

## O ANIDRIDO SULFUROSO EM MOSTOS E VINHOS ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE ANÁLISE

A. S. CURVELO GARCIA e M. V. SAN ROMÃO

(Estação Vitivinícola Nacional. Dois Portos. Portugal)

*Com a colaboração técnica de*

M. CARMO GODINHO

### RESUMO

Os autores estudaram, comparativamente, quatro métodos para a determinação do anidrido sulfuroso em mostos e vinhos: os métodos propostos pelo OIV e um método iodo-amperométrico.

O método usual do OIV apresenta-se como possuindo as melhores características de precisão e exactidão. O método iodo-amperométrico mostrou-se aplicável na análise corrente, com excepção da determinação da fracção combinada do anidrido sulfuroso em mostos.

### INTRODUÇÃO

O doseamento das diversas fracções do anidrido sulfuroso em mostos e vinhos (fracção livre, molecular e dissociada; fracção combinada) assume uma notável importância na análise enológica, determinada pela própria importância da racionalização do emprego deste aditivo.

Ao interpretar os resultados dessa determinação analítica, dever-se-á ter sempre presente o princípio do método utilizado, as suas limitações, donde deverem esses resultados ser entendidos, pelo menos para alguns dos métodos em uso, como «índices» e não como valores absolutos. Trata-se de uma noção hoje admitida por diversos autores, e que vem condicionar fortemente a interpretação dos resultados obtidos.

Assim, embora se trate de uma questão que tem sido objecto de diversos estudos, julgamos de interesse comparar-se

os métodos analíticos actualmente em uso, considerando as recentes modificações introduzidas em alguns dos métodos-base considerados tradicionalmente.

## MATERIAL E MÉTODOS

### a) *Métodos de análise do anidrido sulfuroso (livre, combinado e total) ensaiados*

- 1) Método de referência do OIV, para a determinação do SO<sub>2</sub> total (Anónimo, 1978a). Trata-se de um método essencialmente baseado nos trabalhos de Dubaquié (1937), Flanzly e Deibner (1948), Deibner e Bènard (1953) e Deibner (1953, 1959a, 1959b).
- 2) Método usual do OIV, para a determinação do SO<sub>2</sub> (total, livre e combinado) (Anónimo, 1978a). Trata-se de um método inicialmente sugerido por Paul (1958) e posteriormente modificado por diversos autores.
- 3) Método rápido do OIV, para a determinação do SO<sub>2</sub> (total, livre e combinado) (Anónimo, 1978a). O método foi inicialmente estudado por Ripper (1892) e posteriormente aperfeiçoado e melhorado por diversos autores, destacando-se os trabalhos de Jaulmes (1953), Kielhofer e Aumann (1957) e Jaulmes e Hamelle (1961).
- 4) Método iodo-amperométrico, para a determinação do SO<sub>2</sub> (total, livre e combinado).

O princípio do método é o mesmo que o do método rápido do OIV. A diferença introduzida consiste no recurso aos princípios da amperometria para a determinação do ponto final das reacções de oxidação-redução em que o método se baseia; assim, quando se completa a reacção de oxidação do SO<sub>2</sub>, o iodo em excesso é dissociado, criando-se uma corrente eléctrica que vai, por sua vez, accionar uma electroválvula, interrompendo a adição da solução titulante de iodo.

Barrère *et al.* (1980) e Pontallier *et al.* (1982) estudaram as características do método, com as prescrições indicadas pelo construtor para o aparelho proposto (Iodomatic Quéré), que nós seguimos igualmente neste trabalho.

b) *Ensaio efectuados*

b<sub>1</sub>) O primeiro ensaio comparativo, consistiu na aplicação dos métodos anteriormente referidos a um vinho a que foram adicionados diferentes quantidades de SO<sub>2</sub> (adições de metabissulfito de potássio para níveis de SO<sub>2</sub> adicionado de 0; 10; 30; 80; 130 e 200 mg/l, adições efectuadas exactamente uma semana antes da determinação). As diferentes amostras foram engarrafadas (garrafas de 0,75 l) e mantidas a uma temperatura de 20° C ± 1° C pelo menos 24 horas antes do início das operações analíticas (Hagen, 1977). Cada amostra foi analisada por 2 vezes, em dias diferentes (2 garrafas); em cada dia, foi feita a análise pelos diferentes métodos em estudo (3 repetições por método, tomando-se como valor a sua média aritmética).

