ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE MALIQUE SUR LE pH DU VIN

R. WEJNAR
Département de Biologie et de Physiologie végétale
Université Friedrich Schiller, Jena, République Démocratique d'Allemagne

I - ETUDE STATISTIQUE D'ANALYSES DE VINS

INTRODUCTION

Au cours des analyses, effectuées sur de nombreux vins, nous avons pu constater que les vins riches en acide tartrique étaient systématiquement ceux dont le pH était également le plus bas. Par contre, des vins riches en acide malique peuvent avoir un pH plus élevé. A partir de ces observations, nous avons cherché, en utilisant des méthodes mathématiques, à déterminer la corrélation existant entre le pH et divers autres paramètres. Le vin étant une solution-tampon nous avons, dans nos calculs, tenu compte non seulement du pH, de l'acidité totale, de l'acide tartrique et de l'acide malique, mais également des rapports acides sur sels.

MATERIEL ET METHODES

La matière première utilisée provient du vignoble expérimental « Der Steinmeister » à Rossbach près de Namburg (Saale). On fait varier le pH ainsi que la teneur en alcool, en acide tartrique et en sucre. La teneur en sucre est déterminée au moyen d'une balance à jus d'après Oechslé ; l'acidité totale est dosée au moyen de soude 0,1 N en utilisant l'indicateur de Tashiro comme indicateur coloré (rouge de méthyle 4, bleu de méthylène 1). La teneur en acide tartrique est déterminée colorimétriquement en utilisant la méthode décrite par REBELEIN (1961) ; l'acide malique est dosé polarographiquement selon le procédé de GROHMANN et GILBERT (1954). Le potassium est dosé par photométrie de flamme (HERRMANN et ALKEMADE, 1960), l'alcalinité des cendres d'après la méthode de VOGT (1953) et BOCKER (1955). Le pH est déterminé au moyen d'un pH-mètre d'après le protocole de LAUTENSCHLAGER ; on

emploie une électrode à la quinhydrone et une électrode au calomel comme électrode de référence. Les calculs de corrélation sont effectués d'après WEBER (1956).

RESULTATS

Le tableau I donne les résultats de l'ensemble des moûts étudiés ainsi que les additions qui ont été effectuées.

TABLEAU I

Composition des moûts

Numéro de l'échantillon	Date de pressurage	Noms des vins	Teneur en sucres (1) av. addition de sucre	Teneur en sucres (1) ap. addition de sucre	Addition d'acide tartrique (g par l)	Addition d'alcool (p. 100 en volume)
1	28. 9.1963	1. Ballon	66	66	0	—
2	28. 9.1963	2. Ballon	66	84	0	—
3	28. 9.1963	3. Ballon	66	84	2	—
4	28. 9.1963	4. Ballon	66	84	4	—
5	28. 9.1963	5. Ballon	66	102	0	—
6	28. 9.1963	6. Ballon	66	102	2	—
7	28. 9.1963	7. Ballon	66	102	4	—
8	18. 9.1963	Gutedel	60	95	3	—
9	17. 9.1963	Müller-Thurgau	70	90	3	—
10	26. 9.1963	Silvaner	66	100	1	—
11	26. 9.1963	Weissburgunder/Riesling	72	102	3	—
12	27. 9.1963	Fröhlich-Silvaner I	66	89	3	—
13	27. 9.1963	Fröhlich-Silvaner II	66	94	3	—
14	27. 9.1963	Trester	42	85	4	—
15	20.10.1962	1. Ballon	62	62	0	—
16	20.10.1962	2. Ballon	62	82	0	—
17	20.10.1962	3. Ballon	62	82	2	—
18	20.10.1962	4. Ballon	62	82	4	—
19	20.10.1962	5. Ballon	62	102	0	—
20	20.10.1962	6. Ballon	62	102	2	—
21	20.10.1962	7. Ballon	62	102	4	—
22	3.10.1962	Müller-Thurgau/ Gutedel + Trester	51	93	3	—
23	12.10.1962	Silvaner	60	90	1	—
24	12.10.1962	Weissburgunder	60	90	2	—
25	20.10.1962	Fröhlich-Silvaner	55	87	3	—
26	20.10.1962	Riesling	60	98	1	—
27	18. 9.1962	1. Ballon 61 st	65	85	0	—

TABLEAU I (suite)

Composition des moûts

Numéro de l'échantillon	Date de pressurage	Noms des vins	Teneur en sucres (1) av. addition de sucre	Teneur en sucres (1) ap. addition de sucre	Addition d'acide tartrique (2) (g par l)	Addition d'alcool (p. 100 en volume)
28	18. 9.1962	2. Ballon 61 st	65	85	0	—
29	18. 9.1962	3. Ballon 61 st	65	85	4	—
30	18. 9.1962	4. Ballon 61 st	65	105	0	—
31	18. 9.1962	5. Ballon 61 st	65	105	4	—
32	5.10.1961	1. Ballon	65	65	0	—
33	5.10.1961	7. Ballon	65	105	4	—
34	23. 9.1961	Müller-Thurgau	70	93	3	—
35	5.10.1961	Silvaner	65	91	0	—
36	29. 9.1961	Weissburgunder I	63	94	2	—
37	5.10.1961	Fröhlich-Silvaner II	65	92	2	—
38	5.10.1961	Riesling	65	101	0	—
39	5.10.1961	Trester II	30	73	3+2+2	2,3
40	1960	Gutedel	60	90	2+1	1,0
41	1960	Müller-Thurgau	65	95	3,5	—
42	1960	Silvaner	72	105	1	1,0
43	8.10.1960	Fröhlich-Silvaner	70	105	3	2,0
44	1959	Silvaner	83	105	4	—
45	1959	Weissburgunder	78	100	3	—
46	1958	Fröhlich-Silvaner	72	95	3	—
47	1958	Riesling/Weissburgunder	87	100	0	—
48	1957	Silvaner	65	97	4	—
49	1957	Weissburgunder	72	105	0	—
50	1957	Riesling/Wessburgunder	75	105	0	—
			75	115	0	—

(1) La teneur en sucres est exprimée en degrés Oechslé (1 degré Oechslé = 2,5 g de sucre par litre).
(2) Plusieurs chiffres indiquent des additions répétées d'acide tartrique.

TABLEAU II
Composition des vins obtenus (1)

N° de l'échantillon	Noms des vins (2)	pH	Acidité totale (3)	Acide tartrique (g par l)	Acide malique (g par l)	Acide lactique (g par l)
1	1. B. 63	3,20	4,40	2,72	—	3,24
2	2. B. 63	3,10	5,70	2,63	4.10	0,38
3	3. B. 63	2,79	7,10	3,99	4,20	0,38
4	4. B. 63	2,70	9,10	5.69	4,20	0,39
5	5. B. 63	3,00	5,70	2,41	3,90	0,36
6	6. B. 63	2,79	7,90	4,02	4,00	0,41
7	7. B. 63	2,67	8,90	5,87	4,10	0,40
8	Gu 63	2,74	7,80	4,96	3,10	0,56
9	MT 63	2,73	7,10	4,79	—	2,20
10	Si 63	2,80	6,30	4.59	3,50	0,40
11	Wb/Ri 63	2,72	8,60	5,43	3,40	0,30
12	FS 63 I	2,72	7,90	4,93	3,70	0,28
13	FS 63 II	2,74	8,00	4,94	3,80	0,33
14	Tr 63	2,78	5,70	3,58	1,80	0,27
15	1. B. 62	3,18	11,40	2,59	9,76	0,20
16	2. B. 62	3,22	11,10	2,55	9,30	0,15
17	3. B. 62	3,11	12,40	3,08	9,53	0,18
18	4. B. 62	2,97	13,60	4,62	9,46	0,14
19	5. B. 62	3,27	10,50	2,38	8,82	0,19
20	6. B. 62	3,14	10,40	2,92	8,76	0,17
21	7. B. 62	2,96	13,50	4.43	8,93	0,16
22	MT/Gu/Tr 62	2,82	9,60	4,36	4,90	0,51
23	Si 62	2,87	10,00	3,81	7,28	0,74
24	Wb 62	2,82	10,30	4,71	6,02	0,50
25	FS 62	2,93	11,70	4,09	8,10	0,34
26	Ri 62	2,85	9,30	4,01	5,84	0,50
27	1. B. 61 st	3,18	6,50	3,99	—	3,56
28	2. B. 61 st	3,18	6,50	3,46	—	3,97
29	3. B. 61 st	2,79	10,10	7,03	—	3,92
30	4. B. 61 st	3,23	6,30	3,62	—	3,63
31	5. B. 61 st	2,77	11,20	7,79	—	3,90
32	1. B. 61	3,17	5,60	4,07	—	3,12
33	7. B. 61	2,86	7,80	5,80	—	2,91
34	MT 61	2,92	5,80	3,50	—	3,10
35	Si 61	2,66	7,90	5,30	—	3,87
36	Wb 61 I	2,70	9,00	5,63	—	3,80
37	FS 61 II	2,64	8,50	6,03	—	3,50
38	Ri 61	2,74	7,20	5,12	—	3,15
39	Tr 61 II	2,85	5,60	3,72	—	2,89
40	Gu 60	2,73	7,50	5,59	—	3,40
41	MT 60	2,78	6,40	3,80	—	3,25
42	Si 60	2,93	5,80	3,34	—	3,40
43	FS 60	2,72	5,90	4,02	—	3,40
44	Si 59	2,88	6,90	3,78	—	4,03
45	Wb 59	2,74	6,60	4,62	—	3,90
46	FS 58	2,80	7,90	4,02	2,24	2,15
47	Ri 58+Wb 58	2,94	6,40	3,36	0,95	2,70
48	Si 57	2,79	8.80	4,79	—	4,50
49	Wb 57	2,83	9,00	4,33	1,40	3,40
50	Ri 57+Wb 57	2,96	8,40	3.85	1.58	4.05

