Connaissance Vigne Vin 1976, **10**, N° 4, 391-407.

LE GAZ CARBONIQUE DES VINS
I. — DOSAGE A L'AIDE D'UNE ELECTRODE SPECIFIQUE COMPARAISON AVEC LES METHODES TRADITIONNELLES

Aline LONVAUD-FUNEL et P. RIBÉREAU-GAYON

Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux II
351, Cours de la Libération, 33405 Talence (France)

INTRODUCTION

Le gaz carbonique est présent dans tous les vins, non seulement les vins mousseux mais aussi les vins tranquilles. Dans ces derniers, auxquels cette étude est essentiellement consacrée, la fermentation alcoolique et la fermentation malolactique sont les principales origines de ce constituant, dissous à des doses variables. Le vin nouveau contient de 1,5 à 2,0 g par litre de CO_2, ce qui correspond à la saturation ; au cours de la conservation, il en perd une partie plus ou moins importante suivant les manipulations qu'il subit. Par conséquent les teneurs au moment de la mise en bouteilles peuvent être variables.

D'autre part au point de vue organoleptique, le gaz carbonique joue un rôle important dans le caractère des vins, même à des doses inférieures à la limite de perception du pétillement (P. RIBÉREAU-GAYON et A. LONVAUD-FUNEL, 1976).

On voit donc l'intérêt d'étudier l'évolution de ce constituant et les possibilités d'intervention permettant d'en ajuster la concentration suivant les caractères organoleptiques recherchés pour les différents types de vins ; l'aspect technologique de cette question sera discuté dans une publication ultérieure.

Nous décrivons dans ce travail les différentes méthodes de dosage du gaz carbonique dans les vins.

Plus particulièrement nous avons mis au point une technique originale utilisant une électrode spécifique qui permet des dosages précis et sensibles même dans les vins relativement pauvres en CO_2 ; elle constitue une bonne méthode de référence mais nécessite un matériel relativement

complexe. Pour le contrôle courant, il existe plusieurs méthodes classiques de détermination ; elles sont moins précises mais suffisantes dans la plupart des cas. Nous avons testé les principales et avons comparé leurs résultats à ceux de l'électrode spécifique.

UTILISATION D'UNE ELECTRODE SPECIFIQUE POUR LE DOSAGE DU GAZ CARBONIQUE DANS LES VINS

La mise en œuvre d'une électrode spécifique a été faite à l'Institut d'Œnologie par M. LONVAUD (1975) pour étudier le mécanisme de la fermentation malolactique.

La détermination de la quantité de gaz carbonique dissous dans le vin consiste à mesurer sa pression partielle (pCO_2). L'appareillage utilisé, construit par EISCHWEILER (commercialisé en France par Verfilco), a été conçu, à l'origine, pour la mesure directe des pCO_2 sanguines.

— Principe

Lorsque du gaz carbonique diffuse dans de l'eau, ou une solution bicarbonatée, il en modifie le pH. Le CO_2 est d'abord hydraté en acide carbonique dont la dissociation provoque une variation de pH.

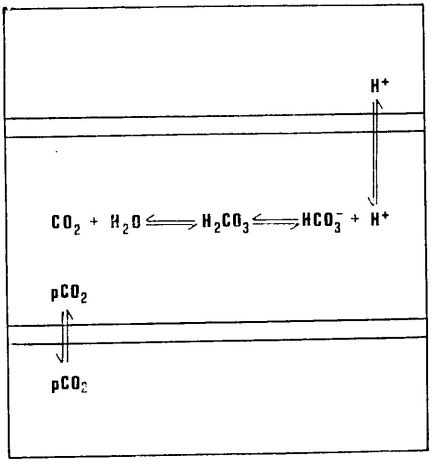


Fig. 1. — Principe de l'électrode spécifique pour la mesure de pCO_2.

Une membrane de téflon, de 6 ou 12 µ d'épaisseur est interposée entre la solution de bicarbonate et celle dont on mesure la pCO_2 ; elle est perméable aux petites molécules non chargées, en particulier au gaz carbonique (fig. 1).

La variation de pH produite dans l'électrolyte est proportionnelle à log pCO_2. Elle est mesurée par une électrode de verre avec une électrode de référence au calomel.

