Connaissance Vigne Vin 1976, **10,** N° 3, 297-309.

DOSAGE AUTOMATIQUE DE L'ACIDITE VOLATILE DANS LES VINS

Marc DUBERNET
9, quai d'Alsace - 11100 Narbonne (France)

INTRODUCTION

Une première méthode de détermination automatique de l'acidité volatile du vin a été décrite en 1970 par SARRIS et **al.** utilisant une chaîne automatique Auto-Analyzer 1 **Technicon.** En nous inspirant très largement de ces travaux fondamentaux, nous nous sommes attaché à améliorer les performances de l'analyse en recherchant, d'une part une augmentation de la cadence de travail, d'autre part, une meilleure sensibilité et une meilleure reproductibilité. Nous avons utilisé une chaîne de deuxième génération Auto-Analyzer 2.

L'acidité volatile est définie comme l'ensemble des acides gras de la série acétique présents dans le vin à l'état libre ou salifié. Le dosage doit exclure le CO_2, le SO_2, l'acide lactique et éventuellement l'acide sorbique si ce dernier a été ajouté au vin.

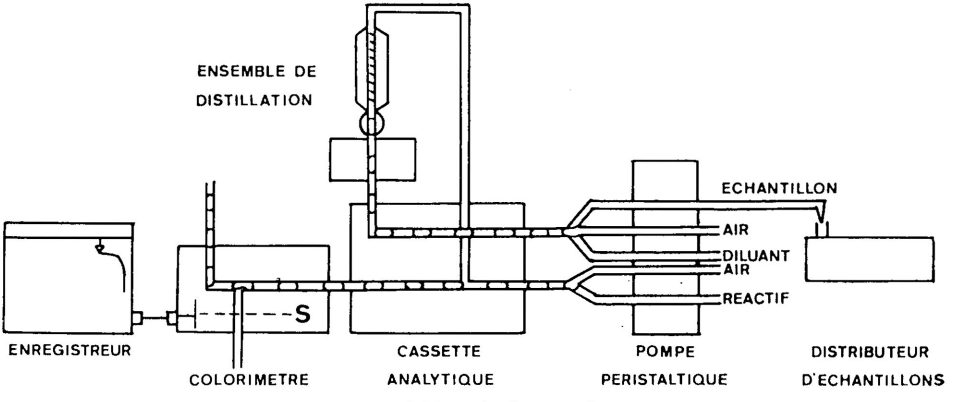


Fig. 1. — Schéma de l'auto-analyzer.

MATERIEL

L'Auto-Analyzer 2 utilisé est à double canal. A partir d'un même échantillon, deux analyses sont réalisées en parallèle soit, suivant la période de l'année :

— acidité volatile et sucres réducteurs ;

— acidité volatile et SO_2 total.

Nous ne traiterons que du circuit permettant le dosage de l'acidité volatile.

L'appareil (fig. 1) est composé de différents modules. Il comprend :

1° **Un distributeur d'échantillon (Sampler) :**

Le prélèvement de l'échantillon de vin est réalisé par un bras pivotant muni d'une aiguille plongeant tour à tour dans de l'eau de rinçage et dans les godets de 1,5 ml contenant les vins à analyser. La cadence de passage est déterminée par le sampler. Elle est, pour l'acidité volatile, de 30 analyses à l'heure.

2° **Une pompe proportionnante :**

Elle règle la totalité des mouvements de l'échantillon et des réactifs et fonctionne par écrasement de tubes en P.V.C.

