κυψελίδες πάχους 10 mm. Σαν τυφλό χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό και παρασκευάζεται η πρότυπη καμπύλη.

Για τον προσδιορισμό των κετόνων στην μπύρα αποστάζονται 100 ml μπύρας όπως έχει, και ο προσδιορισμός γίνεται όπως περιγράφηκε πιο πάνω, όπου από τη κατασκευασμένη καμπύλη υπολογίζεται η ποσότητα του διακετυλίου στην μπύρα.

Προσδιορισμός ολικών σακχάρων στην μπύρα

Οι υδατάνθρακες που υπάρχουν στο ζυθογλεύκος αποτελούν το 80 % περίπου του ολικού εκχυλίσματος αυτού .Οι υδατάνθρακες αυτοί είναι η γλυκόζη, φρουκτόζη, μαλτόζη, μαλτοτριόζη και άλλοι ζυμούμενοι ολιγοσακχαρίτες που ζυμώνονται κατά την παρασκευή της μπύρας .Όμως στην μπύρα παραμένουν μικρές ποσότητες αυτών και των ισομερών τους .

Οι ολικοί υδατάνθρακες που παραμένουν στην μπύρα μπορούν να προσδιορισθούν από το χρώμα που αναπτύσσεται όταν αντιδράσουν με διάλυμα 9,10-διυδροξυανθρακινόνη

σε 85 % H_2SO_4 με μέτρηση της απορρόφησης στα 625 nm. Από την πρότυπη καμπύλη που κατασκευάζεται από διαλύματα γνώστης συγκέντρωσης γλυκόζης προσδιορίζεται η ολική ποσότητα σακχάρων που εκφράζεται σε γλυκόζη .Οι συνήθεις τιμές γλυκόζης είναι 0,89 – 5,98 w/v .

Λεπτομερής ανάλυση των υδατανθράκων μπορεί να γίνει με αέριο χρωματογραφία δια μετατροπής τους σε τριμεθυλοσιλαζάνια ή με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC) .

Επίσης οι δεξτρίνες βρέθηκε να αποτελούν το 50% του ολικού εκχυλίσματος ,ο προσδιορισμός τους γίνεται με χρωματογραφικές μεθόδους ,με όξινη υδρόλυση ή με ζύμωση χρησιμοποιώντας διαστατικά ένζυμα. Τέλος οι πεντοζάνες αντιπροσωπεύουν το 10 % περίπου του εκχυλίσματος .

Οι πολύ υψηλού μοριακού βάρους δεξτρίνες MB = 300.000 ,θεωρούνται υπεύθυνες για το ιξώδες της μπύρας και συμβάλουν στην ικανότητα του αφρισμού της .

Αρχή της μεθόδου

Ο Προσδιορισμός στηρίζεται στην αντίδραση των σακχάρων με 9,10-διυδροξυανθρακινόνη προς σχηματισμό ενός έγχρωμου συμπλόκου και μέτρηση της απορρόφησης στα 625 nm .

Οργανα

1. Σπεκτοφωτόμετρο με κυψελίδες πάχους 10 mm για τον προσδιορισμό της απορρόφησης στα 625 nm
2. Δοκιμαστικοί σωλήνες εσμυρισμένοι 20 mm x 150 mm
3. Θερμοστατικό υδρόλυστρο με κλίμακα θερμοκρασίας $95\pm1^{\circ}C$.

Αντιδραστήρια

1. Θειικό οξύ 85% v/v

Προστίθενται 850 ml H_2SO_4 ειδικού βάρους 1,84 αναλυτικά καθαρού σε αποσταγμένο νερό ,ψύχεται και αραιώνεται στο 1 l σε θερμοκρασία $20^{\circ}C$

2. Διάλυμα 9,10–διυδροξυανθρακινόνης

Διαλύονται 1g της 9,10–διυδρο–9–οξυ–ανθρακινόνης σε H_2SO_4 85 % v/v μέχρι 1l.

Το αντιδραστήριο αυτό πρέπει να είναι πρόσφατο και παρασκευάζεται την ημέρα που θα χρησιμοποιηθεί .

3. Πρότυπο διάλυμα d–γλυκόζης

Ξηραίνεται καθαρή άνυδρη d–γλυκόζη σε φούρνο κενού υπό ελαττωμένη πίεση για 4 ώρες στους $100^{\circ}C$ υπό πίεση 100mbar. Ζυγίζονται 0,4 g αυτού και διαλύονται σε αποσταγμένο νερό μέχρι 1l. Από το διάλυμα αυτό λαμβάνονται 10 ml και αραιώνονται στα 100 ml έτσι ώστε 1 ml από αυτό να ισοδυναμεί με 40 μg γλυκόζης .

Πορεία της μεθόδου

Στο δείγμα της μπύρας απομακρύνεται το CO₂ και γίνεται η κατάλληλη αραίωση ώστε το δείγμα να περιέχει 20–80 µg/ml συνολικά σάκχαρα .Κανονικά αραίωση 1 ή 2 ml μπύρας στα 500 ml με αποσταγμένο νερό είναι ικανοποιητική.

Από το αραιωμένο δείγμα μπύρας λαμβάνονται 3 ml με σιφώνιο και φέρονται σε εσμυρισμένο σωλήνα ο οποίος ψύχεται στους 2–4°C ,στη συνέχεια προστίθενται 10 ml διαλύματος 9,10-διυδρο-9-οξυανθρακινόνη το οποίο έχει και αυτό ψυχθεί όχι χαμηλότερα από 2°C γιατί γίνεται κρυστάλλωση του θεικού οξέος), αυτά αναμιγνύονται καλά κατά τη διάρκεια της ψύξης και αμέσως τοποθετούνται σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας 95 ± 0,5°C. Αφήνονται ακριβώς για 20 λεπτά και μετά ψύχονται ταχέως στους 20±1°C και μέσα σε μια ώρα μετράται η απορρόφηση στα 625 nm με κυψελίδα πάχους 10 mm έχοντας σαν τυφλό διάλυμα που αντί μπύρα περιέχει 3 ml νερό και έχει κατεργαστεί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο.

Σε κάθε σειρά αναλύσεων γίνεται ένας προσδιορισμός εις τριπλούν με 3 ml προτύπου διαλύματος γλυκόζης που περιέχει 40 mg ανά ml γλυκόζης στη θέση του δείγματος.

$$\text{Ολικά σάκχαρα (σε γλυκόζη)} = \frac{\text{Απορρόφηση δείγματος}}{\text{Μέση απορρόφηση προτύπου}} \cdot 0,04 \text{ αραίωση δείγματος}$$

Ορια εξασθένησης ζυμουμένων σακχάρων

Ο όρος αυτός εκφράζει τα σάγχαρα που απέμειναν αζύμωτα μετά τη ζύμωση του ζυθογλεύκους. Αυτός είναι ένας έλεγχος καθημερινής βάσης που έχει μεγάλη σημασία στη ζυθοποιία από την άποψη της βιολογικής σταθερότητας της μπύρας.

Ο προσδιορισμός του ορίου εξασθένισης γίνεται με βιολογική μέθοδο και συνίσταται στον εμβολιασμό του ζυθογλεύκους ή της μπύρας με καθαρή καλλιέργεια ζύμης.

Πορεία της Μεθόδου

Μετά τη ζύμωση του ζυθογλεύκους για τη παρασκευή μπύρας προσδιορίζεται το ειδικό βάρος του ζυθογλεύκους, στη συνέχεια σε κωνική φιάλη φέρονται 200 ml ζυθογλεύκους ή μπύρας εμβολιασμένης με καθαρή καλλιέργεια μπύρας και τοποθετούνται σε θερμοστατικό υδρόλουτρο στους 25 °C. Η φιάλη ανακινείται από καιρό σε καιρό για να παραμείνουν οι ζυμούμκητες σε αιώρηση και μετά από 48 ώρες όταν η ζύμωση έχει τελειώσει διηθούνται 100 ml περίπου και προσδιορίζεται το ειδικό βάρος του υγρού.

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μετά από 24 ώρες και η μικρότερη τιμή ειδικού βάρους λαμβάνεται σαν όριο εξασθένησης.

Με την ταχεία μέθοδο η φιάλη φέρεται σε υδρόλουτρο 25 °C ή σε χώρο σταθερής θερμοκρασίας 20-25 °C και με τη βοήθεια ενός μηχανικού αναδευτήρα ανακινείται για 4-6 ώρες και μετά η μπύρα ή το ζυθογλεύκος διηθείται και προσδιορίζεται το ειδικό βάρος του υγρού όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Στη συνέχεια από το ειδικό βάρος βάση πινάκων βρίσκεται το αντίστοιχο εκχύλισμα οπότε το όριο εξασθένησης δίνεται από τη σχέση :

Προφανές όριο εξασθένησης = —— 100

Όπου Ε: το εκχύλισμα που αντιστοιχεί στην αρχική πυκνότητα του ζυθογλεύκους

Ε': το εκχύλισμα που αντιστοιχεί στο ειδικό βάρος του υγρού (μπύρας) μετά τη ζύμωση.

Η σχέση αυτή δίνει το προφανές όριο εξασθένησης ενώ το πραγματικό όριο βρίσκεται με τη βοήθεια της σχέσης του Balling.

Πραγματικό όριο εξασθένησης = Προφανές όριο εξασθένησης 0,81

Μια καλά ζυμωθείσα μπύρα δεν πρέπει να δίνει διαφορά μεγαλύτερη από 0,1-0,2 Balling μεταξύ παρούσης πυκνότητας της μπύρας και του ορίου εξασθένησης.

Ο προσδιορισμός του ορίου εξασθένησης δεν μπορεί να είναι ακριβής χρησιμοποιώντας χημική μέθοδο προσδιορισμού των αζύμωτων σακχάρων γιατί ένα ποσό δεξτρινών κατέχει αναγωγικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να συμπεριλαμβάνονται στον προσδιορισμό των αναγόντων σακχάρων.

Το πρόβλημα του προσδιορισμού αυτού είναι αν όλα τα στελέχη των ζυμών δίνουν το αυτό όριο εξασθένησης, πάντως όσον αφορά τους διαφόρους τύπους *Saccharomyces Cerevisiae* αυτοί παρουσιάζουν το αυτό όριο εξασθένησης.

Σε περίπτωση που παρατηρηθεί ότι το ειδικό βάρος της μπύρας ή του ζυθογλεύκους είναι μεγαλύτερο μετά τη ζύμωση αυτό σημαίνει ότι έχει γίνει αυτόλυση της ζύμης ή έγινε μόλυνση κυρίως με βακτήρια οξικής ζύμωσης που οξειδώνουν μέρος της αλκοόλης.

Τα ανάγοντα σάκχαρα αποτελούν περίπου το 20-30 % του ολικού εκχυλίσματος όμως το μεγαλύτερο μέρος της αναγωγικής τους δύναμης οφείλεται στην παρουσία δεξτρινών τρισακχαριτών και πεντοζανών.

Όπως προαναφέρθηκε ο προσδιορισμός των δεξτρινών μπορεί να γίνει με όξινη υδρόλυση ή βιολογική μέθοδο, δηλαδή ζύμωση χρησιμοποιώντας διαστατικά ένζυμα.

Άλλος τρόπος είναι με τη προσθήκη ακετόνης στην μπύρα ή στο ζυθογλεύκος όπου οι δεξτρίνες, οι πεντοζάνες και οι ενώσεις νιτρογενούς φύσης κλπ καθιζάνουν. Στη συνέχεια προστίθεται κεκορεσμένο διάλυμα θειικού ψευδαργύρου που διαλύει τις δεξτρίνες όχι όμως και τις άλλες ενώσεις που έχουν συγκαθιζήσει. Οι λαμβανόμενες δεξτρίνες προσδιορίζονται πολωσιμετρικά.

4. Το χρώμα της μπύρας

Το χρώμα της μπύρας οφείλεται κυρίως στις μελανοϊδίνες και στο καραμελόχρωμα της βύνης που σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια του κλιβανισμού, επίσης στα διάφορα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν και στην κάποια καραμελοποίηση που λαμβάνει χώρα στη διάρκεια του βρασμού του ζυθογλεύκους. Ο σχηματισμός των μελανοϊδών οφείλεται σε μη ενζυματικό Browning (καστάνομα) μέσω της αντίδρασης Maillard όπου σχηματίζονται μεγαλομοριακά πολυμερή άγνωστης σύστασης. Τέλος μικρές ρυθμίσεις στο χρώμα της μπύρας γίνονται με την προσθήκη καραμελοχρώματος.

Η μέτρηση του χρώματος του ζυθογλεύκους ή της μπύρας και των δειγμάτων καραμελοχρώματος παρουσιάζει δυσκολίες γιατί το φάσμα απορρόφησής τους δεν παρουσιάζει μέγιστο στην ορατή περιοχή αλλά κυμαίνεται μεταξύ κίτρινου και κόκκινου από τις ανοιχτόχρωμες(ξανθές) μέχρι τις ερυθρές και σκούρες μπύρες. Επομένως οι φωτομετρικές μέθοδοι δεν είναι απόλυτα ικανοποιητικές.

Η European Brewing Convention (E.B.C.) καθιέρωσε μια σειρά από έγχρωμα φίλτρα σα μέσο σύγκρισης του χρώματος κάνοντας διαβάθμιση στην ένταση του χρώματος από τις 2 μονάδες που αντιστοιχούν στα ελαφρά ανοιχτόχρωμα ζυθογλεύκη και μπύρες μέχρι τις 27 μονάδες που αντιστοιχούν στα κοκκινόχρωμα σκούρα ζυθογλεύκοι. Για εκτίμηση του χρώματος χρησιμοποιείται το διάλυμα Hartong (0,1 g K₂Cr₂O₇ και 3,5 g Na₂[Fe(CN)₆] 2H₂O στο 11) το οποίο αντιστοιχεί στις 15 μονάδες χρώματος E.B.C..

Το ινστιτούτο ζυθοποιίας της M.Βρεταννίας χρησιμοποιεί τη μέθοδο της E.B.C. για βυνογλεύκη όμως για ζυθογλεύκη και μπύρες χρησιμοποιεί φωτομετρική μέθοδο που στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης στα 530 nm. Το φασματοφωτόμετρο προηγουμένως βαθμολογείται χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο διάλυμα διχρωμικού καλίου και τα αποτελέσματα εκφράζονται κατευθείαν σε μονάδες χρώματος της μπύρας.

$$E.B.C. (\text{χρώμα}) = 2,65 A.S.B.C. (\text{χρώμα}) - 1,2$$

$$A.S.B.C. (\text{χρώμα}) = 0,375 E.B.C. (\text{χρώμα}) + 0,46$$

Πειραματικό μέρος

Συσκευή

Χρωματόμετρο ή Σπρεκτροφωτόμετρο με κυψελίδες 5 ή 10 mm βαθμολογημένο σε μονάδες οπτικής πυκνότητας.

Αντιδραστήρια

1. Πρότυπο διάλυμα διχρωμικού

Διχρωμικό κάλιο αναλυτικής καθαρότητας ξηραίνεται ολονυκτίς στους 105°C και αφήνεται να ψυχθεί σε ξηραντήρα υπεράνω CaCl₂. Από αυτό λαμβάνονται 3,07 g και διαλύονται σε 11 H₂SO₄ 0,01N.

Πορεία της μεθόδου

Οι κυψελίδες τοποθετούνται άδειες σε μήκος κύματος 530 nm και ελέγχεται το 0 και με αποσταγμένο νερό το 100. Στη συνέχεια τοποθετείται στην κυψελίδα το πρότυπο διάλυμα διχρωμικού καλίου οπότε πρέπει να δείχνει το όργανο 18 υποδιαιρέσεις της κλίμακας στα 530 nm (αν δεν λαμβάνεται η πιο πάνω ένδειξη τότε ρυθμίζεται το μήκος κύματος ώστε να έχουμε τη ζητούμενη ένδειξη). Όλες οι μετρήσεις χρώματος γίνονται σε αυτό το μήκος κύματος.