b<sub>2</sub>) Por forma a ajudar à explicação das diferenças encontradas nos teores das diversas formas de SO<sub>2</sub>, e tendo em consideração a marcada influência que a constituição fenólica dos vinhos apresenta (Burroughs, 1975; Brouillard e Chahine, 1979; Usseglio-Tomasset *et al.*, 1982; Pontallier *et al.*, 1982), realizámos um ensaio complementar, aplicando o método usual do OIV e o método iodo-amperométrico a diversos vinhos: dois vinhos brancos (um com menos de seis meses e outro com mais de 18 meses), dois vinhos tintos pouco corados (um com menos de 6 meses e outro com mais de 2 anos) e dois vinhos tintos muito corados (um com menos de 6 meses e outro com mais de 2 anos); os vinhos tintos muito corados foram analisados tal e qual e com adições de SO<sub>2</sub> (50 e 100 mg/l, por adição de metabissulfito de potássio, pelo menos uma semana antes das determinações analíticas). O acondicionamento das amostras e as repetições efectuadas foram idênticas às do ensaio referido anteriormente.

b<sub>3</sub>) Foram estudados o método usual do OIV e o método iodo-amperométrico, aplicados em mostos.

O material base foi um mosto de uvas brancas e sãs (sem SO<sub>2</sub>), a que foram adicionadas quantidades diferentes de SO<sub>2</sub> (adições de metabissulfito de potássio correspondentes

a adições de 16; 48; 129; 209 e 322 mg/l de SO<sub>2</sub>). Essas adições, bem como o acondicionamento das amostras foram feitas conforme o referido anteriormente. As diversas determinações foram feitas em triplicado, tomando-se como valor a sua média aritmética.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

1) Nas figuras 1, 2 e 3 são apresentados os resultados correspondentes ao estudo comparativo de métodos de análise do SO<sub>2</sub> em vinhos (tintos), referido em b<sub>1</sub>. Para cada método, os valores obtidos são representados por uma faixa limitada pelos valores máximo e mínimo determinados nas análises efectuadas, e representando a relação «SO<sub>2</sub> (livre, combinado e total) Vs. SO<sub>2</sub> (total) adicionado».

Nos casos das determinações de SO<sub>2</sub> livre e total, pelo método iodo-amperométrico, são apresentados os valores sem qualquer correcção e com a correcção correspondente ao iodo consumido pelos polifenóis e pelo ácido ascórbico eventualmente presente (determinada conforme o método rápido do OIV, e considerando-a com um valor constante e equivalente a 7,68 mg de SO<sub>2</sub> por litro, conforme prescrição do construtor do equipamento «Iodomatic Quéré»); segundo Barrère *et al.* (1980), esse valor é equivalente a 5-6 mg/l de SO<sub>2</sub> — trata-se, obviamente, de um valor dependente da riqueza fenólica do meio.

Analiseemos primeiro os valores encontrados para o SO<sub>2</sub> livre. O método rápido do OIV é o que conduz a resultados com uma menor precisão (observada por uma maior variação de resultados entre as repetições), facto que deverá ser determinado pela maior imprecisão associada à definição do ponto final da titulação iodométrica.

Com excepção do método rápido do OIV, as diferenças encontradas entre as duas repetições parecem ser menos importantes que as verificadas entre métodos diferentes, o que significa apresentarem o método usual do OIV e o método iodo-amperométrico (nas suas diversas versões consideradas) uma precisão relativamente grande, com assinaláveis diferenças entre si: estará, assim, fundamentalmente em causa a exactidão dos métodos.