(1) Les dosages ont été en majeure partie effectués de décembre 1963 à février 1964, exception faite de ceux de l'acide malique et de l'acide lactique des vins de 1957-1961, effectués au début de 1963.
(2) Gu = Gutedel ; MT = Müller-Thurgau ; Si = Silvaner ; Wb = Weissburgunder ; Ri = Riesling ; Tr = Trester et B = Ballon
(3) L'acidité totale est exprimée en g d'acide tartrique par litre.

Tableau II (suite)

Composition des vins obtenus

Numéro de l'échantillon	Noms des vins	Alcalinité des cendres (4)	Potassium (g par l)	Rapport acidité totale sur alcalinité des cendres	Rapport acidité totale sur potassium
1	1. B. 63	14,4	0.526	0,306	8,37
2	2. B. 63	12,6	0,500	0,454	11,40
3	3. B. 63	9,8	0,361	0,724	19,67
4	4. B. 63	8,8	0,287	1,034	31,71
5	5. B. 63	10,4	0,453	0,538	12,59
6	6. B. 63	8,4	0,326	0,940	24,63
7	7. B. 63	8,2	0,296	1,085	30,07
8	Gu 63	10,8	0,404	0,722	19,31
9	MT 63	11,0	0,318	0,645	22,01
10	Si 63	9,8	0,326	0,643	19,33
11	Wb/Ri 63	12,2	0,370	0,705	23,25
12	FS 63 I	10,0	0,331	0,790	23,87
13	FS 63 II	10,6	0,314	0,755	25,48
14	Tr 63	11,0	0,404	0,518	14,11
15	1. B 62	29,6	1,218	0,385	9,36
16	2. B. 62	26,4	1,200	0,432	9,50
17	3. B. 62	18,2	0,740	0,681	16,89
18	4. B. 62	13,6	0,608	0,816	22,37
19	5. B. 62	24,0	1,118	0,516	9,39
20	6. B. 62	18,0	0,934	0,756	11,13
21	7. B. 62	13,6	0,600	0,713	22,50
22	MT/Gu/Tr 62	13,7	0,463	0,701	20,74
23	Si 62	12,0	0,495	0,833	20,20
24	Wb 62	10,4	0,407	0,990	25,31
25	FS 62	11,2	0,445	0,447	26,29
26	Ri 62	10,6	0,455	0,877	20,44
27	1. B. 61 st	18,0	0,714	0,361	9,12
28	2. B. 61 st	17,6	0,637	0,369	10,20
29	3. B. 61 st	10,8	0,426	0,935	23,71
30	4. B. 61 st	17,6	0,649	0,358	9,71
31	5. B. 61 st	12,4	0,437	0,903	25,63
32	1. B. 61	18,0	0,734	0,311	7,64
33	7. B. 61	12,0	0,434	0,650	17,93
34	MT 61	11,2	0,422	0,518	13,74
35	Si 61	7,8	0,407	1,013	19,41
36	Wb 61 I	10,6	0,346	0,849	26,01
37	FS 61 II	8,6	0,287	0,988	29,62
38	Ri 61	10,4	0,380	0,960	18,95
39	Tr 61 II	10,8	0,520	0,519	10,77
40	Gu 60	10,0	0,393	0,750	19,08
41	MT 60	9,2	0,380	0,696	16,84
42	Si 60	12,4	0.460	0,468	12,61
43	FS 60	8,4	0,413	0,702	14,29
44	Si 59	10,8	0,449	0,639	15,35
45	Wb 59	10,4	0,396	0,635	16,66
46	FS 58	8,2	0,565	0,963	13,98
47	Ri 58 + Wb 58	10,6	0,494	0,604	12,96
48	Si 57	7,2	0,486	1,222	18,11
49	Wb 57	11,2	0.411	0,804	21,90
50	Ri 57 + Wb 57	12.0	0.506	0.700	16.60

(4) L'alcalinité des cendres est exprimée en ml de soude N par litre.

Tableau II (suite)
Composition des vins obtenus

Numéro de l'échantillon	Noms des vins	Rapport acide malique sur alcalinité des cendres	Rapport acide malique sur potassium	Rapport acide tartrique sur alcalinité des cendres	Rapport acide tartrique sur potassium
1	1. B. 63	—	—	0,189	5,17
2	2. B. 63	0,325	8,20	0,205	5,26
3	3. B. 63	0,425	11,63	0,448	11,05
4	4. B. 63	0,477	14,64	0,644	19,83
5	5. B. 63	0,368	8,69	0,228	5,32
6	6. B. 63	0,476	12,27	0,479	12,33
7	7. B. 63	0,500	13,85	0,716	19,83
8	Gu 63	0,287	7,67	0,459	12,28
9	MT 63	—	—	0,436	15,06
10	Si 63	0,357	10,07	0,468	14,08
11	Wb/Ri 63	0,287	9,19	0,445	14,76
12	FS 63 I	0,370	11,18	0,493	14,89
13	FS 63 II	0,358	12,10	0,466	15,73
14	Tr 63	0,164	4,70	0,325	8,86
15	1. B. 62	0,330	8,01	0,087	2,12
16	2. B. 62	0,352	7,75	0,097	2,13
17	3. B. 62	0,524	12,88	0,169	4,16
18	4. B. 62	0,696	15,56	0,340	7,60
19	5. B. 62	0,366	7,89	0,099	2,13
20	6. B. 62	0,431	9,38	0,162	4,16
21	7. B. 62	0,657	14,88	0,326	7,38
22	MT/Gu/Tr 62	0,358	10,58	0,318	9,43
23	Si 62	0,607	14,71	0,318	7,70
24	Wb 62	0,579	14,79	0,453	11,57
25	FS 62	0,723	18,20	0,365	9,19
26	Ri 62	0,551	12,84	0,378	8,81
27	1. B. 61 st	—	—	0,222	5,59
28	2. B. 61 st	—	—	0,196	5,43
29	3. B. 61 st	—	—	0,651	16,50
30	4. B. 61 st	—	—	0,206	5,57
31	5. B. 61 st	—	—	0,628	17,83
32	1. B. 61	—	—	0,226	5,54
33	7. B. 61	—	—	0,483	13,59
34	MT 61	—	—	0,312	8,29
35	Si 61	—	—	0,680	13,02
36	Wb 61 I	—	—	0,531	16,27
37	FS 61 II	—	—	0,701	21,01
38	Ri 61	—	—	0,492	13,47
39	Tr 61 II	—	—	0,344	7,15
40	Gu 60	—	—	0,559	14,22
41	MT 60	—	—	0,413	10,00
42	Si 60	—	—	0,269	7,26
43	FS 60	—	—	0,479	9,73
44	Si 59	—	—	0,350	8,44
45	Wb 59	—	—	0,444	11,69
46	FS 58	0.278	3,96	0.490	7,13
47	Ri 58 + Wb 58	0,090	1,92	0,317	6,80
48	Si 57	—	—	0,665	9,86
49	Wb 57	0,125	3,41	0,387	10,54
50	Ri 57 + Wb 57	0,132	3,12	0,321	7,61

Le tableau III rassemble les éléments du calcul du coefficient de corrélation des rangs.

