

Etude des composantes de l'acidité volatile dans les vins

Résultats pratiques

Marc DUBERNET⁽¹⁾, Matthieu DUBERNET⁽¹⁾, et Daniel PERALDI⁽²⁾

⁽¹⁾ Laboratoire d'œnologie Dubernet – 9 quai d'Alsace, Narbonne 11100, France

⁽²⁾ Union des œnologues de France – 21, rue de Croulebarbe, Paris 75013, France

1 Objet

Historiquement, le dosage de l'acidité volatile a été introduit par défaut de capacité à doser spécifiquement l'acide acétique. Or, depuis plus de 10 ans, les évolutions des techniques des laboratoires d'œnologie a permis le dosage spécifique de l'acide acétique par voie enzymatique qui a remplacé dans de nombreux cas le dosage de l'acidité volatile.

Il convient de rappeler la définition de l'acidité volatile qui est « L'acidité volatile est constituée par les acides appartenant à la série acétique qui se trouvent dans les vins à l'état libre ou salifié ». Les acides concernés sont ainsi l'acide acétique et les acides formique, propionique et butyrique.

Ces acides sont réputés présents dans les vins altérés, les vins issus de vendange tardive ou issus de vendanges atteintes de pourriture noble. Pour les vins issus de vendanges normalement saines et présentant une acidité volatile inférieure à la recommandation OIV de 20 méq / l, ces derniers acides sont en quantités très faibles et l'acidité volatile est constituée, pour l'essentiel, par l'acide acétique.

Le but de cette étude est double :

- Vérifier si les résultats obtenus par le dosage de l'acidité volatile et le dosage de l'acide acétique étaient identiques sur des vins issus de vendanges normalement saines et présentant des teneurs normales.
- Détailler les composantes de l'acidité volatile dans des vins altérés, issus de vendange tardive, ou de vendange atteintes de pourriture noble.

2 Comparaison entre le dosage de l'acide acétique et le dosage de l'acidité volatile

2.1 Matériel et méthode

Le dosage de l'acide acétique est réalisé par méthode enzymatique automatisée telle qu'elle est aujourd'hui pratiquée très largement par les laboratoires d'œnologie (1). Il est comparé aux méthodes de dosage de l'acidité volatile, par méthode de référence OIV (2), ou par méthode automatisée en flux continu (3).

