

## NOUVELLE METHODE RAPIDE DE DOSAGE DU GAZ CARBONIQUE DANS LES VINS TRANQUILLES

J. BLOUIN et A. DESENNE

\* Chambre d'Agriculture de la Gironde

\*\* Fédération des Centres d'Etudes et d'Informations Œnologiques de la Gironde.  
13, rue Foy, 33000 Bordeaux (France)

De très nombreux travaux anciens et récents ont attiré l'attention des analystes et des dégustateurs sur le rôle du gaz carbonique dans les vins tranquilles. Les teneurs indiquées comme souhaitables sont très variables selon les types de vin, mais il apparaît très important de stabiliser le taux du gaz carbonique à une valeur optimale. On se heurte alors à d'importantes difficultés analytiques si l'on veut effectuer un dosage rapide, précis, sans personnel très spécialisé. Après avoir rapidement rappelé les différents principes de méthode, nous proposons une nouvelle technique susceptible de satisfaire aux besoins des laboratoires d'analyses spécialisés ou installés dans des entreprises viticoles.

### LES PRINCIPALES METHODES DE DOSAGES DU GAZ CARBONIQUE DANS LES VINS TRANQUILLES

L'ensemble de nombreuses méthodes proposées peut être réparti entre quelques grands groupes à l'intérieur desquels on observe ensuite diverses variantes de modes opératoires.

#### *Dosage direct du gaz carbonique dans le vin*

- par titrimétrie de la première fonction de  $H_2CO_3$  (méthode CAPUTI) ou de la deuxième fonction de  $H_2CO_3$  (méthode de CLERCK (voir LONVAUD-FUNEL, 1976)
- par voie enzymatique à la phosphoenolpyruvate carboxylase et mesure du NADH oxydé (KENNETH et *al.*, 1975 ; FORRESTIER et *al.*, 1976 ; BARRERE et *al.*, 1978)
- par électrode spécifique au gaz carbonique utilisée avec une cellule spéciale de mesure ou directement dans les vins (LONVAUD-FUNEL, 1976).

#### *Dosage du gaz carbonique déplacé du vin*

- par titrimétrie du gaz carbonique déplacé (AOAC, 1974)

- par volumétrie à pression constante du gaz carbonique déplacé (JAULMES, 1962, 1976 et 1977)
- par manométrie à volume constant du gaz carbonique déplacé (JAULMES, 1969 ; POIRIER, 1981).

Diverses études permettent de connaître les modes opératoires, les avantages et inconvénients comparés de ces méthodes sur le plan de la précision, de l'exactitude, de la spécificité, de la simplicité, de la sensibilité au facteur personnel, de la rapidité et du coût (BARRERE et *al.*, 1978). Aucune de ces méthodes ne semble adaptée aux besoins d'un laboratoire de « contrôle de qualité » appelé à effectuer très rapidement, sans préavis, d'assez nombreux dosages précis avec le minimum de personnel spécialisé.

## **PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSEUR DE GAZ CARBONIQUE TOTAL CORNING 965 D**

La Société « CORNING MEDICAL » propose un analyseur de gaz carbonique total pour les liquides biologiques contenant de 0 à 4 g de gaz carbonique par litre (CANONNE et *al.*, 1977).

### **I. — PRINCIPE GENERAL (Figure 1)**

Le gaz carbonique est extrait du vin par acidification et agitation, puis transféré dans un détecteur où l'on mesure la variation de conductivité thermique d'un filament chauffant (thermistor) à l'aide d'un pont de Wheatstone. C'est le principe du catharomètre utilisé comme détecteur de certains chromatographes en phase gazeuse. Le gaz carbonique a, en effet, une conductivité thermique très différente de celle de l'azote ou de l'oxygène de l'air ( $3,4 \times 10^{-5}$  cal/cm<sup>2</sup>/sec/°C/cm contre  $5,7 \times 10^{-5}$  et  $5,8 \times 10^{-5}$ ) et sa présence modifie donc la température et la conductivité du filament constituant le détecteur. La concentration en gaz carbonique est connue par étalonnage dans les mêmes conditions opératoires.