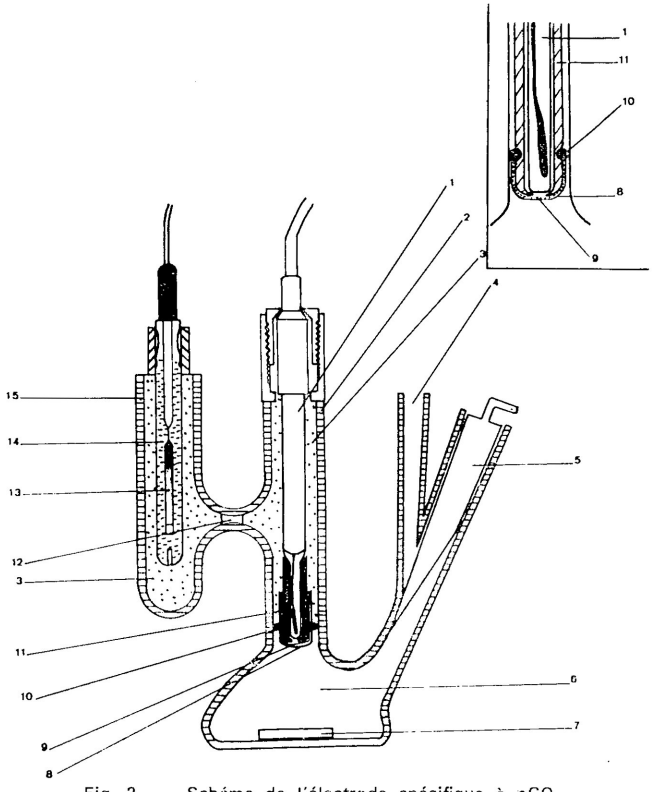


Fig. 2. — Schéma de l'électrode spécifique à pCO_2

1 : électrode de verre
2 : logement de l'électrode de verre
3 : électrolyte (bicarbonate)
4 : introduction de l'échantillon
5 : robinet cylindroconique
6 : cuve de mesure
7 : barreau aimanté
8 : membrane de téflon
9 : membrane intermédiaire saturée d'électrolyte
10 : joint torique
11 : support de la membrane de téflon
12 : pont de jonction poreux
13 : électrode de référence au calomel
14 : solution saturée de KCL
15 : logement latéral de l'électrode de référence

— Description de l'appareil

L'unité de micromesure pCO_2 comprend (fig. 2) :

a) - une électrode de mesure constituée par une électrode de verre à l'extrémité de laquelle est fixée par un joint torique une membrane en

téflon ; entre l'électrode de verre et la membrane de téflon est interposée une membrane intermédiaire en papier filtre imprégnée d'une solution de bicarbonate de sodium 10^{-3}M ;

b) - une électrode de référence (électrode au calomel) ;

c) - une cuve de mesure munie d'un robinet cylindroconique et d'une agitation par barreau aimanté.

Un pont de matière poreuse relie les logements des deux électrodes. L'ensemble est thermostaté par circulation d'eau (fig. 3).

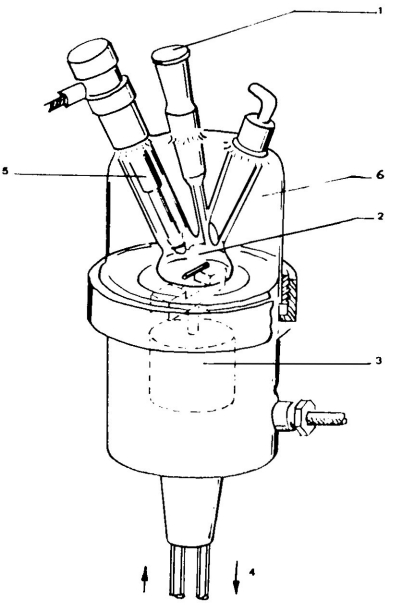


Fig. 3. — Schéma du montage pour la mesure du gaz carbonique à l'aide d'une électrode. L'électrode de référence n'apparaît pas sur le schéma.

1 : introduction de l'échantillon
2 : cuve de mesure
3 : agitation
4 : circulation de l'eau thermostatée
5 : électrode de verre
6 : chambre thermostatée

Les électrodes sont reliées à un potentiomètre de mesure dont le cadran est gradué directement en pression partielle exprimée en mmHg. Eventuellement la mesure peut être enregistrée.

— **Etalonnage de l'appareil**

Avant d'entreprendre une série de mesures on doit étalonner l'appareil. Pour cela on utilise des mélanges gazeux d'azote et de gaz carbonique:

CO_2 = 2,20 p. 100 ± 0,06 p. 100 N_2 qsp 100 p. 100

CO_2 = 5,24 p. 100 ± 0,15 p. 100 N_2 qsp 100 p. 100

Ces gaz sont contrôlés par spectrométrie infrarouge par le fournisseur.

Les gaz étalons passent dans un circuit de préchauffage et d'humidification avant d'arriver dans la cellule de mesure. Lorsque l'équilibre des pressions est établi, on ajuste la pCO_2 lue sur le cadran de l'appareil à la valeur théorique calculée pour les mélanges étalons employés.

La formule de calcul est :

$$pCO_2 = \frac{x}{100} (P - PH_2O) \text{ mmHg}$$

x = pourcentage en CO_2 du mélange gazeux.
P = pression atmosphérique au moment de l'étalonnage.
PH_2O = tension de vapeur d'eau à la température de la mesure.