Παρασκευή δείγματος

Τα δείγματα πρέπει να είναι διαυγή. Η ένδειξη θολώματος πρέπει να είναι μικρότερη από 1 E.B.C. ειδάλλως φιλτράρονται με φίλτρο Whatman No1. Στις εμφιαλωμένες μπύρες εκδιώκεται το CO₂ και διηθούνται με διηθητικό χαρτί Whatman No1.

Οι ελαφρά έγχρωμες μπύρες σε κυψελίδες πάχους 10 mm δίνουν απ' ευθείας από τη κλίμακα το βαθμό του χρώματος. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι 3,5%.

Η A.S.B.C. χρησιμοποιεί επίσης σπεκτροφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού του χρώματος της μπύρας όπου χρησιμοποιώντας κυψελίδες 0,5m (12,7cm) προσδιορίζεται η απορρόφηση στα 430 nm. Το χρώμα εκφράζεται σε μονάδες A.S.B.C. χρώματος:

$$\text{A.S.B.C. (χρώματος)} = \text{Απορρόφηση} \quad 10$$

Επίσης μετράται η απορρόφηση στα 700 nm και αν είναι μικρότερη ή ίση από 0,039 της απορρόφησης στα 430 nm το δείγμα θεωρείται ελεύθερον θολώματος και το χρώμα προσδιορίζεται από την τιμή απορρόφησης στα 430 nm ειδάλλως διαυγάζετε το δείγμα και μετά γίνεται μέτρηση στα 430 nm.

Σύγκριση του χρώματος σε μπύρες και ζυθογλεύκη καθιέρωσαν τις προαναφερθείσες σχέσεις μεταξύ των μονάδων χρώματος μεταξύ των E.B.C. και A.S.B.C.

Προσδιορισμός χρώματος σε μπύρες και ζυθογλεύκη

Παλαιότερα ο προσδιορισμός του χρώματος σε μπύρες και ζυθογλεύκη γινόταν σε σύγκριση αυτών με διάλυμα ιωδίου N/10. Τα αποτελέσματα δινόντουσαν σαν ml I₂ N/10 που έπρεπε να προστεθούν σε 100 ml αποσταγμένου νερού ώστε να έχουν το ίδιο χρώμα με αυτό του δείγματος, με τα ανοικτόχρωμα όμως ζυθογλεύκη ο προσδιορισμός ήταν δύσκολος.

Ο Brand για να υπερπηδήσει τη δυσκολία αυτή δημιούργησε μια κλίμακα τη γνωστή σαν κλίμακα του Brand χρησιμοποιώντας διαλύματα από γνωστά χρώματα. Για το σκοπό αυτό ανέμιξε τα ακόλουθα χρώματα: Victoria yellow 16 g, Parent blue 1,0 g, Fast brown 2,5 g και Bordeaux 4,0 g. Από το μίγμα αυτό πήρε 11,5 g και το διέλυνσε σε 11 αιθυλικής αλκοόλης 20%. Από το διάλυμα αυτό δημιουργήθηκε μια χρωστική κλίμακα προσθέτοντας 0,14, 0,16, ..., 0,30, 0,35, ..., 0,50, 0,60, ..., 1,0, 1,20, 1,40, 1,60, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, ..., 6,0 ml. Το χρώμα της μπύρας ή του ζυθογλεύκους αναφέροταν σαν αυτό που ταίριαζε μεταξύ δύο σημείων της χρωματικής κλίμακας π.χ. 0,14-0,16 ή 0,9-1,0 ή εάν το χρώμα βρίσκεται σαν 0,18 αναφέρεται σαν 0,17-0,19.

Επειδή όμως το χρώμα των διαλυμάτων της χρωματικής κλίμακας Brand εξασθενίζει χρησιμοποιήθηκαν δίσκοι με έγχρωμα υάλινα φίλτρα που το χρώμα τους στηρίζεται στη χρωματική κλίμακα Brand. Άλλα χρωματόμετρα είναι του Hellige στη Μ. Βρετανία και του Lovinbord στις Η.Π.Α. που στηρίζονται και αυτά στην κλίμακα Brand. Ένας βαθμός

Lovinbord πολλαπλασιασμένος με 0,86 ισοδυναμούσε με το χρώμα που εκφράζεται σε ml I₂ N/10.

Τα ζυθογλεύκη παρουσιάζουν δυσκολία στον προσδιορισμό του χρώματος γιατί όταν είναι θολά το χρώμα τους φαίνεται βαθύτερο απ' ότι είναι στην πραγματικότητα. Στην περίπτωση αυτή διαυγάζονται τα ζυθογλεύκη με Kieselguhr (0,1-0,2%) που δεν επηρεάζει το χρώμα τους.

Πάντως οι μέθοδοι αυτοί με τις αποχρώσεις των διαλυμάτων και των υάλινων φίλτρων δεν παρουσιάζουν μεγάλοι ακρίβεια.

Άλλη μέθοδος είναι αυτή που πρότεινε ο Bishop ο οποίος ανάλυσε το χρώμα σε ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων μπύρας και κατασκεύασε μια χρωματική κλίμακα η οποία έγινε αποδεκτή από την E.B.C. για τη μέτρηση του χρώματος.

Η ένταση του χρώματος μετράται με τη βοήθεια μιας επιλεγμένης σειράς έγχρωμων υάλινων φίλτρων το χρώμα των οποίων είναι ανάλογο με αυτό των υπό εξέταση δειγμάτων μπύρας ή ζυθογλεύκους. Τα φίλτρα αυτά είναι βαθμολογημένα σε μονάδες χρώματος E.B.C. και ποικίλουν σε ένταση από 2 έως 27 μονάδες. Το χρώμα που ταιριάζει και αντιστοιχεί σε ασθενή ανοιχτόχρωμα ζυθογλεύκη και μπύρες αντιστοιχεί στο κάτω άκρο της κλίμακας ενώ το χρώμα που ταιριάζει με κοκκινίζοντα σκούρα ή χρώματος καραμέλας ζυθογλεύκη και μπύρες αντιστοιχεί στο άνω μέρος της κλίμακας.

Για το φως που χρησιμοποιείται για τη σύγκριση του χρώματος των διαφόρων διαλυμάτων είναι αυτό λάμπας με χαρακτηριστική εκπομπή λευκού φωτός στους 4800 °K με ένταση 1-1,5 Lux καθώς και λευκή επιφάνεια ανάκλασης φωτός με αντανακλαστικότητα μεγαλύτερη του 95 %.

Τα δείγματα φέρονται σε κυψελίδες πάχους 25 mm και συγκρίνονται με τα υάλινα έγχρωμα φίλτρα και βαθμολογούνται σε μονάδες χρώματος E.B.C..

5. Το ιξώδες της μπύρας

Το ιξώδες της μπύρας δίνει χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά το περιεχόμενό της και το βαθμό αποικοδόμησης των πολυσακχαριτών που προέρχονται από το ζυθογλεύκος.

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους της μπύρας μετριέται ο χρόνος ροής ορισμένου όγκου νερού ίδιου όγκου σε θερμοκρασία που διατηρείται σταθερή στους 20°C με ιξωδόμετρο Ostwald. Ο λόγος των χρόνων ροής των δύο υγρών δίνει το σχετικό ιξώδες της μπύρας σε σχέση με το νερό.

Μετρήσεις του σχετικού ιξώδους με ιξωδόμετρο Ostwald είναι επαρκείς, στο εργαστήριο δεν δίνουν όμως μεγάλη ακρίβεια (~3%). Συνήθως το σχετικό ιξώδες των ζυθογλεύκων είναι 1,20-1,50. Για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιείται το ιξωδόμετρο Hoppler (ακρίβεια ~0,1%) που δίνει και το απόλυτο ιξώδες.

Στους 20°C το δυναμικό ιξώδες του νερού είναι 1,002 cp (centipoises (poises=dynes/cm²)) και το κινηματικό ιξώδες 1,0038 cs (cs= cent stokes) ενδεικτικές τιμές ιξώδους για ζυθογλεύκη με ε.β. 1,030-1,1 είναι 1,59-5,16, για μπύρες Lager με ε.β. 1,007 είναι 1,45 ενώ για Staut με ε.β. 1,009 είναι 1,96cp.

Σα διαλύματα αναφοράς για τη βαθμολογία του ιξωδομέτρου η E.B.C. χρησιμοποιεί σαν πρότυπο διάλυμα σακχαρόζης 20 % κ.β. ενώ στη Μ. Βρετανία χρησιμοποιείται διάλυμα γλυκερίνης 3 %

Προσδιορισμός του ιξώδες της μπύρας

Ο προσδιορισμός του ιξώδους στην μπύρα γίνεται αφού πρώτα έχει εκδιωχθεί το CO_2 και το δείγμα έχει διηγηθεί.

Στα βυνογλεύκη ο προσδιορισμός του ιξώδους δίνει πληροφορίες σχετικά με το βαθμό τροποποίησης δηλαδή υδρόλυσης της α-αμυλάσης που γίνεται παράλληλα με την τροποποίηση της βύνης. Η α-αμυλάση είναι η ουσία που είναι κυρίως υπεύθυνη για το ιξώδες του ζυθογλεύκους.

Οργανα, Αντιδραστήρια

1. Ιξωδόμετρο Ostwald μεγέθους τύπου B
2. Υδρόλουτρο $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$
3. Χρονόμετρο με υποδιαιρέσεις ανάγνωσης 0,25 sec
4. Γλυκερίνη 3,0% w/v

Πορεία της μεθόδου

Το δείγμα διηθείται με υάλινο φύλτρο Π3. Γεμίζεται το ιξωδόμετρο και τοποθετείται καθέτως μέσα στο υδρόλουτρο σε θερμοκρασία 20°C και αφήνεται για 30 min για θερμική ισορροπία.

Μετράται ο χρόνος ροής μεταξύ των σταθερών σημείων του ιξωδομέτρου σε κλάσμα χρόνου 0,2 sec. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται δύο φορές και σημειώνεται ο μέσος όρος.

Το ιξώδες του δείγματος δίνεται από τον τύπο:

$$I = Cp = \frac{B}{t} \quad \varepsilon \cdot \beta$$

όπου B = σταθερά του ιξωδομέτρου

t = ο χρόνος που μεσολαβεί για να περάσει από τη μια χαραγή στην άλλη
 $\varepsilon \cdot \beta$ = το ειδικό βάρος του υγρού.

Τα αποτελέσματα δίνονται με δύο δεκαδικά. Η ακρίβεια της μεθόδου όταν χρησιμοποιούνται δείγματα με ιξώδες 1,4-5,1 είναι 0,014 cp.

Χρησιμοποιώντας το ιξωδόμετρο Ostwald προσδιορίζεται το σχετικό ιξώδες δηλαδή το ιξώδες του υπό εξέταση υγρού σε σχέση με το νερό σαν ο λόγος του χρόνου ροής των δύο υγρών λαμβανομένου υπόψη ότι το ιξώδες του νερού είναι 1,02 cp στους 20°C.

Στο Ινστιτούτο Ζυθοποιίας χρησιμοποιείται διάλυμα γλυκερίνης 3 % w/v.

6. Η πικρή γεύση της μπύρας

Η πικρή γεύση της μπύρας στο μέγιστο ποσοστό οφείλεται στις ρητίνες του λυκίσκου οι οποίες σαν πολυφαινόλες αντιδρούν με τις πρωτεΐνες αλλά συγχρόνως υφίστανται μια σειρά μεταβολών που οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων που προσδίδουν πικρή γεύση στην μπύρα.

Το 70 % της πικρής γεύσης της μπύρας αποδίδεται στα ισο-α-οξέα που σχηματίζονται από τον ισομερισμό των α-οξέων κατά τη διάρκεια του βρασμού του ζυθογλεύκους.

Οι ρητίνες του λυκίσκου (και ειδικά η χουμουλόνη και η λουπουλόνη), δεν είναι πολύ διαλυτές στο ζυθογλεύκος και ειδικά μετά τη ζύμωση που πέφτει η θερμοκρασία μόνο μικρά ποσά χουμουλόνης και λουπουλόνης είναι ανιχνεύσιμα στην μπύρα, κατά συνέπεια η πικρή γεύση της μπύρας αποδίδεται στα ισο-α-οξέα τα οποία σε αναλογία με τα α-οξέα του λυκίσκου περιέχουν μια σειρά ισο-αναλόγων δηλαδή ισο-χουμουλόνη, ισο-κο-χουμουλόνη, ισο-ad-χουμουλόνη που προέρχονται από τις οπτικές ενέργεις R(-) χουμουλόνη με μια εναντιομερή μορφή και εμφανίζονται στην μπύρα σε δύο διαστερεοιδής μορφές cis, trans δηλαδή στο σύνολό τους 6 για τις 3 ενώσεις και τα ρακεμικά μίγματά τους.

Όσον αφορά την πικρή γεύση τα διάφορα ισομερή δεν φαίνεται να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους μόνο η cis-ισοχουμουλόνης που είναι με μορφή ελαίου είναι ελαφρά πιο πικρή από αυτές ενώ η trans είναι στερεά με σημείο ζέσης 72°C.

Οι αντιδράσεις των α-οξέων και των ομολόγων τους που λαμβάνουν χώρα στη διάρκεια βρασμού του ζυθογλεύκους είναι εξαιρετικά πολύπλοκες και η ποσότητα των προϊόντων που σχηματίζονται ποικίλει και εξαρτάται από πολλές παραμέτρους σπουδαιότερη των οποίων είναι η ποικιλία του λυκίσκου, οι συνθήκες διατήρησης και η ζυθοποιητική πρακτική.

Η σπουδαιότερη αντίδραση είναι ο ισομερισμός των α-οξέων σε ισο-α-οξέα, όμως το επίπεδο των α-οξέων μειώνεται κατά την παραμονή του λυκίσκου π.χ. μετά από ένα χρόνο η αναλογία των α-οξέων πέφτει στο 30 % ενώ το υπόλοιπο 70 % αποτελείται από προϊόντα οξείδωσης. Η πικρή γεύση δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα, γεγονός που σημαίνει ότι και τα προϊόντα μετασχηματισμού έχουν την ικανότητα να προσδίδουν πικρή γεύση στην μπύρα. Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι αυξάνοντας το pH της μπύρας παράγεται μπύρα που έχει μια πιο τραχειά και πικρή γεύση, γεγονός που αποδίδεται στη διάσταση των ισο-α-οξέων.

Επειδή η ισο-κο-χουμουλόνη διίσταται περισσότερο στην μπύρα από ότι η ισο-χουμουλόνη, έχει σαν αποτέλεσμα να προσδίδει στην μπύρα μια πιο τραχειά πικρή γεύση γι' αυτό προτιμούνται ποικιλίες λυκίσκου πιο πλούσιες σε χουμουλόνη και λιγότερο σε κο-χουμουλόνη, ώστε η μπύρα να έχει ένα πιο φίνο από άποψη γεύσης αίσθημα πικρότητας.

Στην πράξη οι περισσότεροι ζυθοποιοί έχουν μια σειρά από πρότυπα δείγματα λυκίσκου για χρήση όσον αφορά την ποικιλία, τις συνθήκες διατήρησης και τη ζυθοποιητική πρακτική ώστε να επιτυγχάνεται η ομοιομορφία του προϊόντος. Ο έλεγχος του επιπέδου της πικρής γεύσης της μπύρας γίνεται σε συνδυασμό με τον έλεγχο των πρώτων υλών και την εξέταση της μπύρας γευσιογνωστικά καθώς και με χημική ανάλυση.

Η προσθήκη του λυκίσκου ρυθμίζεται ώστε να έχουμε ένα σταθερό ποσό α-οξέων στο υπό βρασμό ζυθογλεύκος σε καθημερινή βάση. Ο καθορισμός της λεπτής αρμονίας γεύσης στην μπύρα συμβαδίζει με τον καθορισμό της συνολικής ποσότητας των α-οξέων

γίνεται με χημικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ισο-α-οξέων και με γευσιογνωστικές δοκιμές αν και δεν υπάρχει η τέλεια μέθοδος που να συσχετίζει την ποσότητα των α-οξέων με την επιθυμητή πικρή γεύση της μπύρας.