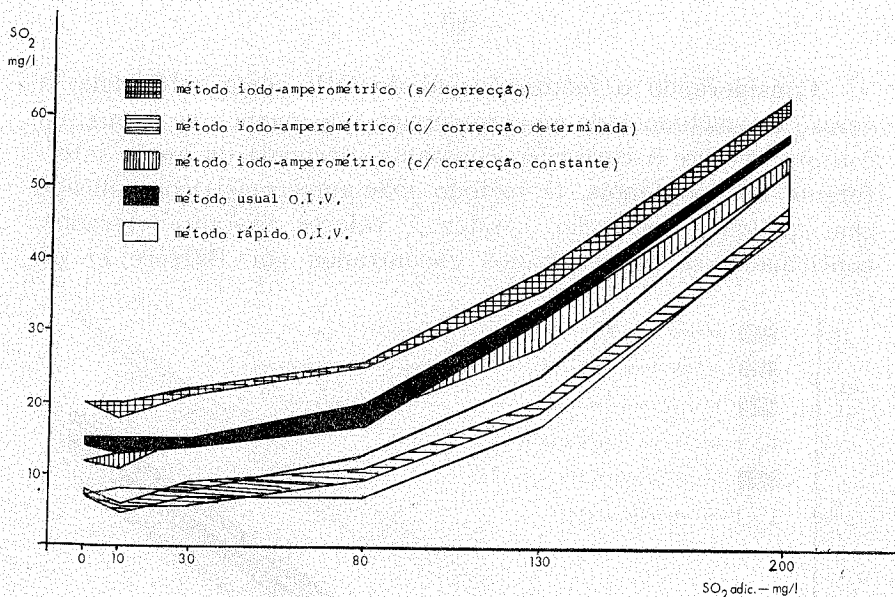


Fig. 1 — Estudo comparativo de métodos de análise do SO<sub>2</sub> livre (vinhos).  
*Etude comparative de méthodes d'analyse du SO<sub>2</sub> libre (vins).*

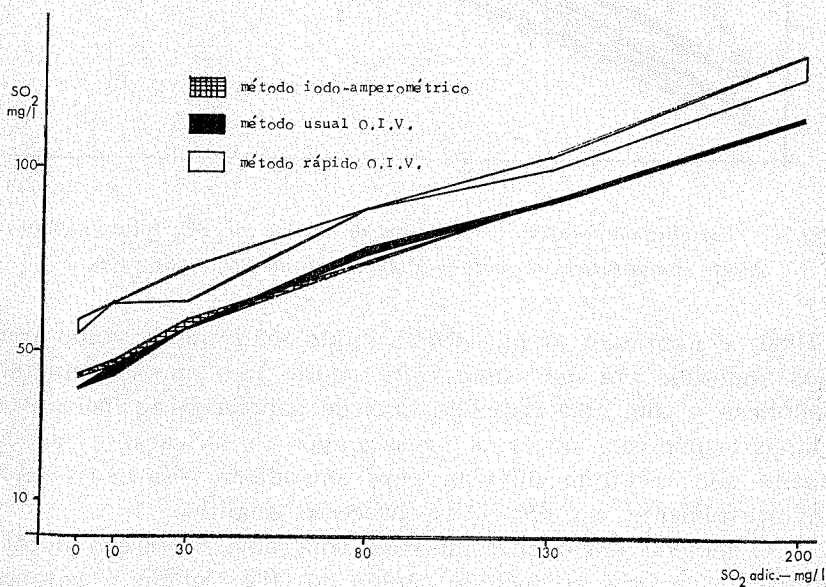


Fig. 2 — Estudo comparativo de métodos de análise do SO<sub>2</sub> combinado (vinhos).  
*Etude comparative de méthodes d'analyse du SO<sub>2</sub> combiné (vins).*

Considerando o método usual do OIV como referência, a versão do método iodo-amperométrico que melhor se aproxima é a que recorre à correcção constante, derivada da acção intereferente dos polifenóis. O método iodo-amperométrico, aplicado sem qualquer correcção, conduz a valores bastante elevados, confirmando-se os resultados encontrados por Barrère *et al.*