A la pression de 760 mmHg et à 25 °C la pression partielle correspondant au gaz à 2,2 p. 100 de CO_2 est :

$$p\,CO_2 = \frac{2,2}{100} (760 - 23,75)$$

$$p\,CO_2 = 16,2 \text{ mmHg}$$

Pour l'autre gaz étalon (5,24 p. 100), pCO_2 = 38,58 mmHg

— **Mesure d'une pression partielle dans le vin**

La quantité de CO_2 dissous dans les vins impose une dilution de l'échantillon pour que la pCO_2 atteinte reste dans les limites de l'étalonnage.

La dilution est réalisée à l'intérieur même de la cuve de mesure au préalable remplie d'eau (volume total 2,2 ml). On injecte la prise d'essai de vin à l'aide d'une seringue au fond de la cuve ; l'excès d'eau est éliminé au moment de la fermeture du robinet cylindroconique. Il résulte de nos mesures qu'une prise d'essai de 200 µl convient pour la majorité des vins tranquilles. Les prises d'essais sont de 500 µl pour ceux dont

la teneur en CO_2 est faible (inférieure à 100 mg par litre). Il est aussi possible d'analyser les vins mousseux ; pour cela après refroidissement de l'échantillon à — 5 °C environ, on fixe le CO_2 par addition de soude à 50 p. 100. Dans ce cas, l'eau de la cuve d'analyse est remplacée par une solution tampon à pH 3 afin que le CO_2 de la prise d'essai (10 à 20 µl) soit libéré pour être mesuré.

L'établissement de l'équilibre des pCO_2 de part et d'autre de la membrane de téflon a une allure exponentielle en fonction du temps. La vitesse de stabilisation dépend de la quantité de gaz carbonique dans la prise d'essai mais aussi de la vitesse de diffusion de ce gaz à travers la membrane de téflon.

La résistance à la diffusion, créée par la membrane de téflon, dépend de son épaisseur. Aux membranes de 12 µ nous préférons celles de 6 µ, plus fragiles mais dont le temps de réponse est plus court. La vitesse de diffusion du CO_2 est aussi accélérée par l'agitation ; c'est pourquoi, dès que la prise d'essai a été injectée, le mélange eau-vin est constamment agité par un barreau magnétique. Le temps nécessaire pour obtenir la stabilisation de pCO_2 est variable (entre 2 et 15 minutes) en fonction de nombreux facteurs (teneur en CO_2, épaisseur de la membrane, état de cette membrane, ...) dont certains sont mal définis ; pour cette raison l'enregistrement de la mesure simplifie la manipulation. Lorsque la pression partielle est stabilisée, on note la valeur obtenue à partir de laquelle sont effectués les calculs nécessaires pour exprimer la teneur en CO_2 du vin en mg par litre.

— **Expression des résultats**

Soit :

— α le coefficient de solubilité du CO_2 dans le vin à la température de la mesure.

— pCO_2 la pression partielle à l'équilibre.

— v le volume en µl de la prise d'essai.

On démontre (LONVAUD-FUNEL, 1976) que la quantité de gaz carbonique dissous dans le vin est donnée par l'expression :

$$q = \frac{\alpha . \, pCO_2}{v} \times 5{,}72.10^2 \text{ mg par litre}$$

Le coefficient de solubilité du CO_2 dans le vin dépend principalement de son titre alcoométrique et de sa teneur en sucres. Pour les vins que nous analysons dont la dilution porte le titre du mélange à 1 ° d'alcool environ, nous prenons pour le calcul $\alpha = 0{,}75$ litre de gaz par litre à 25 °C et sous 1 atmosphère.

Si la prise d'essai est 200 µl on a :

$q = 21{,}5 \times pCO_2$ mg par litre.

Pour déterminer la reproductibilité de cette méthode nous avons fait l'étude statistique de séries de mesures effectuées dans les mêmes conditions. La reproductibilité est liée à l'état de la membrane de téflon qui doit être remplacée toutes les 4 à 5 semaines. L'erreur relative est de 1 p. 100 pour une série de mesures effectuées avec une membrane de 6 µ cinq jours après le montage de l'électrode ; 3 à 4 semaines après les résultats sont de l'ordre de 5 p. 100. Avec une membrane de 12 µ la reproductibilité est un peu moins bonne.

En conclusion, l'utilisation de l'électrode spécifique constitue une méthode rapide, précise et simple de dosage du gaz carbonique dans les vins. La mesure est directe, sans référence à un échantillon dégazé. Elle permet d'analyser absolument tous les types de vins, depuis les plus pauvres en gaz carbonique jusqu'aux vins mousseux. Mais le principal inconvénient de cette technique est la nécessité d'un appareillage complexe et onéreux.

LES AUTRES METHODES DE DOSAGE DU GAZ CARBONIQUE COMPARAISON AVEC L'ELECTRODE SPECIFIQUE

Parmi les nombreuses méthodes existant pour le dosage du gaz carbonique dans les vins, nous avons choisi de tester les plus simples ; elles sont basées sur des principes différents. Ce sont les méthodes volumétrique, gazométrique, manométrique et titrimétrique.