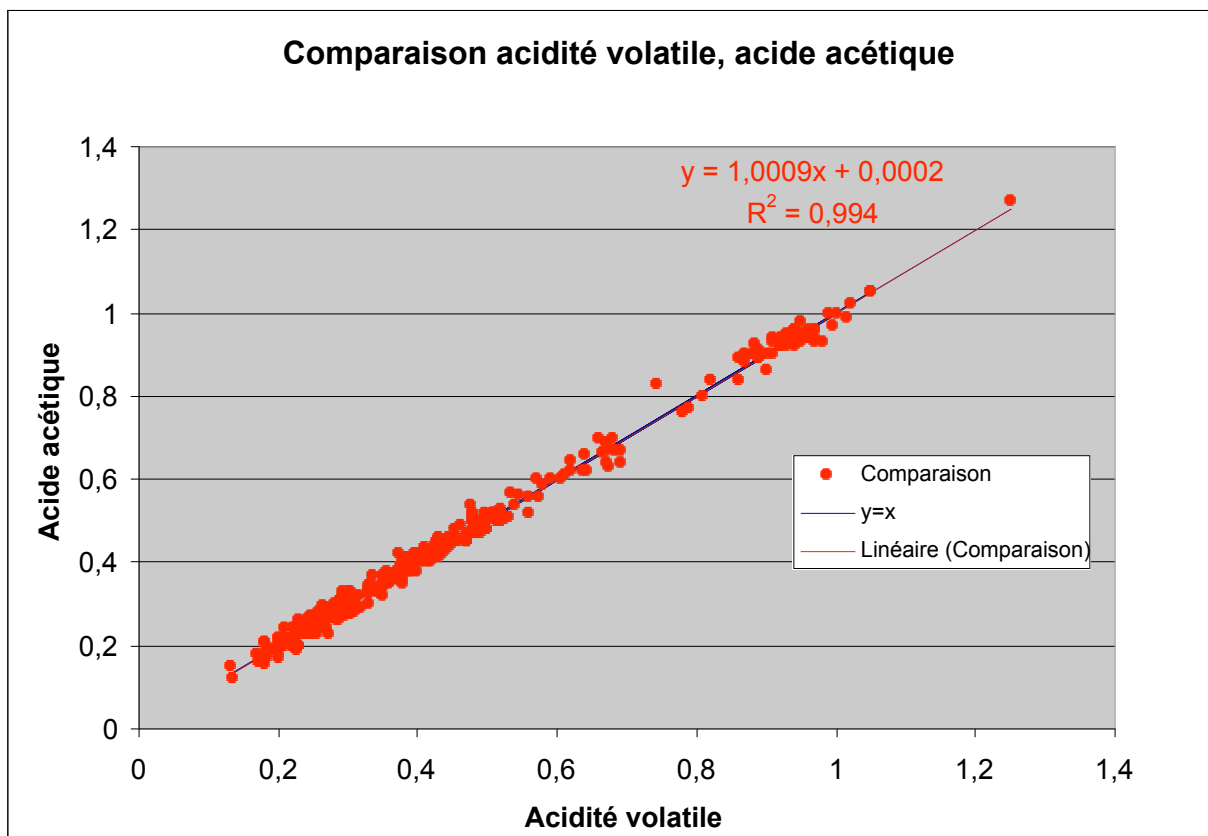
2.2 Comparaison entre le dosage automatisé de l'acide acétique et le dosage de l'acidité volatile par méthode de référence OIV

Nous avons regroupé ici des résultats acquis dans plusieurs laboratoires de terrain dans le cadre du contrôle de la qualité des analyses. La méthode du dosage de l'acidité volatile est la méthode de référence OIV et la méthode de dosage de l'acide acétique est la méthode enzymatique automatisée.

Ces résultats ont été acquis sur une période de 10 ans (1994 – 2004), et sur une grande diversité de vins à tous les stades de leur élaboration.

Tous les résultats sont exprimés dans la même unité : g.L⁻¹ éq. H₂SO₄.

Nombre de vins	354
Gamme couverte	0.15 – 1.16 g.L⁻¹ eq H₂SO₄
Ecart moyen (Md)	-0,0006
Ecart type des écarts (Sd)	0,018
Z_score (Md/Sd)	-0.03



Les écarts entre les deux méthodes sont pratiquement nuls pour toute la gamme considérée.

95% des écarts sont inférieurs à $0,036 \text{ g.L}^{-1} \text{ eq. H}_2\text{SO}_4$. Une telle répartition des écarts ne permet pas de conclure à une différence de résultat entre les deux méthodes compte tenu de leurs incertitudes dans les laboratoires considérés (acidité volatile : $0,04 \text{ g.L}^{-1}$; acide acétique : $0,02 \text{ g.L}^{-1}$).

Il n'y a pas d'échantillon aberrant.

2.3 Comparaison des résultats donnés pour le dosage de l'acide acétique et de l'acidité volatile dans la chaîne d'analyse interlaboratoire organisée par l'Union des Œnologues de France