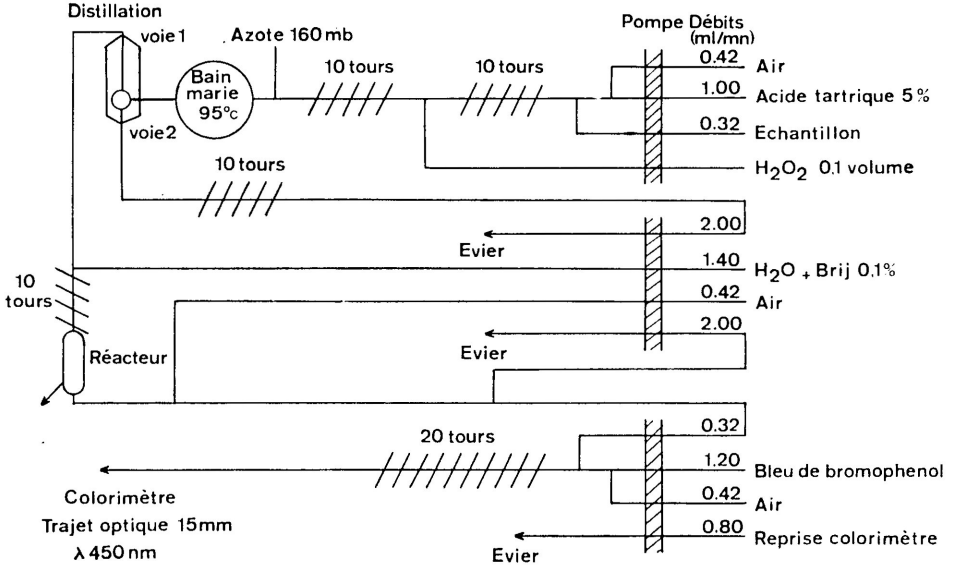


Fig. 2. — Schéma du circuit analytique (Manifold).

Le mouvement de la pompe étant constant, le débit pour chaque tube est réglé par son diamètre intérieur.

ISVV

3° **Une cassette analytique :**

A son niveau, l'échantillon de vin est préparé à la distillation. Après celle-ci, le distillat est ramené dans la cassette où il reçoit le réactif coloré permettant le dosage colorimétrique.

4° **Un ensemble de distillation :**

Il comprend un bain-marie d'huile, une colonne de chauffage et une colonne de rectification.

5° **Un colorimètre :**

Il mesure l'intensité de la réaction colorée.

6° **Un enregistreur :**

Il permet l'inscription des résultats sous forme de pics.

DESCRIPTION DU CIRCUIT ANALYTIQUE.

Le circuit analytique est donné par le schéma de la figure 2 (Manifold).

1° **Préparation de l'échantillon à la distillation :**

L'échantillon est prélevé par l'aiguille du sampler pendant un temps de 1 minute, puis l'aiguille prélève pendant le même temps de l'eau de rinçage avant de prélever l'échantillon suivant. Le vin est dilué par une solution d'acide tartrique à 5 p. 100 dans de l'eau distillée ou non. Le mélange ainsi réalisé est segmenté régulièrement tous les centimètres environ par une arrivée continue d'air. Les bulles d'air interdisent, grâce aux forces de tension superficielle, la diffusion de composés en solution d'une section de colonne liquide prise entre deux bulles vers celle qui la précède ou celle qui la suit.

Une bobine de 10 tours permet ensuite d'obtenir un mélange parfait, par plusieurs retournements successifs, de chaque section de colonne liquide emprisonnée entre 2 bulles d'air. Le mélange reçoit alors une solution d'eau oxygénée à 0,1 volume permettant l'oxydation du SO_2 puis passe dans une deuxième bobine de 10 tours pour homogénéisation.

2° **Distillation :**

Le mélange est entraîné dans le circuit de distillation par un courant d'azote sous une pression de 160 mb. Il passe dans une bobine de verre de 2 mm de diamètre et de 6 m de long plongée dans un bain d'huile thermostaté à 95 °C. A la sortie du bain-marie se trouve la micro-colonne de rectification (fig. 3).

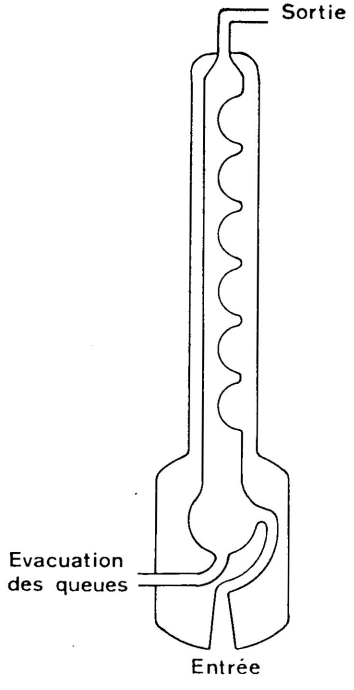


Fig. 3. — Schéma de la micro-colonne de rectification.