Les résultats des dosages ont été comparés à ceux donnés par l'électrode spécifique en traçant des diagrammes de dispersion (fig. 4, 5, 6, 8, 9) à partir desquels on a obtenu l'équation des droites de régression qui montrent les corrélations existantes.

— Méthode volumétrique

Il existe plusieurs modes opératoires pour le dosage volumétrique du CO_2. Nous avons utilisé la méthode décrite par HENNIG et LAY (1967). Le CO_2 dissous dans le vin est extrait par ébullition sous reflux et entraîné par un courant d'air décarboniqué dans des barboteurs où il est fixé par une solution alcaline. L'excès de cette solution est ensuite dosé par acidimétrie et l'on détermine ainsi la quantité de gaz carbonique contenu dans la prise d'essai de vin. Le SO_2 du vin est préalablement oxydé par addition d'eau oxygénée afin qu'il ne soit pas entraîné comme le CO_2, ce qui fausserait le dosage. L'ébullition doit durer 30 minutes ; compte-tenu du temps nécessaire pour la préparation de la manipulation et pour la titration finale, une seule détermination nécessite environ 45 minutes.

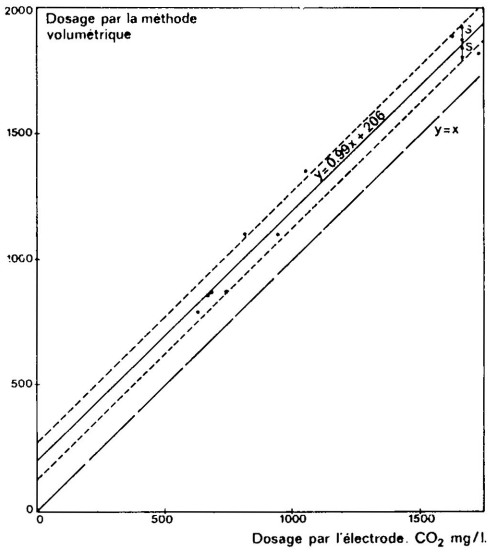


Fig. 4. — Corrélation entre méthode volumétrique et électrode spécifique.

La reproductibilité de la méthode est de l'ordre de 10 p. 100 en général pour des vins contenant plus de 400 mg par litre. La comparaison avec les résultats de l'électrode est faite sur la figure 4; on constate que la droite de régression est pratiquement parallèle à la droite Y = X mais le décalagge correspond à 206 mg par litre ; les résultats sont donc en général faussés par excès. Indépendamment des manipulations complexes qu'elle nécessite, cette méthode n'est pas utilisable pour les vins pauvres en CO_2 (moins de 500 mg par litre).

ISVV

— **Méthode gazométrique**

Cette méthode nécessite un appareil dérivé de celui de Van Slyke (LIPKA et SCHOPFER, 1972). Elle consiste à extraire par le vide le gaz carbonique dissous dans le vin puis à mesurer son volume à pression atmosphérique ambiante.

Après avoir admis 1 ou 2 ml de vin dans l'appareil entièrement rempli de mercure, le vide est créé en abaissant l'ampoule réservoir. La lecture du volume de gaz extrait est faite dans la partie de l'appareil graduée en 1/100 ml, après retour à la pression ambiante.

La quantité de CO_2 exprimée en mg par litre est calculée en multipliant le volume du gaz par un coefficient calculé par les auteurs et dépendant de la température et de la pression. La reproductibilité obtenue par cette méthode est de 10 p. 100 environ pour les vins assez riches en gaz carbonique ; elle manque de précision pour les vins contenant moins de 300 mg par litre.

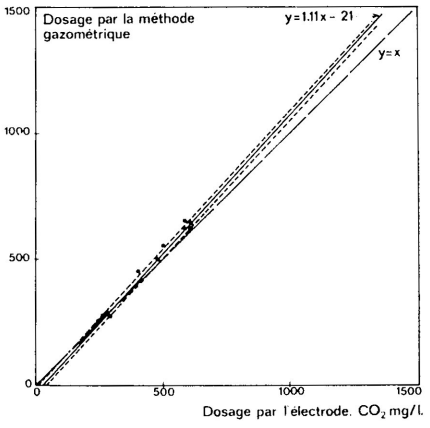


Fig. 5. — Corrélation entre méthode Van Slyke et électrode spécifique.

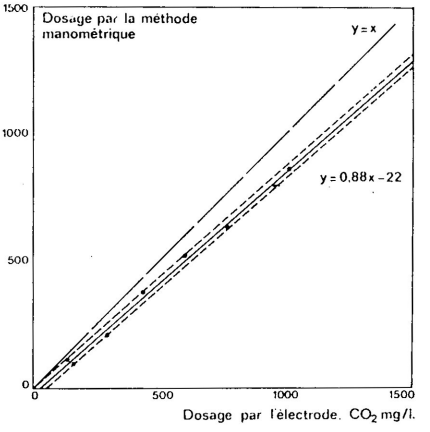


Fig. 6. — Corrélation entre méthode manométrique et électrode spécifique

Cependant la figure 5 montre que les résultats donnés par cette méthode sont assez voisins de ceux obtenus par l'électrode.

