

DIOXYDE DE SOUFRE ACTIF DANS LE VIN

Țislinscaia I., Sturza R., Prida I., Covaci E.

Technical University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova

Țislinscaia Iana: iatis@yahoo.com

Abstract: In this article the control of active SO_2 in wine is described. Using the experimental data, we studied the dependence of free and active SO_2 as a function of total SO_2 level, pH and temperature for the white wine (Chardonnay) and the red wine (Pinot Noir). The number of manipulations in laboratory condition was reduced by planning using mathematical models. The mathematical model based on a nonlinear dependence between the factors was chosen for the approximation of experimental data. In the case considered, the application of non-linear mathematical model allows, with minimal manipulations, to control the most important criteria of microbiological wine's stability - the rate of active SO_2 .

Key words: active sulfur dioxide, conservation, mathematical model, pH, temperature

Introduction

Le gaz sulfureux, ou anhydride sulfureux (SO_2) est le produit œnologique le plus ancien: l'utilisation des mèches soufrées remonte à l'époque romaine [1]. Ses multiples propriétés font que cet additif est quasiment obligatoire dans l'élaboration du vin. Les progrès de l'œnologie ont permis de rationaliser son emploi : les doses usuelles à la consommation ont été divisées par 4 en 100 ans [2].

Le sulfitage consiste à apporter à la vendange et dans le vin fait, une certaine quantité d'anhydride sulfureux (SO_2), dans le but de réaliser une bonne vinification et assurer la conservation du vin [5]. Le dioxyde de soufre est utilisé en œnologie principalement du fait de ses différentes propriétés: antiseptique, antioxydant, antioxydasique et du fait de l'influence de SO_2 sur les qualités organoleptiques [4]. Quelle que soit sa forme commerciale, SO_2 pur, en solution, bisulfite de potassium ou d'ammonium, dès qu'il est dans le vin, le SO_2 réorganise ses liaisons [7]. Il agit principalement sous trois formes chimiques : SO_2 moléculaire, SO_2 libre et SO_2 combiné. C'est la teneur en SO_2 actif qui conditionne la stabilité du vin vis-à-vis des microorganismes, levures et des bactéries lactiques [7]. En solution organique complexe, comme les moûts et vins, le SO_2 réagit avec de nombreux composés avec lesquels il forme le « SO_2 combiné» [3]. Ces combinaisons fixées sont variables (réversibles) ou stables (irréversibles) en dépendance des conditions de milieu qui peuvent changer l'équilibre vers l'augmentation ou diminution de teneur en SO_2 actif. Comme les actions et propriétés sont le fait, pour la plus grande part, du SO_2 moléculaire (actif), l'intérêt de chaque vinificateur de transformer le SO_2 combiné en SO_2 actif qui possède la propriété clé du sulfitage. Les bisulfites (H_2SO_3) étant en équilibre chimique avec le SO_2 moléculaire, sont une sorte de réserve d'activité du SO_2 . Le SO_2 moléculaire est la forme la plus active sur le plan biologique et sa proportion est très dépendante du pH et température. Théoriquement le SO_2 actif augmente lorsque le pH s'abaisse et croît rapidement avec la température.

En se basant sur les données théoriques l'objectif principal de ce travail c'est l'étude de la dépendance entre le SO_2 libre et le SO_2 actif en fonction de SO_2 total, pH et température. A l'aide des modèles mathématiques et le changement des conditions de

température et pH on a pour but d'essayer à contrôler le SO₂ actif dans les produits vinicoles, en particulier dans le vin blanc Chardonnay et le vin rouge Pinot Noir.

Matériels et méthodes de recherche

La mesure de dioxyde de soufre libre est total à 20°C a été effectuée par méthode de Franz Paul [6]. Le dioxyde de soufre est entraîné par un courant d'air ou d'azote ; il est fixé et oxydé par barbotage dans une solution diluée et neutre de peroxyde d'hydrogène. L'acide sulfurique formé est dosé par une solution titrée d'hydroxyde de sodium. Le dioxyde de soufre libre est extrait du vin par entraînement à froid (10 °C environ). La mesure de dioxyde de soufre libre est total à 5°C a été effectuée par méthode de Ripper [6]. Le dioxyde de soufre libre est dosé par titrage iodométrique direct. Le dioxyde de soufre combiné est dosé, à la suite, par titrage iodométrique après hydrolyse alcaline. Ajouté au dioxyde de soufre libre, il permet d'obtenir le dioxyde de soufre total.