### **II. — FONCTIONNEMENT PRATIQUE**

Le fonctionnement détaillé de l'appareil est décrit par sa notice d'accompagnement. Le schéma général est le suivant :

- Mettre en place le flacon de réactif et le flacon de vidange ;
- Mettre l'appareil sous tension, laisser stabiliser 15 à 20 minutes ;
- Effectuer trois à cinq essais à blanc et régler le zéro ;
- Etalonner l'appareil avec la solution étalon ;
- Effectuer les mesures en réétalonnant toutes les 10-15 mesures environ.

La durée de chaque cycle (aspiration, attente, vidange) est de 35 à 37 seconde environ.

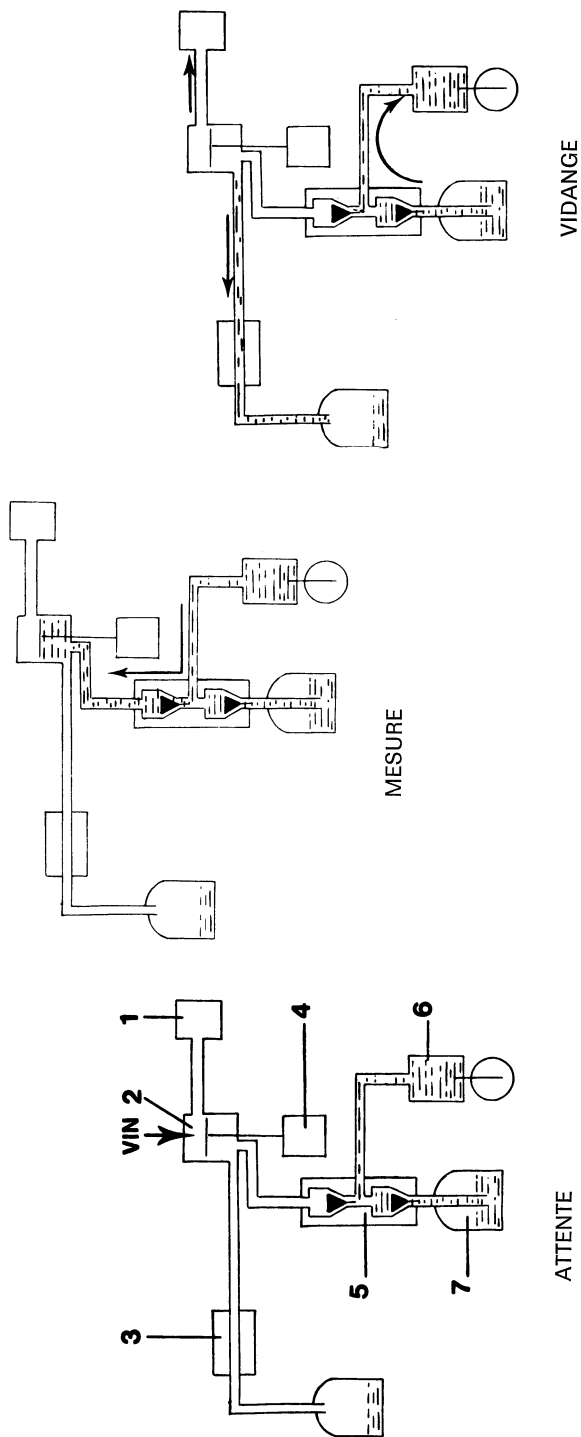


Fig. 1. — Schéma hydraulique de l'appareil COHNING 965 D

- 1 - Détecteur
- 2 - Chambre à réaction
- 3 - Pompe d'évacuation
- 4 - Moteur d'agitateur
- 5 - Valve
- 6 - Pompe à réactif
- 7 - Bouteille de réactif d'acidification

## RESULTATS OBSERVES

### I. — REPRODUCTIBILITE

#### a) **Reproductibilité du zéro**

Après chauffage de 15 à 20 minutes, le « zéro » effectué avec le réactif seul est stable au bout de 4 à 5 mesures, à une unité près, soit 0,01 g/l exprimé en gaz carbonique. Il est recommandé de vérifier régulièrement la stabilité de ce zéro tous les 10 à 15 dosages environ.