La manipulation est simple et assez rapide. Mais un inconvénient provient de l'utilisation du mercure, métal toxique que l'on doit fréquemment nettoyer. En outre, il est parfois difficile d'obtenir un appareil parfaitement étanche au vide ; les causes d'erreur peuvent donc être difficiles à détecter.

— **Méthode manométrique de JAULMES**

Le principe de la méthode est la mesure de l'augmentation de pression due au dégagement du CO_2 du vin (JAULMES et HAMELLE, 1969). L'appareillage comprend un flacon de 1 litre relié à un manomètre à eau. Dans un premier temps on alcalinise le vin (50 ml) par de la soude à 50 p. 100 et on l'agite énergiquement pour le saturer d'air ; par cette opération l'air du récipient est en même temps saturé de vapeur hydro-alcoolique. Le manomètre de l'appareil est réglé au zéro. Après acidification du milieu, on agite à nouveau le flacon ; le gaz carbonique est libéré et se répartit entre le vin et l'atmosphère du flacon en fonction de son coefficient de solubilité. Le flacon est immergé dans un bain d'eau dont on mesure la température ; on lit sur le manomètre la pression, à partir de laquelle on calcule simplement la teneur en CO_2 du vin à l'aide d'une table donnée par l'auteur.

Les résultats obtenus sont satisfaisants si l'on prend quelques précautions pour la manipulation qui reste simple cependant. En particulier, il faut veiller à bien renouveler l'atmosphère du flacon entre deux dosages. L'acide tartrique utilisé pour la réacidification doit être sous forme de gros cristaux dont la solubilisation est plus lente ; on évite ainsi les pertes de CO_2 avant l'obturation du flacon. Enfin l'équilibre de température doit être parfaitement réalisé au moment de la mise au zéro du manomètre, et au moment de la lecture.

Dans ces conditions, l'erreur sur une série de mesures est toujours inférieure à 10 p. 100 même pour des vins relativement pauvres en CO_2 (200 mg par litre). Une corrélation assez satisfaisante des résultats avec ceux donnés par l'électrode spécifique est montrée sur la figure 6.

La méthode manométrique de JAULMES permet donc de doser facilement le gaz carbonique des vins avec une assez bonne précision ; un autre avantage est la simplicité de l'appareillage qu'elle nécessite. Postérieurement à la rédaction de cet article, JAULMES (1976) a proposé une modification du mode opératoire.

— **Méthodes titrimétriques**

Ces méthodes sont basées sur un principe différent des précédentes. Il s'agit de doser le gaz carbonique en tant qu'acide carbonique en titrant l'une de ses deux fonctions (pK 6,5 et 10,3). Plusieurs méthodes de ce

type existent ; nous en avons testé trois. Le dosage se fait toujours par référence avec un échantillon de vin dégazé.

a - **Modes opératoires**

— **Méthode Morrison** (1962). Le vin est titré entre pH 12 environ (mélange de 30 ml NaOH 0,1 N et 20 ml de vin) et pH 8,45, zone correspondant au dosage en retour des acides du vin et de la 2e fonction de l'acide carbonique. Le vin décarboniqué est titré directement par addition de soude jusqu'à pH 7,75. On ajoute pour la titration quelques gouttes d'anhydrase carbonique.

— **Méthode Caputi** (1971). On titre la 1re acidité de l'acide carbonique entre pH 8,6 et 4,0. Préalablement le vin est alcalinisé jusqu'à pH 10-11 par addition de soude concentrée pour fixer tout le CO_2 sous forme de carbonate. Après avoir ajusté le pH à 8,6 on détermine la quantité d'acide (H_2SO_4 0,1 ou 0,05 N) nécessaire pour amener le pH de 8,6 à 4,0. L'échantillon de vin dégazé est titré dans la même zone de pH, mais ne reçoit la soude concentrée qu'après la décarbonication. Cette méthode prévoit aussi l'utilisation de l'anhydrase carbonique.

— **Méthode adaptée du cours de « Brasserie »** (J. de CLERCK, 1963). La titration est faite à partir du pH fixé par le mélange de 30 ml de soude 0,1 N et 20 ml de vin (pH $\sim$ 12) jusqu'à pH 8,3. On dose donc la 2e fonction de l'acide carbonique. La manipulation est la même pour le vin décarboniqué. La mise en œuvre de l'anhydrase carbonique n'est pas prévue.

b - **Rôle de l'anhydrase carbonique :**

Pendant le titrage, lors de l'affusion d'acide, l'ion CO_3^{2-} est transformé en totalité en ion HCO_3^- entre pH 11 et 8,6. Mais le pH peut être momentanément très bas, à l'endroit précis où tombe l'acide ; une partie des ions CO_3^{2-} est susceptible alors de donner H_2CO_3 donc CO_2, au lieu de s'arrêter à la forme HCO_3^-. Ce gaz carbonique peut se dégager avant d'avoir pu être repris par hydratation et neutralisé suivant l'équilibre :

$$H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$$

Si cette dernière réaction est rapide, l'hydratation du CO_2 est lente. Le rôle de l'anhydrase carbonique est de l'accélérer, diminuant ainsi les risques de dégagement du CO_2.