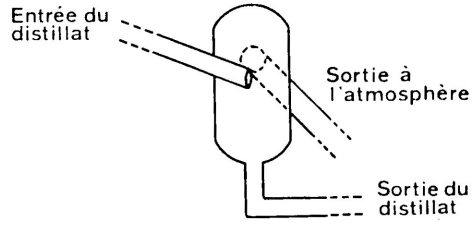


Fig. 4. — Schéma du réacteur.

La phase liquide non vaporisée à 95 °C est reprise à la base de la colonne (voie 2), puis après refroidissement dans une bobine 10 tours est envoyée à l'évier. La phase gazeuse est rectifiée dans la colonne et sort à son sommet (voie 1). Elle est alors reprise par une arrivée d'eau contenant du Brij (mouillant favorisant la libre circulation des liquides dans les tubes du circuit analytique) munie d'un clapet anti-retour et passe dans une bobine de refroidissement de 10 tours placée à l'air libre avant d'arriver dans le réacteur (fig. 4).

Ce dernier, muni comme le montre la figure 4 d'une sortie directe à l'atmosphère permet, d'une part, d'éviter toute surpression dans le circuit de distillation et, d'autre part, d'éliminer tous les composés non

encore recondensés à ce niveau où la température reste élevée (environ 65 °C). En particulier, la totalité du CO_2 est éliminée. Le distillat est segmenté par une arrivée continue d'air puis refroidi dans une bobine 10 tours.

3° **Dosage colorimétrique :**

Nous avons repris la méthode mise au point par SARRIS et **al.** (1970). Une faible quantité de distillat débarrassée de bulles d'air est reprise et mélangée à une solution faiblement tamponnée de bleu de bromophénol. Le reste du distillat contenant la totalité des bulles est envoyé à l'évier.

La composition de la solution de bleu de bromophénol est la suivante :

Bleu de bromophénol	330 mg
Phosphate monopotassique	660 mg
Borate de soude 0,1 M	5 ml
Brij 35	1 ml
H_20 qsp	1 000 ml

La valeur moyenne du pH est de 4,66.

La diminution de pH provoquée par l'acidité du distillat entraîne une augmentation de l'absorption à 450 nm. SARRIS et **al.** ont en effet montré que « cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption de l'indicateur sous forme acide sans que la coloration de la forme alcaline interfère ».

4° **Enregistrement :**

Les variations de la densité optique de la solution de bleu de bromophénol mesurées par le colorimètre sont enregistrées en continu.

A chaque échantillon de vin correspond un pic dont la hauteur est proportionnelle à l'acidité du distillat.

Entre deux pics, le retour à la ligne de base correspond au rinçage réalisé entre deux prélèvements d'échantillons.

5° **Lavage du circuit analytique :**

L'utilisation classique d'acide chlorhydrique ou nitrique pour le lavage du circuit analytique s'est avérée insuffisante, en raison de la formation de dépôts de matière colorante du vin à différents niveaux de ce circuit. Afin d'éliminer ceux-ci après chaque journée de travail,

