



APPLICATION DU POUVOIR TAMPON POUR L'ACIDIFICATION OU LA DESACIDIFICATION DES VINS♦

Ovidiu Tita¹, Mihaela Tita¹, Adriana Dabija², Iuliana Sion²

¹Université « Lucian Blaga » Sibiu, 7-9, Dr. I. Ratiu, Sibiu, Roumanie

Tel. (04069)21 13 38, E-mail: ovidiu.tita@ulbsibiu.ro

²Université de Bacau, Département de Génie Chimique et Alimentaire, 157,
Calea Marasesti, 600115 Bacau, Roumanie, dadianadabija@yahoo.com

Abstract: The buffering acidic-basic capacity gives the wines a good physical, chemical, microbiological and sensorial stability. In the case of the white wines it may cause a biological deacidification, the wine becoming still and thus the chemical reacidification of the wine using citric and tartaric acid is necessary. Due to their composition, the musts and wines are acido-basic buffer solutions and it can be stated that a change in the physical and chemical content generates a limited variation of the pH value, thus explaining the relatively minor variations of the must's pH during the acido-basic and malolactique fermentation the buffer power can be mathematically formulated, this parameter's quantification being necessary.

Keywords: *acidification, deacidification, wine, acidity, malolactique, buffer capacity*

INTRODUCTION

Dans les vins il y a la plupart des acides des acides de raisins qui se trouvent en état libre ou sous une forme salifiée. En outre de ces ci on a des autres, spécialement ceux

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

formes dans les procès fermentatives et premièrement dans la fermentation alcoolique. Uns résultent comme une conséquence des réactions qui se passent pendant l'évolution des vins, et autres sont d'origine exogène ajoutées à l'occasion des ajustements ou des traitements.

Du point de vue technologique, ce n'est pas seulement l'aspect quantitatif qui présente un intérêt, mais aussi leur proportion, leur propriétés (spécialement le degré de dissociation), le mode par lequel ils influencent la stabilité et les caractéristiques sensorielles des vins. Comme dans le cas du mout, la totalité des fonctions acides des acides libres et partiellement liés forme l'acidité du vin. Pratiquement, celle-ci est connue sous le nom d'acidité titrable, comme dans le cas du mout, ou comme acidité totale, notion utilisée seulement pour les vins.

La fermentation malolactique, appelée aussi la fermentation secondaire ou la désacidification biologique de l'acidité, est un des processus biochimiques d'une grande importance pour la vinification en rouge et est constituée par la dégradation de l'acide malique en acide lactique et dioxyde de carbone, mais le phénomène est plus complexe, avec la formation des métabolites intermédiaires et peut se dérouler selon plusieurs mécanismes. L'énergie nécessaire est procurée par la métabolisation des mono-glucides (des hexoses et des pentoses) ou de quelques substances azotées. La fermentation malolactique est accompagnée d'autres changements comme la dégradation de l'acide citrique, des mono-glucides, l'apparition des produits comme l'acide lactique, l'acétone, le glycérol, les esters éthyliques. L'utilité de la fermentation malolactique dans les vins rouges de qualité est incontestable par l'influence positive qu'elle a sur les caractéristiques sensorielles, mais aussi par l'agrandissement de la stabilité biologique, dans la majorité des cas (les vins obtenus des vignobles avec un climat frais, mais aussi ceux utilisés comme matière première pour les mousseux sont une exception) la fermentation malolactique n'apporte pas des améliorations significatives sur les vins blancs, mais au contraire, elle peut être défavorable pour la qualité (l'équilibre entre l'acidité et l'alcool est affecté, l'arôme et la fraîcheur sont diminués). Quand elle a lieu à températures plus élevées, il y a le danger que d'autres fermentations commencent, et à températures plus basses, elle ne commence du tout ou elle se passe très lentement. Dans ces cas, il devient nécessaire de prendre quelques mesures pour le chauffage du vin, sans dépasser certaines limites qui pourraient provoquer d'autres problèmes par favorisant la dégradation d'autres composantes aussi.

Il y a d'autres facteurs comme l'aération légère acquise à la recirculation du vin, la présence de certains facteurs d'agrandissement et les substances nutritives (les aminoacides, surtout les peptides avec une masse moléculaire sous 1000), la mesure et les dimensions des vases (ceux en bois avec un grand volume favorisent le processus), facteurs qui ont une influence sur le déroulement de la fermentation malolactique. Les acides organiques participent considérablement dans la constitution, stabilité et qualités sensorielles du vin, des vins blancs en général. Leur propriété de préservation donne aussi aux vins une meilleure stabilité microbiologique et physico-chimique.