Plusieurs essais ont montré que les différences entre les doses de CO_2 trouvées, avec ou sans anhydrase, ne sont pas significatives, tout au moins pour les vins tranquilles. La présence d'anhydrase carbonique ne paraît donc pas indispensable, à la condition d'effectuer des additions de faibles volumes avec une bonne agitation.

c - **Causes d'erreur :**

— **Influence du sens de titration**

Des dosages réalisés sur les mêmes échantillons avec les trois méthodes titrimétriques décrites ont donné des différences de résultats dont nous avons recherché l'origine. Pour cela les courbes de titration correspondant aux modes opératoires des 3 méthodes ont été tracées point par point **(fig. 7)**.

— courbe a : titration du vin entre pH 12 et pH 3.

— courbe b : titration du vin décarboniqué entre pH 12 et pH 3.

— courbe c : titration du vin décarboniqué entre pH 3 et pH 12.

Sur la figure 7 sont aussi indiqués les milliéquivalents correspondant au CO_2 du vin calculés d'après les différentes méthodes. Ils sont assez voisins pour les méthodes Caputi et « Brasserie », mais différents pour la méthode Morrison. Ce résultat provient pour une part du décalage existant entre les courbes b et c de titration du vin décarboniqué. Le sens de titration modifie donc le résultat final, plusieurs facteurs interviennent sans doute : carbonatation de la soude, production de carbonate aux pH élevés, etc... D'autre part, nous avons constaté que le volume de la solution à titrer n'est pas indifférent ; les courbes de titration de 20 ml de vin décarboniqué et de 20 ml de vin décarboniqué additionné de 30 ml d'eau sont légèrement décalées.

Pour le dosage titrimétrique du CO_2, il est donc indispensable d'effectuer les titrations du vin et du vin décarboniqué exactement dans les mêmes conditions. La seule méthode pour laquelle les manipulations sont strictement identiques est la méthode « Brasserie ».

— **Décarbonication**

Les dosages titrimétriques se font avec le vin décarboniqué comme référence. Il faut donc éliminer au maximum le CO_2 dissous pour éviter

les erreurs, par défaut, sur le résultat final, mais il ne faut pas que la décarbonication sous vide s'accompagne d'une perte d'acidité volatile ou d'un début de concentration. Des dosages réalisés grâce à l'électrode spécifique ont montré qu'il peut rester plusieurs dizaines de mg par litre, après agitation du vin pendant 2 minutes sous le vide d'une trompe à eau. Par contre, on peut admettre qu'une décarbonication satisfaisante est obtenue en réchauffant le vin à 20-25 °C et en l'agitant pendant 3 minutes sous un vide partiel de 30 mmHg environ.