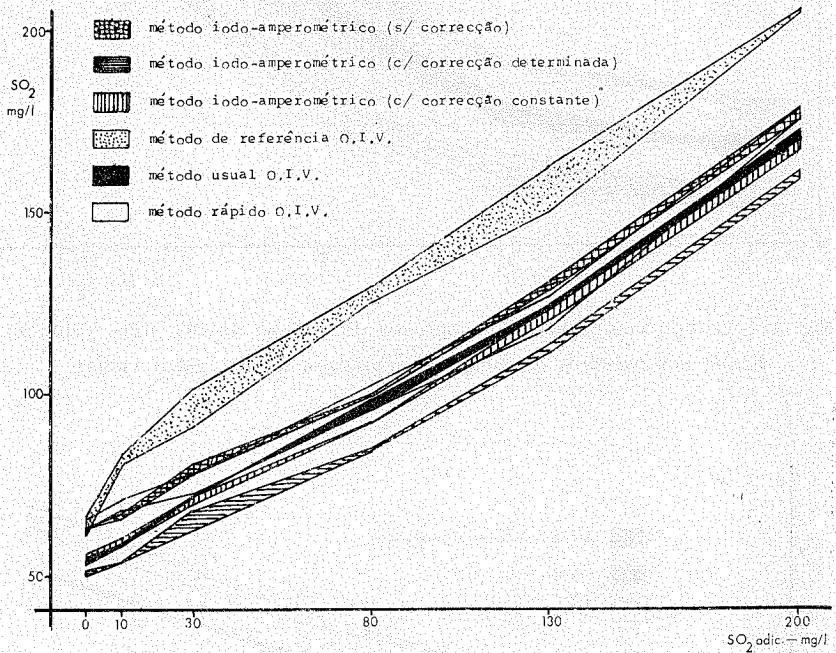


Fig. 3 — Estudo comparativo de métodos de análise do SO<sub>2</sub> total (vinhos).  
*Étude comparative de méthodes d'analyse du SO<sub>2</sub> total (vins).*

(1980) e Pontallier *et al.* (1982), tanto mais que o vinho por nós analisado era um vinho tinto, muito rico em substâncias fenólicas, e com uma reduzida taxa de polimerização das antocianinas (vinho com menos de 6 meses após a vinificação); parece assim não restarem dúvidas para introduzir essa correcção, invariavelmente, no respectivo processo analítico.

O método iodo-amperométrico, com uma correcção determinada com base no método rápido do OIV, conduz a valores próximos dos determinados por este método, como seria lógico esperar, tendo em consideração que a base dos dois métodos é a mesma, consistindo basicamente a sua diferença no pro-



cesso de avaliar o ponto final da reacção de oxidação iodométrica; é contudo de referir que a precisão do método rápido do OIV é sensivelmente inferior à do método iodo-amperométrico.

Os dados fornecidos pelo método iodo-amperométrico deverão, em primeiro lugar, ser comparados com os do método rápido do OIV, assentando na mesma base teórica, e, ao serem comparados com os obtidos com o método usual do OIV, teremos de ter sempre presente a profunda diferença existente entre os respectivos princípios em que se baseiam. Trata-se no fundo de uma determinação analítica essencialmente ligada ao princípio do respectivo método analítico base, donde os resultados obtidos não deverem ser entendidos como valores absolutos, mas sim como valores relativos (ao método em questão), como «índices», conforme diversos autores o referem.

Como alternativa à correcção proposta no método rápido do OIV (em que se recorre a uma segunda titulação combinando previamente o  $\text{SO}_2$  livre com propanal ou etanal), Clermont (1983) propõe uma oxidação do  $\text{SO}_2$  livre com água oxigenada a 10 ou 20 volumes antes da titulação correctiva; segundo este autor, o método que recorre à combinação do  $\text{SO}_2$  com etanal ou propanal conduz a correcções muito fracas e apresenta-se pouco reprodutível. Fomos comparar os dois métodos alternativos, num vinho tinto (8 repetições), usando o método usual do OIV, como referência. Verificámos uma reprodutibilidade idêntica para os dois casos, conduzindo o método de oxidação com água oxigenada a correcções por defeito e o método de combinação do  $\text{SO}_2$  com propanal a correcções por excesso, confirmando-se o que anteriormente se referiu. Não nos parece pois haver qualquer vantagem na modificação proposta, tanto mais que o método de oxidação não é aplicável para a correcção devida à eventual presença de ácido ascórbico, conforme Clermont (1983) o refere.