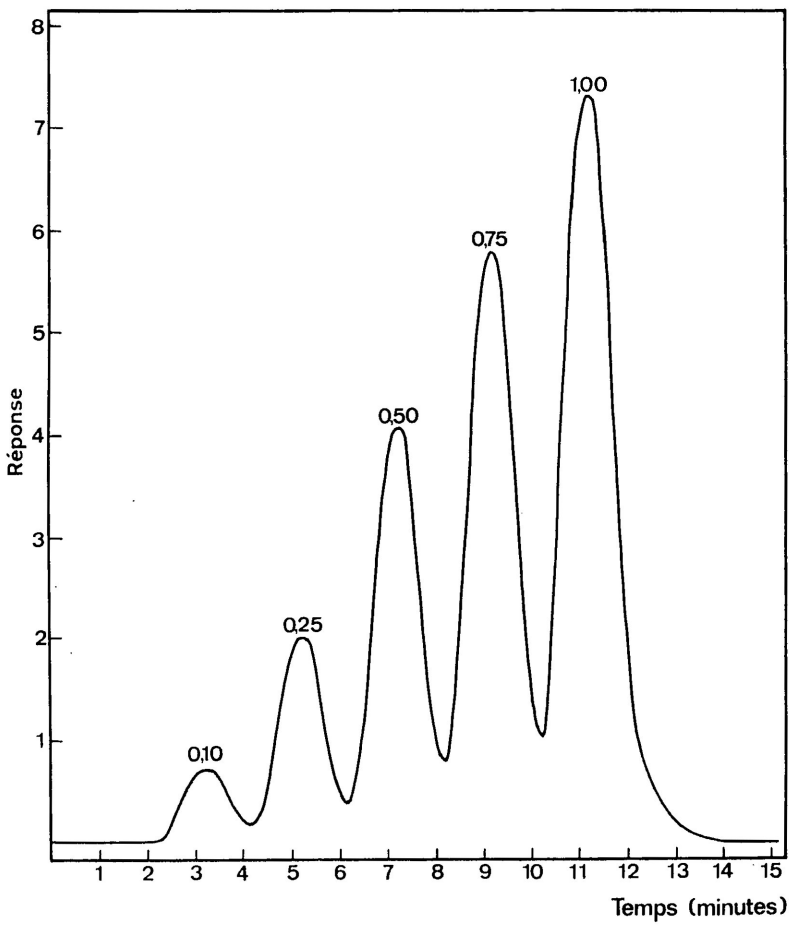


Fig. 5. — Enregistrement obtenu pour la gamme d'acide acétique, correspondant à des valeurs d'acidité volatile comprises entre 0,10 et 1 g d'acide sulfurique par litre.

tous les tubes de prélèvement d'échantillon et de réactifs sont plongés dans de l'eau de javel à 5° pendant 10 minutes, puis dans de l'eau distillée pendant 15 minutes avant l'arrêt de l'appareil.

RESULTATS

1° Précision et reproductibilité de la méthode.

Pour chaque échantillon, le résultat du dosage automatique de l'acidité volatile est donné par rapport à une gamme étalon. Celle-ci est réalisée à l'aide de solutions d'acide acétique dilué dans l'eau (SARRIS et **al.** 1970), dont la stabilité est bonne pendant plus d'une semaine à la température du laboratoire. La gamme comprend 5 solutions correspondant à des acidités volatiles de 0,10, 0,25, 0,50, 0,75 et 1 g d'acide sulfurique par litre. L'appareil est réglé pour avoir un étalement de cette gamme sur toute la largeur de la bande d'enregistrement.

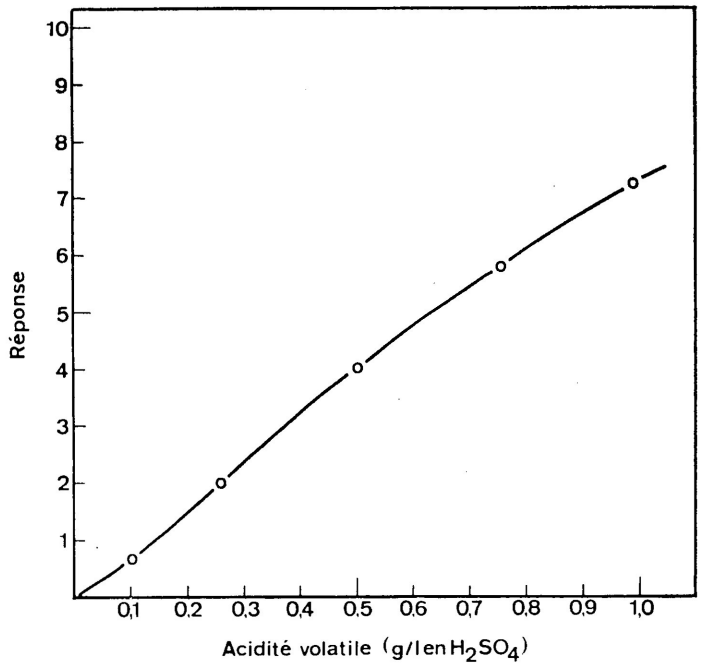


Fig. 6. — Réponse de l'auto-analyzer pour des valeurs croissantes d'acidité volatile.

La courbe d'étalonnage obtenue n'est pas une droite mais une sigmoïde (fig. 5 et 6). Cela explique la nécessité d'utiliser 5 solutions étalons au moins pour établir la courbe étalon.