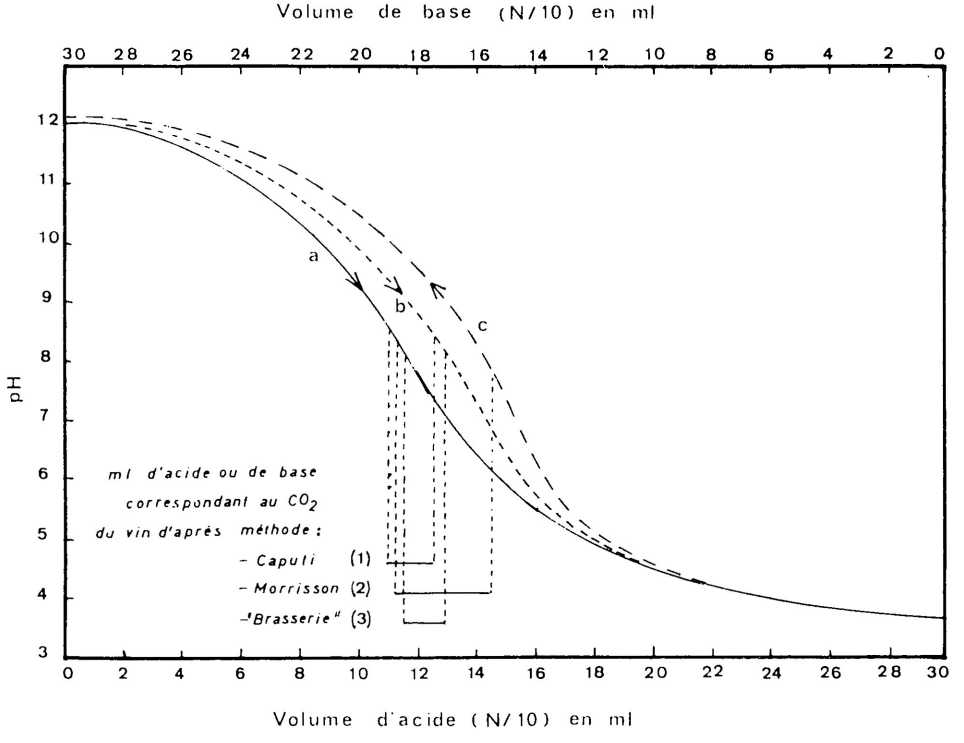


Fig. 7. — Courbes de titration d'un vin

a : 30 ml NaOH 0,1 N + 20 ml vin titre par HCL 0,1 N
b : 30 ml NaOH 0,1 N + 20 ml vin décarbonique titré par HCl 0,1 N
c : 20 ml vin décarboniqué titré directement par NaOH 0,1 N

— Production de carbonate dans les vins à pH élevé

Ces méthodes nécessitent le passage du vin à un pH très élevé, de l'ordre de 10 à 12, ce qui constitue un autre inconvénient. En effet, nous avons observé, dans des vins alcalinisés, la formation de carbonate qui augmente avec le pH, avec le temps et avec la richesse en composés

phénoliques. Ce carbonate est ensuite dosé en retour comme celui qui correspond réellement au CO_2 du vin. Dans un vin rouge, en moins d'une minute à pH 10,0 il peut se former une quantité de carbonate correspondant à 20-25 mg par litre de CO_2, bien entendu cette erreur est annulée si l'on fait les dosages sur le vin et sur le vin décarboniqué exactement dans les mêmes conditions de pH et dans le même temps.

d - Résultats :

Compte tenu de ses nombreuses causes d'erreur nous n'avons pas étudié la méthode Morrison dont les résultats sont imprécis.

Par contre nous avons comparé les deux autres méthodes titrimétriques à l'électrode spécifique (fig. 8 et 9).

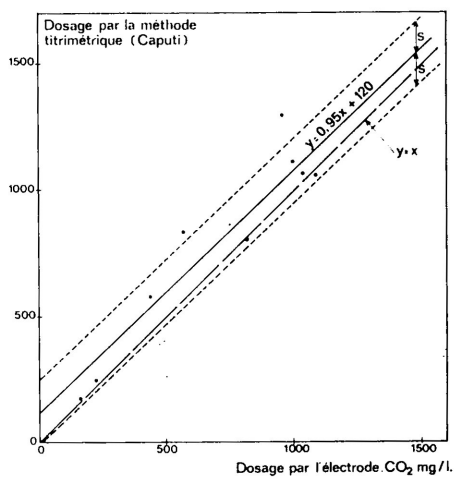


Fig. 8. — Corrélation entre méthode titrimétrique (Caputi) et électrode spécifique

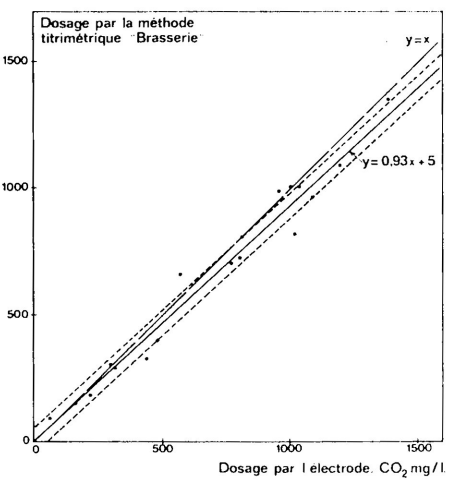


Fig. 9. — Corrélation entre méthode « Brasserie » et l'électrode spécifique

Les droites de régression ont à peu près les mêmes pentes, mais on remarque pour la méthode Caputi (fig. 8) un décalage assez important à l'origine (correspondant à 120 mg par litre de CO_2). De même pour cette méthode l'écart-type S est plus important que pour la méthode « Brasserie ». C'est donc finalement cette dernière méthode qui donne les meilleurs résultats lorsqu'on la compare avec l'électrode spécifique. Dans les meilleures conditions, la précision est de 5 à 10 p. 100 ; elle se prête bien au dosage dans les vins pauvres en CO_2 (de l'ordre de 200 mg par litre).

CONCLUSION

Les meilleurs résultats de dosage du gaz carbonique dans les vins ont été obtenus avec une électrode spécifique. Cette méthode est rapide, sensible et précise. Elle ne nécessite pas de préparation préalable de l'échantillon, ni de référence à un témoin dégazé. La complexité de l'appareillage par contre en fait une technique peu adaptée au contrôle de routine. Mais elle nous a permis de préciser, par comparaison, les avantages et inconvénients des autres méthodes existantes.

Il ressort de cette étude que plusieurs d'entre elles sont suffisamment précises, rapides et simples pour que ce dosage puisse être généralisé dans la pratique ; il s'agit d'une nécessité compte tenu de l'incidence du CO_2 sur les caractères organoleptiques.

