

L'analyse du vin

par Mme LONVAUD

Institut d'Œnologie

Françoise RIVOAL et Michel VIDAL

Lycée Technique Saint Louis - 33000 Bordeaux

Au cours de l'université d'été sur «La Chimie du Pin et du Vin» qui s'est déroulée fin août 1994 à l'Université de Bordeaux I, une séance de travaux pratiques à l'Institut d'Œnologie a été proposée à une partie des participants.

La plupart des manipulations proposées peuvent être facilement mises en œuvre dans les lycées, au cours des activités expérimentales (il est plus facile de travailler sur un vin blanc car la couleur peut gêner pour certains dosages).

A - Détermination du degré alcoolique du vin

La méthode suivante est une méthode indirecte faisant intervenir la distillation.

1. SÉPARATION DE L'ALCOOL DU VIN

1.1. Appareil à distiller (voir figure 1)

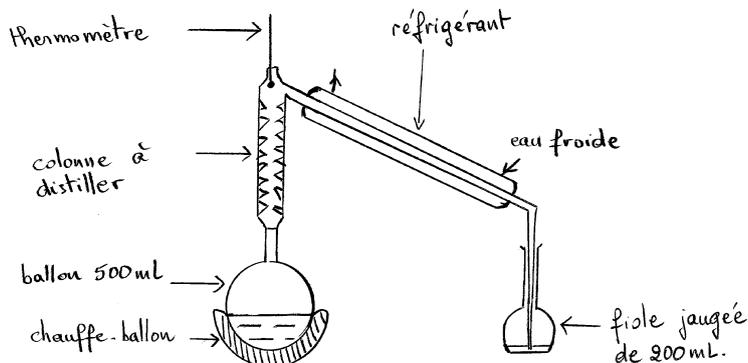


Figure 1 : Schéma du montage de distillation.

L'appareil à distiller le plus simple se compose d'un ballon en verre Pyrex de 500 mL surmonté d'une colonne, rectificatrice ou non, et reliée à un réfrigérant en verre à parois intérieures lisses. Il se termine par un verre effilé que l'on fait plonger dès le début du chauffage dans un faible volume d'eau pour éviter les pertes d'alcool. Celles-ci sont dues à l'entraînement par l'air de l'appareil, des premières vapeurs alcooliques difficilement condensables ; ce phénomène est d'autant plus intense que le volume vide du ballon est grand, que la distillation est rapide et que le vin est chargé en SO₂. La liaison entre les différentes parties doit être effectuée à l'aide de bouchons en caoutchouc ou mieux à l'aide de rodages.

1.2. Mode opératoire

- Mesurer exactement à l'aide d'une fiole jaugée 200 mL de vin (mesure de volume effectuée à 20°C).
- Verser le volume de vin dans le ballon en rinçant trois fois la fiole avec un peu d'eau distillée (50 mL environ).
- Neutraliser le vin avec 10 à 12 mL de lait de chaux à 10 % en évitant d'en mettre sur les rodages. La neutralisation empêche le passage des acides volatils dans le distillat (éthanoïque, SO₂, etc.).
L'excès de chaux n'est pas gênant car il n'y a pas de risque de décomposition des matières azotées du vin, le milieu n'étant pas assez alcalin et l'erreur commise sur la distillation de l'ammoniaque étant très faible.
- Ajouter quelques grains de pierre ponce pour avoir une ébullition régulière.
- Raccorder le ballon au réfrigérant.
- Mettre quelques millilitres d'eau distillée au fond de la fiole de 200 mL et la placer au bout du réfrigérant de façon que le tube effilé plonge dans l'eau mais sans bloquer la sortie de la vapeur pour éviter les explosions.
- Vérifier que le réfrigérant est alimenté et brancher le chauffage sous le ballon (l'ébullition doit être douce et régulière).

- Quand on a recueilli un peu plus des 3/4 du volume de la fiole, on arrête la distillation (le calcul montre que tout l'alcool passe avec un peu plus de la moitié du volume). Pour cela :
 - descendre la fiole de façon que le tube ne plonge plus dans le distillat et laisser couler quelques secondes l'eau qui distille et lave ainsi le réfrigérant,
 - rincer à l'eau distillée le tube effilé et récupérer cette eau de rinçage,
 - enlever la fiole, couper le chauffage,
 - ramener le distillat à la température initiale du vin,
 - compléter alors le volume dans la fiole à 200 mL avec de l'eau distillée et homogénéiser.