TABLEAU III

Calcul du coefficient de corrélation entre le pH et l'acide tartrique ;
(les différences se rapportent au vin cité en premier lieu).

Nombre de rang (1)				Différence	
x (acide tartrique)		y (pH)		(x — y)	(x — y)²
1	5. B. 61 st	1	FS 61 II	— 14	196
2	3. B. 61 st	2	Si 61	— 17,5	306,25
3	FS 61 II	3	7. B. 63	+ 2	4
4	7. B. 63	4,5	Wb 61 I	+ 1	1
5	7. B. 61	4,5	4. B. 63	— 24	576
6	4. B. 63	7	FS 60	+ 1,5	2,25
7	Wb 61 I	7	Wb/Ri 63	+ 2,5	6,25
8	Gu 60	7	FS 63 I	— 1,5	2,25
9	Wb/Ri 63	9,5	Gu 60	+ 2	4
10	Si 61	9,5	MT 63	+ 8	64
11	Ri 61	12,5	Wb 59	— 1,5	2,25
12	Gu 63	12,5	Ri 61	— 0,5	0,25
13	FS 63 II	12,5	Gu 63	+ 0,5	0,25
14	FS 63 I	12,5	FS 63 II	+ 7	49
15,5	MT 63	15	5. B. 61 st	+ 6	36
15,5	Si 57	16,5	MT 60	— 4	16
17	Wb 62	16,5	Tr 63	— 7,5	56,25
18,5	Wb 59	19,5	Si 57	+ 6	36
18,5	4. B. 62	19,5	3. B. 61 st	— 19,5	380,25
20	Si 63	19,5	3. B. 63	— 2,5	6,25

TABLEAU III (suite)

nombre de rang (1)				Différence	
x (acide tartrique)		y (pH)		(x — y)	(x — y)²
21	7. B. 62	19,5	6. B. 63	— 15,5	240,25
22	MT/Gu/Tr 62	22,5	FS 58	— 2,5	6,25
23	Wb 57	22,5	Si 63	— 3	9
24	FS 62	24,5	MT/Gu/Tr 62	— 9,5	90,25
25	1. B. 61	24,5	Wb 62	— 18	324
27	FS 58	26	Wb 57	+ 4,5	20,25
27	FS 60	27,5	Tr 61 II	+ 20	400
27	6. B. 63	27,5	Ri 62	+ 7,5	56,25
29	Ri 62	29	7. B. 61	+ 1,5	2,25
30,5	1. B. 61 st	30	Si 62	— 14,5	210,25
30,5	3. B. 63	31	Si 59	+ 11	121
32	Ri 57 + Wb 57	32	MT 61	— 4,5	20,25
33	Si 62	33,5	Si 60	+ 3	9
34	MT 60	33,5	FS 62	+ 17,5	306,25
35	Si 59	35	Ri 58 + Wb 58	+ 4	16
36	Tr 61 II	36,5	Ri 57 + Wb 57	+ 8,5	72,25
37	4. B. 61 st	36,5	7. B. 62	— 12	144
38	Tr 63	38	4. B 62	+ 21,5	462,25
39	MT 61	39	5. B. 63	+ 7	49
40	2. B. 61 st	40	2. B. 63	— 5	25
41	Ri 58 + Wb 58	41	3. B. 62	+ 6	36
42	Si 60	42	6. B. 62	+ 8,5	72,25
43	3. B. 62	43	1. B. 61	+ 2	4
44	6. B. 62	45	1. B. 61 st	+ 2	4
45	1. B. 63	45	2. B 61 st	— 2	4
46	2. B. 63	45	1. B. 62	+ 6	36
47	1. B. 62	47	1. B. 63	+ 2	4
48	2. B. 62	48	2. B. 62	0	0
49	5. B. 63	49	4. B. 61 st	+ 10	100
50	5. B. 62	50	5. B. 62	0	0
2550		2550		0	4588,50

(1) Les nombres de rang sont obtenus en arrangeant et numérotant les valeurs de x et y selon leur grandeur. La numérotation s'efectue en ajoutant le nombre 1 à la plus grande valeur, le nombre 2 à la valeur la plus faible, etc. Au lieu de deux rangs de nombres réels, il y a deux ordres de rang dont on doit étudier la corrélation.

En utilisant les résultats du tableau III dans la formule suivante

$$\rho = 1 - \frac{6 \Sigma (x - y)^2}{k (k^2 - 1)}$$

on obtient l'opération suivante :

$$\rho = 1 - \frac{4588,5 \cdot 6}{50 (50^2 - 1)} = 1 - \frac{27531,0}{122450} = 1 - 0,225 = \mathbf{0,775}$$

Comme le montre le tableau III les valeurs mesurées sont classées et on obtient des suites de nombres de rang (x, y). On fait ensuite la différence (x — y) dont on calcule le carré (à titre de contrôle la somme des différences doit être égale à zéro). Après le calcul de la somme des carrés des différences, les différentes valeurs sont remplacées dans l'équation. La valeur ainsi calculée représente la corrélation de rang (ϱ). Le calcul des 15 autres coefficients de corrélation de rang se fait de la même façon. Une corrélation positive a pour valeur + 1, une corrélation négative, la valeur — 1 ; si l'indépendance est totale, la corrélation a une valeur nulle.

Parmi les 16 coefficients de corrélation calculés, 10 sont calculés pour la première fois ; 6 représentent de nouveaux calculs sur la base d'un plus grand échantillonnage. Par suite de sa faible influence dans l'acidité totale du vin, nous n'avons pas tenu compte de l'acide lactique (WEJNAR, 1968 a).

TABLEAU IV

Corrélation entre le pH et la teneur en acides ou en sels du vin.
Les calculs sont basés sur les valeurs obtenues dans le tableau II. Les nombres entre parenthèses représentent les valeurs de comparaison obtenues au cours de l'analyse des moûts, (WEJNAR, 1971 e).

Eléments de corrélation	Coefficients de corrélation des rangs	
Acidité totale : pH	— 0,009	(0,567)
Acide malique : pH	— 0,532	(0,359)
Acide tartrique : pH	0,775	(0,595)
Alcalinité des cendres : pH	— 0,811	(— 0,256)
Potassium : pH	— 0,915	(— 0,244)
Rapport acidité totale/alcalinité des cendres : pH	0,683	(0,696)
Rapport acide malique/alcalinité des cendres : pH	— 0,076	(0,488)
Rapport acide tartrique/alcalinité des cendres : pH	0,883	(0,620)
Rapport acidité totale/potassium : pH	0,709	(0,724)
Rapport acide malique/potassium : pH	0,165	(0,498)
Rapport acide tartrique/potassium : pH	0,900	(0,605)
Alcalinité des cendres : acide malique	0,609	(0,309)
Alcalinité des cendres : acide tartrique	— 0,533	(0,050)
Potassium : acide malique	0,532	(0,187)
Potassium : acide tartrique	— 0,698	(0,134)
Alcalinité des cendres : potassium	0,736	(0,785)

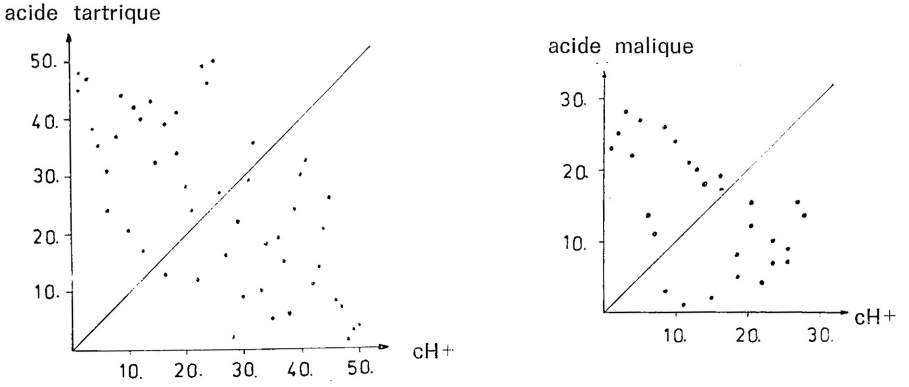


Fig. 1. — Corrélations entre la concentration en ions H et les teneurs en acide tartrique et en acide malique = diagrammes des dispersion