Résultats et discussions

L'étude expérimentale du dosage en SO₂ a été effectuée sur le vin blanc – Chardonnay et le vin rouge – Pinot Noir. Pour le vin blanc les doses en SO₂ total ont été: **70_{min} – 170_{max} mg/l**, pour le vin rouge: **110_{min} – 225_{max} mg/l**. Les vins ont été dosés à l'aide de métabisulfite de potassium en confirmation avec la température (5°C ; 10°C ; 15°C ; 20°C) et le pH (2.8 ; 3.0 ; 3.2 ; 3.4) du vin. A cause de l'impossibilité d'effectuer si beaucoup de manipulations en condition de laboratoire on a diminué leur nombre par planification à l'aide des modèles mathématiques.

Pour un plan complet à n facteurs, le nombre d'expériences sera égal à 2^n . Le n en exposant signifie qu'il y a n facteurs étudiés. Le 2 indique le nombre de niveaux par facteur (**haut et bas**).

Dans notre cas le plan factoriel complet 2^n avec $n = 3$ facteurs X_1 , X_2 et X_3 correspond à $2^3 = 8$ expériences. Où, X_1 c'est le SO₂ total, X_2 c'est le pH et X_3 c'est la température. Les plans des manipulations constituant leur matrice et les résultats expérimentaux obtenus (Y_1) pour les vins blanc et rouge sont représentés dans les tableaux 1 et 2. Pour trouver un modèle mathématique qui nous donne des valeurs les plus proches des données expérimentales on a utilisé quelques variantes: le modèle mathématique basé sur la dépendance linéaire et le modèle mathématique basé sur la dépendance non linéaire. Les modèles mathématiques basés sur la *méthode de moindres carrés* ont été élaborés et vérifiés sur similitude à l'aide des Critères Fisher. Le modèle mathématique d'une dépendance non linéaire a été choisi comme approprié et adéquat pour nos données expérimentales.

Modèle mathématique utilisé, vin blanc Chardonnay:

$$Y_{\text{mod}(\text{SO}_2 \text{ libre})} = 41.25 \cdot (6 \cdot 10^{-5} \cdot \text{SO}_{2\text{total}}^2 - 0.0071 \cdot \text{SO}_{2\text{total}} + 0.3303) \cdot (0.0458 \cdot \text{pH} + 0.8087) \cdot (-0.0217 \cdot T + 1.2715)$$

Modèle mathématique utilisé, vin rouge Pinot Noir:

$$Y_{\text{mod}(\text{SO}_2 \text{ libre})} = 38.35 \cdot (0.0068 \cdot \text{SO}_{2\text{total}} + 0.1631) \cdot (-0.4049 \cdot \text{pH} + 2.2485) \cdot (-0.0525 \cdot T + 1.6569)$$

Sur la base des données obtenues le taux de SO₂ actif (moléculaire) a été établi, tab. 1, 2.

Tableau 1. Dioxyde de soufre moléculaire, vin blanc Chardonnay

Nr.	X ₁ (SO ₂ total)	X ₂ (pH)	X ₃ (T, °C)	Y ₁ (SO ₂ libre) ±0.0082	Y _{2 MM}	Y _{3experimental} (SO _{2moléc.})	Y _{4 MM} (SO _{2moléc.})
1	222.09	3.4	20	45.86	57.05	1.70	2.17
2	109.07	3.4	20	10.34	8.97	0.38	0.34
3	223.45	2.8	20	57.83	56.29	8.52	7.66
4	110.4	2.8	20	9.14	8.98	1.35	1.22
5	226.82	3.4	5	87.17	83.57	1.11	1.07
6	128.13	3.4	5	18.56	18.75	0.24	0.24
7	220.67	2.8	5	83.91	75.73	4.24	3.73
8	132.6	2.8	5	17.15	19.93	0.87	0.98