#### b) **Reproductibilité du pipettage**

La prise d'essai étant très faible, 50  $\mu$ l en général, il importe de vérifier soigneusement la reproductibilité des pipettes utilisées.

Nous avons obtenu une excellente reproductibilité avec une micro-pipette de 50  $\mu$ l à tube capillaire et piston « Capilettor CLINICON » (coefficient de variation = 0,47 p. 100).

#### c) **Reproductibilité sur solutions synthétiques**

L'étalonnage standard est proposé à 4 g de gaz carbonique par litre. Pour les vins, il serait préférable d'étalonner à 1 g/l par dilution de la solution étalon à 4 g/l ou préparation d'un solution d'hydrogénocarbonate de sodium parfaitement desséché dans une solution d'eau décarboniquée alcalinisée par NaH 10 N sans carbonate à raison de 3 ml par litre. Depuis peu, il est proposé un étalon à 1,32 g de gaz carbonique par litre (30 mmoles par litre).

En effectuant 5 à 6 dosages sur diverses solutions synthétiques, on a obtenu des coefficients de variation (CV) de 0,27 à 0,58 p. 100 pour des teneurs d'environ 1 g de gaz carbonique par litre, mais pouvant atteindre jusqu'à 5 p. 100 pour des teneurs plus faibles en gaz carbonique.

Par ailleurs, la courbe d'étalonnage calculée entre 0,25 et 2 g/l a pour équation :

$y = 1,002 \times - 0,0039$  avec un excellent coefficient de corrélation de 0,9998.

La reproductibilité est bonne et la réaction très régulière, linéaire dans l'intervalle considéré. Les variations un peu plus fortes pour les faibles concentrations soulignent l'intérêt d'un étalonnage adapté à ces valeurs usuelles dans les vins tranquilles.

#### d) **Contamination entre échantillons**

L'influence d'une échantillon sur l'autre, de 0 à 2 g de gaz carbonique par litre est très faible et entraîne simplement une petite élévation du coefficient de variation de la série. Les écarts absolus restent très limités et inférieurs à 50 mg par litre. Compte tenu de la rapidité de la mesure,

il est toujours facile de doubler les mesures douteuses pour améliorer l'exactitude du dosage.

## II. — MESURES DANS LES VINS

### a) Fixation du gaz carbonique

Pour éviter les pertes de gaz carbonique lors de manipulations, on utilise soit le refroidissement à 0 °C, soit l'alcalinisation (1 p. 100 de soude 10 N).

La reproductibilité est toujours très bonne (coefficient de variation de 1 à 3,8 p. 100) et les deux méthodes de fixation sont équivalentes. Rappelons cependant que l'alcalinisation prolongée de vins rouges peut entraîner la formation de gaz carbonique à partir des polyphénols.

### b) Gaz carbonique résiduel après décarbonication

En chassant de gaz carbonique du vin par chauffage et agitation sous vide ou long barbotage d'azote, on trouve des teneurs résiduelles très faibles et négligeables. Elles varient de 0 à 60 mg/l pour les vins blancs avec une teneur moyenne de 22 mg/l ; pour les vins rouges elles varient de 30 à 120 mg/l avec une teneur moyenne de 58 mg/l. Les teneurs résiduelles sont légèrement plus élevées dans les vins rouges.

La correction du CO<sub>2</sub> résiduel après décarbonication semble inutile en travail de routine ; elle peut être intéressante pour certaines études particulières, particulièrement pour les vins rouges.

### c) Influence de la dilution et des mélanges

La dilution (de 1/2 à 1/8) n'altère pas sensiblement la valeur moyenne trouvée et n'entraîne qu'une très légère perte de reproductibilité.