Η εκτίμηση της ποιότητας του λυκίσκου γίνεται εμπειρικά από τους εμπόρους με βάση εκτίμησης την αφή. Συνήθως τρίβουν το δείγμα λυκίσκου στο χέρι τους και μυρίζουν το άρωμα. Από την κολλητικότητα στο χέρι του τριμμένου δείγματος έχουν μια χονδροειδή εκτίμηση για την ποσότητα των περιεχομένων ρητινών, την ακριβή ποσότητα των οποίων δίνουν αναλυτικά δεδομένα. Επίσης εκτιμάται το άρωμα, το χρώμα, η λαμπρότητα του δείγματος, η ομοιομορφία και η ακεραιότητα των κώνων του λυκίσκου καθώς και η ποσότητα των ξένων υλών π.χ. φύλλων, σπόρων κλπ που σύμφωνα με την EBC δεν επιτρέπεται να είναι πάνω από 6 %. Τέλος από τη δοκιμή της τομής με το μαχαίρι των δειγμάτων διαπιστώνεται αν το προϊόν έχει ξηραθεί καλά.

Προσδιορισμός των πικρών ουσιών

Ο προσδιορισμός των ισο-α-οξέων στην μπύρα στηρίζεται στην ιδιότητα που έχουν τα εικχυλίσματά τους να απορροφούν στην υπεριώδη περιοχή στα 275 nm τα όξινα διαλύματα ή 255 nm τα αλκαλικά διαλύματα. Επειδή τα α,β-οξέα έχουν μια αξιοσημείωτη απορρόφηση στα μήκη κύματος που αναφέρθηκαν, πρέπει να απουσιάζουν από το εκχύλισμα.

Μπύρες που παρασκευάζονται με το συνηθισμένο τρόπο βρασμού του ζυθογλεύκους περιέχουν ίχνη από α-οξέα και χονμουλινικά οξέα και τα ισο-α-οξέα μπορούν να προσδιορισθούν απ' ευθείας σε εκχύλισμα της μπύρας με ισοοκτάνιο. Τα ζυθογλεύκη περιέχουν ένα αξιοσημείωτο ποσό α-οξέων και ισομερισμένα εικχυλίσματα λυκίσκου περιέχουν α-οξέα, ισο-α-οξέα και χονμουλινικά οξέα.

Κατά μια διεθνή συμφωνθείσα μέθοδο ο προσδιορισμός της πικρότητας της μπύρας γίνεται ως εξής:

10 ml οξυνισμένης μπύρας από την οποία έχει απομακρυνθεί το CO₂ εκχειλίζονται με 20 ml ισοοκτανίου, ακολουθεί φυγοκέντρηση όπου παραλαμβάνεται η στιβάδα του ισοοκτανίου και μετράται η απορρόφηση στα 275 nm σε κυψελίδα 1cm με τυφλό καθαρό ισοοκτάνιο.

Μονάδες Πικρότητας (Bitterness Units) BU = Απορρόφηση 50

Η μέθοδος αυτή είναι τροποποίηση της μεθόδου που εισηγήθηκαν οι Molthe – Melyard οι οποίοι χρησιμοποίησαν 20 ml οξυνισμένης μπύρας και 20 ml ισοοκτανίου, τα αποτελέσματα εκφράζοντο σαν:

Ισοχονμουλόνες (mg/l) = (28,6 Οπτική Πυκνότητα)- 5,9

Η μέθοδος αυτή έδωσε καλά αποτελέσματα σε συσχετισμό με γευσιογνωστικά τεστ. Όμως η επιτροπή ανάλυσης της EBC απλοποίησε την εξίσωση και εκφράζει τα αποτελέσματα σε μονάδες πικρότητας με το σκοπό να αποφύγει συμπεράσματα και υποθέσεις σχετικά με τη χημική φύση των πικρών ουσιών.

Η ASBC κρατάει τη μέθοδο που εισηγήθηκαν οι Pigby-Bethune η οποία δίνει περισσότερο ακριβή εκτίμηση των ισο-α-οξέων στην μπύρα.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή 15 ml οξυνισμένης μπύρας εκχειλίζονται με 15 ml ισοοκτανίου για 30'. Μια ποσότητα 10 ml από τη στιβάδα του ισοοκτανίου πλένεται με 10 ml μίγματος μεθανόλης και HCl 4N 68:32 v/v. Μετά το διαχωρισμό των στιβάδων λαμβάνονται 5 ml από τη στιβάδα του ισοοκτανίου και αραιώνονται με αλκαλικό μεθανολικό διάλυμα μέχρι 25 ml και μετράται η απορρόφηση στα 255 nm. Η πιο κάτω εξίσωση δίνει την περιεκτικότητα σε ισοοξέα σε mg/l:

$$\text{Ισο-α-οξέα mg/l} = \text{Απορρόφηση} \quad 96,14 + 0,4$$

Η ABSC χρησιμοποιεί επίσης τη χρωματογραφία ιονανταλλαγής για την ανάλυση των διαφόρων συστατικών.

Οι πικρές ουσίες της μπύρας αναλύθηκαν επίσης με τη χρήση χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας σε ένα στρώμα 25mm Kieselgel G και με διαλύτη ανάπτυξης βενζόλιο αιθέρα (16:1). Τα τελευταία χρόνια η ανάλυση των ρητινικών παραγώγων του λυκίσκου έχουν γίνει με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας HPLC με μεγάλη επιτυχία.

7. Θολώματα της μπύρας

Μπύρες που έχουν μολυνθεί με βακτήρια ή άγριες ζύμες μπορεί να αναπτύξουν γρήγορα θόλωμα μικροβιολογικής φύσης, όμως με τις κατάλληλες κατεργασίες όπως παστερίωση και φιλτράρισμα σε αντισηπτικές συνθήκες εμποδίζεται η εμφάνιση τέτοιων θολωμάτων.

Όμως και οι μη μολυσμένες βιολογικά μπύρες όταν αποθηκευτούν κάποιο χρονικό διάστημα συνήθως σε φιάλες παρουσιάζουν επίσης νεφελώματα και εμφανίζουν θόλωμα γεγονός που προσδιορίζει το χρόνο ζωής του εμφιαλωμένου προϊόντος.

Προτού μια μπύρα παρουσιάσει κάποιο σταθερό-μόνιμο θόλωμα σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να σχηματίσει ένα ψυχρό θόλωμα όπως λέγεται όταν ξαφνικά η θερμοκρασία μεταβληθεί στους 0°C , το θόλωμα αυτό αναδιαλύεται όταν η μπύρα αποκτήσει τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (20°C). Όπως είναι φανερό τα ψυχρά θολώματα αποτελούν σοβαρό πρόβλημα κυρίως για τις lager μπύρες που σερβίρονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τις μπύρες τύπου ales.

Με βάση τα πιο πάνω διαπιστώνεται ότι είναι απαραίτητη η εξέταση της σύστασης και ο μηχανισμός σχηματισμού των θολωμάτων ώστε να εμποδισθεί η εμφάνισή τους και να επιτευχθεί η σταθερότητα της μπύρας.

Σύσταση των θολωμάτων

Οι κυριότεροι παράγοντες για το σχηματισμό θολωμάτων είναι οι πρωτεΐνες και οι πολυφαινόλες.

Μια σειρά εξετάσεων σε ψυχρά θολώματα έδειξε ότι το 45,5-66,8 % αυτών είναι πρωτεΐνικής φύσης και με υδρόλυση έδωσαν αμινοξέα όπως το γλουταμινικό, την προλίνη, την αργινίνη και το ασπαρτικό.

Όσον αφορά τα πολυφαινολικά συστατικά της μπύρας αυτά προέρχονται από τη βύνη και το λυκίσκο ή παρασκευάσματα αυτού, αυτά μεταφέρονται στο διάλυμα κατά τη διάρκεια της ζυθοποίησης.

Με αλκαλική υδρόλυση των πολυφαινολικών συστατικών των θολωμάτων διεπιστώθη η ύπαρξη φαινολικών οξέων όπως παρα-υδροξυ-κιναμμωμικό, βανιλικό, γαλλικό, πρωτοκατεχικό, καφεϊκό κλπ. Επίσης στα θολώματα της μπύρας διαπιστώθηκε η παρουσία παραγώγων από ανθοκυάνες και φλαβόνες οι οποίες δε βρέθηκαν στη βύνη ή το λυκίσκο και πιθανόν να προέρχονται από λιγνίτη.

Χημική εξέταση της τέφρας των θολωμάτων έδειξε ότι η τέφρα αποτελεί το 0,7-3,3 % και περιέχει Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, R, Si, Ag, Sr, Va, Zn. Από αυτά οι Cu, Fe και Al έχουν αυξημένη συγκέντρωση στα θολώματα από ότι η μπύρα και πρέπει να δρουν σαν καταλύτες οξείδωσης.

Στα θολώματα της μπύρας έχουν επίσης βρεθεί μικρές ποσότητες γλυκόζης, ίχνη πεντόζων, μικροκρύσταλλοι οξαλικού ασβεστίου και πολυσακχαρίτες (δεξτρίνες και πεντοζάνες).

Μηχανισμός σχηματισμού θολωμάτων

Τα θολώματα σχηματίζονται από τη συσσωμάτωση πολυφαινολών και πρωτεΐνών. Απ' ότι φαίνεται δεν παίζει τόσο μεγάλο ρόλο το μοριακό μέγεθος όσο το μπλοκάρισμα των υδρόφιλων ομάδων των πρωτεΐνών (που προσδίδουν διαλυτότητα) από πολυφαινόλες.

Η επικρατούσα θεωρία για το σχηματισμό θολωμάτων είναι ότι οι απλές φαινολικές ουσίες υφίστανται πολυμερισμό σύμφωνα με διάφορους μηχανισμούς για να σχηματίσουν πολυφαινολικές ενώσεις οι οποίες κατόπιν αντιδρούν με συμπλόκους νιτρογενείς ενώσεις για να δώσουν το σύμπλοκο (πρωτεΐνη-πολυφαινόλη) το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό θολώματος.

Ένας άλλος μηχανισμός θεωρεί ότι οι ανθοκυανίδες είναι ο πρόδρομος του σχηματισμού θολώματος, πρέπει όμως πρώτα να ενεργοποιηθεί π.χ. με οξείδωση πριν αντιδράσει με νιτρογενούς φύσης συμπλόκους ενώσεις για να σχηματίσει το σύμπλοκο πολυφαινόλης-πρωτεΐνης που με περαιτέρω ενεργοποίηση οδηγεί στο σχηματισμό θολώματος.

Η διαφορά μεταξύ των δύο μηχανισμών είναι ότι ο δεύτερος δεν εμπλέκει τον πολυμερισμό των πολυφαινολών. Αν και πράγματι οι πολυφαινόλες πολυμερίζονται σε όξινο περιβάλλον δεν έχει αποδειχθεί ότι μια τέτοια αντίδραση λαμβάνει χώρα στην μπύρα κατά την εναποθήκευσή της. Επίσης είναι γνωστό ότι το οξυγόνο επηρεάζει το σχηματισμό θολωμάτων, έτσι μπύρες με μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο θολώνουν γρηγορότερα από αυτές που περιέχουν λιγότερο αέρα.

Για την πρόβλεψη της σταθερότητας της μπύρας γίνονται δύο τύποι δοκιμών, οι παρακάτω:

1. Μακρά εναποθήκευση της μπύρας σε θερμοκρασία παρόμοια με αυτήν που έχει η μπύρα στο εμπόριο και εξέταση για βιολογικό και μη βιολογικό θόλωμα στο τέλος μιας προκαθορισμένης περιόδου.

2. Επιτυγχάνεται η παραγωγή θολώματος με έκθεση της μπύρας σε καθορισμένες συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ώστε να γίνει πρόωρη εκτίμηση αξιοπιστίας σε μη βιολογικό θόλωμα.

Συνήθως η μπύρα ψύχεται για 24 ώρες στους 0°C πριν γίνουν μετρήσεις στους 0°C. Κανονικές lager μπύρες παραμένουν διαυγείς στην αρχική ψύξη, η EBC συνιστά μια επιταχυνόμενη δοκιμή γήρανσης για 48 ώρες στους 60°C και μετά οι φιάλες ψύχονται ολονυκτίς στους 0°C. Η αρχική και η τελική τιμή θολώματος αναφέρονται σε μονάδες EBC.

Η ASBC συνιστά εναποθήκευση σε θερμοκρασία 22 – 2°C για 13 εβδομάδες, το θόλωμα μετράται μετά τις πρώτες 8 εβδομάδες και μετά κάθε εβδομάδα αφού αφεθεί το προϊόν για 24 ώρες στους 0°C.

Επιταχυνόμενη γήρανση για θόλωμα γίνεται για μια εβδομάδα στους 40, 50, 60°C, η θερμοκρασία εκείνη στο επιταχυνόμενο θόλωμα που πλησιάζει την τιμή θολώματος για εναποθήκευση στους 22 – 2°C για 13 εβδομάδες εκλέγεται σα θερμοκρασία ελέγχου ρουτίνας. Βέβαια πάντοτε ο προσδιορισμός θολώματος γίνεται μετά από ψύξη στους 0°C για 24 ώρες.

Πρακτικοί κανόνες για τη βελτίωση της σταθερότητας της μπύρας

Εφόσον θεωρείται ότι ο σχηματισμός των θολωμάτων στις μπύρες οφείλεται στην παρουσία συμπλοκών πρωτεΐνών και πολυμερισμένων πολυφαινολών άρα η απομάκρυνση μέρους από τις ενώσεις αυτές μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της σταθερότητας της μπύρας. Φυσικά δεν είναι εύκολο να απομακρυνθούν οι ενώσεις αυτές αλλά και ούτε επιθυμητό γιατί οι μεν πρωτεΐνες επιδρούν στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες της μπύρας και συμμετέχουν στο σχηματισμό της μπύρας, ενώ οι πολυφαινόλες συνεισφέρουν στο άρωμα και γενικότερα στους οργανοληπτικούς χαρακτήρες της μπύρας.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα της μπύρας είναι οι παρακάτω:

1. Βύνη: Χρησιμοποίηση βύνης με χαμηλή περιεκτικότητα σε πρωτεϊνικό άζωτο και προσθήκη καυστικών αλκαλίων στο υγρό διαβροχής ώστε να καταστραφούν οι ανθοκυανίνες. Επίσης κατά τη φρύξη της βύνης καταστρέφονται οι μεγαλομοριακές πρωτεΐνες αν και η υψηλή θερμοκρασία απενεργοποιεί τα πρωτεολυτικά ένζυμα.

2. Βυνοποίηση: Η χαμηλή θερμοκρασία ευνοεί την πρωτεόλυση και μειώνει το επίπεδο των πρωτεΐνών υψηλού M.B. στο ζυθογλεύκος. Το pH επίσης του διαλύματος είναι σημαντικός παράγοντας γιατί οι ταννίνες είναι λιγότερο διαλυτές σε χαμηλές τιμές pH. Τέλος, η χρησιμοποίηση διαφόρων προσθέτων δημητριακών στη βύνη π.χ. αλεύρι σίτου που περιέχουν μικρό ποσοστό πολυφαινολών και μερικές μεγαλομοριακές πρωτεΐνες που αντιδρούν με πολυφαινόλες και τις απομακρύνουν, όλα αυτά βοηθούν στην ελάττωση των θολωμάτων.

3. Βρασμός του Ζυθογλεύκους: Κατά τη διάρκεια του βρασμού οι ευαίσθητες πρωτεΐνες και τα σύμπλοκα πρωτεΐνες-πολυφαινόλες συσσωματώνονται και καταβυθίζονται, μάλιστα παρατεταμένο βράσιμο αυξάνει τη σταθερότητα. Αερισμός κατά τη διάρκεια του βρασμού και κατά τη διάρκεια της ψύξης του ζυθογλεύκους αυξάνει τον οξειδωτικό πολυμερισμό των πολυφαινολών με αποτέλεσμα την πιθανή μείωση της σταθερότητας.