*Y₁- SO₂ libre expérimental ; *Y_{2 MM} - SO₂ libre issue de modélisation mathématique ; *Y_{3 experimental} - taux de SO₂ moléculaire calculé sur la base des données de Y₁ (SO₂ libre expérimental) ; *Y₄ -SO₂ moléculaire calculé sur la base des données de Y₂ (SO₂ libre, valeur issue de modélisation mathématique)

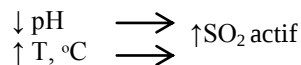
Tableau 2. Dioxyde de soufre moléculaire, vin rouge Pinot Noir

Nr.	X ₁ (SO ₂ total)	X ₂ (pH)	X ₃ (T, °C)	Y ₁ (SO ₂ libre) ±0.0091	Y _{2 MM}	Y _{3experimental} (SO _{2moléc.})	Y _{4 MM} (SO _{2moléc.})
1	204.27	3.4	20	59.9	31.50	2.37	1.28
2	65.96	3.4	20	3.65	12.41	0.14	0.50
3	188.63	2.8	20	46.78	37.51	7.36	5.40
4	60.52	2.8	20	8.21	14.91	1.29	2.14
5	163.84	3.4	5	45.56	59.55	0.62	0.82
6	67.46	3.4	5	33.28	28.99	0.45	0.41
7	168.32	2.8	5	62.08	77.96	3.35	4.08
8	66.58	2.8	5	47.36	36.71	2.55	1.92

*Y₁- SO₂libre expérimental ; *Y_{2 MM} - SO₂libre issue de modélisation mathématique ; *Y_{3 experimental} - SO₂ moléculaire calculé sur la base des données de Y₁ (SO₂libre expérimental); *Y₄ - SO₂ moléculaire calculé sur la base des données de Y₂ (SO₂libre issue de modélisation mathématique).

Le SO₂ actif augmente beaucoup lorsque le pH s'abaisse et croît rapidement avec la température. En effet, l'augmentation des températures provoquent une dissociation partielle de la forme de SO₂ lié, entraînant une augmentation des concentrations de SO₂ moléculaire.

(1)



Pour le vin blanc, Figure 1, la dépendance théorique (1) est pleinement respectée. Le SO_2 actif augmente lorsque le pH s'abaisse et croît rapidement avec la température. Tandis que pour le vin rouge, Figure 2, cette variable (1) n'est pas idéale pour les variations de température. Ce fait pourrait être expliqué par la présence plus prononcée des composés d'interférence dans le vin rouge qui fixent le SO_2 actif.

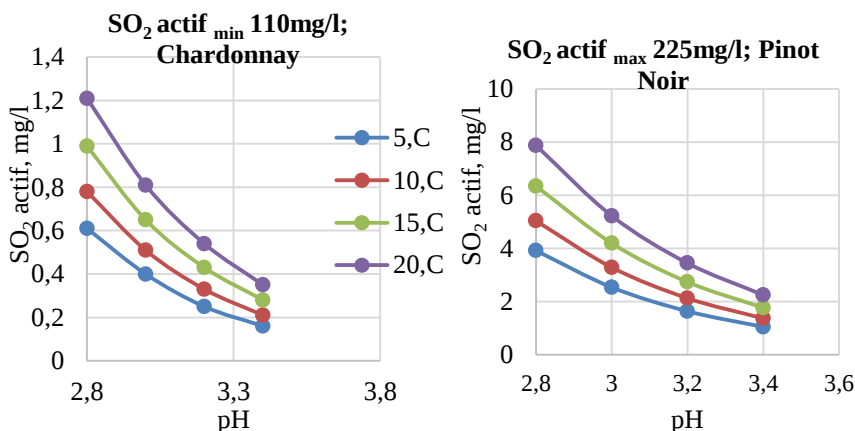


Fig.1. Activité du SO_2 en fonction du pH et température pour a) SO_2 total min (point bas) = 110 mg/l ; b) SO_2 total max (point haut) = 225 mg/l, Vin blanc Chardonnay