En mélangeant deux vins contenant 0,44 et 0,99 g de gaz carbonique par litre, on obtient ce qui correspond à une valeur théorique de 0,68. La mesure donne 0,70 g/l. Cette excellente concordance est un peu moins bonne pour deux vins riches en gaz carbonique (0,74 et 1,50 g/l) donnant 1,07 g/l au lieu de 1,12 g/l, peut-être par pertes de gaz carbonique lors du mélange, même avec alcalinisation préalable.

### d) Addition de gaz carbonique

En ajoutant 1 g de gaz carbonique par litre, sous forme de HNaCO<sub>3</sub>, on retrouve 0,82 et 0,86 g seulement, soit une petite perte dont on ne sait s'il faut l'imputer au dosage ou au mélange ou à une possible hydratation du HNaCO<sub>3</sub> ajouté.

### e) Comparaison avec d'autres méthodes de dosages

Comparaison avec les méthodes titrimétriques directes.

Les résultats (tableau I) montrent que les deux méthodes titrimétriques sont statistiquement équivalentes mais moins reproductibles que la méthode de CORNING qui donne des teneurs significativement supérieures.

**TABLEAU I**

**Résultats comparés de trois méthodes de dosage du gaz carbonique sur un même vin (3 dosages par méthodes)**

Les résultats sont exprimés en mg par litre

	DE CLERCK	CAPUTI	CORNING
Moyenne	0,696	0,726	0,87
Minimum	0,68	0,70	0,87
Maximum	0,73	0,75	0,87
Coefficient de variation (%)	3,6	3,03	0,0

Les écarts entre les méthodes sont faibles, sauf parfois pour les vins rouges. La méthode CORNING ne conduit pas, dans cet essai, à des résultats différents de ceux obtenus par les autres méthodes (tableau II).

Comparaison avec la méthode JAULMES.

La méthode JAULMES donne des résultats très sensiblement supérieurs à la méthode CORNING (tableau III). On sait qu'il en est habituellement de même par rapport aux méthodes titrimétriques (BARRERE et al., 1978).

Comparaison avec la méthode électrométrique de référence.

Grâce aux dosages qu'a eu l'obligeance d'effectuer Mme Aline LONVAUD-FUNEL (Institut d'Œnologie de Bordeaux), nous avons comparé les résultats de la méthode CORNING avec ceux obtenus avec la méthode à l'électrode spécifique, considérée comme méthode de référence (feuillet vert O.I.V. n° 528).

On observe (tableau IV) une concordance remarquable des résultats obtenus par ces méthodes ; les différences observées ne sont pas significatives. La méthode CORNING donne donc des résultats équivalents à la méthode de référence, avec un écart généralement inférieur à 50 mg par litre. L'étalonnage avec la solution à 1 g de gaz carbonique par litre

**TABLEAU II**

**Résultats comparés de trois méthodes de dosage du gaz carbonique sur différents vins (3 dosages par échantillon)**

Les résultats sont exprimés en mg par litre

ECHANTILLONS	DE CLERCK	CAPUTI	CORNING
VINS ROUGES			
1	0,97	0,99	0,67
2	0,66	0,73	0,67
3	0,68	0,70	0,68
4	0,00	0,11	0,12
5	0,64	0,64	0,69
Moyenne	0,59	0,63	0,57
VINS BLANCS			
1	0,55	0,64	0,57
2	0,77	0,70	0,75
3	0,42	0,44	0,51
4	0,40	0,46	0,46
5	0,40	0,46	0,52
Moyenne	0,51	0,54	0,56

**TABLEAU III**

**Résultats comparés du dosage du gaz carbonique par les méthodes JAULMES et CORNING pour différents vins**

	JAULMES		CORNING	
	VINS ROUGES	VINS BLANCS	VINS ROUGES	VINS BLANCS
Nombre de répétitions	3	4	5	5
Moyenne	0,61	1,26	0,38	1,10
Minimum	0,58	0,36	0,36	0,36
Maximum	0,65	0,39	0,39	0,33
Coefficient de variation (%)	5,0	3,82	3,45	2,71

paraît plus rationnel pour les vins, mais donne ici des résultats identiques à ceux trouvés après étalonnage avec la solution à 4 g de gaz carbonique par litre prévu par le constructeur.