4. Ζύμωση: Δεν υπάρχουν μαρτυρίες ότι τα φαινολικά συστατικά του ζυθογλεύκους επηρεάζονται από τη ζύμωση, όμως οι πρωτεΐνες υψηλότερου M.B. και τα σύμπλοκα πρωτεΐνης -πολυφαινόλης απομακρύνονται λόγω της μεταβολής του και της προσρόφησής των από τις ζύμες.

5. Κοντισιονάρισμα: Μετά τη ζύμωση οι περισσότερες πρόδρομες ουσίες για το σχηματισμό θολώματος απομακρύνονται κατά την ψύξη και το φιλτράρισμα της μπύρας. Η τεχνική που εφαρμόζεται εξαρτάται από τον τύπο της μπύρας π.χ. οι lager μπύρες αποθηκεύονται σε χαμηλές θερμοκρασίες για μερικές εβδομάδες ή και μήνες πριν την εμφάλωση. Επίσης πρέπει να αποφεύγεται η οξυγόνωση της μπύρας κατά το φιλτράρισμα όπως και το κενό αέρος στη φιάλη να είναι όσο το δυνατόν πιο μικρό.

Επίσης πρέπει να αποφεύγεται η μόλυνση της μπύρας με μεταλλικά ιόντα γιατί οι υπάρχουσες υδροξυδικετόνες ενώ μόνες τους ανταγωνίζονται τις πολυφαινόλες για το διαθέσιμο οξυγόνο, παρουσία μεταλλικών ιόντων συμπεριφέρονται σαν μεταφορείς οξυγόνου και επισπεύδουν την οξείδωση των πολυφαινολών. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει με το ασκορβικό οξύ το οποίο παρουσία υδροξυκετονών δρα σα συλλέκτης O₂ γι' αυτό και χρησιμοποιείται σα σταθεροποιητής, παρουσία όμως βαρέων μετάλλων όπως Cu, Fe δρα αντίστροφα γι' αυτό χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με το πυροθειώδες κάλιο.

Επίσης χρησιμοποιούνται:

Το ταννικό οξύ που απομακρύνει τις περισσότερες όξινες πρωτεΐνες και δρα σα σταθεροποιητής στην μπύρα

Τα πρωτεολυτικά ένζυμα π.χ. παπαΐνη κ.α. που έχουν μεγάλη θερμοαντοχή, τώρα τελευταία χρησιμοποιούνται ένζυμα σε σύζευξη με ένα αδιάλυτο αδρανές υπόστρωμα που παρεμποδίζει αυτά να μεταφερθούν στο τελικό διαυγές προϊόν. Μειονέκτημα της χρήσης των είναι ότι απομακρύνουν ορισμένες πρωτεΐνες που πιθανώς έχουν σχέση με την ικανότητα κατακράτησης του αφρού.

Προσθήκη προσροφητικών υλικών όπως μπεντονίτη και γη διατόμων που απομακρύνουν πρωτεϊνικής φύσης συστατικά, πολυαμίδια που απομακρύνουν πολυφαινόλες και ειδικά τώρα τελευταία Nylon 66, Palyclor ή παράγων AT που όχι μόνο σταθεροποιούν καλύτερα την μπύρα αλλά και δεν επιδρούν στην ικανότητα κατακράτησης του αφρού της μπύρας.

Μέτρηση του θολώματος στην μπύρα

Για τη μέτρηση του θολώματος στην μπύρα χρησιμοποιούνται διάφορα Νεφελόμετρα (Hazemeter) που δίνουν ακριβείς μετρήσεις.

Ο προσδιορισμός με νεφελόμετρο βασίζεται στην αρχή του Lambert σύμφωνα με την οποία όταν το φως διέλθει μέσα από ένα διάλυμα που περιέχει ένα έγχρωμο εναιώρημα και η ποσότητα του ανακλωμένου φωτός είναι αμελητέα τότε το απορροφούμενο φως δίνει ένα μέτρο της θολότητας του διαλύματος. Με λευκά εναιωρήματα όπως τα θολώματα της μπύρας το περισσότερο φως ανακλάται και οι μετρήσεις γίνονται στο φως που ανακλάται για μια δεδομένη γωνία πρόσπτωσης και το μέγεθος των σωματιδίων του θολώματος είναι οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν το μέγεθος του θολώματος.

Στα ψυχρά θολώματα το μέγεθος των σωματιδίων για τις μεν μπύρες νεαρής ηλικίας είναι μικρό και το σχήμα ακανόνιστο, ενώ όσο παλαιώνουν τα σωματίδια αποκτούν μεγαλύτερο μέγεθος και το σχήμα γίνεται πιο κανονικό (περίπου σφαιροειδές). Στα μόνιμα θολώματα παρατηρείται μια ετερογενής χωρίς δομή συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Τα πιο γνωστά νεφελόμετρα είναι το Zeis-Pulfrich όπου οι μετρήσεις γίνονται σε γωνία 45° σχετικά με την προσπίπτουσα δέσμη και το Radiometer όπου οι μετρήσεις γίνονται σε γωνία 90° . Όσον αφορά τα πρότυπα (standards) που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του θολώματος, αυτά είναι πρότυπα διαλύματα φορμαζίνης που είναι προϊόν συμπύκνωσης μεταξύ υδραζίνης και εξαμεθυλενοτετραμίνης και έχει γίνει αποδεκτό σαν κατάλληλο πρότυπο διάλυμα για τη μέτρηση του θολώματος τόσο από την E.B.C. όσο και από την ASBC.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι η εξαμεθυλενοτετραμίνη και η θειική υδραζίνη αναλυτικής καθαρότητας.

Πορεία της μεθόδου

Διαλέγονται σε 10,0 g εξαμεθυλενοτετραμίνης σε αποσταγμένο νερό και αραιώνονται στα 100 ml (διάλυμα 10 % w/v).

Διαλύεται 1,0 g θειικής υδραζίνης σε αποσταγμένο νερό και αφήνεται τουλάχιστον για 4 ώρες ώστε να διαχυθεί πλήρως, τελικά αραιώνεται στα 100 ml (διάλυμα 1% w/v).

Αναμιγνύονται 10 ml από το διάλυμα της εξαμεθυλενοτετραμίνης με 10 ml από το διάλυμα της θεικής υδραζίνης και αφήνονται να παραμείνουν τουλάχιστον για 24 ώρες ώστε να καταβυθιστεί πλήρως η φορμαζίνη. Το διάλυμα αυτό είναι γνωστό σαν «πυκνό διάλυμα θολώματος φορμαζίνης».

Από το διάλυμα αυτό λαμβάνονται 10 ml και αραιώνονται με αποσταγμένο νερό στα 100 ml. Εξ ορισμού το διάλυμα αυτό είναι ένα πρότυπο διάλυμα θολώματος ισοδύναμο με 100 E.B.C. μονάδες θολώματος φορμαζίνης. Από το πρότυπο αυτό διάλυμα παρασκευάζεται μια σειρά προτύπων 0,5-3 μονάδων E.B.C. θολώματα αραιώνονταις τα μέχρι τα 100 ml με αποσταγμένο νερό.

Το πυκνό διάλυμα θολώματος φορμαζίνης είναι σταθερό για 2 μήνες ενώ το πρότυπο διάλυμα που αντιστοιχεί στα 100 E.B.C. κρατά μόνο για 1 εβδομάδα. Τα πρότυπα διαλύματα μικρής συγκέντρωσης (0,5-3EBC Units) πρέπει να παρασκευάζονται την ημέρα που θα χρησιμοποιηθούν.

Για το σχηματισμό εγχρώμων προτύπων διαλυμάτων θολώματος φορμαζίνης που να ταιριάζουν με έγχρωμα γλεύκη και μπύρες παρασκευάζονται προσθέτοντας κατάλληλες ποσότητες διαλύματος που προκύπτει από την ανάμιξη ίσων όγκων διαλύματος διχρωμικού καλίου 0,17 % w/v και διαλύματος νιτρικού κοβαλτίου 4,6 % w/v.

Η ASBC θεωρεί σαν πρότυπο το θόλωμα που σχηματίζεται από 0.0725 g θεικής υδραζίνης και 0,725 g εξαμεθυλενοτετραμίνης που αραιώνονται σε 100 ml αποσταγμένου νερού, το θόλωμα αυτό είναι ισοδύναμο με 10.000 μονάδες θολερότητας.

Η 1 E.B.C. μονάδα θολώματος φορμαζίνη = 40 μονάδες της κλίμακας Helm=69 μονάδες της κλίμακας ASBC.

Πρέπει να διευκρινισθεί ότι οι τιμές που λαμβάνονται από τα διάφορα νεφελόμετρα αναφέρονται σε σχετικές τιμές νεφελώματος εκτός αν τα συγκεκριμένα όργανα είναι εφοδιασμένα με κατάλληλη διάταξη ή φύλτρα γνωστής απολύτου θολερότητας βάσει των οποίων μπορούν να βαθμολογηθούν έτσι ώστε να δίνουν τιμές απόλυτης θολερότητας η οποία πρέπει να σημειώθει ότι ποικίλλει ανάλογα με το μήκος κύματος του χρησιμοποιημένου φωτός π.χ. διάλυμα προτύπου σε νερό δίνει τρεις φορές μεγαλύτερη ένδειξη σε μήκος κύματος 410 nm απ' ότι στα 690 nm. Η ASBC συνιστά μετρήσεις στα 580 nm.

Χημική μέθοδος (Hartong's test)

Επειδή ο έλεγχος για το χρόνο ζωής της μπύρας είναι μια χρονοβόρα διαδικασία ο Hartong εισηγήθηκε μια χημική μέθοδο για την πρόβλεψη του χρόνου ζωής της μπύρας.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή σε μια σειρά από δοκιμαστικούς σωλήνες φέρονται από 10 ml της υπό εξέταση μπύρας και προστίθενται μικρές αυξανόμενες ποσότητες κεκορεσμένου διαλύματος θεικού αμμωνίου π.χ. 0,3 - 0,4 - 0,5 κλπ ml. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναμιγνύονται καλά και αφήνονται σε ηρεμία για 15 λεπτά. Μετά από αυτό εξετάζεται και σημειώνεται σε ποιο σωλήνα παρουσιάστηκε θόλωμα με το μικρότερο όγκο προσθήκης θεικού αμμωνίου. Η τιμή αυτή θεωρείται και ονομάζεται σαν το «κατώφλι καθίζησης». Σύμφωνα με τις απόψεις του Hartong όσο μικρότερη είναι η τιμή αυτή τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος ζωής της μπύρας. Τιμές μικρότερες από 1 θεωρούνται πολύ φτωχές, ενώ μεγαλύτερες από 2 πολύ καλές.

Το test αυτό είναι καλό, απλό και σύντομο και δίνει ενδείξεις για τον πιθανό χρόνο ζωής της μπύρας, όμως δε δίνει πάντα αποτελέσματα σε συμφωνία με αυτά που έχουν ήδη περιγραφεί δηλαδή εναποθήκευση κάτω από ορισμένες συνθήκες και νεφελομετρικό προσδιορισμό του θολώματος.

Προσδιορισμός του είδους του θολώματος

Αρχικά εξετάζεται το θόλωμα μικροσκοπικά για να διευκρινισθεί εάν είναι μικροβιολογικής φύσης και οφείλεται στην παρουσία ζυμών ή βακτηριδίων κλπ, ή είναι μη μικροβιολογικό και οφείλεται σε κολλοειδές και άμορφη ύλη. Στην περίπτωση αυτή δεν μπορεί με βεβαιότητα να διευκρινισθεί η φύση του θολώματος πάντως υπάρχουν ορισμένες διαδικασίες που μπορούν να βοηθήσουν όπως οι παρακάτω:

1. Θέρμανση: Η μπύρα θερμαίνεται σε ένα ποτήρι και το θόλωμα συγκρίνεται με εκείνο μια άλλης ποσότητας μπύρας που δεν έχει θερμανθεί. Εάν δεν υπάρχει ελάττωση στην ένταση του θολώματος λόγω της θέρμανσης, τότε το πιθανότερο είναι το θόλωμα να είναι ψυχρό.

2. Δοκιμασία με NaOH: Σε 100 ml μπύρας που παρουσιάζει θόλωμα προστίθενται 5 ml διαλύματος NaOH 10 %, αν το θόλωμα εξαφανισθεί τότε το πιθανότερο είναι ότι πρόκειται για οξειδωτικό θόλωμα.

3. Δοκιμασία με π. HNO₃: Σε 100 ml μπύρας που παρουσιάζει θόλωμα προστίθενται 5 ml π. HNO₃, αν το θόλωμα εξαφανισθεί τότε το πιθανότερο είναι ότι το θόλωμα οφείλεται σε μόλυνση από μέταλλα όπως Cu, Fe και Zn.

4. Δοκιμασία με ρεζορκίνη: Κατά την παρασκευή της μπύρας προστίθεται φορμαλδεΰδη στο υγρό εμβάπτισης της κριθής (βυνοποίηση), αυτό γίνεται για να παρεμποδίσει το φαινόμενο ανάβλυσης – αναπήδησης της μπύρας. Άλλα η μπύρα μπορεί να μολυνθεί από τη φορμαλδεΰδη πράγμα που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό θολώματος. Η παρουσία της φορμαλδεΰδης διαπιστώνεται με την παρακάτω δοκιμασία:

100 ml μπύρας αποστάζονται και συλλέγονται τα πρώτα 10 ml, σε αυτά προστίθενται 10 ml Na₂CO₃ 40 % και 1g ρεζορκίνης και θερμαίνονται μέχρι βρασμού. Ο σχηματισμός ροζ – κόκκινου χρώματος δηλώνει την παρουσία φορμαλδεΰδης.

8. Προσδιορισμός του CO₂ στην μπύρα

Το CO₂ είναι φυσικό προϊόν της ζύμωσης και συμβάλλει στον οργανοληπτικό χαρακτήρα της μπύρας η οποία περιέχει 3,5-4,5 g CO₂/l.

Το CO₂ παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της μπύρας διότι συμβάλλει στα παρακάτω:

1. Δημιουργία του αφρού της μπύρας
2. Έκλυση αρωματικών ουσιών
3. Προστασία της μπύρας από οξειδώσεις
4. Προσδίδει στην μπύρα σπιρτάδα και φρεσκάδα
5. Προστασία της μπύρας από μικροοργανισμούς

Ένδειξη της καλής ποιότητας της μπύρας αποτελούν οι μικρές φυσαλίδες που ανεβαίνουν αργά προς την επιφάνεια. Οι φυσαλίδες αυτές είναι στην ουσία το φυσικώς δεσμευμένο CO₂ από τα κολλοειδή του σώματος της μπύρας.

Ο προσδιορισμός του CO₂ γίνεται κυρίως μανομετρικά και ογκομετρικά σε μια πορεία συνπροσδιορισμού του αέρα που υπάρχει στην μπύρα.

Μανομετρικός προσδιορισμός του CO₂

Ο προσδιορισμός αυτός στηρίζεται στο νόμο του Henry ο οποίος λέει ότι για μια δεδομένη θερμοκρασία η μερική πίεση ενός αερίου σε ισορροπία με ένα υγρό είναι ανάλογη με την ποσότητα του αερίου που είναι διαλελυμένο στο υγρό.

Στις εμφιαλωμένες μπύρες εκτός του CO₂ υπάρχει πάντοτε μια ορισμένη ποσότητα αέρα στο χώρο πάνω από την επιφάνεια της μπύρας και κάτω από το πώμα, η μερική πίεση αυτού επηρεάζει τη μερική πίεση του CO₂. Ο όγκος που είναι ελεύθερος στο λαμπό της φιάλης πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη για πιο ακριβή αποτελέσματα, έτσι λοιπόν γίνεται αυτόματος προσδιορισμός του CO₂ και του αέρα στη φιάλη και αυτό είναι μεγάλο πλεονέκτημα γιατί έχει σχέση με το χρόνο ζωής της μπύρας.