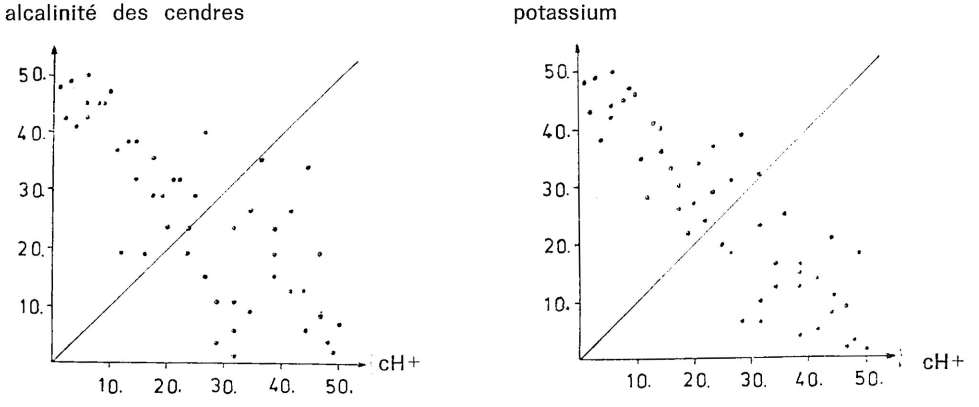


Fig. 2. — Corrélation entre la concentration en ions H et les teneurs en alcalinité des cendres et en potassium = diagrammes de dispersion

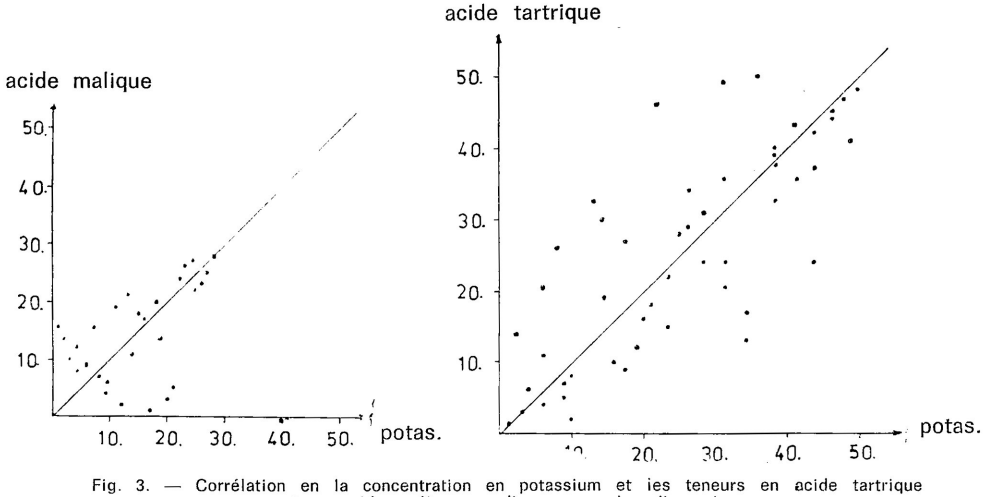


Fig. 3. — Corrélation en la concentration en potassium et ies teneurs en acide tartrique et en acide malique = diagrammes des dispersion

DISCUSSION DES RESULTATS

Comme le montrent les résultats obtenus, le pH des vins dépend essentiellement des teneurs en acide tartrique et en potassium, ainsi que de l'alcalinité des cendres. Le calcul du coefficient de corrélation (tableau IV et figures 1 et 2) montre que l'acidité du vin dépend peu de la teneur en acide malique : en effet, alors que les pH sont en corrélation étroite avec la teneur en acide tartrique, en potassium et l'alcalinité des cendres et que la corrélation entre le pH et les rapports acidité totale/ sels est encore relativement étroite, par contre cette corrélation est pratiquement nulle entre le pH et les rapports acide malique/ sels (ρ = — 0,076 et + 0,165).

Les résultats montrent qu'une forte valeur de l'alcalinité des cendres ou de la teneur en potassium peut être en relation avec des teneurs en acide malique élevées ; ceci n'est pas le cas avec de fortes teneurs en acide tartrique (la corrélation est très étroite entre l'alcalinité des cendres et la teneur en potassium).

Par rapport à celles du moût les corrélations trouvées dans le vin sont un peu différentes, notamment entre l'acide tartrique et l'acide malique et les différentes autres valeurs. Les différentes corrélations proviennent essentiellement de la précipitation du tartre pendant la fermentation ce qui entraîne des variations du rapport acide-sels. L'addition d'acide tartrique renforce fortement cet effet. La différence des valeurs des corrélations avec l'acide malique, dans les vins et les moûts devrait en partie être causée aussi par l'instabilité microbiologique de l'acide malique.

RESUME

Le pH du vin dépend essentiellement de la teneur en acide tartrique, de la teneur en potassium et de l'alcalinité des cendres.

L'acide malique n'a qu'une faible influence sur le pH.

Une valeur élevée de l'alcalinité des cendres ou bien de la teneur en potassium peut être corrolaire d'une teneur élevée en acide malique (ρ = + 0,309 ou + 0,187 dans le moût, + 0,609 ou + 0,532 dans le vin) ; par contre, ce n'est pas le cas avec une teneur élevée en acide tartrique (ρ = + 0,050 ou + 0,134 dans le moût et — 0,533 ou — 0,698 dans le vin).

Etant donné que la teneur en acide malique n'influence pas la teneur en sel, on peut dans ce cas avoir indifféremment des pH faibles ou élevés.

II - LA PRÉCIPITATION DU TARTRE

Comme nous l'avons montré (WEJNAR, 1968 a, b,), le pH du vin dépend essentiellement de la teneur en acide tartrique et en potassium. Cette dépendance peut être encore plus importante dans les vins que dans les moûts. Etant donné que la teneur en acide tartrique et en potassium diminue par suite de la précipitation du tartre au cours de la fermentation — ainsi qu'éventuellement par suite de la décomposition de l'acide tartrique par les bactéries —, nous avons étudié les transformations susceptibles d'en découler.

MATERIEL ET METHODES

L'origine du matériel et les méthodes ont été décrits précédemment.

RESULTATS

Le tableau I rassemble quelques résultats relatifs à des moûts.

TABLEAU I

Composition des moûts (récolte 1963).

Nom des vins	Date de pressurage	addition d'acide tartrique (g par litre)	quantité de sucre du jus avant l'addition (degrés	après de sucre Oechslé)	teneur en acide malique (g par litre)
Müller-Thurgau	17.IX	3	60	95	2,90
Gutedel	18.IX	3	70	90	3,10
Weissburgunder/Riesling	26.IX	3	72	102	3,50

Les tableaux II et III montrent la diminution, dans les vins obtenus, de l'acidité de titration et de l'acide tartrique par suite de la précipitation du tartre.

TABLEAU II

Evolution de l'acidité de titration des vins obtenus

(les résultats sont exprimés en g d'acide tartrique par litre)

Noms des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	26.X	10.XII	29.VII.64
Müller-Thurgau	8,90	8,80	7,60	7,10	7,00	7,10
Gutedel	10,10	9,50	8,10	7,80	7,50	7,80
Weissburgunder/Riesling	—	10,00	10,10	9,60	8,80	8,60

TABLEAU III

Evolution de la teneur en acide tartrique des vins obtenus.

(les résultats sont exprimés en g par litre)

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	26.X	9.XII	19.VI.64
Müller-Thurgau	9,19	6,87	5,54	5,16	5,00	4,79
Gutedel	10,09	6,85	5,67	5,24	4,97	4,96
Weissburgunder/Riesling	—	8,75	7,36	5,96	5,87	5,43

Les résultats des tableaux II et III montrent que la diminution de l'acidité de titration et de la teneur en acide tartrique ne coïncident pas, la titration de l'acidité ne comprenant qu'une partie de la teneur en acide tartrique. La précipitation du tartre entraîne également une diminution de la teneur en potassium et de l'alcalinité des cendres (tableaux IV et V).

