Connaissance Vigne Vin, 1985, **19,** N°4, 249-259.

INFLUENCE DES TENEURS EN ACIDE MALIQUE DES MOUTS SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE PAR ANALYSE EN FLUX CONTINU PAR COLORIMETRIE AVEC LE METAVANADATE

J. TROSSAIS et C. ASSELIN

Institut National de la Recherche Agronomique
Station de Recherches Œnologiques
Route de Saint-Clément, Beaucouzé, 49000 Angers (France)

INTRODUCTION

Pour une meilleure connaissance de la matière première, il est important d'évaluer exactement, surtout en zone septentrionale, les principaux acides organiques de la baie, leur évolution au cours de la maturation et leur teneur au moment de la vendange. Ces renseignements fournissent une aide précieuse à l'œnologue. Dès lors cette connaissance immédiate souvent liée à un grand nombre de déterminations, nécessite l'emploi de méthodes rapides. Celles-ci, automatiques, autorisent de fortes cadences d'analyse sur des échantillons et de faibles quantités de réactifs. Ces avantages sont particulièrement appréciables pour les laboratoires traitant de grandes séries. Nous disposons d'un tel équipement et utilisons pour le dosage de l'acide tartrique la réaction colorée avec le métavanadate d'ammonium. Malgré nos efforts pour appliquer cette méthode dans les conditions préconisées, les résultats restent mal maîtrisés. L'analyse en flux continu donne des valeurs trop faibles de l'ordre de 20 p. 100 par rapport à la méthode de REBELEIN qui repose sur le même principe et que nous avons prise comme référence.

Cette différence a été caractérisée comme étant due à l'influence de certains constituants du vin. M^me^ S. BRUN, en 1969, a souligné l'interférence des acides malique et lactique qui provoquent une diminution de la coloration du réactif vanadique en formant un complexe polyacide avec ce dernier et, par ailleurs, rappelé que le mode opératoire décrit par REBELEIN en 1961 prévoit une correction de l'interférence de ces acides.

Dans le cas de notre étude où nous cherchons à appliquer une méthode rapide et précise du dosage de l'acide tartrique, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'interaction de l'acide malique en raison de son importance dans les moûts et les vins de notre région.

Nous avons employé les trois méthodes suivantes : la méthode REBELEIN, la méthode BLOUIN-VIDAL et une méthode en flux continu, qui reposent sur la réaction colorée au métavanadate.

La méthode en flux continu semble mieux adaptée aux besoins du laboratoire à cause de sa réelle rapidité et de sa reproductibilité. Mais l'inexactitude des résultats par rapport à la méthode de REBELEIN nous a incités à une mise au point. La méthode REBELEIN (recueil OIV 1978), quoique peu rapide, est utilisée comme référence en raison de la sélectivité de son dosage et de sa reproductibilité. La méthode proposée par BLOUIN-VIDAL, en 1978, est décrite comme méthode rapide ; elle dérive de la méthode de REBELEIN mais ne tient pas compte de la présence des autres acides organiques et est de ce fait moins sélective.

MATERIEL ET METHODES

I — ECHANTILLONNAGE.

Quinze échantillons de moûts pasteurisés, de concentrations variées en acides malique et tartrique, ont été choisis. Ces moûts sont issus de baies prélevées à cinq stades de maturation bien déterminés (7, 14, 21, 28 septembre et 5 octobre lors de la récolte 1983). Ils proviennent du cépage Chenin implanté sur trois terroirs différents (1 VER, 1 MOU, 1 COU).

II — TECHNIQUES ANALYTIQUES.

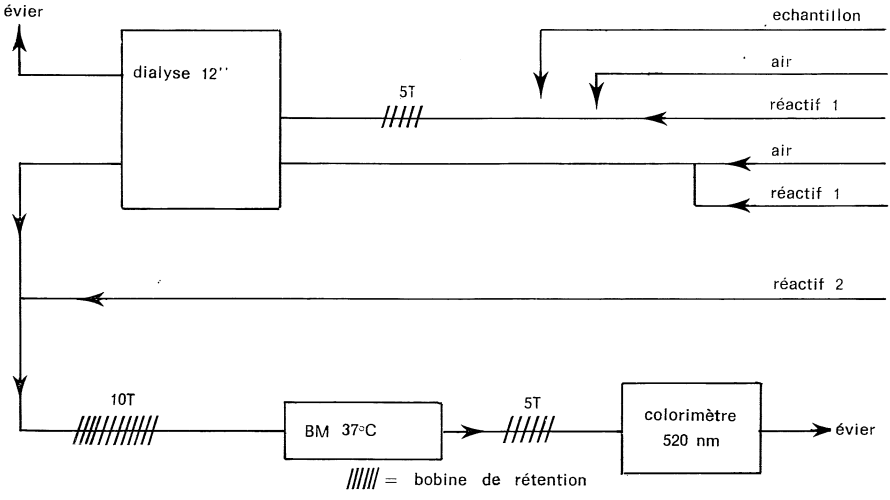
Six dosages d'acide tartrique sont effectués par les trois méthodes sur chacun des échantillons filtrés au préalable. L'acide malique est dosé deux fois par voie enzymatique. Tous les résultats sont exprimés en g par litre.