Ο προσδιορισμός του CO₂ γίνεται με ειδικό μανόμετρο όπου τρυπώντας το καπάκι της μπύρας μετράται η πίεση.

Ογκομετρικός προσδιορισμός του CO₂

Η μέθοδος αυτή προσδιορισμού του CO₂ είναι πιο απλή και γίνεται με την παρακάτω διαδικασία:

Η προς εξέταση μπύρα ψύχεται πρώτα στους 0°C, από αυτή λαμβάνονται 10 ml χωρίς να έχει εκδιωχθεί το CO₂, σε αυτά προστίθενται 10 ml NaOH N/10. Το CO₂ απορροφάται από το αλκαλί η περίσσεια του οποίου ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl N/10 και έστω καταναλώθηκαν α ml HCl N/10.

Συγχρόνως στο ίδιο δείγμα μπύρας όπου έχει όμως απομακρυνθεί το CO₂ λαμβάνονται 10 ml και προσδιορίζεται η οξύτητα με διάλυμα NaOH N/10 και έστω β τα ml που καταναλώθηκαν.

Το CO₂ υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\text{CO}_2\% = [10 - (\alpha + \beta)] - 10 - 0,0044$$

ΑΛΚΟΟΛΟΥΧΑ ΠΟΤΑ – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Οι αναλύσεις, για τον προσδιορισμό της σύστασης των αποσταγμάτων στέμφυλων, διεξάγονται με σκοπό την αξιολόγηση και ταξινόμησή τους σε διάφορες κατηγορίες, τη διαμόρφωση της τιμής πώλησής τους, την επιβολή φόρων, τον έλεγχο της καταλληλότητας για κατανάλωση, τη βελτιστοποίηση της ποιότητάς τους και για πολλούς ακόμη λόγους. Με τη βοήθεια των σύγχρονων μεθόδων ανάλυσης είναι δυνατός ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός της σύστασης των αλκοολούχων ποτών. Ωστόσο, στην Ελλάδα δεν έχουμε προχωρήσει ικανοποιητικά στην ανάλυση και στη μελέτη του αποστάγματος στεμφύλων.

1. Αιθυλική αλκοόλη

Στα αποστάγματα διακρίνουμε το μεικτό και τον πραγματικό αλκοολομετρικό τίτλο. **Μεικτός** καλείται ο αλκοολομετρικός τίτλος που μετρείται απευθείας στο αλκοολούχο προϊόν (brandy, cognac, ούζο, κλπ.) στους 20°C. **Πραγματικός** καλείται ο αλκοολομετρικός τίτλος που μετρείται στο απόσταγμα του αλκοολούχου προϊόντος (brandy, ούζο, κλπ.) στους 20°C. Όταν ο προσδιορισμός του αλκοολομετρικού τίτλου γίνεται σε θερμοκρασία διαφορετική από τους 20°C, τότε ο τίτλος αυτός χαρακτηρίζεται ως **φαινομενικός**.

Προσδιορισμός της αιθυλικής αλκοόλης

Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός του μεικτού ή του πραγματικού αλκοολομετρικού τίτλου στηρίζεται στην πυκνομετρία και συνίσταται στις μετρήσεις της περιεχόμενης αλκοόλης, που γίνονται αντιστοίχως πριν ή μετά την απόσταξη του αλκοολούχου υγρού με αραιόμετρα βαθμολογημένα σε %vol.

Οργανα και υλικά

Ογκομετρικός κύλινδρος των 250-300 ml

Αλκοολόμετρο ακριβείας, βαθμολογημένο σε % vol

Θερμόμετρο βαθμολογημένο σε °C

Αποστακτική συσκευή

Ογκομετρική φιάλη των 250 ml

Λύχνος Bunsen

Ποσότητα δείγματος 250 ml

Νερό απεσταγμένο

Διαδικασία προσδιορισμού

A) Μεικτός αλκοολομετρικός τίτλος

Σε ογκομετρικό κύλινδρο φέρονται 200-250 ml αλκοολούχου υγρού (απόσταγμα οίνου, κλπ.: π.χ. brandy). Στο αλκοολούχο υγρό εισάγεται αλκοολόμετρο και αφού ισορροπήσει, χωρίς να εφαπτεται στα τοιχώματα του κυλίνδρου, γίνεται η ανάγνωση στη βάση του μηνίσκου που σχηματίζεται γύρω από το αλκοολόμετρο εάν δεν ορίζεται διαφορετικά από τον κατασκευαστή. Ταυτόχρονα με τη μέτρηση της

αλκοόλης, μετρείται και η θερμοκρασία του υγρού. Με τη βοήθεια πινάκων, η ένδειξη του αλκοολομέτρου σε μία δεδομένη θερμοκρασία ανάγεται στους 15 ή 20°C, που παίρνονται ως θερμοκρασία αναφοράς. Η επιλογή των θερμοκρασιών αυτών εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο αλκοολόμετρο. Εάν δηλαδή το αλκοολόμετρο είναι παλαιό και είναι βαθμολογημένο στους 15°C, επιλέγονται ως θερμοκρασία αναφοράς οι 15°C. Αντίθετα, τα σύγχρονα αραιόμετρα είναι βαθμολογημένα στους 20°C και έτσι ως θερμοκρασία αναφοράς λαμβάνονται οι 20°C. Όταν διαθέτουμε μόνον αραιόμετρα βαθμολογημένα στους 15°C, η αναγωγή στους 20°C γίνεται με τη βοήθεια ειδικών πινάκων και της σχέσης $A(20^\circ\text{C}) = A_f(15^\circ\text{C}) + c$ (διόρθωση που δίνεται από τον πίνακα).

B) Πραγματικός αλκοολομετρικός τίτλος

Μετά τον προσδιορισμό του μεικτού αλκοολομετρικού τίτλου και εφόσον αυτός είναι μικρότερος από 60%vol, μετρούνται με ακρίβεια 250 ml του αλκοολούχου υγρού και μεταφέρονται στο βραστήρα της αποστακτικής συσκευής. Εάν ο αλκοολομετρικός τίτλος είναι μεγαλύτερος από 60%vol, επιβάλλεται αραίωση του αλκοολούχου προϊόντος στο διπλάσιο με απεσταγμένο νερό. Η ογκομετρική φιάλη των 250 ml ξεπλένεται καλά με αποσταγμένο νερό (2 φορές από 5mL), που μεταφέρεται και αυτό στο βραστήρα της αποστακτικής συσκευής. Πριν από οποιαδήποτε προσθήκη, μετρείται η θερμοκρασία του αλκοολούχου υγρού, που πρόκειται να αποσταχθεί και αρχίζει η απόσταξη. Το απόσταγμα συλλέγεται στην αρχική ογκομετρική φιάλη, στην οποία τοποθετούνται 3-5mL απεσταγμένου νερού για τη συγκράτηση τυχόν μη υγροποιηθέντων ατμών αλκοόλης. Η απόσταξη σταματάει, όταν συλλεγεί ποσότητα αποστάγματος λίγο μικρότερη από 250 ml. Το απόσταγμα αφήνεται να αποκτήσει την αρχική θερμοκρασία $\pm 1^\circ\text{C}$ και συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι τα 250 ml. Αναδεύεται καλά, μεταφέρεται σε ογκομετρικό κύλινδρο και μετρείται ο αλκοολομετρικός τίτλος με τη βοήθεια αλκοολομέτρου, ενώ ταυτόχρονα σημειώνεται και η θερμοκρασία του αποστάγματος. Η ανάγνωση του αλκοολομέτρου γίνεται όπως προαναφέρθηκε.

2. Στερεό ή ξηρό υπόλειμμα των αποσταγμάτων

Τα συστατικά που αποτελούν το στερεό υπόλειμμα των αποσταγμάτων, προέρχονται από τη συντήρησή τους σε ξύλινα βαρέλια ή και από την προσθήκη διαφόρων παρασκευασμάτων. Αναλυτικότερα το ξηρό υπόλειμμα αποτελείται από τα παρακάτω:

Καραμελλόχρωμα: προστίθεται στα διάφορα αποστάγματα, για να τους προσδώσει το γνωστό χρώμα τους.

Ταννίνες: προέρχονται από τα βαρέλια, στα οποία διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η περιεκτικότητα τους κυμαίνεται ανάλογα με το εάν το βαρέλι είναι νέο ή όχι και ανάλογα με τον τρόπο κατασκευής του (ζέσταμα στη φωτιά ή όχι).

Σάκχαρα: προστίθενται σε αναλογία 0,5 %, για να δώσουν κάποια γλυκύτητα.

Γλυκερίνη: προέρχεται από τον οίνο, από όπου παρασύρεται κατά την απόσταξη και μερικές φορές προστίθεται (5 g/l) για να δώσει το moelleux (=γλυκύτητα) στα αποστάγματα.

Οξέα σταθερά: μερικά (ηλεκτρικό και γαλακτικό) προέρχονται από τον οίνο, ενώ άλλα προέρχονται από το ξύλο του βαρελιού και από διάφορα προϊόντα, που προστίθενται με σκοπό να βελτιώσουν το άρωμα ή το χρώμα του αποστάγματος.

Αιθέρια έλαια: προέρχονται από φυσικά ή τεχνητά αρώματα, που προστίθενται στο απόσταγμα με σκοπό να του δώσουν ένα χαρακτηριστικό μπουκέτο.

Ανόργανα συστατικά: προέρχονται από την αποστακτική συσκευή, το νερό του αραιώματος, τα δοχεία διατήρησης του αποστάγματος, κλπ. Πρόκειται για τα στοιχεία: Sn, Pb, Cu, Ca, Na, K, Fe.

Το στερεό υπόλειμμα ανέρχεται σε 1-20 g/l για το ρούμι (rum), σε 6-12 g/l για το κονιάκ (cognac) και σε 1-2 g/l για το απόσταγμα κερασιού (kirsch), μηλίτη οίνου και απόσταγμα στέμφυλων.

Προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος

Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός του στερεού υπολείμματος βασίζεται στην εξάτμιση ορισμένου όγκου αλκοολούχου υγρού (brandy κλπ.) σε υδατόλουτρο 100°C.

Οργανα και υλικά

Υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 100°C

Κάψα από πλατίνα ή σε ανάγκη από νικέλιο ή πορσελάνη

Ζυγός ακριβείας

Σιφώνιο μεταφοράς των 25 ml

Ποσότητα αλκοολούχου δείγματος 50 ml

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε προζυγισμένη κάψα από πλατίνα ή πορσελάνη τοποθετούνται 25 ml του αλκοολούχου υγρού και αφήνονται να εξατμιστούν σιγά-σιγά πάνω στην πλάκα ενός υδατόλουτρου. Όταν ο όγκος του μειώθει στο μισό περίπου, η κάψα τοποθετείται κατευθείαν στους υδρατμούς για 3 ώρες. Αφήνεται να κρυώσει και ζυγίζεται.

Υπολογισμός

Εάν P είναι η διαφορά ανάμεσα στις δύο ζυγίσεις, το στερεό υπόλειμμα (Σ.Υ.) δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\text{Στερεό Υπόλειμμα (Σ.Υ.)} = (P / 25) \times 1000 = 40 \times P \text{ g/l αλκοολούχου δείγματος.}$$

3. Οξύτητα των αποσταγμάτων

Η οξύτητα των αποσταγμάτων αποτελείται από:

A) Οξέα σταθερά, που προέρχονται από τον οίνο – παρασυρόμενα κατά την απόσταξη – από το ξύλο του βαρελιού και από την προσθήκη διαφόρων παρασκευασμάτων. Σταθερά οξέα είναι τα: ηλεκτρικό, γαλακτικό, κιτρικό, τρυγικό.

B) Οξέα πτητικά, που προέρχονται από τον οίνο ως προϊόντα των διαφόρων ζυμώσεων και περνούν στο απόσταγμα κατά τη διαδικασία της απόσταξης. Τέτοια οξέα είναι τα: οξικό, μυρμηκικό, προπιονικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, βαλεριανικό, καπροϊκό, οιναθυλικό ή οιναθυλικό, καρπούλικο, πελαργονικό, καπρικό, λαυρικό, μυριστικό, παλμιτικό, κλπ.

Στα αποστάγματα – όπως και στους οίνους – διακρίνουμε τη σταθερή οξύτητα, την ολική και την πτητική. Η έκφραση των αποτελεσμάτων γίνεται σε g οξικού οξέος /hl αλκοόλης 100% vol.

Προσδιορισμός σταθερής οξύτητας

Αρχή της μεθόδου

Η σταθερή οξύτητα προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με ένα τιτλοδοτημένο αλκαλικό διάλυμα μέχρι εξουδετέρωσης των ελεύθερων καρβοξυλομάδων, που περιέχονται στο στερεό υπόλειμμα του αποστάγματος.

Οργανα και υλικά

Ποτήρι βρασμού

Προχούδα των 30-50 ml

Διάλυμα NaOH N/10

Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης

Στερεό υπόλειμμα που προέρχεται από 25 ml αποστάγματος

Νερό απεσταγμένο

Διαδικασία προσδιορισμού

Το στερεό υπόλειμμα, μετά τη ζύγισή του, μεταφέρεται με τη βοήθεια λίγου νερού σε ένα ποτήρι βρασμού. Ογκομετρούμε με NaOH N/10 παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και έστω n τα ml του NaOH N/10 που καταναλώθηκαν.

Υπολογισμός

Σταθερή οξύτητα = (2400 / D) x n σε g οξικού οξέος / hl αλκοόλης 100%vol.
όπου: D = πραγματικός αλκοολομετρικός τίτλος (τίτλος μετά από απόσταξη brandy κλπ.).

Προσδιορισμός ολικής οξύτητας

Αρχή της μεθόδου

Η ολική οξύτητα προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με NaOH N/10 – μέχρι εξουδετέρωσης – όλων των ελεύθερων καρβοξυλομάδων, που περιέχονται σε δείγμα αλκοολούχου υγρού (brandy, κλπ.).

Οργανα και υλικά

Ποτήρι βρασμού των 200 ml

Προχοΐδα των 30-50 ml

Διάλυμα NaOH N/10

Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης

Δείγμα αλκοολούχου υγρού (brandy, κλπ.) 25 ml

Νερό απεσταγμένο

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε ποτήρι βρασμού φέρονται 25 ml αλκοολούχου υγρού και προστίθενται 25 ml νερού απεσταγμένου. Προστίθενται 4-5 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρούμε με NaOH N/10, μέχρι να εμφανιστεί ρόδινο χρώμα. Έστω n τα ml του NaOH N/10 που καταναλώθηκαν.

Υπολογισμός

Ολική οξύτητα = (2400 / D) x n σε g οξικού οξέος / hl αλκοόλης 100%vol.
όπου: D = πραγματικός αλκοολομετρικός τίτλος (μέτρηση μετά την απόσταξη).

Προσδιορισμός πτητικής οξύτητας

Αρχή της μεθόδου

Η πτητική οξύτητα στα αποστάγματα προκύπτει αν από την ολική οξύτητα αφαιρέσουμε την σταθερή οξύτητα. Εκφράζεται σε g οξικού οξέος / hl αλκοόλης 100 % vol.