Ainsi, les vins blancs secs qui ne sont pas soumis à la fermentation malolactique sont des vins plus stables à l'agitation tartrique et bi-tartrique. Les vins rouges supportent des acidités beaucoup plus basses, parce que la présence des composés phénoliques consolide la saveur acide et participe à leur préservation pendant la maturation [2].

La législation d'UE autorise l'utilisation de l'acide tartrique dans des doses de 1,5 g/L pour le mout et de 2,5 g/L pour les vins. L'acidification d'un vin impose en avant de

législation le rapport entre la concentration initiale de acide tartrique, potassium et hydrognotartrate de potassium cristallisable du vin. Elle impose aussi de connaître son pouvoir tampon acido-basique. La propriété du vin de disposer d'un pouvoir tampon acido-basique aide la prévention d'une désacidification éventuelle. La capacité tampon acido-basique confère aux vins une bonne stabilité physico-chimique, microbiologique et sensorielle. Dans le cas des vins blancs elle peut provoquer une désacidification biologique, le vin devenant plat et ainsi, la reacidification chimique du vin par l'utilisation d'acide tartrique et citrique devient nécessaire.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Les composés autorisés pour la désacidification des vins sont le bicarbonate de potassium et le carbonate de calcium, en résultant que 1 g de KHCO_3 ajoute à 1 L de vin détermine une baisse de l'acidité de 0,49 g/L exprimé en grammes de H_2SO_4 , 1 g de CaCO_3 ajoute à 1 L de vin induit une baisse de l'acidité exprimée en H_2SO_4 égale avec son poids. Pratiquement, CaCO_3 a l'avantage de diminuer l'acidité totale dans une manière facile à quantifier (1 g/L en H_2SO_4 pour 1g/L CaCO_3 ajoute), mais il entraîne un enrichissement en calcium qui peut déterminer des précipitations ultérieures indésirables. Par contre, CaHCO_3 entraîne une acidité légère qui est progressive pendant la précipitation de KTH. Cette méthode de désacidification est contrôlée par la législation de chaque pays.

Pour les vins qui ne sont pas soumis à la fermentation malolactique, le déséquilibre tarthro-malique de l'acidité totale est plus accentuée parce que les sels de potassium et calcium de l'acide malique sont solubles. Pour ces vins la désacidification est réalisée en respectant le rapport entre les concentrations d'acide tartrique et malique. Ainsi, Wurdig et Muller expliquent l'obtention du tartromalate de calcium comme dans la réaction de la figure 1:

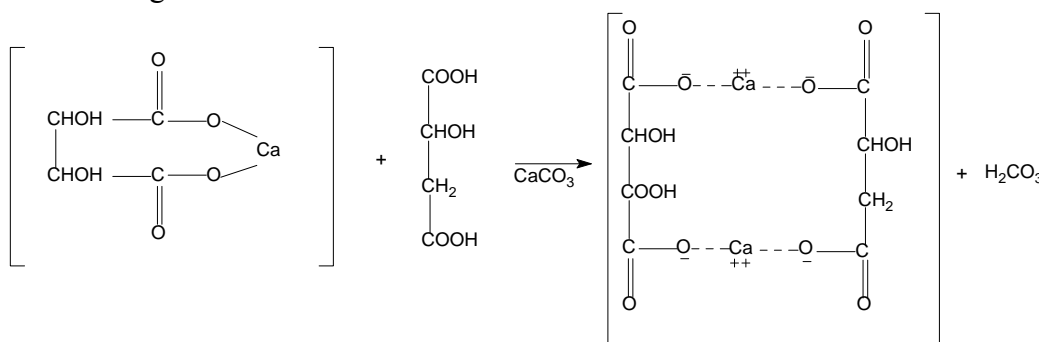


Figure 1. La formation du tartromalate de calcium insoluble par la réaction du tartromalate de calcium avec l'acide malique dans la présence du CaCO_3

Pour corriger cette désacidification on utilise le procédé Vialatte et Thomas, qui consiste en ajouter au volume V du vin, une quantité de CaCO_3 nécessaire pour obtenir la désacidification désirée pour le volume total (V_T), conformément avec relation 1 :