a) **Méthode REBELEIN.**

L'acide tartrique ainsi que les acides malique, lactique et citrique sont fixés sur une résine échangeuse d'ions Merck (III) fortement basique. Après élution au sulfate de sodium qui doit être très lente (1 goutte/5 secondes), l'acide tartrique est dosé colorimétriquement en formant un complexe avec le métavanadate. Le prélèvement de deux quantités aliquotes sert d'une part à doser tous les acides réagissant avec le métavanadate et, d'autre part, après élimination de l'acide tartrique par oxydation sélective au périodate de sodium, à déterminer les acides restant en solution : la différence de coloration nous donne la concentration en acide tartrique lue à 490 nm.

b) **Méthode BLOUIN-VIDAL.**

La méthode BLOUIN-VIDAL moins spécifique mais plus rapide dose directement l'acide tartrique des moûts et des vins. Le métavanadate réagit avec l'acide tartrique en milieu tamponné, en formant un complexe coloré jaune mesuré à 520 nm par rapport à un essai à blanc préparé dans les mêmes conditions.



Réactif 1		Réactif 2	
Solution d'acétate de sodium		Solution de métavanadate	
CH_3COONa à 27 %	320 ml	NH_4VO_3	4 g
CH_3COOH concentré	80 ml	NaOH N	150 ml
Bridj sol. 30 %	1 ml	CH_3COONa 27 %	200 ml
H_2O distilée qsp	1 000 ml	H_2O distilée qsp	500 ml

Fig. 1. Schéma de principe de l'autoanalyseur.

c) **Méthode en flux continu.**

Nous avons utilisé un autoanalyseur à flux segmenté par de l'air qui dose l'acide tartrique colorimétriquement selon le principe BLOUIN-VIDAL (voir figure 1 le schéma de principe de l'autoanalyseur et composition des réactifs). Les échantillons sont dosés suivant l'échelle de 0 à 5 g par litre après établissement d'une gamme étalon.

RESULTATS

I — DOSAGE DES ACIDES TARTRIQUE ET MALIQUE.

Les résultats moyens des dosages d'acide tartrique et malique sont présentés dans le tableau I.

a) L'intervalle de confiance à 5 p. 100 (DAGNELIE, 1978) nous permet de constater une bonne reproductibilité pour l'ensemble des méthodes. La méthode REBELEIN, pour certains échantillons, donne des intervalles de confiance un peu élevés. Les erreurs sont occasionnées par une lecture difficile de l'absorbance qui doit respecter impérativement le temps de 1 mn 30 après introduction du réactif vanadique. La bonne reproductibilité de la méthode en flux continu nous permettra de n'effectuer que deux dosages par échantillon.

TABLEAU I

Teneurs en acides tartrique et malique suivant le degré de maturation et les méthodes de dosage de l'acide tartrique.

		1 VER					1 MOU					1 COU				
Dates de prélèvements		7/9	14/9	21/9	28/9	5/10	7/9	14/9	21/9	28/9	5/10	7/9	14/9	21/9	28/9	5/10
Méthode REBELEIN	[AT]	6.71	5.91	5.77	5.39	5.14	6.89	6.33	5.92	5.66	5.62	8.75	7.32	5.58	5.95	5.36
	IC	.07	.08	.11	.05	.24	.06	.06	.12	.24	.19	.06	.08	.09	.25	.06
Méthode BLOUIN-VIDAL	[AT]	5.72	5.08	4.99	4.97	4.85	5.87	5.60	5.35	5.09	5.20	7.84	6.44	4.67	5.44	5.18
	IC	.07	.02	.02	.05	.06	.01	.13	.03	.04	.16	.07	.04	.04	.06	.07
Méthode automatique	[AT]	5.29	4.79	4.74	4.57	4.44	5.70	5.30	4.98	4.88	4.91	6.94	6.10	4.79	5.05	4.87
	IC	.02	.01	.02	.02	.02	.02	.03	.02	.01	.04	.03	.03	.02	.03	.02
Voie enzymatique	[AM]	18.20	15.34	13.22	11.05	8.74	15.38	13.85	12.42	11.03	9.28	22.13	16.37	11.88	11.35	8.44