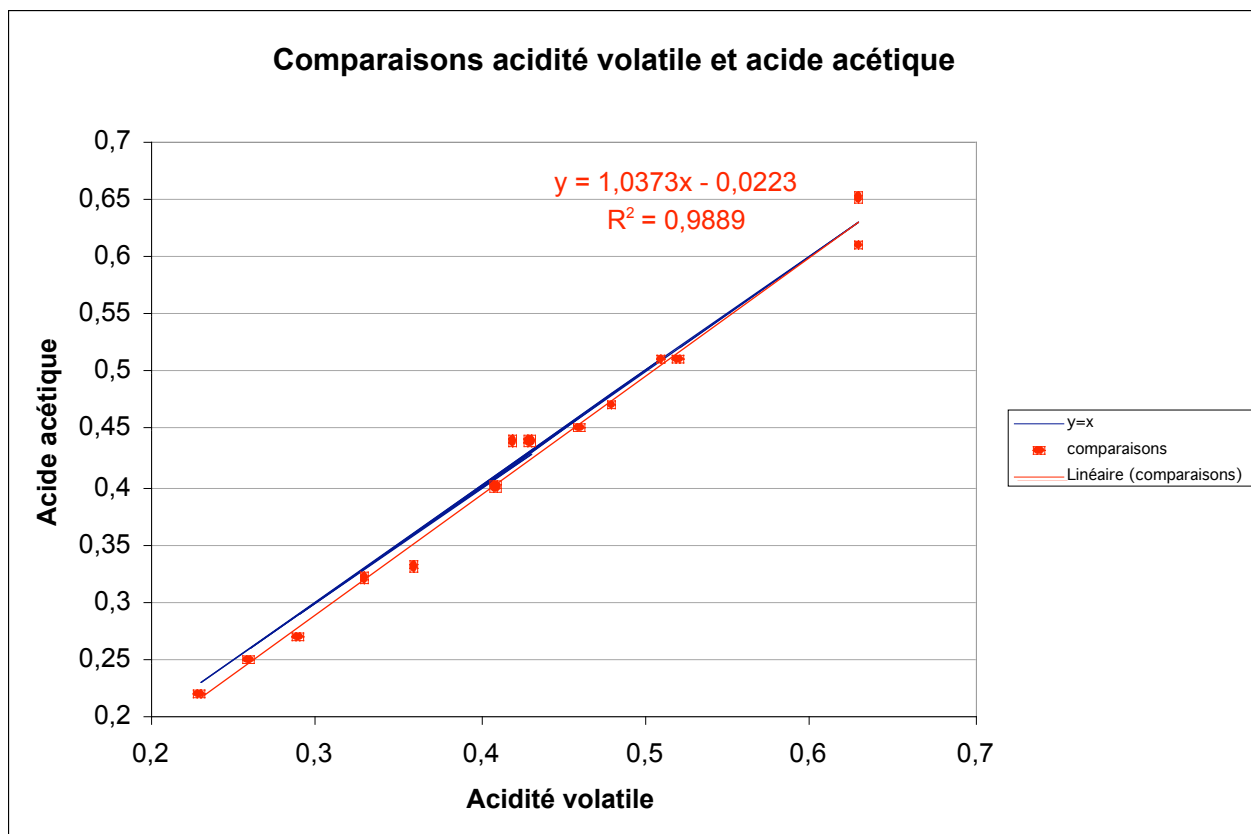
Les résultats de la chaîne de comparaison interlaboratoire de l'Union des Œnologues de France permettent de faire une comparaison très large entre les résultats obtenus pour le dosage de l'acidité volatile et celui de l'acide acétique sur les mêmes vins.

Dans le tableau ci-dessous sont représentés les résultats des moyennes et des écarts types interlaboratoire de 14 échantillons des chaînes d'analyse de mars 2002 à mars 2003. La méthode utilisée pour l'acidité volatile est la méthode automatisée par flux continu au BBT ou au KIO_3 . Pour l'acide acétique est utilisée la méthode enzymatique automatisée. Tous les résultats sont exprimés dans la même unité : $\text{g.L}^{-1} \text{ eq. H}_2\text{SO}_4$.

	labo répondant	Acidité volatile (eq. H_2SO_4)		labo répondant	Acide acétique (eq. H_2SO_4)		ECART
		moy	ET		moy	ET	
1 Mars 2002 (rouge)	21	0,63	0,04	27	0,61	0,04	0,02
2 Mars 2002 (blanc)	23	0,48	0,03	29	0,47	0,03	0,01
3 Mai 2002 (rouge)	18	0,33	0,02	22	0,32	0,02	0,01
4 Mai 2002 (blanc)	20	0,26	0,02	23	0,25	0,02	0,01
5 Juillet 2002 (rouge)	14	0,46	0,02	24	0,45	0,02	0,01
6 Juillet 2002 (blanc)	14	0,41	0,03	24	0,4	0,03	0,01
7 Août 2002 (rouge)	15	0,51	0,02	20	0,51	0,02	0