2. DÉTERMINATION DU DEGRÉ ALCOOLIQUE PAR ARÉOMÉTRIE

Le degré alcoolique légal est le pourcentage volumique d'alcool mesuré à une température de 20°C.

Le matériel nécessaire se compose d'une éprouvette droite, d'un thermomètre et de différents alcoomètres qui sont étalonnés pour une gamme de degrés alcooliques (0-10, 10-20, etc.). La ligne de flottaison de l'alcoomètre est fonction de la masse volumique du liquide dans lequel il plonge, donc ici du degré alcoolique, la correspondance se fait à l'aide de tables.

On doit toujours tenir l'alcoomètre par la tige, jamais par le flotteur qui doit être dans un état de propreté parfaite (rinçage à l'eau distillée, séchage ou essuyage au papier Joseph très fin ; un nettoyage complet se fait à l'alcool à 95°, puis à l'éther).

- Rincer l'éprouvette à l'eau distillée puis avec un peu de distillat.
- Le reste du distillat est vidé dans l'éprouvette et on essaye les alcoomètres en commençant par les valeurs les plus petites. On évite de mouiller la tige, ce qui alourdirait l'alcoomètre, pour cela on le tient entre le pouce et l'index et on le laisse glisser doucement pour ne l'abandonner qu'au moment où il reste en suspension.
- Le densimètre étant stabilisé et l'équilibre de température réalisé, on lit la graduation en bas du ménisque.

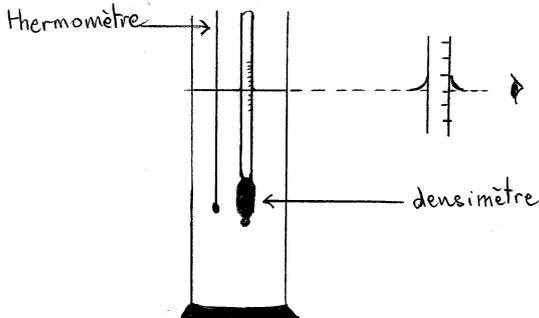


Figure 2 : Utilisation du densimètre.

- Retirer l'alcoomètre et prendre la température.
- Effectuer les corrections de températures à l'aide des tables (voir Annexe).

On peut également doser l'alcool par oxydo-réduction avec le dichromate de potassium (voir B.U.P. n° 684).

B - Détermination de l'acide totale

L'acidité totale est la somme des acides titrables (tartrique, malique, citrique, lactique, etc.) lorsqu'on amène le vin à pH 7 par addition d'une solution alcaline titrée.

Cette acidité joue un rôle important sur les qualités organoleptiques du vin mais c'est aussi un paramètre important du suivi de la maturation du raisin (dosage du jus des grains pressés, dosage du moût) et de la fermentation malolactique. Elle joue aussi un rôle dans la conservation du vin.

Cette détermination ne peut être réalisée rigoureusement qu'au moyen d'un pH-mètre ; mais il est possible d'employer un indicateur coloré en l'occurrence le bleu de bromothymol qui vire du vert au bleu vert (dit bleu canard) du pH 6,9 à pH 7,2.

L'acidité totale des vins est comprise entre 3 et 6 g.L⁻¹ d'acide sulfurique.

L'acidité carbonique n'est pas comprise dans l'acidité totale, il faut donc décarboniquer le vin au préalable.

Pour cela, on place moins de 50 mL de vin dans un erlen de 300 mL relié à une trompe à vide. On agite sous vide pendant deux ou trois minutes.

Dosage

Dans un erlen on place :

- 5,0 mL de vin décarboniqué,
- 10 mL d'eau distillée,
- quatre à cinq gouttes de BBT à 4 g.L⁻¹.

On titre par la soude à 0,100 mol.L⁻¹, soit V mL versés.

L'acidité totale exprimée en millimoles par litre (ou milliéquivalents) sera :

$$C_{\text{NaOH}} \times V/5 \quad \text{soit ici} \quad 20 V \text{ mmol.L}^{-1} \text{ ou milliéquivalent / L.}$$

On l'exprime également en acide sulfurique soit 0,98 V g.L⁻¹ ou en acide tartrique soit 1,5 V g.L⁻¹.

C - Détermination de l'acidité volatile

L'acidité volatile est constituée par la partie des acides gras appartenant à la série acétique qui se trouvent dans les vins, soit à l'état libre, soit à l'état salifié ainsi que leurs esters. Sont exclus de l'acidité volatile les acides lactique et succinique, ainsi que l'acide carbonique et l'anhydride sulfureux libre et combiné.