No que se refere aos valores encontrados para a fracção combinada do  $\text{SO}_2$ , verifica-se uma assinalável coincidência entre os valores obtidos pelo método usual do OIV e pelo método iodo-amperométrico; o método rápido do OIV, evidenciando uma precisão inferior, origina valores sensivelmente mais elevados. Este facto parece indicar ser o método iodo-amperométrico ( $\text{SO}_2$  combinado) um método analítico com boas características de precisão e exactidão, tendo como referência

o método usual do OIV. A explicação para os relativamente elevados valores determinados pelo método rápido do OIV poderá ser devida ao facto de, por este método, serem relativamente baixos os valores da fracção livre de  $\text{SO}_2$ , admitindo-se pois que seja determinada como  $\text{SO}_2$  combinado uma certa quantidade de  $\text{SO}_2$  livre.

Quanto aos valores encontrados para o  $\text{SO}_2$  total, as diferenças parece serem sobretudo devidas aos métodos utilizados — os métodos usual (OIV), rápido (OIV) e iodo — amperométrico apresentam uma relativamente elevada precisão.

É precisamente o método de referência do OIV o que apresenta uma tendência para uma menor precisão, facto explicável pelas características do método — assinaláveis diferenças do teor em  $\text{SO}_2$  resultantes de pequenas diferenças do volume da solução titulante de iodo ( $\Delta \text{vol.} = 0,1 \text{ cm}^3 <> \Delta \text{SO}_2 = 3,2 \text{ mg/l}$ ).

Por outro lado, o método de referência do OIV conduz a valores sensivelmente mais elevados que todos os outros métodos estudados, confirmando-se as críticas que diversos autores têm feito a este método, nas reuniões da «Sous-Commission conventionnelle d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins» de l'OIV (Anónimo, 1975, 1976, 1977, 1978b, 1980 e 1981).

A comparação dos dados fornecidos pelos outros métodos do OIV e pelo método iodo-amperométrico vêm confirmar o que anteriormente foi referido, a propósito dos valores encontrados para as fracções livre e combinada.

2) No Quadro I, indica-se os resultados obtidos no ensaio referido em  $b_2$  (Material e métodos), objectivado no sentido de ajudar à explicação de diferenças encontradas nos teores das diversas formas de  $\text{SO}_2$ , determinadas pela influência da constituição fenólica dos vinhos; no caso dos vinhos tintos, e para o método iodo-amperométrico, considerou-se apenas a versão que integra a correcção da acção interferente dos polifenóis, determinada pontualmente.

No caso dos vinhos brancos, verifica-se uma tendência para o método iodo-amperométrico conduzir a resultados mais elevados de  $\text{SO}_2$  combinado, embora não se possua dados para atribuir a este facto uma elevada significância; o método iodo-amperométrico foi aplicado com uma dupla alcalinização, facto que poderá explicar tal diferença, conforme Clermont



QUADRO I

Estudo comparativo de métodos para a determinação de SO<sub>2</sub> em vinhos.

A influência da composição fenólica do vinho

*Étude comparative de quelques méthodes de dosage du SO<sub>2</sub> dans les vins.*

*Influence de la composition phénolique du vin*

Amostra		SO <sub>2</sub> livre (mg/l)		SO <sub>2</sub> comb. (mg/l)		SO <sub>2</sub> total (mg/l)	
Tipo de vinho	Adição SO <sub>2</sub> (mg/l)	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.
Branco (menos de 6 meses)	0	22	24	189	201	211	225
	0	21	24	186	204	207	228
Branco (mais de 18 meses)	0	2	3	33	38	35	41
	0	2	4	30	38	32	42
Tinto pouco corado (menos de 6 meses)	0	3	3	42	39	45	42
	0	3	2	42	39	45	41
Tinto pouco corado (mais de 2 anos)	0	3	0	41	39	44	39
	0	3	1	42	37	45	38
Tinto muito corado (menos de 6 meses)	0	9	2	16	29	25	31
	0	11	5	16	30	27	35
	50	24	12	33	36	57	48
	50	23	12	32	36	55	48
	100	40	21	41	45	81	66
	100	39	21	40	39	79	60
	100	32	19	36	39	68	58
Tinto muito corado (mais de 2 anos)	0	2	1	6	29	8	30
	0	2	3	5	25	7	28
	50	11	3	11	22	22	25
	50	11	2	14	32	25	34
	100	26	19	34	38	60	57
	100	32	19	36	39	68	58