L'intervalle de confiance (IC) est exprimé en g par litre.
L'ensemble des échantillons couvre une gamme de 8 à 22 g par litre pour les teneurs en acide malique et de 5 à 8 g par litre pour l'acide tartrique.

b) Par ailleurs, les trois méthodes donnent des résultats différents pour un même échantillon. Celle préconisée par l'OIV, prise comme référence, nous autorise à considérer comme erreurs les écarts de dosage par rapport aux autres méthodes.

Les teneurs en acide tartrique déterminées par les méthodes BLOUIN-VIDAL et chaîne d'analyse donnent des résultats inférieurs, les écarts varient de 5,6 p. 100 à 21,2 p. 100. Les pourcentages d'erreurs par rapport à la méthode de référence sont plus élevés lors du dosage en flux continu. Ils proviennent vraisemblablement de la différence de concentration entre les réactifs et les prises d'essai d'échantillon par rapport à la méthode BLOUIN-VIDAL.

Les erreurs régressent suivant le degré de maturation essentiellement dues à la dégradation de l'acide malique (Tableau II). L'hypothèse de l'influence de cet acide (M^{me} S. BRUN, 1969) paraît justifiée pour la détermination de l'acide tartrique par les méthodes BLOUIN-VIDAL et chaîne d'analyse en flux continu.

TABLEAU II

Pourcentages d'erreurs données par les méthodes BLOUIN-VIDAL et automatique par rapport à la méthode REBELEIN.

	1 VER		1 MOU		1 COU	
Dates	X	Y	X	Y	X	Y
7/9	14,7	21.2	14.8	17.3	10.4	20.7
14/9	14,0	18.9	11.6	16.2	12.0	16.6
21/9	13.5	17.5	9.6	15.8	16.3	14.2
28/9	7.8	15.2	10	13.7	8.5	15.1
5/10	5.6	13.6	7.5	12.6	9.2	9.2

$$X = \frac{[AT]\ \text{Rebelein} - [AT]\ \text{Blouin-Vidal}}{[AT]\ \text{Rebelein}} \times 100$$

$$Y = \frac{[AT]\ \text{Rebelein} - [AT]\ \text{Flux continu}}{[AT]\ \text{Rebelein}} \times 100$$

II — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ACIDE MALIQUE SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE EN SOLUTION PURE.

La mise en évidence de l'influence de l'acide malique est effectuée à partir de cet acide (soit 1, 3, 5 et 7 g par litre) à des solutions pures d'acide tartrique de concentrations connues (1, 2, 3 g par litre) (Tableau III).

TABLEAU III

Influence des teneurs en acide malique sur le dosage en solution pure de l'acide tartrique.

[AM] / [AT]	0	1	3	5	7	Régression linéaire à P = 0.05	Cœfficient corrélation
1	1.018	0.916	0.724	0.538	0.350	$y_1 = -0.085\ x_1 + 1.05$	0.99
2	1.981	1.890	1.700	1.510	1.340	$y_2 = -0.084\ x_2 + 2.02$	0.99
3	2.990	2.899	2.724	2.528	2.353	$y_3 = -0.083\ x_3 + 3.03$	0.99
						$\overline{\alpha} = 0.084$	

TABLEAU IV

Influence des teneurs en acide malique sur le dosage dans les moûts de l'acide tartrique.

[CAM]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Moût 1 [AT]	2.751	2.664	2.578	2.50	2.42	2.35	2.26	2.177	2.077	2.020	1.933
Moût 2 [AT]	2.291	2.201	2.121	2.051	1.971	1.901	1.811	1.731	1.631	1.581	1.501
Moût 3 [AT]	2.978	2.883	2.798	2.728	2.643	2.573	2.483	2.403	2.293	2.258	2.163

Régressions linaires obtenues à P = 0.05.