4. Αλδεΰδες

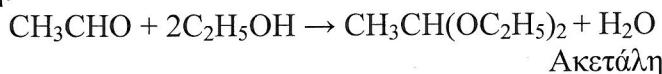
Οι αλδεΰδες, που περιέχονται στα αποστάγματα, κατά ένα μέρος προέρχονται από τους οίνους βάσης και το υπόλοιπο σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της απόσταξης του οίνου και της παλαιώσης του αποστάγματος. Οι κυριότερες από τις αλδεΰδες που περιέχονται στα αποστάγματα είναι η μεθανάλη, η αιθανάλη, (η σπουδαιότερη), η προπανάλη, η βουτυράλη και η επτανάλη. Η περιεκτικότητα των αλδεΰδών εκφρασμένη σε g αιθανάλης / hl αλκοόλης 100 % vol ανέρχεται:

Στα αποστάγματα στέμφυλων από 73-500 g/hl

Στο κονιάκ και τα αποστάγματα οίνου γενικά από 7-40 g/hl

Στο ρούμι γενικά από 10-40 g/hl

Η ακεταλδεΰδη αντιδρά με την περίσσεια της αιθυλικής αλκοόλης και σχηματίζει την ακετάλη:



Προσδιορισμός της ακεταλδεΰδης

Μέθοδος Jaulmes και Dieuzede

Αρχή της μεθόδου

Αρχικά υδρολύνεται η ακετάλη σε περιβάλλον όξινο και όσο το δυνατόν πιο αραιό. Στη συνέχεια, η αιθανάλη – που προκύπτει – δεσμεύεται από περίσσεια όξινου θειώδους άλατος σε ουδέτερο περιβάλλον. Το περίσσευμα του SO₂ οξειδώνεται με I₂ σε όξινο περιβάλλον. Έπειτα ογκομετρείται το δεσμευμένο SO₂ με I₂ N/10 ή N/100 σε ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον (pH 9,5).

Οργανα και υλικά

Κωνική φιάλη των 500 ml με εσμυρισμένο πώμα

Σιφώνια μεταφοράς: 1 x 50 ml, 5 x 10 ml

Προχοΐδα των 50 ml

Δείγμα αποστάγματος 50 ml ρυθμισμένο στους 50 % vol αλκοόλης

Διάλυμα I₂ N/10

Δείκτης αμύλου

Διάλυμα Α:

- | | |
|---------------------------------------|--------|
| - Μεταδιθειώδες κάλιο (métabisulfite) | 7,5 g |
| - HCl (d = 1,18) | 35 ml |
| - Νερό απεσταγμένο μέχρι | 500 ml |

Διάλυμα Β (pH 7):

- | | |
|--|--------|
| - Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O | 100 g |
| - Νερό απεσταγμένο μέχρι | 500 ml |

Διάλυμα Γ(pH 2):

- | | |
|--------------------------|--------|
| - HCl (d = 1,18) | 125 ml |
| - Νερό απεσταγμένο μέχρι | 500 ml |

Διάλυμα Δ (pH 9,5):

- | | |
|---------------|------|
| - Βορικό οξύ | 50 g |
| - NaOH καθαρό | 85 g |

- Νερό απεσταγμένο μέχρι 500 ml

Απόσταγμα 50 % vol: Η ρύθμιση του αποστάγματος στους 50 % vol αλκοόλης γίνεται με προσθήκη νερού, όταν ο αλκοολομετρικός του τίτλος είναι >50 % vol, ή με προσθήκη αλκοόλης 90 % vol χημικά καθαρή, όταν ο τίτλος του είναι <50 % vol. Ο υπολογισμός των απαραίτητων ποσοτήτων νερού ή αλκοόλης 90 % vol γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο των μειγμάτων.

Σε απόσταγμα των 50 % vol γίνεται ο προσδιορισμός των αλδεϋδών, των ανώτερων αλκοολών, των ανώτερων εστέρων και της φουρφουράλης.

Παράδειγμα 1:

Έστω ότι έχουμε απόσταγμα 70 % vol αλκοόλης και θέλουμε να παρασκευάσουμε απόσταγμα 50 % vol αλκοόλης. Σύμφωνα με τη μέθοδο των μειγμάτων (τετράγωνο των μείξεων) θα αναμείξουμε 50 μέρη (50-0) αποστάγματος 70 % vol αλκοόλης και 20 μέρη (70-50) νερού.

Παράδειγμα 2:

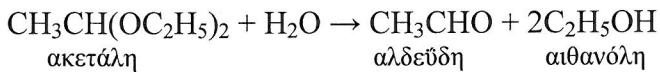
Έστω ότι έχουμε απόσταγμα 30 % vol αλκοόλης και θέλουμε να παρασκευάσουμε απόσταγμα 50 % vol αλκοόλης. Σύμφωνα με τη μέθοδο των μειγμάτων θα αναμείξουμε 40 μέρη (90-50) αποστάγματος 30 % vol αλκοόλης και 20 μέρη (50-30) αλκοόλης 90 % vol.

Διαδικασία προσδιορισμού

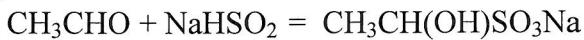
Σε κωνική φιάλη των 500 ml με εσμυρισμένο πώμα τοποθετούνται: 300 ml απεσταγμένου νερού, 10 ml διαλύματος Α και 50 ml αποστάγματος ρυθμισμένου στους 50 % vol. Ακολουθεί ανάδευση και παραμονή 15 min με την κωνική κλειστή. Προστίθενται 10 ml διαλύματος Β, ακολουθεί ανάδευση και πάλι παραμονή για 15 min με τη φιάλη κλειστή. Στη συνέχεια προστίθενται 10 ml από το διάλυμα Γ, 3-4 σταγόνες δείκτη αμύλου και μετά από ανάδευση γίνεται ογκομέτρηση με I_2 N/10, μέχρι να εμφανιστεί κυανούν χρώμα (οξείδωση του ελεύθερου SO_2). Τέλος, προστίθενται 10 ml διαλύματος Δ και ακολουθεί ογκομέτρηση του SO_2 – που ελευθερώνεται με τον τρόπο αυτό – με I_2 N/10, μέχρι να εμφανιστεί κυανούν χρώμα. Έστω η τα ml του iωδίου που χρησιμοποιήθηκε.

Αντιδράσεις

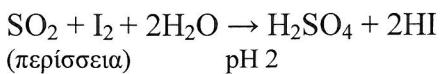
1. Υδρόλυση:



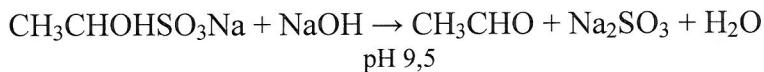
2. Δέσμευση της ακεταλδεύδης:



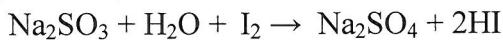
3. Οξείδωση του ελεύθερου SO_2 :



4. Αλκαλική υδρόλυση:



5. Οξείδωση του SO₂ που ελευθερώνεται:



Οι αντιδράσεις αυτές θα βοηθήσουν και για τον παρακάτω υπολογισμό.

Υπολογισμός

Από τις αντιδράσεις (2) και (5) προκύπτει ότι η ολική ποσότητα της αικεταλδεϋδης ισούται με: $2,24 \times n \text{ mg}/50\text{ml}$ αποστάγματος (I) ή
 $8,98 \times n \text{ g}/\text{hl}$ αλκοόλης 100 % vol (II).

Η θεωρητική τιμή 2,2n αυξήθηκε κατά 2% για να ληφθεί υπόψη το 2% της αιθανάλης, που μένει δεσμευμένο ακόμη και μετά την οξειδωτική υδρόλυση, γιατί ο αλκοολομετρικός τίτλος διατηρείται ακόμα στους 7 % vol περίπου, οπότε:

$$2,22 \times n \times 2\% = 2,24n$$

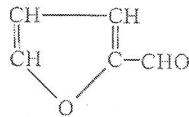
Ο παραπάνω προσδιορισμός έγινε σε απόσταγμα των 50 % vol αλκοόλης, αν και ο αρχικός τίτλος του αποστάγματος ήταν διαφορετικός. Στις περιπτώσεις αυτές, για να έχουμε πραγματικά αποτελέσματα σε g/hl αλκοόλης 100 % vol, γίνεται διόρθωση του αποτελέσματος πολλαπλασιάζοντας με το συντελεστή V / 2D, όπου: V = ο τελικός δύγκος που προκύπτει, όταν προσθέτουμε αλκοόλη 90 % vol σε 100 ml ενός αποστάγματος που έχει αλκοολομετρικό τίτλο D, για να ρυθμιστεί ο τίτλος του στους 50 % vol. Όπου D = ο αριθμός των ml αλκοόλης 100 % vol, που περιέχεται σε 100 ml ενός αποστάγματος πριν από τη διόρθωση. Πρόκειται δηλαδή για τον πραγματικό αλκοολομετρικό τίτλο του αποστάγματος στους 15°C. Έτσι η σχέση (2) γίνεται:

$$(8,98 \times n \times V) / 2D \text{ g}/\text{hl} \text{ αλκοόλης 100 \% vol.}$$

Η σχέση $V / 2D = 1$, όταν το αρχικό απόσταγμα έχει αλκοολομετρικό τίτλο >50 % vol και ρυθμίζεται στους 50 % vol αλκοόλης με προσθήκη νερού.

5. Φουρφουράλη

Η φουρφουράλη ή φουρφουρόλη (λανθασμένη ονομασία), έχει συντακτικό τύπο,



είναι υγρό άχρωμο που μετατρέπεται σε καστανό, όταν έρθει σε επαφή με τον αέρα. Η οσμή του είναι ευχάριστη και θυμίζει εκείνη του πικραμύδαλου και της κανέλλας. Η φουρφουράλη, πρακτικά, δεν υπάρχει στους οίνους ή υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες ως αποτέλεσμα της αλκοολικής ζύμωσης, κυρίως, παρουσία της λευκίνης. Κατά την απόσταξη των οίνων παράγεται μια μικρή ποσότητα φουρφουράλης, ενώ μια άλλη ποσότητα παράγεται κατά τη διάρκεια της παλαίωσης των αποσταγμάτων σε βαρέλια, λόγω διάλυσης των συγγενών σωμάτων που περιέχονται στο ξύλο. Η φουρφουράλη – ως λιγότερο πιθηκή ουσία από την αιθανόλη – συναντάται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση μετά από μακρόχρονη παλαίωση των αποσταγμάτων σε βαρέλια. Η μείωση της είναι αναλογικά μικρότερη σε σχέση με τη μείωση του συνολικού όγκου του αποστάγματος, που προκαλείται από την εξάτμιση. Η συγκέντρωση της φουρφουράλης στα διάφορα αποστάγματα κυμαίνεται ανάλογα με το είδος αυτών:

- αποστάγματα οίνου γενικά : ίχνη μέχρι 2,3 g/hl αλκοόλης 100 % vol (M.O. = 0,23g).
- αποστάγματα στέμφυλων : ίχνη μέχρι 1,5 g/hl αλκοόλης 100 % vol (M.O. = 0,45g).
- ρούμι : 0-10 g/hl αλκοόλης 100 % vol (M.O. = 1,5g).
- κονιάκ : 1-25 g/hl αλκοόλης 100 % vol (M.O. = 4g).

Προσδιορισμός της φουρφουράλης στα αποστάγματα

Αρχή της μεθόδου

Ο προσδιορισμός της φουρφουράλης στηρίζεται στην ιδιότητά της να δίνει με την οξική ανιλίνη ένωση χρωματισμένη. Η σύγκριση του χρώματος του δείγματός μας με εκείνο μιας σειράς μαρτύρων, γνωστής περιεκτικότητας σε φουρφουράλη, οδηγεί στην εκτίμηση της περιεκτικότητας του δείγματος.

Οργανα και υλικά

Δοκιμαστικοί σωλήνες των 20 ml

Σιφώνια μεταφοράς των 10 ml, 2 ml, 0,5 ml

Ανιλίνη

Οξικό οξύ

Διάλυμα φουρφουράλης 0,01g/l αλκοόλης 100 % vol

Αιθυλική αλκοόλη 50 % vol

Απόσταγμα ρυθμισμένο στους 50 % vol

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε δοκιμαστικό σωλήνα εισάγονται: 10 ml του αποστάγματος που πρόκειται να αναλυθεί, αφού προηγουμένως ρυθμιστεί στους 50 % vol x 0,5 ml ανιλίνης και 2 ml οξικού οξέος. Αναδεύουμε και το αφήνουμε σε ηρεμία για 10 min. Ταυτόχρονα

ετοιμάζεται μια σειρά μαρτύρων από μητρικό διάλυμα φουρφουράλης 0,02 g/l αλκοόλης 100 % vol, σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί και μετά πάροδο 10 min γίνεται η σύγκριση.

Πίνακας

Νο σωλήνα	ml διαλύματος φουρφουράλης	ml αιθανόλης 50 % vol	ml ανιλίνης	ml οξικού օξέος	Φουρφουράλη σε g/hl αλκοόλης 100 % vol
1	2	8	0,5	2	0,4
2	4	6	0,5	2	0,8
3	6	4	0,5	2	1,2
4	8	2	0,5	2	1,6

Υπολογισμός

Το 1 ml του διαλύματος φουρφουράλης, που τοποθετήθηκε σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα, αντιστοιχεί σε 0,2 g φουρφουράλης/hl αλκοόλης 100 % vol. Το χρώμα που εμφανίζεται στους μάρτυρες αντιστοιχεί σε 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 g φουρφουράλης/hl αλκοόλης 100 % vol. Συγκρίνοντας το χρώμα του δείγματός μας με εκείνο των μαρτύρων, υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε φουρφουράλη. Μία λεπτομερέστερη σειρά μαρτύρων μας επιτρέπει τον ακριβέστερο προσδιορισμό της φουρφουράλης.

6. Ανώτερες αλκοόλες

Οι ανώτερες αλκοόλες, εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις (π.χ. εξανόλη), είναι προϊόντα των ζυμώσεων του οίνου ή άλλων δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Περνούν στο απόσταγμα κατά τη διάρκεια της απόσταξης. Από χημική άποψη εξεταζόμενες, οι ανώτερες αλκοόλες είναι μονοαλκοόλες που περιέχουν περισσότερα από ένα άτομα άνθρακα. Είναι λιγότερο πτητικές από την αιθανόλη, με αποτέλεσμα να περνούν στο απόσταγμα μετά απ' αυτή. Είναι συστατικά ελαφρώς τοξικά και αποτελούν τα λεγόμενα ζυμέλαια. Οι ανώτερες αλκοόλες, μόνες ή και με τους εστέρες τους, συμμετέχουν στο σχηματισμό του bouquet (μπουκέτου) των οίνων και των αποσταγμάτων. Υπερβολικές ποσότητες αυτών ($>500-600\text{mg/l}$) έχουν δυσμενή επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Η περιεκτικότητά τους στον οίνους καθώς και στα αποστάγματα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι: η σύσταση του γλεύκους, οι συνθήκες ζύμωσης (αερισμός, θερμοκρασία, pH), το είδος των ζυμών, κλπ. Οι κυριότερες ανώτερες αλκοόλες, που συναντούνται στα αποστάγματα είναι οι: προπανόλη, ισοπροπανόλη, βουτανόλη, ισοβουτανόλη, πεντανόλες, εξανόλη, επτανόλη, οκτανόλη, εννεανόλη, δεκανόλη, κ.ά. Η περιεκτικότητά τους στα διάφορα αποστάγματα κυμαίνεται ανάλογα με το είδος αυτών:

- Στο ρούμι από 40-300 g/hl αλκοόλης 100 % vol.
- Στα αποστάγματα οίνου γενικά από 80-400 g/hl αλκοόλης 100 % vol.
- Στα κονιάκ από 160-300 g/hl αλκοόλης 100 % vol.
- Στα αποστάγματα στέμφυλων από 220-330 g/hl αλκοόλης 100 % vol.

Προσδιορισμός των ανώτερων αλκοολών

Χημική μέθοδος (Μέθοδος των Guymon και Nakagiri – 1952)

Αρχή της μεθόδου

Οι ανώτερες αλκοόλες, όταν έρθουν σε επαφή με πυκνό θεικό οξύ με ταυτόχρονη θέρμανση, προκαλούν το σχηματισμό χρωματισμού. Η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος σε μήκος κύματος 520-530 nm, σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις μαρτύρων (αναφορά σε καμπύλη), οδηγεί στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ανώτερων αλκοολών.