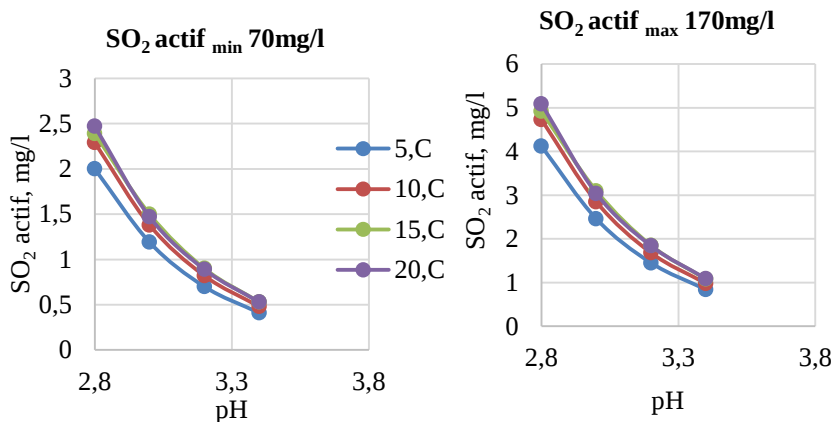


Fig.2. Activité du SO_2 en fonction du pH et température pour le a) SO_2 total min (point bas) = 70 mg/l ; b) SO_2 total max (point haut) = 170 mg/l, Vin rouge Pinot Noir

Conclusion

Dans cette étude on a essayé à contrôler le SO_2 actif dans les produits vinicoles. D'abord, en se basant sur la planification mathématique on a dosé les vins en métabisulfite de potassium jusqu'aux limites admissibles en conformité avec la température et le pH du vin. La mesure de dioxyde de soufre libre et total à 20°C a été

effectuée par méthode de Franz Paul. La mesure de dioxyde de soufre libre est total à 5°C a été effectuée par méthode de Ripper. On a diminué le nombre de manipulations en condition de laboratoire par planification à l'aide des modèles mathématiques appropriés.

Sur la base des données expérimentelles on a comparé quelques modèles mathématiques. Le modèle mathématique non linéaire entre les facteurs d'entrée x et de sortie y a été utilisé pour l'approximation des données demandées pour le vin blanc Chardonnay et le vin rouge Pinot Noir.

Dans le cas du SO_2 actif, issu des données de modélisation mathématique on a confirmé la dépendance théorique. Le SO_2 actif augmente beaucoup lorsque le pH s'abaisse et croît rapidement avec la température.

En analysant le cas du SO_2 actif, issu des données expérimentelles, la dépendance théorique est pleinement respectée dans le cas du vin blanc, tandis que pour le vin rouge cette variable n'est pas idéale pour les variations de température. Ce fait pourrait être expliqué par la présence plus prononcée des composés d'interférence qui fixent le SO_2 actif.

Le taux de SO_2 actif varie significativement en fonction de pH, température, état hygiénique du vin et présente le critère combiné de la stabilité microbiologique du vin.

References

1. **Antoce Oana Arina, Nămolaşanu I.** Utilizare adioxidului de sulf în vinificație. București: Ed. Ceres, 2001, p.130-140.
2. **Bloin J.** Pratique raisonnée du SO_2 en œnologie. Chimie pratique du SO_2 - sulfitage. Dunod, 2^e édition, p. 175-185.
3. **Bondet Chantal et Raymond Sylvestre.** Pratiquer les contrôles en œnologie. Paris, Educagri, 2005, p.137.
4. **Chirița Elena, Rodica Sturza, Ion Prida, Alla Krajevskaja, Antonina Ialovaia.** Optimizarea folosirii dioxidului de sulf în vinificație în calitate de soluții decontaminante. Akademos, 2/2015, p. 32-38.
5. **Cotea, Valeriu V.** **Œnologie:** construcții, vase și utilaje vinicole. București: Academia Română.
6. Office International de la Vigne et du Vin, Recueil des méthodes internationales d'analyses des vins et des moûts, Editions OIV, 2016.
7. **Rodica Sturza, Boris Gaină.** Inofensivitatea produselor uvologice. Metode de analiză și de prevenire a contaminării. Chișinău: UTM, 2012, p.120.