8	Août 2002 (blanc) Novembre 2002	19	0,23	0,02	20	0,22	0,02	0,01
9	(rouge) Novembre 2002	19	0,42	0,03	21	0,44	0,03	-0,02
10	(blanc)	19	0,29	0,02	22	0,27	0,02	0,02
11	Janvier 200 (rouge)	22	0,43	0,04	24	0,44	0,04	-0,01
12	Janvier 2003 (blanc)	21	0,36	0,03	25	0,33	0,03	0,03
13	Mars 2003 (rouge)	19	0,63	0,03	27	0,65	0,03	-0,02
14	Mars 2003 (blanc)	19	0,52	0,03	28	0,51	0,03	0,01

Md 0,006
Sd 0,014
Z_score 0,444



Il n'existe pas de différence significative entre les résultats obtenus pour les deux méthodes. 95 % des écarts entre les moyennes de valeurs obtenus dans les laboratoires sont inférieurs à 0.028 g.L⁻¹ eq. H₂SO₄. Cette valeur peut être comparé aux incertitudes élargies interlaboratoires qui sont :

- Acidité volatile par flux BBT et KIO₃ : +/- 0.05 g.L⁻¹ eq. H₂SO₄
- Acide acétique par méthode enzymatique automatisée : +/- 0.07 g.L⁻¹ eq. H₂SO₄

Il n'y a pas d'échantillon aberrant.

3 Recherche des différents acides de la série acétique

3.1 Matériel et méthode

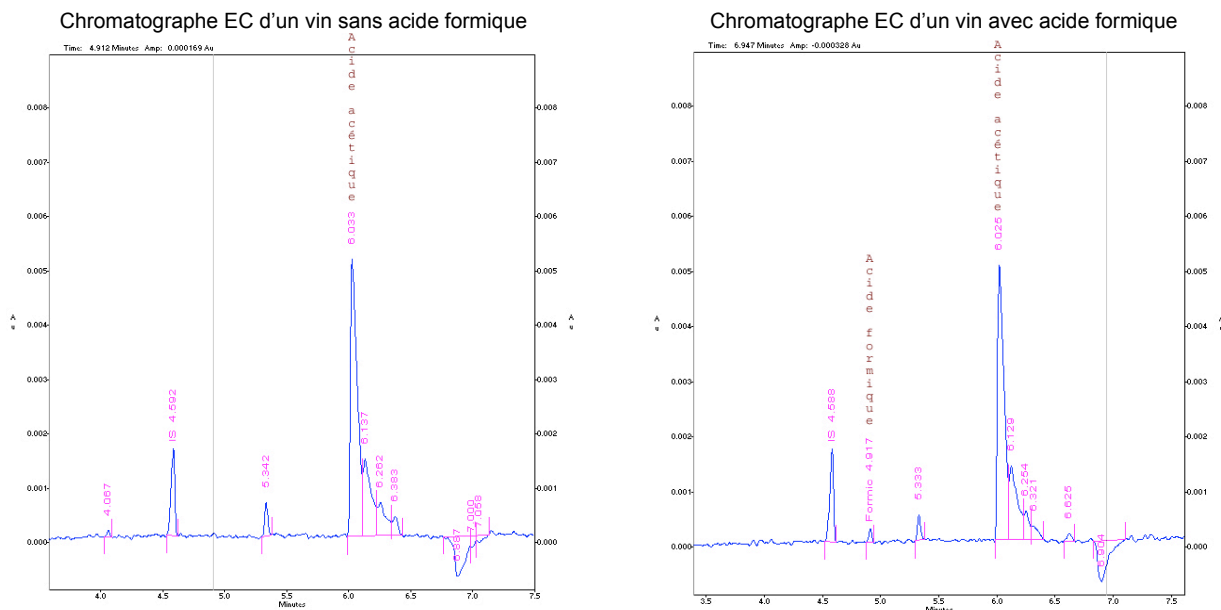
Cette étude s'est concentrée sur des vins susceptibles de présenter des teneurs en acides de la série acétique autres que l'acide acétique.