Comme le montrent les résultats du tableau V, les valeurs trouvées sont, à l'exception d'une seule (Gutedel du 12.10.1964), inférieures aux valeurs calculées. Ceci s'explique par le fait que, en plus de la précipitation du tartre, il se produit également, par l'intermédiaire des levures, une diminution de la teneur en potassium (WEJNAR, 1969 a).

TABLEAU IV

Evolution de la teneur en potassium des vins obtenus

(les résultats sont exprimés en g par litre)

A — Valeurs trouvées,
B — Valeurs théoriques calculées d'après la diminution de l'acide tartrique (cf. tableau III).
C — Différence A — B.

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	26.X	12.XII	19.VI.64
A - Müller-Thurgau	1,640	0,948	0,648	0,593	0,471	0,318
Gutedel	1,894	0,956	0,759	0,571	0,508	0,404
Weissburgunder / Riesling	—	1,449	0,928	0,611	0,534	0,370
B - Müller-Thurgau	1,640	1,036	0,689	0,597	0,549	0,528
Gutedel	1,894	1,050	0,743	0,631	0,560	0,558
Weissburgunder / Riesling	—	1,449	1,087	0,722	0,699	0,628
C - Müller-Thurgau	—	0,088	0,041	0,004	0,078	0,110
Gutedel	—	0,093	0,016	0,060	0,052	0,154
Weissburgunder / Riesling	—	—	0,159	0,111	0,165	0,258

TABLEAU V

Evolution de l'alcalinité des cendres des vins obtenus.

(les résultats sont exprimés en ml de soude N).

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	26.X	7.XII	17.VI.64
Müller-Thurgau	32,0	20,6	14,8	13,8	11,8	11,0
Gutedel	35,8	20,8	15,4	14,2	11,6	10,8
Weissburgunder/Riesling	—	28,2	23,2	17,4	14,2	12,2

Etant donné que le potassium est le cation présent en quantié la plus importante dans les moûts et dans les vins, la précipitation du tartre entraîne une forte diminution de l'alcalinité des cendres. A côté de la précipitation du tartre, nous avons également étudié la décomposition bactérienne de l'acide malique. Ainsi on ne trouve plus d'acide malique après 25 jours dans le vin de Müller-Thurgau. Par contre, dans celui de

Gutedel et de Weissburgunder-Riesling, on n'a pas remarqué tout au long des expériences de décomposition de l'acide malique.

Le tableau VI montre les variations de pH provoquées par la précipitation du tartre et la décomposition de l'acide malique.

TABLEAU VI
Evolution du pH dans les vins obtenus.

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	7.XII	17.VI.64	1.IX.64
Müller-Thurgau	3,05	2,88	2,90	2,80	2,73	—
Gutedel	3,04	2,88	2,86	2,80	2,74	2,73
Weissburgunder/Riesling	—	2,87	2,83	2,78	2,72	—

Comme le montrent les chiffres du tableau VI, le pH augmente dans les trois vins à la suite de la précipitation du tartre. Même dans le Müller-Thurgau, où l'acide malique a été métabolisé, il se produit une diminution du pH ; ce résultat, de prime abord, semble paradoxal ; il trouve cependant son explication dans l'équation :

$$pH = pK + \log \frac{[sel]}{[acide]}$$

Cette équation montre que la concentration en ions hydrogène ne dépend pas de la quantité d'acide, mais du rapport [sel] sur [acide] ; la précipitation du tartre peut donc provoquer une acidification ; c'est ce que l'on constate quand le rapport [acide] sur [sel] augmente (tableaux VII, VIII et IX).

TABLEAU VII
Evolution de la valeur du rapport acide tartrique sur potassium
(les calculs sont établis à partir des résultats des tableaux III et IV A).

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	20.X	12.XII	9.VI
Müller-Thurgau	5,60	7,25	8,61	8,70	10,62	15,06
Gutedel	5,76	7,17	7,47	9,18	9,78	12,28
Weissburgunder/Riesling	—	6,04	7,93	9,75	10,99	14,76

TABLEAU VIII

Evolution du rapport acide tartrique sur alcalinité des cendres.

(les calculs sont établis à partir des résultats des tableaux III et V).

Nom des vins	Date d'analyse					
	18.IX	28.IX	12.X	26.X	7.XII	17.VI
Müller-Thurgau	0,287	0,333	0,374	0,374	0,424	0,436
Gutedel	0,282	0,329	0,368	0,370	0,428	0,459
Weissburgunder/Riesling	—	0,310	0,317	0,343	0,413	0,445

TABLEAU IX

Diminution des teneurs en acide tartrique et en potassium et de l'alcalinité des cendres.

(les calculs sont établis à partir des résultats des tableaux III, IV A et V).

Nom des vins	Diminution de la teneur en acide tartrique (p. 100)	Diminution de la teneur en potassium (p. 100)	Diminution de la valeur de l'alcalinité des cendres (p. 100)
Müller-Thurgau	47,88	80,61	65,62
Gutedel	50,88	78,67	67,04
Weissburgunder / Riesling	37,94	74,47	76,74

Les résultats des tableaux VII et VIII montrent que les rapports acide tartrique sur potassium et acide tartrique sur alcalinité des cendres augmentent. Ceci montre que, étant donné que la diminution de la teneur en potassium et de la valeur de l'alcalinité des cendres est plus importante que celle de la teneur en acide tartrique (tableau IX), il doit se produire une acidification.

DISCUSSION DES RESULTATS

La précipitation du tartre provoque, au cours de la fermentation alcoolique, une diminution de l'acidité de titration, de l'acide tartrique, du potassium et de l'alcalinité des cendres. Ce phénomène est provoqué par les conditions particulières de solubilité du tartre. (TAUFEL 1928,

NEGRE et **al**. 1960). Etant donné que la concentration en ions d'hydrogène dépend du rapport [sel] sur [acide], il se produit également un changement de pH provoqué par la précipitation du tartre ; ce phénomène entraîne une diminution du pH si le rapport acide tartrique sur potassium est supérieur à 1 ; dans le cas d'un rapport égal à 1 le pH n'est pas modifié ; si la teneur en potassium est supérieure à celle en acide tartrique, le pH augmente (BIEDERMANN, 1951). Comme le montrent les résultats des tableaux III à VIII, les variations de pH sont en corrélation étroite avec les variations des rapports acide tartrique sur potassium et acide tartrique sur alcalinité des cendres. En plus de la précipitation du tartre, l'acidité de titration diminue souvent par suite de la décomposition bactérienne de l'acide malique. Cette décomposition n'entraîne cependant qu'une faible variation de pH. Si cette décomposition de l'acide malique se produit en même temps que la précipitation du tartre, il peut se produire une acidification malgré la diminution de la teneur en acide malique. Nous avons pu constater ce phénomène dans le cas du vin de Müller-Thurgau (tableau VI). Il faut également remarquer que l'addition d'acide tratrique au début de la fermentation (tableau I) renforce encore cet effet. Dans tous les cas la valeur du pH du vin doit être considérée comme résultant de deux phénomènes, la précipitation du tartre d'une part et la fermentation malolactique d'autre part. Comme le montre ultérieurement notre travail, le phénomène le plus important est celui de la précipitation du tartre ; la décomposition de l'acide malique n'a qu'une importance plus faible.

RESUME

Au cours de la fermentation alcoolique, par suite d'une modification des conditions de solubilité, il se produit une diminution de l'acidité de titration, de la teneur en acide tartrique, en potassium et de l'alcalinité des cendres ; parallèlement, le pH peut augmenter, diminuer ou rester inchangé. En ce qui concerne la variation du pH il existe, dans le cas de la précipitation du tartre, trois possibilités :

— si la teneur en acide tartrique est supérieure à celle du potassium il se produit une acidification ;

— si la teneur en acide tartrique est égale à celle en potassium, le pH reste invariable :

— si la teneur en potassium est supérieure à celle de l'acide tartrique, il se produit alors une augmentation du pH.

Si la fermentation malolactique a lieu au cours de la précipitation du tartre, il peut se produire, malgré la décomposition de l'acide malique, une diminution du pH.