(1983). Contudo, verificámos que os valores encontrados com uma só alcalinização se afastaram (por defeito) muito mais dos obtidos com o método usual do OIV do que os valores encontrados com uma dupla alcalinização, procedimento este que assenta em bases científicas correctas e comprovadas teórica e praticamente, pelo que não encontramos uma justificação cientificamente aceitável para deixar de ser sugerido o método da dupla alcalinização. As diferenças encontradas deverão sim, e mais uma vez, ser explicáveis pelos diferentes princípios em que os métodos assentam.

Para o caso dos vinhos tintos pouco corados, não se detectam diferenças assinaláveis: os dois métodos parece conduzirem a resultados perfeitamente comparáveis.

Por outro lado, no caso dos vinhos tintos muito corados, e conforme seria de esperar, verifica-se a existência de assinaláveis diferenças. O método iodo-amperométrico conduz a resultados significativamente mais baixos que o método usual do OIV, para o  $\text{SO}_2$  livre, facto que foi já assinalado e discutido anteriormente. Parece também evidente o facto dos valores de  $\text{SO}_2$  combinado serem idênticos para os dois métodos estudados, quando os valores de  $\text{SO}_2$  total são relativamente elevados (superiores a 50 mg/l); para baixos teores de  $\text{SO}_2$  total, o método iodo-amperométrico conduz a resultados bastante mais elevados de  $\text{SO}_2$  combinado, facto que deverá ser explicado pelas características do método — menor aplicabilidade a reduzidos teores de  $\text{SO}_2$  e maior influência, em termos relativos, das acções interferentes nos processos analíticos, sobretudo no que se refere à presença de polifenóis.

3) No Quadro II, são apresentados os resultados do ensaio referido em b<sub>3</sub> (Material e métodos), sobre a aplicabilidade dos métodos usual do OIV e iodo-amperométrico ao doseamento do  $\text{SO}_2$  em mostos.

Verifica-se que os dois métodos conduzem a resultados comparáveis, na determinação do  $\text{SO}_2$  livre.

Por outro lado, os valores encontrados para o  $\text{SO}_2$  combinado pelo método iodo-amperométrico são nitidamente superiores aos do método usual do OIV, o que se reflecte evidentemente nos valores do  $\text{SO}_2$  total, encontrando-se os valores relativos ao método usual do OIV mais próximos dos valores

QUADRO II

Estudo comparativo do método usual do OIV e do método iodo-amperométrico para a determinação do SO<sub>2</sub> em mostos

*Étude comparative de la méthode usuelle de l'OIV et de la méthode iodo-amperométrique pour le dosage du SO<sub>2</sub> dans les moûts*

Amostra (adição SO <sub>2</sub> mg/l)	SO <sub>2</sub> livre (mg/l)		SO <sub>2</sub> combinado (mg/l)		SO <sub>2</sub> total (mg/l)	
	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.
16	2	6	11	47	13	53
48	5	7	46	81	51	88
129	18	21	115	139	133	160
209	40	42	189	215	229	257
322	85	90	267	291	352	381

teoricamente esperados (tendo em consideração o SO<sub>2</sub> adicionado), pelo menos para teores não muito elevados.

Assim, em mostos, o método iodo-amperométrico é utilizável apenas para a determinação do SO<sub>2</sub> livre (sem dúvida, a fracção cujo conhecimento é mais importante, na maioria dos casos); para a determinação da fracção combinada, é indispensável o recurso ao método usual do OIV. A explicação destes factos assenta necessariamente na composição do meio, tudo indicando haver, após a alcalinização (necessária à determinação do SO<sub>2</sub> combinado, por métodos iodométricos), interferência de substâncias redutoras na titulação iodométrica.

Essa interferência deverá estar associada à presença, no meio, de glucose, frutose e pentoses (Blouin, 1966), ou ainda de substâncias derivadas desses açúcares aquando da alcalinização, facto que parece ser comprovado pelos dados de um ensaio onde fomos aplicar os dois métodos a um meio sintético idêntico a um mosto, com excepção da presença de açúcares redutores (substituídos por sacarose) (Usseglio-Tomasset *et al.*, 1981), e a que adicionámos quantidades conhecidas de SO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos neste ensaio estão indicados no Quadro III: verifica-se que os dois métodos apresentam resultados idênticos para as duas fracções de SO<sub>2</sub> (livre e combinada).