**TABLEAU IV**

**Dosages comparés du gaz carbonique par la méthode CORNING et la méthode de référence LONVAUD-FUNEL à l'électrode spécifique**

Les résultats sont exprimés en mg par litre

VIN	CORNING		LONVAUD
	1	2	
1	0,22	0,23	0,20
2	0,52	0,56	0,53
3	0,43	0,49	0,44
4	0,67	0,74	0,71
5	0,78	0,87	0,87
6	0,43	0,47	0,43

1 : étalonnage à 4 g de gaz carbonique par litre.

2 : étalonnage à 1 g de gaz carbonique par litre.

**ELEMENTS DE CALCUL ECONOMIQUE**

L'appareil CORNING 965 D vaut actuellement (juin 1981) 22.000 H.T. soit un amortissement sur 5 ans de 4.400 F par an, arrondi à 5.000 F. H.T. par an. Dans l'hypothèse moyenne de 10 dosages par jour et de 2.000 par an, le temps de manipulation peut être estimé à 0,5 h par jour, y compris la duplication systématique des mesures, soit 100 h par an, soit un coût salarial de 5.000 F par an et un coût total de 10.000 F par an pour 2.000 dosages (+ 800 F de réactifs), ou 15.000 F par an pour 4.000 dosages (+ 1.600 F de réactifs).

Le dosage titrimétrique n'exige pas d'appareil particulier (pH mètre, burettes automatiques, agitateurs). En effectuant 5 dosages à l'heure, le coût salarial, et donc total, est de 20.000 F par an pour 2.000 dosages ou 40.000 F par an pour 4.000 dosages.

Le dosage volumétrique n'exige que peu d'investissement mais beaucoup de temps (5 dosages à l'heure) soit un coût salarial de 20.000 F par an pour 2.000 dosages et 40.000 F par an pour 4.000 dosages.

Ces quelques chiffres ne sauraient cerner la réalité économique de chaque laboratoire mais peuvent en permettre une approche nécessaire



pour s'ajouter au critères de rapidité, précision, facilité de duplication de mesure, de simplicité de mise en œuvre par tout personnel de laboratoire ou de chai.

## CONCLUSION

Le dosage du gaz carbonique par analyseur 965 D présente divers avantages et inconvénients.

### AVANTAGES

- Méthode très rapide (37 secondes environ par dosage), très simple, de mise en œuvre facile : seul le pipettage de 50 (ou 100)  $\mu$ l demande un soin particulier, avec une très bonne micropipette.
- Méthode très reproductible, duplication des mesures douteuses très facile.
- Méthode totalement « impersonnelle ».
- Méthode exacte par comparaison à la méthode de référence de dosage par électrode spécifique. La précision pratique de routine peut être estimée à  $\pm 30$  mg par litre pour des teneurs de 0,5 à 1 g de gaz carbonique par litre.

### INCONVENIENTS

- Investissement élevé : environ 22.000 F H.T. en juin 1981.
- Coût du « réactif CO<sub>2</sub> » : environ 0,4 F par dosage.

Cette méthode de dosage fournissant de bons résultats techniques peut avoir sa place, techniquement et économiquement parlant, dans les laboratoires souhaitant effectuer de nombreux contrôles de routine systématiques du taux de gaz carbonique dans les vins, particulièrement à l'occasion des mises en bouteilles. Il devient alors facile d'en maîtriser le taux par dégazage ou apport de gaz carbonique, dans la limite de 2 g par litre (règlement CEE 1678/77).

Manuscrit reçu le 8 décembre 1981 ; accepté pour publication le 15 février 1982.

## RÉSUMÉ

Le dosage du gaz carbonique du vin est possible par déplacement du gaz par acidification et mesure de la variation de conductivité d'un thermistor. L'appareil CORNING 965 D permet un dosage très rapide, reproductible, impersonnel et équivalent à la méthode électrométrique de référence. Sa rentabilité peut apparaître dans les laboratoires effectuant des dosages nombreux et/ou urgents.