III - LA FERMENTATION MALOLACTIQUE DANS LES VINS ET LES JUS DE FRUITS FERMENTES

Les sucres et les acides sont quantitativement les deux composants les plus importants du moût. Les variations des teneurs de ces substances au cours de la fermentation alcoolique ont une influence déterminante sur la qualité finale du vin. Nous étudierons ci-après l'influence de la variation des acides.

L'acide malique et l'acide tartrique constituent les acides les plus importants du jus de raisin ; pendant ou après la fermentation alcoolique la teneur en acide tartrique diminue toujours de façon caractéristique (phénomène chimique) ; l'acide malique, lui, est soit transformé par les bactéries en acide lactique et en CO_2 (phénomène biologique) soit reste entièrement ou en partie intact. Etant donné qu'une grande partie de l'acidité de titration du vin est due à l'acide malique, on a pu penser qu'en contrôlant la fermentation malolactique, on pourrait contrôler l'acidité du vin ; pour cette raison, la fermentation malolactique, outre la fermentation alcoolique, constitue le thème de travail le plus étudié en œnologie. Parmi les nombreux travaux réalisés sur ce sujet, on peut citer, parmi bien d'autres, ceux de PASTEUR (1866), de MULLER-THURGAU (1890), de KOCH (1900), de SEIFERT (1901), de PEYNAUD (1955, 1968), de JERCHEL, FLESCH et BAUER (1956), de FLESCH (1958, 1968, a, b), de RADLER (1966), de WEJNAR (1966, a, b ; 1970 ; 1971, a, b, c, d), de WEJNAR et WARTENBERG (1971), d'AMERINE (1968), ainsi que de PEYNAUD, LAFON-LAFOURCADE et GUIMBERTEAU (1968).

Au cours des dernières années, on a surtout étudié la fermentation malolactique provoquée par **Schizosaccharomyces** (RZEDOWSKI et RZEDOWSKA 1960, TSCHALENKO et KORSAKOWA 1960, 1961, DITTRICH 1963 a, b, 1964, MAYER 1963, 1965, MAYER et TEMPERLI 1963, PEYNAUD, DOMERCQ, BOIDRON, LAFON-LAFOURCADE et GUIMBERTEAU 1964, PEYNAUD et SUDRAUD 1964, PEYNAUD 1965, BENDA et SCHMITT 1966, 1969, MINARIK et NAVARA 1967, WIENHAUS 1967 et autres).

Par rapport aux nombreux travaux sur la fermentation malolactique, ceux qui traitent de l'acide tartrique ou de la précipitation du tartre sont

relativement peu nombreux (PAUL et GUNTHER 1908, HEIDE 1928, BIEDERMANN 1951, PRILLINGER 1958, NEGRE, DUGAL et EVESQUE 1960, DIEMAR et MAIER 1962, PEYNAUD, GUIMBERTEAU et BLOUIN 1964, PILONE et BERG 1965).

Par rapport aux vins il n'y a pas d'acide tartrique dans les jus de fruits fermentés, mais de l'acide malique et de l'acide citrique. Dans les pommes (**Malus silvestris** MILL.) et les aigrettes (**Prunus cerasus** L.), on trouve presque exclusivement de l'acide malique ; dans les groseilles vertes (**Ribes uva crispa** L.) de l'acide malique et de l'acide citrique en quantités égales ; par contre l'acide citrique prédomine dans les jus de presse de **Ribes rubrum** L. et de **Ribes nigrum** L., ainsi que dans ceux de myrtilles (**Vaccinium myrtillus** L.). Comme nous l'avons précédemment montré (WEJNAR 1966 a), si l'acide malique et l'acide citrique sont aisément décomposés, l'acide tartrique, par contre, est microbiologiquement très stable.

La variation des teneurs en acides au cours de la fermentation alcoolique des moûts se produit de façon très différente de celle qui se produit dans la fermentation des jus de fruits. Ce qui caractérise les vins, c'est la diminution de la teneur en acides et en sels par précipitation de tartrate de potassium ; les variations de solubilité sont la cause de la précipitation du tartrate de potassium : dans 1 litre d'eau, on dissout à 20° C 4,9 g de tartre dans une solution alcoolique à 10 p. 100 (teneur peu differente de celle du vin), 2,9 g par l seulement (VOGT 1958,111) ; cette solubilité amoindrie en présence d'alcool provient de la constante diélectrique plus faible des solutions alcooliques ; étant donné que, dans les moûts, on est toujours en présence de solutions sursaturées en tartrate de potassium (WEJNAR 1968 c, 1971 g), les conditions de précipitation sont toujours rassemblées. En outre, la teneur en acide tartrique et en potassium est déterminée par le produit de solubilité du tartre. L'expression la plus simple du produit de solubilité est la suivante :

$$L' = [A^-] \cdot [K^+] \quad (1)$$

L' est le produit de solubilité, A^- la concentration totale en amions, $[K^+]$ la concentration totale en cations (les deux sont exprimées en moles par litre). Etant donné que l'acide tartrique est l'acide présent en quantité la plus importante dans le vin (tableau I) et le potassium, le cation quantitativement le plus important, les concentrations en acides, en sels, ainsi qu'en ions H^+ du vin sont en grande partie déterminés. Ceci résulte de l'équation suivante :

$$pH = pK + \log \frac{[sels]}{[acides]} \quad (2)$$

dans laquelle K est la constante de dissociation (tableau I) et pK = — log K. Comme le montre cette équation, la concentration en ions H d'une solution-tampon dépend de la constante de dissociation correspondante, ainsi que du rapport [acides]/[sels]. L'équation (2) donne ainsi l'explication théorique de l'acidification par la précipitation du tartrate de potassium que nous avons décrite précédemment.

En plus de la relation [acides]/[sels], la constante de dissociation est également importante car elle indique l'importance de la dissociation d'un acide en solution dans l'eau à une température définie. La valeur de la constante de dissociation est la seule mesure rationnelle pour évaluer la force d'un acide (MICHAELIS 1922, 26). Les constantes de dissociation K ou pK (—log K) des acides organiques les plus importants des vins ou des jus de fruits fermentés sont rassemblées dans le tableau I (Manuel du chimiste, 1959, tome III, 425-430).

TABLEAU I

Valeurs des constantes de dissociation K et des pK des acides organiques les plus importants du moût ou du vin.

Acide	K_1	K_2	K_3
Acide malique	$3{,}90 \cdot 10^{-1}$	$7{,}80 \cdot 10^{-6}$	—
Acide lactique	$1{,}37 \cdot 10^{-1}$	—	—
Acide tartrique	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$4{,}55 \cdot 10^{-5}$	—
Acide citrique	$8{,}40 \cdot 10^{-1}$	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$	$4 \quad 10^{-7}$
	pK_1	pK_2	pK_3
Acide malique	3,40	5,11	—
Acide lactique	3,86	—	—
Acide tartrique	2,98	4,34	—
	3,08	4,74	6,40

Comme le montre le tableau I, l'acide tartrique est dans le vin l'acide présent en quantité la plus importante.

Le plus souvent on peut négliger le deuxième ou le troisième échelon de dissociation.

L'importance particulière de l'effet tampon montre aussi l'existence d'une relation avec une solution acide pure, dans laquelle — contrairement aux solutions tampon — il existe nettement une relation entre les pH et la concentration en acide :

$$pH = \frac{1}{2} (pK + pC) \qquad (3)$$

C est la concentration en acide.