Le distillat obtenu lors du dosage de l'acidité volatile selon la méthode de référence OIV est analysé par électrophorèse capillaire.

L'électrophorèse capillaire employé est un appareil de type MDQ system de Beckman Coulter.

L'analyse de ces acides par électrophorèse capillaire n'est pas possible sur un vin brut car l'échantillon doit être dilué avant analyse, les teneurs de ces composés se trouvent alors en dessous des seuils de détection. En purifiant l'échantillon, la distillation permet de limiter fortement la dilution nécessaire à l'analyse et rend accessible au dosage les teneurs faibles de ces composés.

Les chromatographes obtenus sont les suivants :



3.2 Résultats

Les vins suivants ont été analysés :

- Vins secs présentant des acidités volatiles élevées, liées à des évolutions précoces en vinification, et non à des altérations bactériennes en conservation.
- Vins de Sauternes, issus de raisins atteints de pourriture noble
- Vins de vendanges tardives d'Alsace

Il s'agit des vins réputés les plus susceptibles de contenir de l'acide formique, butyrique ou propionique.

n°	type	AV	AC	écart	Acide formique	Acide butyrique	Acide propionique
1	Languedoc altéré	1,13	1,16	-0,03	0,028	nd	nd
2	Languedoc altéré	0,79	0,815	-0,025	0	nd	nd
3	Languedoc altéré	1,205	1,195	0,01	0	nd	nd
4	Languedoc altéré	1,1	1,085	0,015	0	nd	nd
5	Languedoc altéré	0,75	0,77	-0,02	0,03	nd	nd
6	Languedoc altéré	0,845	0,805	0,04	0,047	nd	nd
7	Languedoc altéré	0,775	0,78	-0,005	0	nd	nd
8	Sauternes	0,68	0,705	-0,025	0,02	nd	nd
9	Sauternes	0,93	0,955	-0,025	0,037	nd	nd
10	Sauternes	0,705	0,74	-0,035	0,024	nd	nd
11	Sauternes	0,67	0,635	0,035	0,025	nd	nd
12	Sauternes	0,685	0,655	0,03	0	nd	nd
13	Sauternes	0,935	0,95	-0,015	0,037	nd	nd
14	Sauternes	1,1	1,03	0,07	0,049	nd	nd
15	Sauternes	0,815	0,825	-0,01	0,063	nd	nd
16	Sauternes	0,565	0,56	0,005	0,026	nd	nd
17	Alsace vendange tardive	0,74	0,675	0,065	0,019	nd	nd
18	Alsace vendange tardive	0,665	0,645	0,02	0,017	nd	nd
19	Alsace vendange tardive	0,945	0,955	-0,01	0,027	nd	nd
20	Alsace vendange tardive	0,995	1,01	-0,015	0,03	nd	nd
21	Alsace vendange tardive	0,885	0,88	0,005	0,044	nd	nd

22	Alsace vendange tardive	0,96	0,95	0,01	0,041	nd	nd
23	Alsace vendange tardive	0,715	0,71	0,005	0,017	nd	nd
24	Alsace vendange tardive	0,97	0,91	0,06	0,022	nd	nd
25	Alsace vendange tardive	0,82	0,8	0,02	0,019	nd	nd
26	Alsace vendange tardive	0,755	0,715	0,04	0,018	nd	nd
27	Alsace vendange tardive	0,915	0,885	0,03	0,02	nd	nd
28	Alsace vendange tardive	0,82	0,755	0,065	0,016	nd	nd