Tous les résultats de dosage obtenus ont été comparés à ceux donnés par la méthode de référence, utilisant le grand appareil de JAULMES (1951) après correction du SO_2 par dosage iodométrique sur le distillat.

Ces comparaisons ont mis en évidence une très bonne identité de résultats entre les deux méthodes. La différence maximum est de $\pm$ 0,02 g d'acide sulfurique par litre dans la gamme de 0 à 0,90 g par litre. Pour les vins présentant des valeurs d'acidité volatile supérieures, le dosage automatique donne des résultats légèrement supérieurs à ceux de la méthode de JAULMES.

La reproductibilité de la méthode automatique apparaît excellente. Des essais réalisés sur une période de 6 mois et sur une série de vins témoins ont montré que les variations maxima sont de $\mp$ 0,01 g d'acidité volatile (exprimée en g d'acide sulfurique par litre).

La contamination d'un échantillon à un autre est quasiment nulle. Après passage d'un vin présentant une acidité volatile de l'ordre de 1 g d'acide sulfurique par litre, le résultat du dosage pour l'échantillon suivant est augmenté de + 0,005 g par litre ce qui peut être considéré comme négligeable.

2° **Influence des acides de la série acétique autres que l'acide acétique.**

Le dosage de l'acidité volatile dans les vins comprend, outre l'acide acétique, les acides de la série acétique éventuellement présents : acides formique, propionique et butyrique.

Nous avons recherché la réponse donnée par l'auto-analyzer pour chacun de ces acides et comparé celle-ci à la réponse donnée pour l'acide acétique (fig. 7).

Pour l'acide formique, la réponse de l'appareil par rapport à l'acide acétique est supérieure pour les fortes concentrations (0,60 g d'acide sulfurique par litre et plus) et identique pour les concentrations faibles et moyennes (0 à 0,60 g d'acide sulfurique par litre).

Pour l'acide propionique, la réponse est au contraire supérieure pour les faibles concentrations et identique pour les fortes concentrations.

Enfin, pour l'acide butyrique, d'ailleurs beaucoup plus rare dans les vins, la réponse est supérieure pour toute la gamme des concentrations testées.

Les différences s'expliquent par le fait que, dans l'analyse en continu, la distillation n'est pas totale comme dans le cas de l'analyse de référence utilisant un entraînement par la vapeur d'eau.

Les erreurs apportées sont négligeables dans la majorité des vins où les concentrations en acides formique, propionique et butyrique sont très faibles. Cependant, ces différences de réponses peuvent avoir une influence sur les vins présentant une acidité volatile élevée, qui ont été l'objet d'interventions bactériennes importantes et susceptibles de contenir des doses non négligeables d'acide formique, propionique et, dans une moindre mesure, butyrique. Ceci peut expliquer pourquoi les résultats donnés par l'auto-analyzer sont légèrement supérieurs à ceux donnés par la méthode de référence de JAULMES pour les fortes valeurs d'acidité volatile.

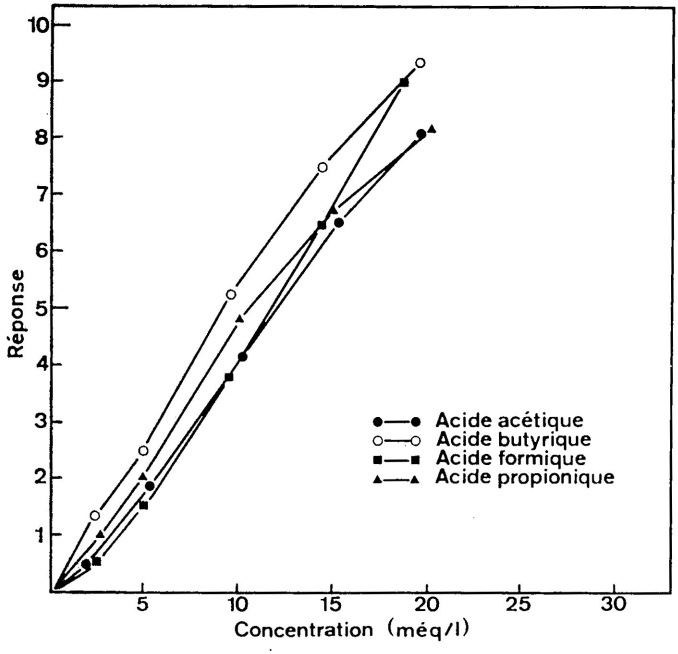


Fig. 7. — Réponses comparées de l'auto-analyzer pour des concentrations croissantes en acides acétique, butyrique, formique et propionique.