S'il y a beaucoup d'acides en solution, il est alors important de savoir comment les cations se répartissent entre les différents acides. Selon la loi d'action de masse, la répartition des cations se fait conformément aux constantes de dissociation (NETTER 1951, 70) :

$$K_1 : K_2 = \frac{(A_1^-)}{HA_1} : \frac{(A_2^-)}{HA_2} \qquad (4)$$

Selon l'équation (4), les rapports [sels] sur [acides] $[A^-]/AH$ des divers acides faibles se comportent les uns par rapport aux autres comme leurs constantes de dissociation. Cela signifie par exemple que des concentrations égales en acide tartrique combinent 2,67 fois plus de cations que l'acide malique ($3{,}90 \cdot 10^{-4} : 1{,}04 \cdot 10^{-3} = 3{,}9 : 10{,}4$; $10{,}4 : 3{,}9 = 2{,}67$). Pour estimer l'importance de la décomposition de l'acide malique, il est particulièrement important de ne pas considérer le vin comme une solution acide pure, mais comme une solution tampon. Après décomposition de l'acide malique, un tiers des cations jusqu'à présent combinés à l'acide malique, se combinent avec l'acide lactique ($pK = 3{,}86$), tandis que les deux-tiers restants se combinen avec l'acide tartrique. Cet effet tampon un peu fort est le résultat de la décomposition de l'acide malique. Pour des raisons physico-chimiques, il ne peut y avoir de changements du pH au cours de la fermentation malolactique. Si la fermentation malolactique se déroule en même temps que la précipitation du tartrate de potassium, il peut même y avoir acidification (WEJNAR 1969 b). Ces résultats se trouvent également confirmés, si nous tenons compte du degré d'effet tampon. D'après NETTER (1951, 76), le pouvoir tampon est défini comme le rapport du volume d'une solution normale de base (ou d'acide) ajouté exprimé en équivalents par litre (B) et de la variation correspondante du pH. La relation est la suivante (NETTER 1951, 76) :

$$2{,}3\ c\ \frac{[H^+]\ .\ K}{([K^+]\ +\ K)^2} = \pi = \frac{dB}{dpH} \qquad (5).$$

C est la concentration du tampon.

Cette équation montre que l'effet tampon maximum se trouve à la valeur correspondante du pK. D'autre part, nous pouvons en déduire que le moût ou le vin, dont les pH se trouvent à la valeur pK, sont fortement tamponnés ; ceci est effectivement le cas, car les concentrations en ions H^+ de la plupart des jus ou des vins se trouvent aux environs de la valeur pK (tableau II).

TABLEAU II

pH des moûts et des jus de fruits.

Echantillons	Date de pressurage	pH
Fröhlich-Silvaner	8.10.1960	3,17
Riesling	11.10.1969	3,06
Groseilles rouges	19. 7.1964	3,00
Aigrettes	19. 7.1964	3,34
Groseilles vertes	19. 7.1964	3,20
Cassis	23. 7.1964	3,24
Myrtilles	23. 7.1964	3,00

Comme on le sait, on peut empêcher, par addition d'acide, une variation plus importante des pH selon la réaction (BRDICKA 1968) :

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$$

Par analogie, on peut s'attendre, dans les solutions-tampons où le plus faible des deux acides en présence est dissocié, à une diminution insignifiante de la concentration en ions H^+. C'est pour cela que nous pensons qu'il est complètement faux de parler, au cours de la fermentation malolactique, de « chute d'acidité » ou « d'effondrement d'acidité ». Nos résultats permettent d'affirmer que la décomposition de l'acide malique dans les vins est un phénomène sans signification, qui jusqu'à présent, a été largement surestimé ; nous l'avons également démontré par des études théoriques (WEJNAR, 1971 f).

Dans les jus de fruits fermentés nous trouvons des relations différentes. Par décomposition de l'acide malique et de l'acide citrique, la concentration en ions H^+ peut y diminuer d'une fraction de sa valeur initiale (WEJNAR, 1969 b), car les cH^+ ne sont ici ni stabilisés par la présence d'acide tartrique, ni déterminées par le produit de solubilité du tartrate de potassium.

La mauvaise interprétation de la fermentation malolactique dans les vins a deux raisons principales : d'un côté, on a transposé abusivement aux vins les effets de la fermentation malolactique dans les solutions acides pures, d'un autre côté, on n'a pas tenu compte de l'existence, dans les vins et les jus de fruits fermentés, de deux systèmes acides et deux systèmes tampon complètement différents.

Je remercie MM. les Professeurs WARTENBERG et AUGSTEN pour leurs efforts, ainsi que M. IGNOUNGA et le Dr. FRANZ qui m'ont apporté leur aide pour la traduction en français des diverses parties de ce travail).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMERINE M.A., 1968. — The search for good wine. **Science,** 154, 3757, 1621-1628.

BENDA I. et SCHMITT A., 1966. — Oenologische Untersuchungen zum biologischen Säureabbau im Most durch **Schizosaccharomyces pombe. Weinberg und Keller, 13,** 239-254.

BENDA I. et SCHMITT A., 1969. — Untersuchungen zum Säureabbau im Most durch verschiedene Hefestämme der Gattung **Schizosaccharomyces. Weinberg und Keller, 16,** 71-83.

BIEDERMANN W., 1951. — Die pH-Änderungen bei der Abscheidung von Weinstein aus Getränken. **Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. Hyg. 42.** 476-482.

BOCKER H., 1955. — Beiträge zur Kenntnis des biologischen Säureabbaues im Wein. **Diss. Jena.**

BRDICKA R., 1968, — Grundlagen der physikalischen Chemie. 7. Aufl. VEB Dtsch. Verl. Wissenschaften, Berlin.

DIEMAIR W. et MAIER G., 1962. — Beiträge zur Weinanalytik. III. Zur Ermittlung der Weinsteinlöslichkeit in Weinen. **Z. Lebensmittel-unters. u. Forsch. 114**, 26-35.

DITTRICH H.H., 1963 a. — Versuche zum Apfelsäureabbau mit einer Hefe der Gattung **Schizosaccharomyces. Wein-Wissenschaft, 18,** 392-405.

DITTRICH H.H., 1963 b. — Zum Chemismus des Apfelsäureabbaus mit einer Hefe der Gattung **Schizosaccharomyces. Wein-Wissenschaft, 18,** 406-410.

DITTRICH H. H., 1964. — Die alkoholische Vergärung der L-Apfelsäure durch **Schizosaccharomyces pombe var. acidodevoratus. Zbl. Bakt.** II, **118,** 406-421.

FLESCH P., 1958. — Neue Untersuchungen zum Abbau der L-Apfelsäure durch **Bacterium gracile** im Wein. **Dtsch. Weinz. 94,** 536-540.

FLESCH P., 1968 a. — Morphologie, Stoffwechselphysiologie und Charakterissierung der Malic-Enzym-Aktivität L-Apfelsäure-abbauender Bakterien. **Arch. Mikrobiol. 60,** 285-302.

FLESCH P., 1968, b. — Malic-Enzym-Synthese und pH-Adaptation bei L-Apfelsäure abbauenden Bakterien. **Arch. Mikrobiol. 64,** 9-22.

GROHMANN H. et GILBERT E., 1954. — Uber die polarographische Bestimmung der Apfelsäure in Traubenmost und Wein. **Z. Lebensm.-Unters. u.-Forsch. 98,** 185-195.

HEIDE C. von der, 1928. — Die Wasserstoffionenkonzentration. **Wein und Rebe 10,** 454-470.

HERRMANN R. et ALKEMADE C. Th. S., 1960. — Flammenphotometrie, 301. Springer-Verl., Berlin-Göttingen-Heidelberg.

JERCHEL D., FLESCH P. et BAUER E., 1956. — Untersuchungen zum Abbau der L-Apfelsäure durch **Bacterium gracile. Liebigs Ann. Chem. 601,** 40-60.

KOCH A., 1900. — Uber die Ursache des Verschwindens der Säure bei der Gärung und Lagerung des Weines. 19. Weinbaukongress Colmar, S. 22. Cité par F. Zickler, Diss., Jena (1956).

MAYER K., 1963. — Biologischer Apfelsäureabbau mit Spalthefen. **Schweiz. Z. Obst. u. Weinbau 99,** 564-566.

MAYER K., 1965. — Biologischer Säureabbau mit Spalthefen. **Schweiz Z. Obst - und Weinbau 101,** 368-370, cité par H.H. DITTRICH, **Vitis 5,** 429 (1966).

MAYER K. et TEMPERLI A., 1963. — The metabolism of L-malate and other compounds by **Schizosaccharomyces pombe. Arch. Mikrobiol. 46,** 321-328.

MICHAELIS L., 1922. — Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und ihre Messung. Springer-Verlag, Berlin.

MINARIK E. et NAVARA A., 1967. — Beitrag zum biologischen Apfelsäureabbau in gärenden Mosten durch verschiedene Arten der Gattung **Schizosaccharomyces. Wein-Wissenschaft. 22,** 385-395.

MULLER-THURGAU H., 1890. — Verhandlungen des 12. Deutschen Weinbau-Congresses in Worms. Cité par R. MEISSNER, **Wein und Rebe 6,** 449. (1924).