Pour éviter la commercialisation des vins altérés (l'acétate d'éthyle en particulier est responsable de l'odeur de piqué du vin) et parfois impropres à la consommation, la teneur en acidité volatile est réglementée. La teneur limite en France est fixée à 0,90 g.L⁻¹ exprimée en acide sulfurique (1 g.L⁻¹ pour les vins de table vendus par le commerce de détail). Exceptionnellement, une limite de 1,20 g.L⁻¹ est tolérée pour les vins blancs liquoreux de certaines appellations.

La méthode suivante dite de Duclaux - Gayon n'est pas la méthode officielle mais nécessite peu de matériel.

1. PRINCIPE

On recueille 80 % de l'acidité d'une solution à faible teneur en acide acétique, lorsqu'on distille les 10/11 du volume initial.

2. MANIPULATION

Dans un ballon de 200 mL, on introduit :

- 20 mL de vin décarboniqué,
- 35 mL d'eau distillée,
- un cristal d'acide tartrique (approximativement la grosseur d'une lentille) pour libérer les acides salifiés du vin.

On distille et on recueille **avec précision 50 mL** de distillat (soit les 10/11 du volume initial) que l'on transvase dans un erlen de 300 mL.

On titre l'acidité du distillat avec de la soude à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphaléine. Soit V mL versés.

3. CALCUL DE L'ACIDITÉ VOLATILE BRUTE

L'acidité volatile brute du vin sera déterminée comme suit, sans correction :

$$n_{\text{OH}^-} = C_{\text{NaOH}} \times V = 80/100 \times 20 \times C_{\text{acide}}$$

d'où
$$C_{\text{acide}} = \frac{100 \times V \times C_{\text{NaOH}}}{80 \times 20}$$

soit ici
$$C_{\text{acide}} = 6,25 V \text{ mmol.L}^{-1}$$

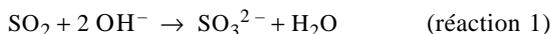
soit en acide sulfurique : $0,306 \times V \text{ g.L}^{-1}$,

soit en acide éthanoïque : $0,375 \times V \text{ g.L}^{-1}$.

4. CORRECTION DUE AU SO₂ LIBRE

Principe

Dans le dosage acidimétrique, on a dosé en même temps le SO₂ contenu dans le vin suivant :



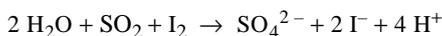
donc une correction s'impose.

En se plaçant en milieu très acide, on dose SO₂ par oxydo-réduction avec le diiode.

Mode opératoire : dosage n° 2

Aussitôt après le dosage acidimétrique, on passe en milieu acide avec une goutte d'HCl 1/4. On ajoute 1 mL d'empois d'amidon ou de thiodène et on titre par le diiode à $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V' mL versés.

Calcul de la correction :



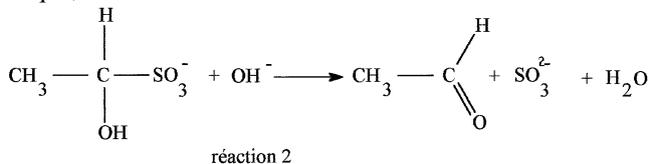
donc $n_{\text{I}_2} = n_{\text{SO}_2}$ soit $V' \times C_{\text{I}_2} = n_{\text{SO}_2} = \frac{n_{\text{OH}^-}}{2}$

où n_{OH^-} est la quantité de OH⁻ qui a servi à doser SO₂ dans le dosage acidimétrique (cf. réaction 1).

5. CORRECTION DUE AU SO₂ COMBINÉ

Principe

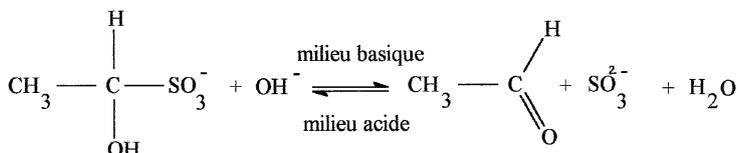
Dans le dosage acidimétrique, on a dosé également le SO₂ combiné (car de l'éthanal a aussi été distillé), essentiellement la combinaison bisulfite, suivant :



donc une correction s'impose à nouveau.

A l'issue du dosage n° 2, on se trouve en milieu acide où la forme majoritaire est $\text{CH}_3\text{CHOHSO}_3^-$.

On détruit la combinaison bisulfite en se plaçant en milieu basique :



puis on dose SO_3^{2-} par oxydo-réduction par le diiode.