Les méthodes titrimétriques, qui nécessitent uniquement un pHmètre, sont faciles à mettre en œuvre. Il existe plusieurs modes opératoires ; les conditions nécessaires pour obtenir des résultats satisfaisants ont été précisées.

Du point de vue rapidité et simplicité de l'appareillage, les méthodes gazométrique et manométrique sont assez semblables. La première nécessite la mise en œuvre, relativement délicate, de l'appareil de Van Slyke : elle permet seulement l'analyse des vins dont les doses de CO_2 sont supérieures à 300 mg par litre. La seconde fait appel à l'appareil de Jaulmes dont la manipulation est plus facile, mais nécessite cependant quelques précautions opératoires. La précision et l'exactitude de ces deux dernières méthodes sont du même ordre. Sous ces réserves elles peuvent être recommandées l'une et l'autre.

Manuscrit reçu le 7 septembre 1976.

RESUME

Une nouvelle méthode pour la détermination de la concentration en CO_2 des vins est décrite ; elle met en œuvre une électrode spécifique de mesure des pressions partielles du gaz dissous. Cette technique rapide et précise permet le dosage du CO_2 dans tous les types de vins. Les résultats des dosages ont été comparés avec ceux donnés par d'autres méthodes classiques qui, sous certaines conditions, donnent des résultats satisfaisants et permettent la généralisation de ce dosage.

SUMMARY

A new method for determining the concentration of CO_2 of wines is described ; it uses a specific electrode for measuring the partial pressures of dissolved gas. This rapid and précise technique permits the CO_2 determination in all type of wines. The results have been compared with those given by other classic methods which, in certain conditions, give satisfactory results and permit the generalization of this determination.

ZUSAMMENFASSUNG

Man beschreibt eine neue Methode der Feststellung der CO2 Konzentration der Weine ; sie verwendet eine spezifische Messelektrode für den Teildruck des aufgelösten Gases. Diese schnelle und präzise Technik gestattet die Dosierung des CO2 in allen Weinarten. Die Dosierungsergebnisse sind mit denen anderer, klassischer Methoden verglichen worden, die unter gewissen Bedingungen zufriedenstellende Resultate ergeben, und die verbreitete Anwendung dieser Dosierung gestatten.

RESUMEN

Se describe un nuevo método para la determinación de la concentración en CO2 de los vinos con un electrodo específico de médida de las presiones parciales del gas disuelto. Esta técnica rápida y precisa permite la dosificación del CO2 en todos los tipos de vino.

Los resultados de las determinaciones han sido comparados con los obtenidos por otros métodos clásicos que, bajo ciertas condiciones, dan resultados satisfactorios y permiten la generalización de este método.

RIASSUNTO

Un nuovo metodo per la determinazione della concentrazione in CO_2 dei vini è descritta ; esso mette in opera un elettrodo specifico di misura delle pressioni parziali del gaz dissolto. Questa tecnica rapida e precisa permette il dosaggio del CO_2 in tutti i tipi di vino. I risultati dei dosaggi sono stati paragonati a quelli dati da altri metodi classici che, sotto certe condizioni, danno dei risultati soddisfacenti e permettono la generalizzazione di questo dosaggio.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CAPUTI A., 1971. Determination of carbon dioxide in wine. **J.A.O.A.C.. 54**, N° 4, 782-784.

CLERCK J. (de), 1963. in **Cours de Brasserie,** 2e édition, tome 2, p. 709.

HENNIG K. et LAY A., 1967. Détermination de l'anhydride carbonique dans le vin, le vin perlant et le vin mousseux. **Feuillets Verts de l'O.I.V.,** 257.

JAULMES P. et HAMELLE G., 1969. Evaluation de la quantité de gaz carbonique dans les vins. **Ann. Fals. Exp. Chim., 62,** p. 13-20.

LIPKA Z. et SCHOPFER J.F., 1972. Méthode simple et rapide de dosage du gaz carbonique dans les vins tranquilles. **Rev. Suisse Vitic. Arboric., 4,** N° 5, 169-173.

LONVAUD-FUNEL A., 1976. Recherches sur le gaz carbonique des vins. **Thèse 3e cycle,** Université Bordeaux II.

LONVAUD M., 1975. Recherches sur l'enzyme des bactéries lactiques du vin assurant la transformation du malate en lactate. **Thèse 3e cycle,** Université Bordeaux II.

MORRISSON R.L., 1962. Enzymatic determination of carbon dioxide in lightly carbonated wines. **J.A.O.A.C., 45,** N° 3, 627-629.

RIBÉREAU-GAYON P. et LONVAUD-FUNEL A., 1976. Le gaz carbonique des vins : son incidence organoleptique. **C.R. Acad. Agric.** (à paraître).

JAULMES P., 1976. Le dosage de l'acide carbonique dans les vins tranquilles. **La Journée Vinicole,** 13 juillet.