NEGRE E., DUGAL A. et EVESQUE J.M., 1960. — La prévision de l'acidité fixe des vins est-elle possible ? **Ann. Techn. Agr. 9,** 247-321.

NETTER H., 1951. — Biologische Physikochemie. Akad. Verl.-Ges. Athenaion Potsdam.

PASTEUR L., 1866. — **Etudes sur le vin.** Paris. Cité par K. RIPPEL. **Arch. Mikrobiol. 14,** 528 (1950).

PAUL Th. et GUNTHER A., 1908. — Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **29,** 244 u. ff., cité par C. von der HEIDE, **Wein und Rebe 10, 463** (1928).

PEYNAUD E., 1955. — Neue Gegebenheiten bezüglich des biologischen Säureabbaues. **Mitt. Klosterneuburg** A **5,** 183-191

PEYNAUD E., 1965. — Uber die Möglichkeit der Weinentsäuerung durch Verwendung von **Schizosaccharomyces. Weinberg und Keller 12,** 229-238, cité par H.H. DITTRICH, Vitis 5, 430 (1966).

PEYNAUD E., 1968. — Mécanisme biochimique de la fermentation malolactique. **C.R. Acad. Sci. 267,** 121-122. Cité par F. RADLER **Vitis 7,** 367, (1968).

PEYNAUD E., DOMERCQ S., BOIDRON A.M., LAFON-LAFOURCADE S., et GUIMBERTEAU G., 1964. — Studie über Hefen der Gattung Schizosaccharomyces, die Apfelsäure umsetzen. **Arch. Mikrobiol. 48,** 150-165.

PEYNAUD E., GUIMBERTEAU G. et BLOUIN J., 1964. — Die Löslichkeitsgleichgewichte von Kalzium und Kalium im Wein. **Mitt. Klosterneuburg** A **14**, 176-186. Cité par W. POSTEL, **Vitis 5,** 518 (1966).

PEYNAUD E. et SUDRAUD P., 1964. — Utilisation de l'effet désacidifiant des **Schizosaccharomyces** en vinification de raisins acides. **Ann. Technol. Agric. 13,** 309-328, cité par RADLER F., **Vitis 5,** 255 (1965).

PEYNAUD E., LAFON-LAFOURCADE S. et GUIMBERTEAU G., 1968. — Uber den Mechanismus der Apfelsäure-Milchsäuregärung. **Mitt. Klosterneuburg 18,** 343-348.

PILONE B.F. et BERG H.W. , 1965. — Some factors affecting tartrate stability in wine. **Amer. J. Enol. Viticult. 16,** 195-211.

PRILLINGER F., 1958. — Beobachtungen bei der Entsäuerung mit Kalziumkarbonat und Verhinderung von Weinsteinausscheidungen. **Mitt. Klosterneuburg** A **8,** 134-143.

RADLER F., 1966. — Die mikrobiologischen Grundlagen des Säureabbaus im **Wein. Zbl. Bakt.** II, **120,** 237-287.

REBELEIN H., 1961. — Kolorimetrisches Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung der Weinsäure und Milchsaure in Wein und Most. **Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 57,** 36-41.

RZEDOWSKI W. et RZEDOWSKA H., 1960. — Untersuchungen über den biologischen Säureabbau in Obstmosten. **Prace Inst. Lab. Badaw. Przem. Spoz. 10,** 1-24. Cité par DITTRICH H.H., **Wein-Wissenschaft 18,** 392-405 (1963).

SEIFERT W., 1901. — Uber die Säureabnahme im Wein und den dabei stattfindenden Gärungsprozess. **Z. Landw. Versuchsw.** Oesterreich 4, 980-992.

TAUFEL K., 1928. — Uber die quantitative Ermittlung der Weinsäure durch Ausfällung als Weinstein. **Wein und Rebe 10,** 151.

TSCHALENKO D.K. et KORSAKOWA T.F., 1960, — Die Erreger der biologischen Verminderung des Säuregehaltes in Apfelsaft und Wein (en russe). **Mikrobiologija 29,** 587-593.

TSCHALENKO D.K. et KORSAKOWA T.F., 1961, — Die Beseitigung der durch **Schizosaccharomyces acidovorax** verursachten Verminderung des Säuregehaltes in Apfelsaft (en russe). **Mikrobiologija 30,** 152-157.

VOGT E., 1953. — **Handbuch der Kellerwirtschaft,** Bd. I : Weinchemie und Weinanalyse, Ulmer-Verl., Stuttgart-Ludwigsburg.

VOGT E., 1958. — **Handbuch der Kellerwirtschaft,** Bd. III : Weinchemie und Weinanalyse, 2. Aufl. Ulmer-Verl. Stuttgart.

WEBER E., 1956. — Grundriss der biologischen Statistik für Naturwissenschaftler, Landwirte und Mediziner. Fischer-Verl., Jena.

WEJNAR R., 1966, a, b. — Der biologische Säureabbau im Wein. I. Zur Frage des Stabilität organischer Säuren gegenüber Mikroorganismen im Wein. Zbl. Bakt. II, 120, 123-131. II. Die Regulierung des Apfelsäureabbaues in Traubenweinenn durch Zusatz von Weinsäure und Zucker. **Zbl. Bakt.** II, **120,** 132-140.

WEJNAR R., 1968 a. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. I. Vergleichende Weinanalysen. **Mitt. Klosterneuburg 18,** 349-354.

WEJNAR R., 1968 b. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. II. Weitere Korrélationsuntersuchungen. **Mitt. Klosterneuburg 18,** 354-358.

WEJNAR R., 1968 c. — Untersuchungen zur Funktion der Weinsäure in reifen Beeren von **Vitis vinifera L. Ber. Dtsch. Bot. Ges. 81,** 267-275.

WEJNAR R., 1969 a. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. III. Die durch Weinsteinausfall verursachten Veränderungen des Kaliumgehaltes und der Aschenalkallität. **Mitt. Klosterneuburg 19,** 112-121.

WEJNAR R., 1969 b. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. V. Apfelsäureabbau und cH^+ des Weines. **Mitt. Klosterneuburg 19,** 193-201.

WEJNAR R., 1970, 1971 a, b, c, d. — Der biologische Säureabbau im Wein. III. Quantitative Messungen zum Verlauf des Apfelsäureabbaus. Mitt. Klosterneuburg 20, 183-188. V. Zur Bedeutung mineralischer Faktoren für den bakteriellen Säureabbau in Trauben und Obstweinen. **Mitt. Klosterneuburg 21,** 96-98. VI. Lenkung des Apfelsäureabbaus mit Bakterien-Reinkulturen. **Zbl. Bakt.** II, **126.** Im Druck. VII. Kurze Darstelng einiger Forschungaspekte. **Zbl. Bakt.** II, **126.** Im Druck. VIII. Zur Bedeutung des Apfelsäureabbaus in Traubenweinen, Zbl. Bakt. II, 126. Im Druck.

WEJNAR R., 1971 e. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. VI. Die cH^+ von Traubenmosten. **Mitt. Klosterneuburg.** Im Druck.

WEJNAR R., 1971 f. — Untersuchungen zur Bedeutung der Weinsäure für die Wasserstoffionenkonzentration des Traubenweines. VIII. Theoretische Erörterungen unter besonderer Berücksichtigung des Apfelsäureabbaus und der Weinsteinausfällung. **Mitt Klosterneuburg.** Im Druck.

WEJNAR R., 1971 g. — Untersuchungen zum Nachweis übersättigter Weinsteinlösungen in Presssäften unreifer und reifer Beeren von **Vitis vinifera** L. **Mitt. Klosterneuburg.** Im Druck.

WEJNAR R. et WARTENBERG H., 1971. — Der biologische Säureabbau im Wein. IV. Untersuchungen zum Auftreten der Bakterien während bzw. nach der alkoholischen Gärung. **Mitt. Klosterneuburg 21,** 32-42.

WIENHAUS H., 1967. — Untersuchungen über Zucker und Apfelsäurevergärung durch **Schizosaccharomyces pombe** var. **liquefaciens. Wein-Wissenschaft 22,** 25-39

Adresse : Dr. habil R. WEJNAR, Sektion Biologie, Bereich Pflanzenphysiologie, der Friedrich-Schiller-Universität Jena.
69, Jena, Am Planetarium 1, DDR.