Mode opératoire : dosage n° 3

Ce dosage est délicat car I_2 n'est pas stable en milieu basique, il faut donc le réaliser assez rapidement.

Le milieu obtenu à la fin du dosage n° 2 est alcalinisé jusqu'au virage au rose de la phénolphthaléine avec une solution de borate de sodium. On titre par le diiode à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à la coloration bleu stable : soit V'' mL versés.

Calcul de la correction :

$$n_{\text{I}_2} = n_{\text{SO}_3^{2-}} \quad \text{donc} \quad C_{\text{I}_2} \times V'' = n_{\text{SO}_3^{2-}} = n_{\text{CH}_3\text{CHOHSO}_3^-} = n_{\text{OH}^-}$$

n_{OH^-} est la quantité de OH^- qui a réagi avec la combinaison bisulfite lors du dosage acidimétrique (réaction 2).

6. RÉSULTAT FINAL

$$n_{\text{OH}^- \text{ corrigé}} = n_{\text{OH}^-} - n_{\text{OH}^-'} - n_{\text{OH}^-''} = 80/100 \times 20 \times C_{\text{acide}}$$

$$= V \times C_{\text{NaOH}} - 2 \times V' \times C_{\text{I}_2} - V'' \times C_{\text{I}_2}$$

$$\text{donc} \quad C_{\text{acide}} = \left(V \times C_{\text{NaOH}} - 2 \times V' \times C_{\text{I}_2} - V'' \times C_{\text{I}_2} \right) / (20 \times 80/100)$$

$$\text{soit ici} \quad C_{\text{acide}} = \frac{100 \times 0,1}{20 \times 80} \times (V - V'/10 - V''/20) \quad \text{en} \quad \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D - Recherche et évaluation de l'acide malique par chromatographie

L'acide malique du raisin et du vin est l'isomère L(-) ; il est biologiquement instable. Sa teneur diminue au cours de la fermentation alcoolique et devient nulle après la fermentation malolactique (fermentation recommandée pour la plupart des vins rouges car cela diminue leur acidité).

Les vins peuvent contenir jusqu'à 5 g.L^{-1} d'acide malique.

Une méthode simple par chromatographie sur papier permet de savoir si le vin contient ou non de l'acide malique et d'en apprécier la teneur. Cette chromatographie est surtout réalisée pour suivre l'évolution de la fermentation malolactique.

1. PRINCIPE

La chromatographie sur papier d'une tache de vin permet de séparer les acides organiques du vin. Après révélation des taches, on peut observer trois spots d'acide :

- acide tartrique à la partie inférieure,
- acides lactique et succinique non séparés à la partie supérieure,
- éventuellement acide malique au centre.

Par comparaison avec des solutions étalons, on peut apprécier la quantité de cet acide contenu dans le vin grâce à l'intensité du spot (délicat !).

2. MODE OPÉRATOIRE

Le solvant révélateur (à préparer au moment de l'emploi) est placé dans la cuve fermée hermétiquement ; il est constitué de 40 mL de butan-1-ol, à 1 g.L^{-1} de bleu de bromophénol et 20 mL d'acide éthanoïque à 50 %.

A 3 cm du bord inférieur d'un rectangle de papier Whatman n° 1, on trace une ligne au crayon sur laquelle seront déposées à partir de 3 cm du bord latéral, les gouttes de solutions témoins et de vins espacées de 2 cm.

A l'aide d'une micropipette ou d'un verre effilé, on dépose une petite goutte de chaque solution (pour l'acide malique, on peut déposer des solutions de concentrations différentes de 1 à 5 g.L⁻¹). On obtiendra des taches plus intenses et moins étalées en renouvelant les dépôts aux mêmes endroits en laissant sécher la feuille entre chaque opération (sèche-cheveux).

On laisse sécher le papier, puis on le roule en cylindre en maintenant les extrémités séparées avec des agrafes.

Le papier est placé dans la cuve, le bord inférieur trempant dans le solvant. La cuve est à nouveau fermée. Le solvant monte par capillarité pendant environ trois heures.

On fait sécher la feuille sous une hotte bien ventilée : le papier initialement imbibé de solvant acide a une couleur jaune due au bleu de bromophénol. Lorsqu'on évapore le solvant, la couleur passe au bleu sauf aux endroits où se situent les acides du vin.