QUADRO III

Estudo comparativo do método usual do OIV e do método iodo-amperométrico para a determinação do SO<sub>2</sub>—aplicação a um meio sintético (Usseglio-Tomasset *et al.*, 1981)

*Étude comparative de la méthode usuelle de l'OIV et de la méthode iodo-amperométrique pour le dosage du SO<sub>2</sub>—application dans un milieu synthétique (Usseglio-Tomasset et al., 1981)*

SO <sub>2</sub> adic. (mg/l)	SO <sub>2</sub> livre (mg/l)		SO <sub>2</sub> combinado (mg/l)		SO <sub>2</sub> total (mg/l)	
	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.	Método usual OIV	Método iodo-amper.
48	3	4	38	36	41	40
209	19	21	169	160	188	181

Trata-se de uma questão importante, a carecer de uma solução, o que constitui objectivo de uma linha de trabalho em curso na EVN.

CONCLUSÕES

— O método usual do OIV (hoje, método de referência da CEE), para a determinação do SO<sub>2</sub> em mostos e vinhos, é o que apresenta melhores características de precisão e exactidão.

— O método iodo-amperométrico, na determinação do SO<sub>2</sub> livre em vinhos tintos, deverá necessariamente ser aplicado com o recurso à correcção da interferência devida à acção redutora das substâncias fenólicas presentes, determinada caso a caso (e de acordo com o procedimento indicado no método rápido do OIV). Nestas condições, o método apresenta uma precisão da ordem da do método usual (OIV) e muito superior à do método rápido (OIV); contudo, os valores apresentados aproximam-se mais dos do método rápido (OIV) do que dos do método usual (OIV), facto explicável pela natureza e bases dos métodos em questão.

— Em vinhos brancos e em mostos, o método iodo-amperométrico conduz a resultados de SO<sub>2</sub> livre comparáveis com os do método usual (OIV), sendo pois um método aplicável na análise corrente.

— O método iodo-amperométrico, para o doseamento do  $\text{SO}_2$  combinado em vinhos, apresenta igualmente boas características de reprodutibilidade, conduzindo a resultados comparáveis com os do método usual (OIV), para teores de  $\text{SO}_2$  relativamente elevados ( $\text{SO}_2$  total  $> 50$  mg/l), sobretudo no caso de vinhos tintos.

— Em mostos, o método iodo-amperométrico não é aplicável à determinação da fracção combinada do  $\text{SO}_2$ .

### RÉSUMÉ

#### L'anhydride sulfureux dans les moûts et dans les vins. Étude comparative de quelques méthodes de détermination

Les auteurs ont fait l'étude comparative de quatre méthodes de dosage de l'anhydride sulfureux dans les moûts et dans les vins: les méthodes proposées par l'OIV et une méthode iodo-amperométrique.

C'est la méthode usuelle de l'OIV qui présente les meilleurs caractéristiques de précision et exactitude. La méthode iodo-amperométrique présente des bonnes caractéristiques pour être appliquée dans l'analyse courante, à l'exception du dosage de l'anhydride sulfureux combiné dans les moûts.

### SUMMARY

#### Sulfur dioxide in musts and wines. Comparative study of some determination methods

Four methods of sulfur dioxide determination in musts and wines, were comparatively studied — the methods proposed by OIV and an iodo-amperometric method.

It was the method proposed by OIV as «usual» who presents the best characteristics of accuracy and exactitude. The results from the iodo-amperometric method permit to use it for current analysis, with the exception of the combined fraction determination of sulfur dioxide in musts.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

Anónimo

- 1975 C. R. de la 16<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Commission Conventionele d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1974), *Bull. OIV*, 48 (535): 749-750.
- 1976 C. R. de la 17<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Commission Conventionele d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1976), *Bull. OIV*, 49 (545-546): 584-585.