Moût n° 1 $y_1 = -0.0813\ x_1 + 2.745$ $R^2 = 0.99$
Moût n° 2 $y_2 = -0.0791\ x_2 + 2.288$ $R^2 = 0.99$
Moût n° 3 $y_3 = -0.0804\ x_3 + 2.975$ $R^2 = 0.99$

Le dosage est effectué par la chaîne d'analyse à flux continu.

Les résultats obtenus montrent une diminution de la concentration d'acide tartrique. Celle-ci est inversement proportionnelle à la teneur en acide malique. Il est établi une corrélation significative. L'hypothèse de l'influence de l'acide malique sur le dosage en flux continu de l'acide tartrique est justifiée. Le cœfficient α des droites de régression est voisin quelle que soit la teneur en acide tartrique en solution pure. Nous déduisons la concentration réelle :

[Ac tartrique] = [AC tartrique obtenu par flux continu] + 0.09 × [Am].

Le cœfficient de l'interaction en solution pure doit être précisé pour la détermination de l'acide tartrique dans le cas des moûts.

III — INFLUENCE DE L'ACIDE MALIQUE SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE DES MOUTS PAR ANALYSE EN FLUX CONTINU.

La teneur en acide tartrique est déterminée, sur trois moûts différents, par la chaîne à flux continu. Des quantités d'acide malique équivalentes à des concentrations variant de 1 à 10 g par litre sont ajoutées à chacun des moûts. La détermination de l'acide tartrique de chaque échantillon est alors effectuée (Tableau IV).

Comme en solution pure, l'interaction de l'acide malique sur le dosage de l'acide tartrique des moûts est mise en évidence avec une corrélation significative de 0.99, la fidélité du cœfficient de régression obtenu pour chacune des droites nous autorise à appliquer la correction suivante aux dosages de l'acide tartrique déterminés en flux continu.

$$y = 0.08x + b$$

y = concentration en acide tartrique.

x = concentration en acide malique déterminée par voie enzymatique.

b = concentration en acide tartrique déterminée par la chaîne à flux continu.

IV — COMPARAISON ET VERIFICATION DES RESULTATS.

La correction est appliquée sur les teneurs en acide tartrique effectuées par la chaîne d'analyse des trois moûts (Tableau I) pris à des stades de maturité différents (Tableau V).

Les résultats obtenus après application de ce cœfficient et en tenant compte des teneurs en acide malique de chaque moût concordent avec ceux obtenus par la méthode de référence (Figure 2). Les écarts constatés (légèrement supérieurs à 0,1 g par litre en moyenne) restent dans la limite des erreurs calculées lors des dosages réalisés par la méthode REBELEIN. La bonne concordance des résultats nous autorise