Οργανα και υλικά

Ογκομετρικές φιάλες 2 x 100 ml

Σιφώνια μεταφοράς των 2, 5, 10, 25, 35 ml

p-διμεθυλ-αμινο-βενζαλδεΰδη

Πυκνό θεικό οξύ

Αιθυλική αλκοόλη 95 % vol

Ισοαμυλική αλκοόλη (μέθυλο-3 βουτανόλη-1)

Ισοβουτανόλη (μέθυλο-2 προπανόλη-1)

Διάλυμα αλκοολών: Από μείγμα της ισοαμυλικής αλκοόλης και της ισοβουτανόλης – σε αναλογία 4:1 – παίρνουμε ποσότητα 1 g και το ενσωματώνουμε σε απεσταγμένο νερό, που συμπληρώνεται στο 1 λίτρο.

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε δοκιμαστικό σωλήνα από ruyex, βυθισμένο σε παγοτεμάχια, εισάγονται 1ml αραιωμένου αλκοολούχου υγρού (1 αλκοολούχο υγρό : 5 νερό) και 20 ml πυκνού

θεικού οξέος, που περιέχει p-διμεθυλ-αμινο-βενζαλδεΰδη σε αναλογία 0,5 g/l (ημερήσια προετοιμασία). Ακολουθεί ανάδευση και παραμονή στον πάγο, μέχρι να προετοιμαστούν όλα τα δείγματα. Ο σωλήνας καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και φέρεται σε υδατόλουντρο 100°C, για 20 min. Ο χρωματισμός δεν αλλοιώνεται ούτε απ' το χρόνο αντίδρασης (μεταξύ 10 και 30 min) ούτε από τον αλκοολομετρικό τίτλο (μεταξύ 3 και 50 % vol). Μετά το υδατόλουντρο ο σωλήνας επαναφέρεται στο παγόλουντρο για 3-5 min και μετά αφήνεται στη θερμοκρασία δωματίου, για να μετρηθεί η απορρόφηση σε μήκος κύματος 520-530 nm σε σχέση με πυκνό θεικό οξύ. Η ένδειξη της απορρόφησης του δείγματός μας, αναφερόμενη σε καμπύλη, μας δίνει την περιεκτικότητα του αποστάγματος σε ανώτερες αλκοόλες.

Κατασκευή καμπύλης

Από το διάλυμα των δύο αλκοολών, του οποίου η παρασκευή δόθηκε παραπάνω, εισάγονται σε 5 ογκομετρικές φιάλες των 100 ml οι ποσότητες: 0, 5, 10, 25, 35 ml αντίστοιχα. Στη συνέχεια, σε καθεμιά ογκομετρική φιάλη, προστίθενται 7 ml ουδέτερης αλκοόλης 95 % vol και συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό. Από το καθένα από τα 5 αυτά δείγματα, παίρνουμε 1 ml και το μεταφέρουμε σε δοκιμαστικούς σωλήνες από ruyex, στους οποίους προστίθενται επίσης 20 ml πυκνού θεικού οξέος, που περιέχει 0,5 g/l p-διμεθυλ-αμινο-βενζαλδεΰδης. Οι συνθήκες και το υπόλοιπο της επεξεργασίας των δειγμάτων – μαρτύρων είναι τα ίδια, όπως και στην περίπτωση του άγνωστου δείγματος. Οι μετρήσεις της απορρόφησης σε 520-530 nm και οι γνωστές συγκεντρώσεις των ανώτερων αλκοολών οδηγούν στην κατασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Υπολογισμός

Λαμβάνοντας υπόψη την αρχική σύσταση του διαλύματος των αλκοολών και τις αραιώσεις που ακολούθησαν, υπολογίζουμε την περιεκτικότητα των δειγμάτων – μαρτύρων σε ανώτερες αλκοόλες. Οι περιεκτικότητες αυτές σε συνδυασμό με τις απορροφήσεις (520-530 nm) οδηγούν στην κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, που θα χρησιμοποιήσουμε για τον προσδιορισμό των ανώτερων αλκοολών στο άγνωστο δείγμα. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε g/ml αλκοόλης 100 % vol.

Οι μετρήσεις της απορρόφησης των προτύπων στα 520 nm με σκοπό την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πρότυπα (C σε g/ml αλκοόλης 100%vol)	Απορρόφηση (520nm)
0	
5	
10	
25	
35	

Ακολουθεί η κατασκευή της καμπύλης αναφοράς:

7. Ανώτεροι εστέρες

Εστέρες είναι το προϊόν αντίδρασης οξέων και αλκοολών. Σχηματίζονται είτε δια της χημικής οδού, κατά τη διάρκεια της παλαιώσης των οίνων και αποσταγμάτων, είτε δια της ενζυματικής οδού, κατά τη διάρκεια των ζυμώσεων και των άλλων δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται πολύ από τη σύσταση του γλεύκους, τους μικροοργανισμούς που συμμετέχουν, τις συνθήκες των ζυμώσεων, την παλαιώση, κλπ. Τους εστέρες των αποσταγμάτων τους διακρίνουμε:

α) στους αιθυλεστέρες των οξέων: οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, γαλακτικό, ηλεκτρικό, μηλικό, τρυγικό, κιτρικό που βρίσκονται σε σχετικά υψηλές περιεκτικότητες, χωρίς όμως να συμμετέχουν στο μπουκέτο (bouquet) και **β) στους ουδέτερους εστέρες των λιπαρών μονοοξέων** με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (C_6-C_{18}), που εστεροποιούνται με την αιθυλική αλκοόλη ή με ορισμένες ανώτερες αλκοόλες και δίνουν ευχάριστη οσμή στα αποστάγματα. Το άρωμα τους θυμίζει άρωμα λουλουδιών και φρούτων. Οι εστέρες, που συναντώνται στα αποστάγματα και συμμετέχουν αποφασιστικά στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, είναι οι αιθυλεστέρες των οξέων: βαλεριανικό, καπρο(v)ϊκό, οινανθικό, καπρυλικό, καπρι(vi)κό, λαυρικό, παλμιτικό, κλπ., οι αμυλεστέρες των οξέων: οξικό, βαλεριανικό, και οι **ισο-αμυλεστέρες των οξέων:** οξικό, καπρι(vi)κό, κλπ. Οι ποσότητες των εστέρων στα διάφορα αποστάγματα ποικίλει ανάλογα με το είδος αυτών:

Αποστάγματα οίνου γενικά: από 52-330 g/hl αλκοόλης 100 % vol.
(M.O.=170)

Κονιάκ: από 90-200 g/hl αλκοόλης 100 % vol. (M.O.=140)

Αποστάγματα στέμφυλων: από 80-900 g/hl αλκοόλης 100 % vol. (M.O.=200)

Ρούμι: από 30-3000 g/hl αλκοόλης 100 % vol. (-)

Προσδιορισμός των εστέρων των αποσταγμάτων

Χημική μέθοδος

Αρχή της μεθόδου

Στηρίζεται στη σαπωνοποίηση των εστέρων με περίσσεια NaOH 0,1N – μετά από εξουδετέρωση των οξέων – και ογκομέτρηση του υπολείμματος του NaOH.

Οργανα και υλικά

Σφαιρική φιάλη των 300 ml

Ογκομετρική φιάλη των 100 ml

Σιφώνια μεταφοράς: 2 x 10 ml

Προχοΐδα των 50 ml

Διάλυμα NaOH 0,1N

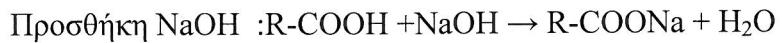
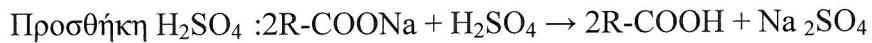
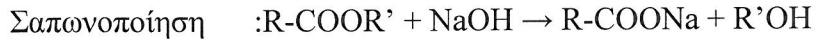
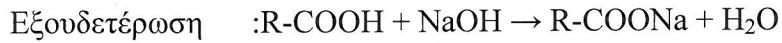
Διάλυμα H₂SO₄ 0,1N

Απόσταγμα διορθωμένο στους 50 % vol

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε σφαιρική φιάλη των 300 ml εισάγονται κόκκοι ελαφρόπετρας και 100 ml διορθωμένου αποστάγματος 50 % vol. Γίνεται εξουδετέρωση του περιεχομένου, με NaOH 0,1N παρουσία 2 σταγόνων φαινολοφθαλεΐνης. Προστίθενται 10 ml ακριβώς NaOH 0,1N (σε περίσσεια) και φέρεται σε βρασμό για 1 ώρα κάτω από κατακόρυφο ψυκτήρα (σαπωνοποίηση). Αφού κρυώσει, προστίθενται 10 ml H₂SO₄ 0,1N, που αντιστοιχούν ακριβώς στο NaOH 0,1N που προστέθηκε ήδη και ογκομετρούμε με NaOH 0,1N. Έστω n τα ml που καταναλώθηκαν.

Αντιδράσεις



Υπολογισμός

Τα n ml του NaOH 0,1N αντιστοιχούν στους εστέρες. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της άσκησης η συγκέντρωση των εστέρων δίνεται από τη σχέση:

$$E = 17 \times 6 \times n \times (V/2D) \text{ g οξικού αιθυλεστέρα / hl αλκοόλης 100 % vol.}$$

Τα V και D είναι ίδια με εκείνα που συναντήσαμε στις αλδεϋδες.

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

		Ενδείξεις αλκοολομετρου % vol.																					
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25									
	0	0,6,0	16,0	17,5	19,0	20,5	22,1	23,6	25,1	26,6	28,0	22,9	30,6	31,9	33,0								
1	0,8,1	1,5,9	15,9	17,4	18,8	20,3	21,8	23,3	24,8	26,2	27,6	28,9	30,2	31,4	32,6								
2	0,8,1,8	2,9,3,9	5,0,5,0	6,1,6,1	7,2,7,2	8,3,8,3	9,5,9,5	10,7,10,7	11,9,11,9	13,2,13,2	14,5,14,5	15,9,17,2	18,7,20,1	21,6,23,0	24,5,25,9	27,2,29,8	28,5,31,0	32,2					
3	0,8,1,9	2,9,3,0	5,0,5,0	6,1,6,1	7,2,7,2	8,4,8,4	9,5,9,5	10,7,10,7	11,9,11,9	13,2,13,2	14,4,14,4	15,8,17,1	18,5,19,9	21,3,22,7	24,1,25,5	26,8,28,1	29,4,29,8	30,6,31,7					
4	0,9,1,9	2,9,4,0	4,0,5,0	5,1,6,1	7,2,7,2	8,4,8,4	9,5,9,5	10,7,11,7	11,9,13,1	14,4,14,4	15,7,17,0	18,3,19,7	21,1,22,4	23,8,25,1	26,4,27,7	28,9,30,1	31,3						
5	0,9,1,9	3,0,4,0	5,1,6,1	6,1,7,2	7,2,8,4	8,4,9,5	9,5,10,7	11,8,13,0	14,3,14,3	15,6,16,9	18,2,19,5	20,8,22,2	23,5,24,8	26,1,27,3	28,5,29,7	30,9							
6	0,9,1,9	3,0,4,0	5,1,6,1	6,1,7,2	8,3,8,3	9,5,9,5	10,6,11,8	13,0,13,0	14,2,14,2	15,3,16,5	17,8,19,1	20,3,21,6	22,9,24,1	25,3,26,6	27,7,28,9	30,0							
7	0,9,1,9	2,9,4,0	5,0,6,1	6,1,7,2	8,3,8,3	9,4,9,4	10,6,11,7	12,9,14,1	14,1,14,1	15,2,16,4	17,6,18,8	20,1,21,3	22,6,23,8	25,0,26,2	27,4,28,5	29,6							
8	0,9,1,9	2,9,4,0	5,0,6,1	6,1,7,2	8,3,8,4	9,5,9,5	10,7,11,8	13,0,13,0	14,3,14,3	15,0,16,2	17,4,18,6	19,8,21,1	22,3,23,5	24,6,25,8	27,0,28,1	29,2							
9	0,8,1,9	2,9,4,0	5,0,6,0	6,0,7,1	8,2,8,2	9,3,9,3	10,4,11,5	12,7,13,8	13,0,13,0	14,0,14,9	16,0,17,2	18,4,19,6	20,8,22,0	23,1,24,3	25,5,26,6	27,7,28,8							
10	0,8,1,8	2,9,3,9	4,9,6,0	6,0,7,1	8,1,8,1	9,2,9,2	10,3,11,4	12,6,13,7	13,0,13,0	14,7,15,9	17,0,18,2	19,3,20,5	21,7,22,8	24,0,25,1	26,2,27,3	28,4							
11	0,8,1,8	2,8,3,8	4,9,5,9	7,0,8,1	9,0,9,1	10,2,10,2	11,3,12,4	12,4,13,6	13,6,14,5	14,5,15,7	16,8,17,9	19,1,20,2	21,4,22,5	23,6,24,7	25,8,26,9	28,0							
12	0,7,1,7	2,7,3,8	4,8,5,9	6,9,8,0	9,0,9,0	10,1,10,1	11,2,12,3	12,3,13,4	13,4,14,4	14,4,15,5	16,6,17,7	18,8,19,9	21,1,22,2	23,3,24,4	25,5,26,6	27,6							
13	0,6,1,7	2,7,3,7	4,7,5,8	6,8,6,8	7,9,8,9	8,9,10,0	10,0,11,1	12,2,13,3	13,3,14,2	14,2,15,3	16,4,17,5	18,6,19,7	20,8,21,9	23,0,24,0	25,1,26,2	27,2,27,2							
14	0,6,1,6	2,6,3,6	4,7,5,7	6,7,6,7	7,8,7,8	8,8,9,9	9,9,11,0	12,0,13,1	13,1,14,0	14,0,15,1	16,2,17,2	18,3,19,4	20,5,21,6	22,6,23,7	24,8,25,8	26,9							
15	0,5,1,5	2,5,3,5	4,6,5,6	6,6,6,6	7,7,7,7	8,7,8,9	9,8,10,8	11,9,12,9	12,9,13,0	13,8,14,9	15,9,17,0	18,1,19,1	20,2,21,2	22,3,23,4	24,4,25,4	26,5							
16	0,4,1,4	2,4,3,5	4,5,5,5	6,5,6,5	7,6,7,6	8,6,8,6	9,6,10,7	11,7,12,8	12,8,13,0	13,6,14,7	15,7,16,7	17,8,18,8	19,9,20,9	22,0,23,0	24,1,25,1	26,1							
17	0,3,1,3	2,3,3,4	4,4,5,4	5,4,6,4	7,4,7,4	8,4,9,5	9,5,10,5	11,5,12,6	12,6,13,0	13,4,14,4	15,5,16,5	17,5,18,6	19,6,20,6	21,6,22,7	23,7,24,7	25,7							
18	0,2,1,2	2,2,3,2	4,3,5,3	6,3,7,3	8,3,8,3	9,3,9,3	10,3,11,4	11,4,12,4	12,4,13,0	14,0,15,0	16,0,17,0	18,0,18,0	19,0,20,0	21,0,22,0	23,0,24,0	25,0							
19	0,1,1,1	2,1,3,1	4,1,5,1	5,1,6,1	7,1,8,2	8,2,9,2	9,2,10,2	11,2,12,2	12,2,13,3	13,3,14,3	15,2,16,2	17,2,17,7	18,7,19,7	20,7,21,7	22,7,23,6	24,6							
20	0,0,1,0	2,0,3,0	4,0,5,0	5,0,6,0	7,0,8,0	9,0,9,0	10,0,11,0	11,0,12,0	12,0,13,1	13,1,14,0	14,8,15,7	16,7,17,7	18,7,19,7	20,7,21,7	22,7,23,6	24,6							
21	0,9,1,9	2,9,3,9	4,9,5,9	6,8,6,8	7,8,8,8	8,8,9,8	9,8,10,8	11,8,11,8	12,8,13,2	13,2,14,3	14,8,15,9	16,9,17,8	18,8,18,8	19,7,20,7	21,7,22,7	23,9							
22	0,7,1,7	2,7,3,7	4,7,5,7	6,7,7,7	7,7,8,7	8,7,9,7	9,6,10,7	11,7,12,8	12,8,13,1	14,0,15,0	15,5,16,5	17,4,18,4	19,4,19,4	20,4,21,3	22,3,23,3	24,3							
23	0,6,1,6	2,6,3,6	4,4,5,4	5,4,6,4	7,4,8,4	8,4,9,5	9,4,10,4	11,4,12,6	12,6,13,0	13,8,14,2	14,7,15,6	15,6,16,6	17,5,18,5	19,4,20,3	21,3,22,3	23,2							
24	0,5,1,5	2,4,3,4	4,4,5,4	5,4,6,3	7,3,8,3	8,3,9,3	9,2,10,2	11,2,12,2	12,2,13,3	13,3,14,3	14,2,15,1	16,0,16,9	17,5,18,8	19,7,20,6	21,5,22,5	22,5							
25	0,3,1,3	2,3,3,3	4,2,5,2	5,2,6,2	7,1,8,1	8,1,9,0	9,0,10,0	10,9,11,6	11,6,12,1	12,1,13,0	13,9,14,8	14,8,15,7	16,6,16,6	17,5,18,4	19,3,20,3	21,2,22,1							
26	0,2,1,1	2,1,3,1	4,1,5,0	5,0,6,0	6,9,7,9	7,9,8,8	8,8,9,8	10,7,11,7	11,7,12,1	12,1,13,0	13,0,13,9	14,8,15,7	15,7,16,6	17,5,18,4	19,3,20,3	21,2,22,1							
27	1,0,1,0	1,9,2,9	3,9,4,8	4,8,5,8	6,7,7,7	8,6,9,6	10,5,10,5	12,7,13,6	12,7,13,6	13,6,14,5	14,5,15,4	16,3,16,3	17,2,17,2	18,1,18,1	19,0,19,0	20,8,21,8							
28	0,8,0,8	1,8,2,7	3,7,4,6	5,6,6,5	7,5,8,4	9,3,9,3	10,3,10,3	11,0,11,0	11,6,12,5	12,5,13,4	14,2,15,1	16,0,16,9	17,8,17,8	18,1,19,0	19,9,20,8								
29	0,6,0,6	1,6,2,5	3,5,4,4	5,4,6,3	7,3,8,2	9,1,9,1	10,0,10,0	10,0,10,0	11,6,12,5	12,5,13,4	14,2,15,1	16,0,16,9	17,8,17,8	18,7,18,7	19,6,20,5	21,4							
30	0,5,0,5	1,4,2,4	3,3,4,2	4,2,5,2	6,1,7,0	8,0,8,0	8,9,9,8	9,8,9,8	11,6,12,5	12,5,13,4	14,2,15,1	16,0,16,9	17,8,17,8	18,7,18,7	19,6,20,5	21,4							