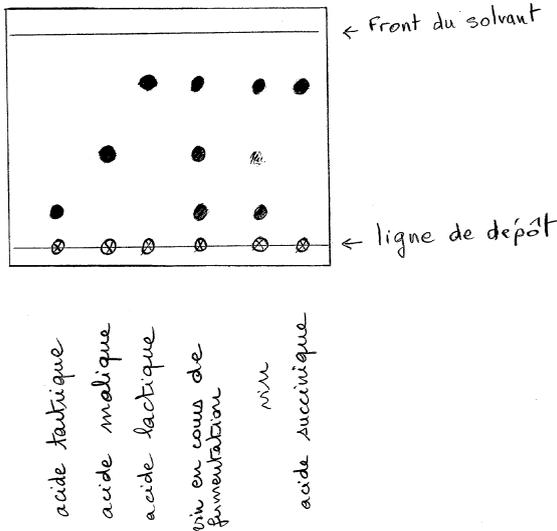


Figure 3 : Chromatographie du vin.

E - Dosage du fer

Les vins contiennent toujours du fer ; une faible partie provient du raisin lui-même (2 à 5 mg.L⁻¹) mais la majeure partie provient de la terre qui souille les raisins et du matériel de vinification et de conservation (cuves en ciment mal affranchies).

Il forme, s'il est en excès, un trouble et un dépôt dans le vin. Cette «casse ferrique» est due à la réaction du fer avec les tanins dans les vins rouges et avec les phosphates et les protéines dans les vins blancs.

Les ions ferriques donnent des composés colorés avec de nombreux réactifs, aussi il existe plusieurs dosages colorimétriques. Nous proposons ici une méthode utilisant l'ion hexacyanoferrate (II) ou ferrocyanure.

1. PRINCIPE

L'ion fer (III) a réagi avec l'ion hexacyanoferrate (II) pour former un complexe très stable (bleu de Prusse) dont on mesure l'absorbance à 700 nm.

2. MODE OPÉRATOIRE

Dans quatre tubes à essais on verse successivement les volumes suivants :

Tube	1	2	3	4
Vin (mL)	2	0	2	0
Eau distillée (mL)	0	2	1	3
Acide nitrique 30 % (mL)	3	3	3	3
Ferrocyanure de potassium à 10 % (mL)	1	1	0	0
	A ₁	0 pour A ₁	A ₃	0 pour A ₃

Pour chaque tube attendre huit minutes (la coloration atteint un palier au bout de cinq minutes puis reste stable pendant environ dix minutes).

Puis mesurer les absorbances au spectrophotomètre :

- le réglage du zéro est fait sur le tube 2 puis on mesure l'absorbance du tube 1 : A_1 ;
- le réglage du zéro est refait avec le tube 4 puis on mesure l'absorbance du tube 3 : A_3 . Cette absorbance est celle naturelle du vin ;
- la différence $A_1 - A_3 = A_0$ est l'absorbance du complexe du fer.

On réalise également une gamme étalon : pour cela opérer comme pour le tube 1 en remplaçant le vin par des solutions titrées en sulfate ferrique les concentrations, couvrant le domaine de 0 à 20 g.L^{-1} . Celle à 0 g.L^{-1} sert à régler le zéro du spectrophotomètre.

On trace la courbe $A = f$ (concentration en fer). Le report de A_0 sur celle-ci nous indique la concentration en fer du vin.

F - Dosage de l'anhydride sulfureux

1. DOSES LIMITES EN SO_2 TOTAL

On dose le SO_2 total pour respecter la législation sur les additifs alimentaires.

Réglementation communautaire (07-77) : à compter de septembre 1978, la teneur en SO_2 total des vins en bouteille est limitée aux valeurs suivantes :

- 160 mg/l pour les vins rouges,
 - 210 mg/l pour les vins blancs et rosés,
- si les sucres $< 5 \text{ g/l}$,

dérogations :

- 210 mg/l pour les vins rouges,
- 260 mg/l pour les vins blancs et rosés,

si les sucres $\geq 5 \text{ g/l}$.

- 300 mg/l pour les vins blancs, suivants : Bordeaux supérieur, graves de Vayres, Côtes de Bordeaux Saint Macaire, Premières côtes de Bordeaux, ...

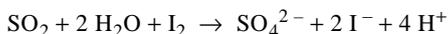
- 400 mg/l pour les vins blancs suivants : Sauternes, Barsac, Loupiac, Sainte Croix du Mont, Montbazillac, Jurançon, ...

On dose aussi le SO₂ libre car c'est la seule forme qui a une action de conservation des vins.