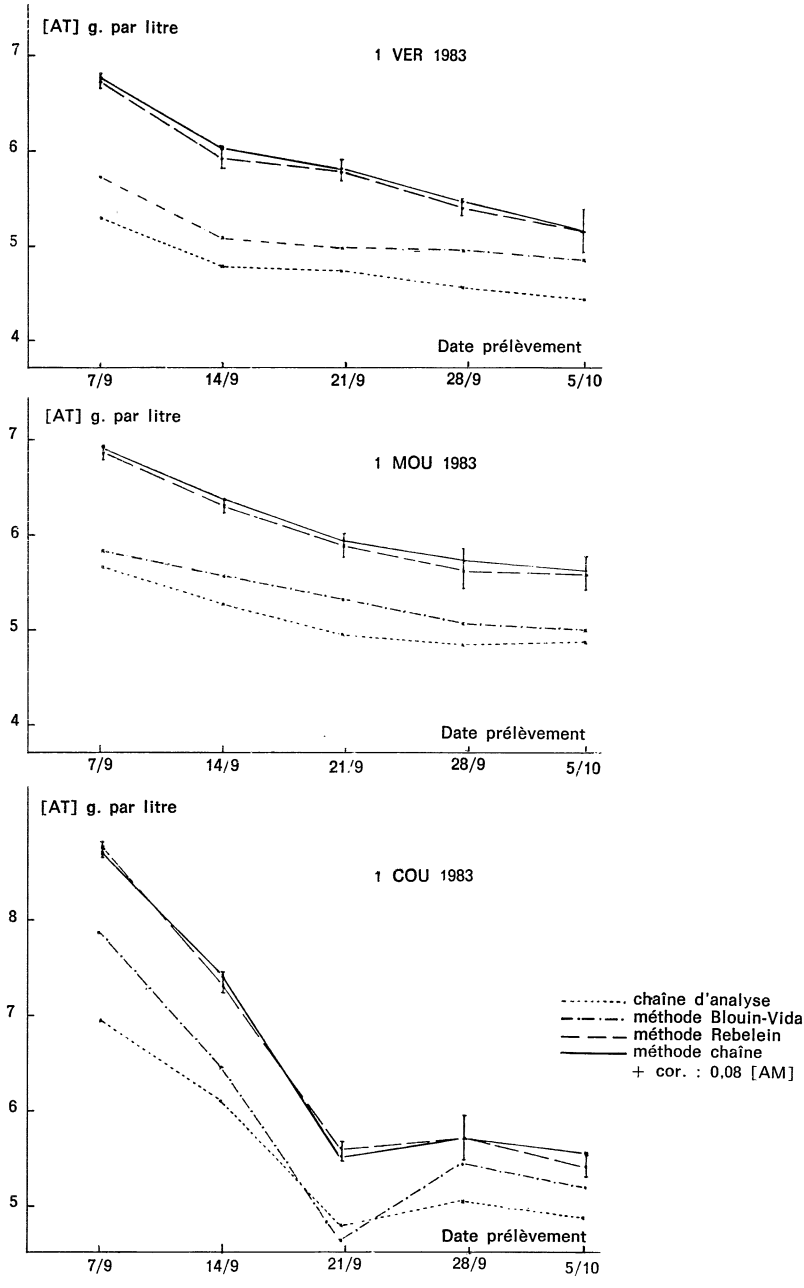


Fig. 2. Teneurs en acide tartrique déterminées par les trois méthodes de dosage. Interaction de l'acide malique des moûts 1 VER 1 MOU 1 COU à des stades de maturité différents au cours de l'année 1983.

à élargir cette correction à toutes les analyses de moûts réalisées sur la chaîne à flux continu.

TABLEAU V

Teneur en g par litre de l'acide tartrique corrigé des moûts : 1 VER, 1 MOU, 1 COU à 5 stades de maturité différents par rapport aux teneurs établies par la méthode usuelle prise comme référence.

	1 VER				1 MOU				1 COU			
Date	[AT] (1)	[AM]	[AT] (2)	[AT] (3)	[AT] (1)	[AM]	[AT] (2)	[AT] (3)	[AT] (1)	[AM]	[AT] (2)	[AT] (3)
7/9	5.29	18.10	6.73	6.71	5.70	15.38	6.93	6.89	6.94	22.13	8.71	8.75
14/9	4.79	15.34	6.01	5.91	5.30	13.85	6.40	6.33	6.10	16.37	7.40	7.32
21/9	4.74	13.32	5.79	5.77	4.98	12.42	5.97	5.92	4.79	11.88	5.74	5.58
28/9	4.57	11.05	5.45	5.39	4.88	11.03	5.76	5.66	5.05	11.35	5.95	5.95
5/10	4.44	8.79	5.14	5.14	4.91	9.28	5.65	5.62	4.87	8.44	5.54	5.36

(1) Flux continu ; (2) corribé ; (3) méthode de référence.

CONCLUSION

Cette étude comparative a permis de mettre en évidence l'interaction de l'acide malique sur le dosage de l'acide tartrique en flux continu selon le principe BLOUIN-VIDAL, interaction déjà signalée par REBELEIN et corrigée dans la méthode qu'il a proposée. En appliquant le facteur correctif, la chaîne en flux continu donne de bons résultats pour la détermination des teneurs en acide tartrique des moûts.

Toutefois ce cœfficient de corrélation devra être déterminé pour chaque type de matériel d'analyse en flux continu qui utilise le principe dérivé de la méthode rapide BLOUIN-VIDAL.

Il est à signaler que l'emploi d'un tel dispositif automatique de dosages permet d'écarter les erreurs dues à des manipulations successives.

De plus elle présente l'avantage de permettre une cadence d'analyse plus importante que la méthode de référence.

Sa bonne répétabilité, moins de 1 p. 100 d'erreur en moyenne, l'avantage et elle peut être recommandée aux laboratoires de contrôle traitant de grandes séries d'échantillons.

Manuscrit reçu le 13 août 1985 ; accepté pour publication le 14 octobre 1985.