ΕΒΩΣΙΖΕΙΤ ΕΦΕΠΙΟΗΣΤΡΟ Ο °C
 ΕΒΩΣΙΖΕΙΤ ΕΦΕΠΙΟΗΣΤΡΟ Ο °C

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

	Ενδείξεις αλκοολομετρου % vol.												
	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
0	34,2	35,3	36,3	37,4	38,4	39,4	40,3	41,3	42,2	43,2	44,1	45,1	46,0
1	33,7	34,8	35,9	36,9	37,9	38,9	39,9	40,9	41,8	42,8	43,7	44,7	45,6
2	33,3	34,4	35,4	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,4	42,4	43,3	44,3	45,2
3	32,8	33,9	35,0	36,0	37,1	38,1	39,1	40,0	41,0	42,0	42,9	43,9	44,8
4	32,4	33,5	34,6	35,6	36,6	37,6	38,6	39,6	40,6	41,6	42,5	43,5	44,4
5	32,0	33,1	34,1	35,2	36,2	37,2	38,2	39,2	40,2	41,1	42,1	43,1	44,0
6	31,6	32,6	33,7	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8	39,8	40,7	41,7	42,7	43,6
7	31,1	32,2	33,3	34,3	35,4	36,4	37,4	38,4	39,3	40,3	41,3	42,3	43,2
8	30,7	31,8	32,9	33,9	34,9	35,9	36,9	37,9	38,9	39,9	40,9	41,9	42,8
9	30,3	31,4	32,4	33,5	34,5	35,5	36,5	37,5	38,5	39,5	40,5	41,5	42,4
10	29,9	31,0	32,0	33,1	34,1	35,1	36,1	37,1	38,1	39,1	40,1	41,1	42,0
11	29,5	30,6	31,6	32,6	33,7	34,7	35,7	36,7	37,7	38,7	39,7	40,6	41,6
12	29,1	30,1	31,2	32,2	33,3	34,3	35,3	36,3	37,3	38,3	39,3	40,2	41,2
13	28,7	29,7	30,8	31,8	32,8	33,9	34,9	35,9	36,9	37,9	38,8	39,8	40,8
14	28,3	29,3	30,4	31,4	32,4	33,4	34,5	35,5	36,5	37,4	38,4	39,4	40,4
15	27,9	28,9	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0	39,0	40,0
16	27,5	28,6	29,6	30,6	31,6	32,6	33,6	34,6	35,6	36,6	37,6	38,6	39,6
17	27,1	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2	36,2	37,2	38,2	39,2
18	26,8	27,8	28,8	29,8	30,8	31,8	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8	37,8	38,8
19	26,4	27,4	28,4	29,4	30,4	31,4	32,4	33,4	34,4	35,4	36,4	37,4	38,4
20	26,0	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0	37,0	38,0
21	25,6	26,6	27,6	28,6	29,6	30,6	31,6	32,6	33,6	34,6	35,6	36,6	37,6
22	25,3	26,2	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2	36,2	37,2
23	24,9	25,9	26,8	27,8	28,8	29,8	30,8	31,8	32,8	33,8	34,8	35,8	36,8
24	24,5	25,5	26,5	27,4	28,4	29,4	30,4	31,4	32,4	33,4	34,4	35,4	36,4
25	24,1	25,1	26,1	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	32,0	33,0	34,0	35,0	36,0
26	23,8	24,7	25,7	26,7	27,6	28,6	29,6	30,6	31,6	32,6	33,6	34,6	35,6
27	23,4	24,4	25,3	26,3	27,2	28,2	29,2	30,2	31,2	32,2	33,2	34,2	35,2
28	23,0	24,0	24,9	25,9	26,8	27,8	28,8	29,8	30,8	31,8	32,8	33,8	34,8
29	22,7	23,6	24,6	25,5	26,5	27,4	28,4	29,4	30,4	31,4	32,4	33,4	34,4
30	22,3	23,2	24,2	25,1	26,1	27,0	28,0	29,0	30,0	31,0	31,9	33,0	34,0

Ενδείξεις αλκοολομετρου % vol.

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

		Εγδείξεις αλκοολομετρου % vol.												
		52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
0	1													
2	3													
4	5													
6	7													
8	9													
10	55,6	56,6	57,6	58,5	59,5	60,5	61,5	62,4	63,4	64,4	65,4	66,3	67,3	
11	55,3	56,2	57,2	58,2	59,2	60,1	61,1	62,1	63,1	64,1	65,0	66,0	67,0	
12	54,9	55,9	56,9	57,8	58,8	59,8	60,8	61,8	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	
13	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,4	61,4	62,4	63,4	64,4	65,4	66,3	
14	54,2	55,2	56,1	57,1	58,1	59,1	60,1	61,1	62,1	63,1	64,0	65,0	66,0	
15	53,8	54,8	55,8	56,8	57,8	58,8	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	64,7	65,7	
16	53,5	54,4	55,4	56,4	57,4	58,4	59,4	60,4	61,4	62,4	63,4	64,4	65,3	
17	53,1	54,1	55,1	56,1	57,1	58,1	59,1	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	
18	52,7	53,7	54,7	55,7	56,7	57,7	58,7	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	64,7	
19	52,4	53,4	54,4	55,4	56,4	57,4	58,4	59,3	60,3	61,3	62,3	63,3	64,3	
20	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	
21	51,6	52,6	53,6	54,6	55,6	56,6	57,6	58,6	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	
22	51,3	52,3	53,3	54,3	55,3	56,3	57,3	58,3	59,3	60,3	61,3	62,3	63,3	
23	50,9	51,9	52,9	53,9	54,9	55,9	56,9	57,9	58,9	60,0	61,0	62,0	63,0	
24	50,5	51,5	52,5	53,6	54,6	55,6	56,6	57,6	58,6	59,6	60,6	61,6	62,6	
25	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2	55,2	56,2	57,2	58,2	59,3	60,3	61,3	62,3	
26	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8	56,9	57,9	58,9	59,9	60,9	61,9	
27	49,4	50,4	51,4	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,6	60,6	61,6	
28	49,0	50,0	51,1	52,1	53,1	54,1	55,1	56,2	57,2	58,2	59,2	60,2	61,2	
29	48,7	49,7	50,7	51,7	52,7	53,8	54,8	55,8	56,8	57,8	58,9	59,9	60,9	
30	48,3	49,3	50,3	51,3	52,4	53,4	54,4	55,4	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	

		Εγδείξεις αλκοολομετρου % vol.												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
12	55,6	56,6	57,6	58,5	59,5	60,5	61,5	62,4	63,4	64,4	65,4	66,3	67,3	
13	55,3	56,2	57,2	58,2	59,2	60,1	61,1	62,1	63,1	64,1	65,0	66,0	67,0	
14	54,9	55,9	56,9	57,8	58,8	59,8	60,8	61,8	62,7	63,7	64,7	65,7	66,7	
15	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,5	60,4	61,4	62,4	63,4	64,4	65,4	66,3	
16	54,2	55,2	56,1	57,1	58,1	59,1	60,1	61,1	62,1	63,1	64,0	65,0	66,0	
17	53,8	54,8	55,8	56,8	57,8	58,8	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	64,7	65,7	
18	53,5	54,4	55,4	56,4	57,4	58,4	59,4	60,4	61,4	62,4	63,4	64,4	65,3	
19	53,1	54,1	55,1	56,1	57,1	58,1	59,1	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	
20	52,7	53,7	54,7	55,7	56,7	57,7	58,7	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	64,7	
21	52,4	53,4	54,4	55,4	56,4	57,4	58,4	59,3	60,3	61,3	62,3	63,3	64,3	
22	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	
23	51,6	52,6	53,6	54,6	55,6	56,6	57,6	58,6	59,7	60,7	61,7	62,7	63,7	
24	51,3	52,3	53,3	54,3	55,3	56,3	57,3	58,3	59,3	60,3	61,3	62,3	63,3	
25	50,9	51,9	52,9	53,9	54,9	55,9	56,9	57,9	58,9	59,0	60,0	61,0	62,0	
26	50,5	51,5	52,5	53,6	54,6	55,6	56,6	57,6	58,6	59,6	60,6	61,6	62,6	
27	50,2	51,2	52,2	53,2	54,2	55,2	56,2	57,2	58,2	59,3	60,3	61,3	62,3	
28	49,8	50,8	51,8	52,8	53,8	54,8	55,8	56,9	57,9	58,9	59,9	60,9	61,9	
29	49,4	50,4	51,4	52,5	53,5	54,5	55,5	56,5	57,5	58,5	59,6	60,6	61,6	
30	49,0	50,0	51,1	52,1	53,1	54,1	55,1	56,2	57,2	58,2	59,2	60,2	61,2	

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

	Ενδείξεις αλκοολομέτρου % vol.										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101
0											
1											
2											
3											
4											
5											
6											
7											
8											
9											
10	81,0	81,9	82,9	83,9	84,8	85,8	86,8	87,7	88,7	89,6	90,6
11	80,7	81,7	82,6	83,6	84,6	85,5	86,5	87,5	88,4	89,4	90,3
12	80,4	81,4	82,3	83,3	84,3	85,3	86,2	87,2	88,2	89,1	90,1
13	80,1	81,1	82,1	83,0	84,0	85,0	86,0	86,9	87,9	88,9	89,8
14	79,8	80,8	81,8	82,7	83,7	84,7	85,7	86,7	87,6	88,6	89,6
15	79,5	80,5	81,5	82,5	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,3	89,3
16	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,1	85,1	86,1	87,1	88,1	89,1
17	78,9	79,9	80,9	81,9	82,9	83,9	84,8	85,8	86,8	87,8	88,8
18	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,5	88,5
19	78,3	79,3	80,3	81,3	82,3	83,3	84,3	85,3	86,3	87,3	88,3
20	78,0	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0
21	77,7	78,7	79,7	80,7	81,7	82,7	83,7	84,7	85,7	86,7	87,7
22	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,5	87,5
23	77,1	78,1	79,1	80,1	81,1	82,1	83,1	84,1	85,2	86,2	87,2
24	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,9	84,9	85,9	86,9
25	76,5	77,5	78,5	79,5	80,5	81,5	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6
26	76,1	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,3	83,3	84,3	85,3	86,4
27	75,8	76,9	77,9	78,9	79,9	80,9	82,0	83,0	84,0	85,1	86,1
28	75,5	76,5	77,6	78,6	79,6	80,6	81,7	82,7	83,7	84,8	85,8
29	75,2	76,2	77,3	78,3	79,3	80,3	81,4	82,4	83,4	84,5	85,5
30	74,9	75,9	76,9	78,0	79,0	80,0	81,1	82,1	83,1	84,2	85,2

Εβαζείται σε πληθυντικούς θερμοκράσεις

Πίνακας (συνέχεια)
 Διορθωτικός πίνακας αλκοολομετρικού τίτλου
 Αναγωγή στους 20°C

	Ενδείξεις αλκοολομέτρου % vol.												
	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
0													
1													
2													
3													
4													
5													
6													
7													
8													
9													
10	81,0	81,9	82,9	83,9	84,8	85,8	86,8	87,7	88,7	89,6	90,6	91,5	92,5
11	80,7	81,7	82,6	83,6	84,6	85,5	86,5	87,5	88,4	89,4	90,3	91,3	92,2
12	80,4	81,4	82,3	83,3	84,3	85,3	86,2	87,2	88,2	89,1	90,1	91,0	92,0
13	80,1	81,1	82,1	83,0	84,0	85,0	86,0	86,9	87,9	88,9	89,8	90,8	91,7
14	79,8	80,8	81,8	82,7	83,7	84,7	85,7	86,7	87,6	88,6	89,6	90,5	91,5
15	79,5	80,5	81,5	82,5	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,3	89,3	90,3	91,3
16	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,1	85,1	86,1	87,1	88,1	89,1	90,0	91,0
17	78,9	79,9	80,9	81,9	82,9	83,9	84,8	85,8	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8
18	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,5	88,5	89,5	90,5
19	78,3	79,3	80,3	81,3	82,3	83,3	84,3	85,3	86,3	87,3	88,3	89,3	90,3
20	78,0	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0
21	77,7	78,7	79,7	80,7	81,7	82,7	83,7	84,7	85,7	86,7	87,7	88,7	89,7
22	77,4	78,4	79,4	80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,5	87,5	88,5	89,5
23	77,1	78,1	79,1	80,1	81,1	82,1	83,1	84,1	85,2	86,2	87,2	88,2	89,2
24	76,8	77,8	78,8	79,8	80,8	81,8	82,8	83,9	84,9	85,9	86,9	87,9	88,9
25	76,5	77,5	78,5	79,5	80,5	81,5	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,7	88,7
26	76,1	77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,3	83,3	84,3	85,3	86,4	87,4	88,4
27	75,8	76,9	77,9	78,9	79,9	80,9	82,0	83,0	84,0	85,1	86,1	87,1	88,2
28	75,5	76,5	77,6	78,6	79,6	80,6	81,7	82,7	83,7	84,8	85,8	86,8	87,9
29	75,2	76,2	77,3	78,3	79,3	80,3	81,4	82,4	83,4	84,5	85,5	86,6	87,7
30	74,9	75,9	76,9	78,0	79,0	80,0	81,1	82,1	83,1	84,2	85,2	86,3	87,5

Εβαζείται σε πληθυντικούς θερμοκράσεις