2. MÉTHODES IODOMÉTRIQUES : PROCÉDÉ RIPPER

2.1. Principe

Le dosage de l'anhydride sulfureux est basé sur son oxydation par le diiode :



Le milieu doit être acide sinon le diiode n'est pas stable. Le dosage se fait en présence d'empois d'amidon ou de thiodène.

2.2. Dosage du SO₂ libre

Mode opératoire

Dans un erlen, introduire :

- 25 mL de vin,
- 2 mL de H₂SO₄ au 1/3,
- de l'empois d'amidon ou du thiodène.

Doser par du diiode à 0.0150 mol.L⁻¹.

Mode opératoire pour les vins rouges

La coloration propre des vins rouges, avivée par l'acidification gêne l'appréciation du bleuissement de l'empois d'amidon.

Pour faciliter l'observation, on peut opérer par touches externes : on place deux gouttes d'empois d'amidon dans les godets d'une plaque de porcelaine et au fur et à mesure des additions de diiode, on apporte avec un agitateur en verre une goutte du milieu réactionnel.

2.3. Dosage du SO₂ total

On libère le SO₂ de ses combinaisons en milieu alcalin (voir réaction 2) et on titre directement le SO₂ total (SO₂ libéré et SO₂ libre) par le diiode. Celui-ci étant plus stable en milieu acide, on revient en milieu acide, et on dose rapidement le SO₂ avant qu'il ne se recombine trop.

Mode opératoire : méthode Ripper simple

Dans un erlen, introduire :

- 10 mL de NaOH à 1 mol.L^{-1} ,
- 25 mL de vin,

On agite et on laisse réagir à froid pendant cinq minutes. On ajoute alors :

- 6 mL de H_2SO_4 au 1/3,
 - l'empois d'amidon ou du thiodène,
- et l'on procède au dosage rapidement.

Les causes d'erreurs de cette méthode sont :

- l'oxydation du sulfite durant l'alcalinisation, notamment en présence de polyphénols ; cette erreur est diminuée en ne laissant que cinq minutes de contact avec la soude,
- la recombinaison avec l'acétaldéhyde du SO_2 libéré au moment où on acidifie : on la limite en procédant rapidement après acidification,
- la formation par l'alcalinisation des vins de substances consommant de l'iode.

L'erreur moyenne est de 11 % par défaut.

BIBLIOGRAPHIE

- MM. DELANOÉ, MAILLARD et MAISONDIEU : *Le vin de l'analyse à l'élaboration*, Lavoisier, Tec et Doc.
- MM. CARNEMÈVE et MADEVON : *Les vins de France : œnologie et géographie*, Nathan, Repères pratiques Nathan.
- M. BLOUIN : *Techniques d'analyses des goûts et des vins*, Éditions Dujardin, Salleron.
- M. RIBEREAU - Gayon et al : *Sciences et Techniques du vin* (plusieurs tomes), Éditions Bordas (1982).

Annexe

Table de détermination du degré alcoolique à 20°C à partir du degré alcoolique mesuré à t °C (pour un alcoomètre étalonné pour 20°C).

Les valeurs du tableau correspondent à la correction à apporter au degré lu.

t °C	<i>Degré alcoolique lu à t °C sur l'alcoomètre</i>								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
15	+ 0.72	+ 0.77	+ 0.82	+ 0.87	+ 0.94	+ 1.01	+ 1.09	+ 1.17	+ 1.26
16	+ 0.58	+ 0.62	+ 0.66	+ 0.71	+ 0.76	+ 0.82	+ 0.83	+ 0.94	+ 1.01
17	+ 0.46	+ 0.48	+ 0.51	+ 0.55	+ 0.58	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.71	+ 0.76
18	+ 0.31	+ 0.33	+ 0.34	+ 0.36	+ 0.39	+ 0.42	+ 0.45	+ 0.47	+ 0.50
19	+ 0.16	+ 0.16	+ 0.17	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.23	+ 0.24	+ 0.26
21	- 0.16	- 0.17	- 0.17	- 0.18	- 0.19	- 0.20	- 0.21	- 0.24	- 0.26
22	- 0.34	- 0.35	- 0.37	- 0.40	- 0.42	- 0.44	- 0.46	- 0.48	- 0.51
23	- 0.51	- 0.54	- 0.56	- 0.60	- 0.63	- 0.67	- 0.71	- 0.74	- 0.78

Document : Chambre de l'Agriculture de la Gironde.

Exemple : on lit sur l'alcoomètre : 16,0 % à 18°C
 A 20°C : 16,0 + 0,5 = 16,5 %.