- 1977 C. R. de la 18<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Commission Conventiionelle d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1977), *Bull. OIV*, **50** (560): 702-704.
- 1978a Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins, OIV, Paris.
- 1978b C. R. de la 19<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Comission Conventiionelle d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1978), *Bull. OIV*, **51** (572): 783-784.
- 1980 C. R. de la 20<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Commission Conventiionelle d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1979), *Bull. OIV*, **53** (592): 492-493.
- 1981 C. R. de la 21<sup>e</sup> Réunion de la Sous-Comission Conventiionelle d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des vins (1981), *Bull. OIV*, **54** (607): 695-696.
- Barrère, C., M. Ducasse e M. Inquimbert  
1980 L'Anhydride sulfureux dans les vins. Technique nouvelle de dosage. *Vignes et Vins*, **295**: 49-50.
- Blouin, J.  
1966 Contribution à l'étude des combinaisons de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins (2<sup>e</sup>me partie). *Ann. Technol. Agric.*, **15** (4): 359-401.
- Brouillard, R. e J. El Hage Chahine  
1979 Chimie des pigments anthocyaniques. Stabilité des formes colorées et reactivité vis-a-vis du dioxyde de soufre. C. R. de J. E. P. (Groupe Polyphénols), Logroño.
- Burroughs, L.  
1975 Determining free sulfur dioxide in red wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **26** (1): 25-29.
- Clermont, S.  
1983 Comunicação pessoal.
- Delbner, L.  
1953 *Ann. Technol. Agric.*, **2** (3): 207.
- 1959a L'anhydride sulfureux et l'ion sulfurique dans les vins et les jus de raisin Différentes méthodes de leur évolution quantitative. Exposé d'une technique synchronisant le dosage de ces composés par iodométrie et gravimétrie. *Rev. Ferm. Ind. Alim.*, **14** (5): 179-186.
- 1959b *Rev. Ferm. Ind. Alim.*, **14** (6): 227-250.
- e P. Bénard  
1953 Recherches sur la séparation quantitative à l'aide d'un nouvel appareil distillatoire d'anhydride sulfureux contenu dans les liquides organiques et sur les conditions de sa stabilité dans les distillats. *Ind. Agric. Alim.*, **70** (1): 11-15.
- Dubaquié, J.  
1937 Dosage de l'acide sulfureux total dans les vins. *Ann. Falsif. Fraudes.* **30** (337): 6-8.



- Flanzy, M. e L. Deibner  
1948 *Ind. Agric. Alim.*, **65** (1-3): 25.
- Hagen, M.  
1977 Les erreurs de l'analyse ou les variations du SO<sub>2</sub> libre en fonction de la temperature. *Rev. Fr. Oenologie*, **66**: 55-57.
- Jaulmes, P.  
1953 Anhydride sulfureux. *Bull. OIV*, **26** (274): 52-56.  
\_\_\_\_\_ e G. Hamelle  
1961 Le dosage de l'ion sulfureux et des aldehydes par la méthode au sulfite. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **54** (631-632): 338-346.
- Kielhofer, E. e H. Aumann  
1957 Die bestimmung der gesamten und freien schwefligen saure in wein, auch in Gegenwart von Ascorbinasaure, *Mitt. Klosterneuburg*, VII-A: 287-297.
- Paul, P.  
1958 *Mitt. Klosterneuburg, Rebe u. Wein, Ser. A*, 821.
- Pontallier, P., J. Callède e P. Ribéreau-Gayon  
1982 Dosage de SO<sub>2</sub> libre dans les vins rouges par titrage potentiométrique automatique. Mis en évidence d'un comportement spécifique dans les vins jeunes. *Sci. Aliments*, **2** (3): 329-339.
- Ripper, M.  
1892 *J. Prakt. Chem.*, **46** (428).
- Usseglio-Tomasset, L., G. Cicli e A. Pagliara  
1981 Valutazione della resistenza all'anidride solforosa da parte dei lieviti. I. Aziona ritardatrice sull'inizio della fermentazione. *Vini d'Italia*, **131**: 78-91.  
1982 Influenze della presenza di antociani sull'attività antisettiche dell'anidride solforosa neo confronti dei lieviti. *Vini d'Italia*, **137**: 86-94.