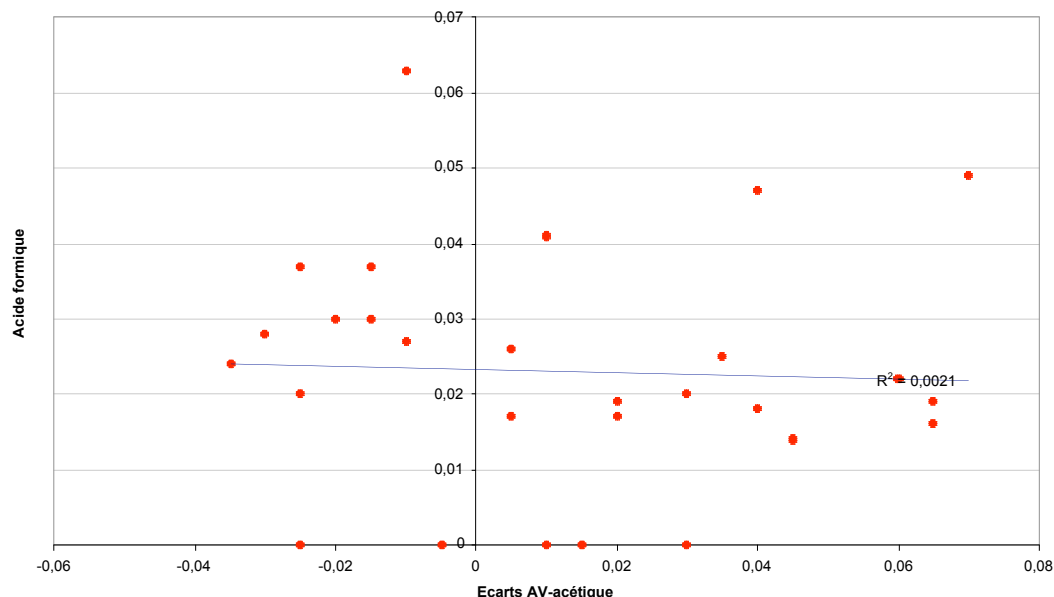
Md	0,0125
Sd	0,032
Z-score	0,39

Nous relevons effectivement la présence sensible dans certains cas d'acide formique, mais jamais d'acide butyrique et d'acide propionique qui ne sont pas détectés.

Les écarts globaux entre l'acidité volatile et l'acide acétique ne sont pas statistiquement significatifs sur ces vins.

Les écarts relevés individuellement sont comparés aux teneurs en acide formique.

Acide formique en fonction des écarts AV-Acétique



Il n'y a aucune corrélation entre les écarts individuels observés entre acidité volatile et acide acétique, et la teneur en acide formique. Les écarts trouvés se s'expliquent donc pas par la présence de l'acide formique, mais entièrement par les incertitudes des méthodes du dosage de l'acidité volatile et de l'acide acétique.

4 Conclusions

Les résultats pratiques ont montré une parfaite similitude des résultats des dosages de l'acidité volatile et de l'acide acétique sur l'ensemble des vins.

Certains vins spéciaux peuvent donc présenter des teneurs sensibles en acide formique, le maximum ayant été trouvé dans notre étude est $0,063 \text{ g.L}^{-1}$ d'acide formique. Il est vrai que cette présence d'acide formique peut provoquer théoriquement un écart entre le dosage de l'acidité volatile et l'acide acétique. Cependant cet écart reste faible par rapport aux incertitudes des dosages, et n'est pas décelable en pratique.

L'acidité volatile est donc un très bon estimateur de l'acide acétique dans les vins.

5 Bibliographie

(1) DUBERNET M., PENNEQUIN F. et GRASSET F.(1997) : **Adaptation du dosage de l'acide acétique dans les vins sur analyseur séquentiel Hitachi 717**, *Feuillet vert OIV N°1001*.

(2) OIV (2000) : *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts*.

(3) DUBERNET M. (1976) **Dosage automatique de l'acidité volatile dans les vins**, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, N° 3, 297-309.