$$V = V_T \frac{(A_i - A_t)}{(A_i - 1)} \quad (1)$$

Dans cette équation A_i et A_t sont l'acidité initiale, respective finale, exprimées en g/L H_2SO_4 , avec le volume total V_T , le volume V du vin desacidifié par la cristallisation et l'élimination du tartromalate de calcium.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'acide tartrique du mout et du vin se trouve largement dans un état de sel de l'acide mono potassique, en contribuant décisivement a l'acidité totale et même s'il se trouve dans une proportion plus petite dans le vins par comparaison avec les raisins, une quantité de 1-5 g/L (duquel presque la moitié en état libre) reste le principal acide pour le vin aussi. L'acide tartrique se trouve largement dans un état salifié sous les 5 formes suivantes: hydrogenotartrate de potassium (KTH), tartrate neutre de potassium (K_2T), tartrate neutre de calcium (CaT), tartrate double de K et Ca, un sel mixte le tartromalate de calcium. En outre qu'il participe avec une valeur de cca. 50 % de l'acidité totale, il imprime les vins les caractéristiques spécifiques, essentiellement la vinosité, qui les rends différents d'autres boissons. Nous devons préciser qu'il confère les vins un goût dire. Il participe aussi dans une série des réactions importantes pendant la maturation des vins.

Pendant la préservation des vins spécialement dans le cas de vins jeunes, le contenu d'acide tartrique baisse a cause de procès naturels (l'insolubilité des sels tartriques sous l'action du froid, la dégradation par quelques bactéries), ou comme une conséquence des traitements auxquels ils sont soumis pour l'établissement et prévention de précipitations ultérieures (spécialement dans le cas des vin embouteilles).

Il est difficile de connaître l'acidité totale du vin jusqu'a la fin de la fermentation alcoolique du mout, parce que une partie des acides d'origine végétale est consommée par la lie de fermentation et par les bactéries qui réalisent la fermentation malolactique. Sous l'effet de l'accroissement du degré alcoolique, les sels acides deviennent moins solubles. L'acidité totale du vin est correcte par l'acidité apportée par le dioxyde de soufre et par le dioxyde de carbone, cette acidité ayant une grande influence sur les caractéristiques sensorielles des vins. Leur couleur, spécialement dans les cas des vins rouges, est plus vive et plus stable en fonction de l'acidité des vins. L'acidité donne les vins une nuance fraîche et à cote de l'alcool et le tanin l'acidité est un facteur important de conservation des vins.

L'acidité volatile est imprimée dans le vin par les acides aliphatiques mono-carboxyliques satures qui se trouvent dans le vin dans un état libre ou dans la forme de sels et qui peuvent être extraits du vin par l'entraînement aux vapeurs. L'acidité volatile est une donnée analytique très importante pour l'évaluation de la qualité et spécialement pour le contrôle de santé du vin.

L'acide malique des raisins passe dans le vin dans une proportion plus large que l'acide tartrique, parce que ses sels sont plus solubles. C'est pour ça que son contenu dans les vins est en fonction sa quantité dans les raisins et la composition chimiques des raisins est conditionnée par les conditions climatiques et les caractéristiques de la variété ayant des large oscillations d'un an a l'autre, dans les vins il varie dans de larges limites de 0 a 0,45 g/L, dans sa plus grande partie ayant la forme libre et dans de petites quantités il donne les vins fructuosité.

L'acide tartrique est assez stable, mais l'acide malique est facilement métabolisé par une série de microorganismes comme les lies qui le transforme en alcool éthylique et dioxyde de carbone, et surtout les bactéries lactiques qui le décomposent en acide lactique et dioxyde de carbone. Le processus est appelé fermentation malolactique et elle constitue aussi un facteur d'instabilité. Même si la réduction biologique de l'acide malique peut avoir lieu spontanément elle ne doit pas se dérouler au hasard, elle doit être surveillée et contrôlée et, s'il est possible, même dirigée par la création des conditions qui facilitent l'amorçage, le déroulement et la fin du processus.

Les bactéries lactiques agissent dans des conditions optimales aux valeurs plus élevées du pH (4,2 - 4,5), même si elles métabolisent l'acide malique, et aux valeurs du pH plus basses, mais pas plus petites. Pour stimuler l'amorçage du processus, une désacidification chimique (CaCO_3) est recommandée jusqu'à un pH de 2,9 - 3,0. Parce que les bactéries lactiques sont beaucoup plus sensibles que les lies dans la présence du dioxyde de soufre, le contenu d'anhydride sulfureux des vins est un facteur déterminant dans le déroulement de la fermentation malolactique. Les doses limite jusqu'auxquelles elle peut se dérouler dépendent du pH du vin et de la température. Si on veut que la fermentation malolactique se déroule dans une période courte et sans des phénomènes secondaires, on doit assurer de conditions de température de 20 – 25 °C. Une désacidification du vin jusqu'à un pH favorable pour le développement de la culture de bactéries lactiques, à l'aide du carbonate de calcium ou du bicarbonate de potassium est nécessaire.