3° **Correction du CO_2, du SO_2 et de l'acide lactique. Cas de l'acide sorbique.**

a) Correction du CO_2 :

Nous avons vu que le gaz carbonique est éliminé au niveau du réacteur placé en sortie de colonne de distillation. Celui-ci est en effet ouvert à l'atmosphère et la température y est encore suffisante pour que la totalité du CO_2 soit éliminée.

Afin de vérifier la bonne élimination du CO_2, nous avons utilisé des solutions acidifiées de Na_2CO_3 correspondant à des teneurs en CO_2 allant jusqu'à 8 g par litre. L'auto-analyser n'a donné aucune réponse, quelle que soit la concentration en CO_2.

b) Correction du SO_2 :

En raison de la température assez basse du bain-marie (95 °C), une partie seulement du SO_2 est éliminée au niveau du réacteur. La partie restante demeure dans le distillat et interfère dans le dosage en donnant des résultats faux par excès.

La solution adoptée consiste à éliminer le SO_2 avant la distillation par oxydation.

Deux méthodes peuvent être utilisées en fonction de la teneur des vins analysés en SO_2 :

- **Vins dont la teneur en SO_2 total est inférieure à 300 mg par litre.**

La méthode utilisée est celle qui correspond au manifold (fig. 2). Elle consiste en une oxydation directe du SO_2 par de l'eau oxygénée.

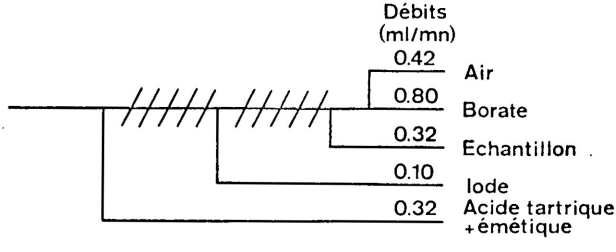


Fig. 8. — Modification du Manifold pour la correction du SO_2 dans les vins pouvant contenir plus de 300 mg de SO_2 total par litre.

La solution d'eau oxygénée est très diluée (0,1 volume) et doit être préparée tous les jours en raison de sa mauvaise conservation. Le débit d'arrivée de cette solution dans le circuit analytique est très faible ; il est cependant suffisant pour permettre une oxydation du SO_2 jusqu'à des doses d'environ 300 mg par litre. On ne peut admettre une arrivée plus importante d'eau oxygénée en raison des risques d'oxydation de l'éthanol en acide acétique (JAULMES, 1951) se traduisant par une erreur sur le dosage. Nous avons vérifié sur des vins rouges et blancs ne contenant pas de SO_2 que l'eau oxygénée n'entraînait, à la dose utilisée, aucune

augmentation de l'acidité volatile. Il est permis de penser que d'autres composés du vin, facilement oxydables, sont dans ce cas oxydés par l'eau oxygénée et protègent ainsi l'alcool.

- **Vins dont la teneur en SO_2 total peut dépasser 300 mg par litre.**

Cette méthode est inspirée des travaux de JAULMES (1951). Elle nécessite la modification suivante du manifold au niveau de la préparation de l'échantillon à la distillation (fig. 8).

Le vin reçoit une solution saturée diluée au quart de borate de soude permettant le passage en milieu basique, puis le mélange est homogénéisé dans une bobine 10 tours. Une solution d'iode 0,1 N est alors injectée dans le circuit et permet l'oxydation de la totalité du SO_2. Après passage dans une bobine de 20 tours, permettant son homogénéisation, le mélange reçoit une solution contenant :

— de l'acide tartrique (250 g par litre) permettant le retour en milieu acide ;

— de l'émétique, sel d'antimoine de l'acide tartrique (solution saturée diluée 10 fois) servant à détruire l'iode en excès.