RESUME

Les auteurs ont constaté que la méthode en flux continu, qu'ils utilisent pour doser l'acide tartrique dans les moûts et les vins basée sur la réaction colorée avec le métavanadate et dérivée de la méthode rapide de BLOUIN-VIDAL ne donne pas satisfaction. Ils constatent des écarts inférieurs à 20 p. 100 par rapport à la méthode de REBELEIN qui repose sur le même principe. Ces écarts sont dûs à l'interférence des autres acides organiques du moût et du vin, notamment l'acide malique, interférence corrigée dans la méthode de REBELEIN. La comparaison des trois méthodes précitées les conduit à proposer pour la méthode en flux continu l'application d'un facteur correctif pour tenir compte de la présence de l'acide malique en concentration importante dans les moûts du Val de Loire.

SUMMARY

The authors noted that the continuous flow method based on the colorimetric method with metavanadate, derived from the method of BLOUIN-VIDAL, fot the tartaric acid determination was not satisfactory. They noted variations, by 20 p. 100 lower, compared with the method of REBELEIN based on the same principe. These variations are due to the interference with the other organic acids of musts and wines, especially malic acid, which is limited in the method of REBELEIN. The comparison of the three methods induce the authors to propose for the continous flow method the utilisation of a factor to correct for the presence of malic acid at large concentration in the musts of Val de Loire.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren haben festgestellt, dass die Methode des durchgehenden Flusses, basieren auf der Farbreaction mit Metavenadate und abgeleitet von der schnellen Blouin-Vida'methode, die sie gewoehnlich zur Dosierung der Weinsaeuren anwenden, im Most jedoch und im Wein unbefriedigend bleibt.

Sie stellen im Vergleich zu Rebeleinmethode, die sich auf das gleiche Prinzip beruft, Unterschiede von weiniger als 20 p. 100 fest. Diese Abweichungen ergeben sich aus dem Einfluss anderer Weinsaeuren im Most un im Wein, dazu gehoert insbesondere die malische Saeure, der jedoch in der Rebeleinmethode verbessert wird. Durch den Vergleich der drei obenerwaehnten Methoden angeregt schlaegt man fuer die Methode des durchgehenden Flusss die Anwendung eines corrigierenden Faktors vor. Dieser beruecksichtigt das Vorhandensein der malischen Saeure, die in wichtiger Konzentration im Most des Val de Loire corliegt.

RESUMEN

Uno de los métodos de dosificación del ácido tartárico en los mostos o en los vinos era aquel inspirado de BLOUIN-VIDAL, fundado en la formación de un complejo colorado enter dicho ácido et iones metavanadato VO_3^-.

Este método plantea ciertos problemas debidos a los otros ácidos como el málico, que falsifican los resultados.

Se discute aquí del mejor método que pueda ser aplicado a análisis en serie de vinos y que evite el error evocado.

RIASSUNTO

Gli autori hanno constatato che il metodo in flusso continuo che utilizzano per il dosaggio dell'acido tartirico nei mosti e nei vini, basato sulla reazione colorata con il metavanadate e derivato dal metodo rapido di BLOUIN-VIDAL non da soddisfazione. Loro constatano variazioni inferiori di 20 p. 100 rispetto al metodo di REBELEIN che si basa sullo stesso principio. Queste variazioni sone dovute all'interferenza degli altri acidi organici del mosto e del vino particolarmente l'acido malico, interferenza correta nel metodo di REBELEIN. Il paragone dei tre metodi precitati conduce loro a proporre con il metodo in flusso continuo, l'applicazione d'un fattore correttivo per tener conto della presenza dell'acido malico in concentrazione importante nei mosti della Valle della Loira.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BLOUIN J. et VIDAL M., 1978. Dosage colorimétrique rapide de l'acide tartrique dans les moûts et les vins. *Revue Française d'Œnologie,* **70**, 39-46.

BRUN Suzanne, 1969. Les méthodes de dosage de l'acide tartrique. *Revue Française d'Œnologie,* **33**, 5-11.

DAGNELIE P., 1978. Théorie et méthode statistique, vol. 2, 1978. *Presses agronomiques de Gembloux.*

MARTINIERE P. et SUDRAUD P., 1968. Comparaison de quelques méthodes de dosage de l'acide tartrique dans les vins. *Connaissance Vigne Vin,* **2**, 41-51.

Recueil des méthodes internationales d'analyses des vins. OIV, 11, rue Roquépine, Paris. Acide tartrique 1978, A12, 161-167.

REBELEIN, 1961. *Deutsche Lebensmittel Rundschau,* **2**, 36-41.