Le pouvoir tampon est définie par la relation 2, dans laquelle ΔB est le numéro des équivalents de base forte qui provoquent l'agrandissement du pH égale avec ΔpH :

$$\beta = \frac{\Delta B}{\Delta \text{pH}} \quad (2)$$

Nous pouvons définir la pouvoir tampon d'un mout ou d'un vin comme étant le numéro des équivalents de base ajoutés à un litre de moûts ou de vin pour réaliser un agrandissement pH avec une unité, ainsi, si on veut obtenir une variation du pH avec 0,1 unités, on doit ajouter la dixième partie du volume d'une base ou d'un acide correspondant à la valeur de la capacité tampon, exprimée en milliéquivalents.

Les moûts et les vins sont des solutions tampon acido-basique et on peut affirmer qu'une modification de la constitution chimique peut générer une variation dans la valeur de pH, expliquant ainsi les variations relativement mineures du pH du moûts dans le moment de la fermentation alcoolique et malolactique.

Les sels insolubles de bicarbonate de potassium et de tartrate de calcium ont un effet significatif sur le pH. L'effet de l'acidification avec CaCO_3 et KHCO_3 amène une baisse du rapport sel/acide, observant ainsi un agrandissement de l'acidité réelle, sans que le pH monterait.

L'acide citrique se trouve dans de petites quantités de 0,1-0,5 g/L, provient des raisins, mais de petites quantités se forment aussi pendant la fermentation alcoolique des glucides. Il peut apparaître dans le vin et par conséquent des traitements effectués en vue de corriger l'acidité ou complexer les ions ferriques pour prévenir les cassations ferriques. Il est facile à être dégradé par les bactéries malolactique dans des produits qui agrandissent l'acidité volatile.

L'acide lactique apparaît dans la plus large proportion pendant la fermentation alcooliques, sous une forme d'isomère et se trouve dans des doses de 0,4 – 1 g/L, imprimant ainsi de la souplesse aux vins.

L'acide succinique est un acide caractéristique aux vins auxquels il imprime avec des autres composés le goût vineux. Il résulte par la métabolisation des glucides et des aminoacides par les lies, étant un produit secondaire de la fermentation alcoolique. Il oscille dans les limites de 0,2-1,5 g/L étant un acide stable qui se trouve dans une proportion de plus de 95 % dans une forme libre.

L'acide acétique est le plus important acide volatile. Même s'il se trouve dans les raisins dans de petites quantités, la plus large proportion se forme pendant la fermentation alcooliques, dépendant de: l'espèce de lie, le contenu en glucides et d'autres composés des moûts, la température, l'accès à l'air. L'acide acétique résulte d'autres fermentations aussi, à cause l'activité des bactéries acétiques et lactiques, dans certains cas s'accumulant dans des quantités très larges qui provoquent la dépréciation du vin. Il apparaît aussi dans le cas des processus oxydatifs. Le contenu des vins en acide acétique dépend de plusieurs facteurs et il est considéré qu'il reflète leur état de santé.

CONCLUSIONS

Les acides organiques participent largement à la constitution, stabilité et qualités sensorielles du vin, des vins blancs en général. Leur propriété de conservation donne les vins une stabilité microbiologique et physico-chimique meilleure.

Ainsi, les vins blancs secs qui n'ont été pas soumis à la fermentation malolactique sont des vins plus stables à l'agitation bi tartrique et tartrique. Les vins rouges supportent des acidités beaucoup plus basses, parce que la présence des composés phénoliques consolide la saveur acide et participe à leur maintien pendant la maturation.

Les moûts et les vins sont des solutions tampon acido-basiques et on peut affirmer qu'une modification de la constitution chimique peut générer une variation de la valeur du pH, expliquant ainsi les variations relativement mineures du pH du mout dans le moment de la fermentation alcoolique et malolactique. On peut définir le pouvoir tampon d'un mout ou d'un vin comme étant le numéro d'équivalents de base ajoutés à un litre de mout ou de vin pour réaliser un agrandissement du pH avec une unité.

Les vins qui ne sont pas soumis à la fermentation malolactique, le déséquilibre tartro-malique de l'acidité totale est plus accentuée, parce que les sels de potassium et de calcium de l'acide malique sont solubles.

La propriété du vin de disposer d'une capacité tampon acido-basique aide à la prévention d'une desacidification éventuelle. La capacité tampon acido-basique donne les vins une bonne stabilité physico-chimique, microbiologique et sensorielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Maujean, A.: Détermination de la sursaturation en bi tartrate de potassium d'un vin: quantification des effets colloïdaux protecteurs, *Rev. Française d'œnologie*, no. 25, **1985**, 39-49.
2. Țârdea, C., Sârbu, G., Țârdea, A.: *Tratat de vinificație*, Editura Ion Ionescu de la Brad Iași, **2000**, 537-546.