Après passage dans une bobine de 10 tours, le mélange homogénéisé rentre dans le circuit de distillation.

c) Correction de l'acide lactique :

Malgré la faible longueur de la colonne de distillation, l'acide lactique est rectifié en raison de la température choisie de 95 °C pour la distillation. En effet, à 100 °C, une partie de l'acide lactique distille. A 95 °C, nous avons vérifié, pour des doses d'acide lactique allant jusqu'à 10 g par litre, que l'auto-analyzer ne donne aucune réponse.

d) Cas de l'acide sorbique :

L'acide sorbique est autorisé comme agent de conservation des vins à la dose maximale de 200 mg par litre. Son point d'ébullition bas fait qu'il est entraîné lors de la distillation avec les acides volatiles du vin. Nous avons recherché la réponse de l'auto-analyzer pour l'acide sorbique. Celle-ci est un peu plus faible, à concentrations égales, que pour l'acide acétique. Il convient cependant de souligner que la présence d'acide sor-

bique doit pouvoir être considérée comme négligeable dans la mesure où la dose maximum autorisée de 200 mg par litre apporte une réponse correspondant seulement à 0,05 g par litre (exprimée en H_2SO_4) d'acidité volatile.

CONCLUSIONS

La méthode décrite permet de doser l'acidité volatile dans les vins à une cadence de 30 analyses à l'heure, en éliminant les causes d'erreurs dues à l'opérateur. Le couplage de cette analyse avec le dosage du SO_2 total permet, à partir d'une moyenne de 60 à 80 échantillons par jour de remplacer, par l'auto-analyzer, une personne utilisant les méthodes classiques. Dans une journée normale de travail, il est possible de dépasser 200 échantillons par jour, en laissant travailler l'appareil lors de la pause de la demi-journée.

Le gaz carbonique étant éliminé, il n'est pas nécessaire de décarboniquer les échantillons, ce qui représente un gain de temps appréciable.

La correction automatique du SO_2 permet d'obtenir directement l'acidité volatile corrigée.

Enfin, les prises d'échantillon très faibles (1 ml environ pour deux analyses) peuvent se traduire par une importante simplification des manipulations.

Manuscrit reçu le 30 mars 1976.

RESUMÉ

Une méthode de dosage automatique de l'acidité volatile dans les vins est décrite. Les corrections du CO^2, du SO^2 et de l'acide lactique sont réalisées automatiquement. La précision et la reproductibilité de la méthode, l'influence des acides gras de la série acétique autres que l'acide acétique et de l'acide sorbique sont étudiées. La cadence de travail est de 30 échantillons à l'heure.

SUMMARY

A method of automatic dosage of the volatile acidity in wines is described. The corrections of CO^2, SO^2 and lactic acid are made automatically. The accuracy and the reproducibility of the method, the influence of the fatty acids of the acetic series other than acetic acid and of sorbic acid are studied. The rate of work is 30 samples an hour

ZUSAMMENFASSUNG

Man beschreitbt die Methode zur automatischen Dosierung der flüchtigen Säure im Wein. Die Korrekturen des CO^2, des SO^2 un der Milchsäure werden automatisch vorgenommen. Man studiert die Präzision und die Reproduktionskapazität der Methode, den Einfluss der Fettsäuren der Essigreihe, mit Ausnahme der Essigsäure, und der Sorbinsäure. Die Arbeitsleistung beläuft sich auf 30 Muster stündlich.

RESUMEN

Se describe un método de dosificación automático de la acidez volátil en los vinos. Las correcciones de CO^2, de SO^2 y del ácido láctico son realizados automáticamente.

Se estudia la precisión y la reproductibilidad del método, la influencia de los ácidos grasos de la serie acética distintos del ácido acético y el ácido sórbico. La cadencia de trabajo es de 30 muestras por hora.

RIASSUNTO

Un metodo di dosaggio automatico dell'acidità volatile nei vini è descritto. Le correzioni di CO^2, di SO^2 e dell'acido lattico sono realizzate automaticamente.

La precisione e la riproduttibilità del metodo, l'influenza degli acidi grassi della serie acetica oltre che l'acido acetico e dell'acido sorbico sono studiate.

Ll cadenza del lavoro è di 30 campioni all'ora.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

JAULMES P., 1951. **Analyse des vins,** Poulain éd., Montpellier.

SARRIS J., MORFAUX J. N., DUPUY P. et HERTZOG D., 1970. Détermination automatique de l'acidité volatile du vin. **Ind. Alim. Agric., 87,** 115-121.