## SUMMARY

Carbon dioxide measurement in wine is possible by gas displacement by acidification and measurement of the conductivity of a « thermistor ». The CORNING 965 D apparatus permits a rapid, reproducible, impersonal measurement shown to be équivalent to the electrometric method of reference. It may be worth while in laboratories carrying out numerous and/or urgent measurements.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung der Kohlensäure im Wein ist möglich bei Verlegung des Gases durch Säurezusatz und Messung der Konduktivitäts-veränderung einer Thermistors. Der CORNING 965 D ermöglicht eine schnelle Dosierung, die wiederholbar, unperönlich und gleichwertig zue Elektrometrischen Referenzmethode ist. Seine Rentabilität tritt in Labors hervor wo zahlreiche und schnelle Dosierungen vollbracht werden müssen.

## RESUMEN

La determinación de CO<sub>2</sub> del vino es posible mediante el desplazamiento del gas carbónico por acidificación y medida de la variación de conductividad. El sistema CORNING 965 D permite una determinación muy rápida, reproducible, objetiva y equivalente al método electrométrico de referencia. Es un método rentable para laboratorios con determinaciones numerosas y/o urgentes.

## RIASSUNTO

Il dosaggio dell'anidride carbonica del vino è possibile con spostamento di anidride con acificazione e misura della variazione di conduttività d'un thermistor. L'apparecchio Corning 965 D permette un dosaggio rapido, riproducibile, impersonale ed equivalente al metodo elettrometrico di riferimento. La sua redditività può apparire nei laboratori che effettuano dosaggi numerosi o urgenti.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A.O.A.C., 1974. Methods of analysis of the A.O.A.C. Dosage volumétrique du gaz carbonique. 12<sup>e</sup> édition, méthode n° 11059, 201-202.
- BARRERE Ch., DUCASSE M., VIGNE C., VIDAL M. et TALLEC A., 1978. Dosage du gaz carbonique dans les vins. *Vignes et Vins*, n° 273, 91, 78.
- CANONNE C., DOUGUET D. et HATZFELD C., 1977. Etude critique d'une méthode nouvelle pour la mesure du gaz carbonique total dans le plasma sanguin. *Bull. Europ. Physiopath. resp.*, 13, 837-840.
- FORRESTER R.L., WATAJI L.J., SILVERMANN D.A. et PIERRE K.J., 1976. Enzymatic method of determination of CO<sub>2</sub> in serum. *Clin. Chem.*, 22, 2, 245.
- JAULMES P., 1969. Evaluation de la quantité du gaz carbonique dans les vins. Feuillelet vert O.I.V., n° 305.

- JAULMES P., 1976. Evaluation de la quantité de gaz carbonique contenu dans les vins. Feuillelet vert O.I.V., n° 561-621.
- JAULMES P., 1977. Le dosage de l'acide carbonique dans les vins tranquilles. *Rev. Fr. Œnol.*, n° 65, 41-45.
- KENNETH A., NATKINSON A.R. et SMITH W.G., 1975. Colorimetric enzymatic determination of serum total Carbon dioxide, as applied to the Vickers multichannel 300 discrete analyser. *Clin. Chem.*, , 8, 1093-1101.
- LONVAUD-FUNEL A. et RIBÉREAU-GAYON P., 1975. Dosage du gaz carbonique dans les vins à l'aide d'une électrode spécifique. Feuillelet vert O.I.V., n° 546-528.
- LONVAUD-FUNEL A., 1976. Recherches sur le gaz carbonique des vins. *Thèse Doctorat*, Bordeaux.
- OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN. Feuillettes verts. Feuillettes n° 1, 5, 105, 211, 212, 257, 261, 282, 294, 305, 315, 336, 337, 338, 363, 389, 390, 422, 460, 528, 561.
- POIRIER L.M., 1981. Un appareil pour le dosage du gaz carbonique dans les vins tranquilles. *La journée vinicole*, 24-25-26 octobre 1981.
- SUDRAUD P., 1973. Dosage rapide du gaz carbonique par titrimétrie. Feuillelet vert O.I.V., n° 192-460.

