

## Le coefficient de solubilité du gaz carbonique dans les vins

par

ALINE LONVAUD-FUNEL et N. MATSUMOTO<sup>1)</sup>

### The solubility coefficient of carbonic acid in wines

**S u m m a r y .** — The solubility of CO<sub>2</sub> in wines depends on several factors which are especially the alcoholic degree and sugar concentration and above all the temperature. It is possible to calculate the coefficient of solubility with the AGABALANTZ formula which is a function of the alcoholic degree, amount of sugars and temperature. But this formula is only available from 10 °C to 30 °C.

We propound a new formula which permits the calculation of the solubility at any temperature. It has been compiled from the results of experiments in which the partial pressure of wines saturated with CO<sub>2</sub> at several temperatures, alcoholic degree and a-ppressure of wines saturated with CO<sub>2</sub> at several temperatures, alcoholic degree and amount of sugars were measured.

To simplify the utilization of these results in practice, we have set up two graphs; a direct lecture provides, without calculation, the coefficient of solubility of CO<sub>2</sub> in wines of known alcoholic degree, sugar concentration and temperature.

### I. Introduction

Les études réalisées ces dernières années ont montré la nécessité de contrôler les doses de gaz carbonique dissous dans les vins, compte-tenu de l'influence de ce gaz sur leurs caractères organoleptiques (RIBÉREAU-GAYON et LONVAUD-FUNEL 1976). Les diverses pratiques traditionnelles d'élaboration et de conservation provoquent des pertes de CO<sub>2</sub> souhaitables ou non selon le type de vin. En outre, il est possible de maîtriser les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous grâce aux techniques de conservation sous gaz neutres et d'injection de gaz (LONVAUD-FUNEL 1976). Mais dans tous les cas, c'est le coefficient de solubilité qui règle la solubilisation ou la désorption du CO<sub>2</sub>.

On sait que ce coefficient varie avec la composition du vin, essentiellement avec son degré alcoolique et sa teneur en sucres, mais surtout avec la température. Pour le calcul on dispose de la formule d'AGABALANTZ (1954); mais elle est valable dans les limites de température assez étroites, entre 10 °C et 30 °C (JAULMES, communication personnelle). Or il est nécessaire de connaître la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les vins lorsqu'ils sont portés à des températures supérieures à 30 °C, lors des traitements thermiques de stabilisation ou pendant la mise en bouteilles à chaud. DEVÈZE (1977), étudiant la stabilisation des vins par la chaleur, pose le problème des vins nouveaux riches en CO<sub>2</sub>. Il signale alors la possibilité de décrire la variation de la solubilité du CO<sub>2</sub> en fonction de la température par une droite en coordonnées semi-logarithmiques.

Ces faits nous ont incité à effectuer la détermination de la solubilité dans un domaine de température plus étendu.

<sup>1)</sup> Adresse actuelle: MANN'S Wine Co., Ltd., 400 Yama Katsunuma-cho, Yamanashi-ken, Japan.

## II. Méthode de mesure

### 1. Principe

Les échantillons de vins sont ajustés à des teneurs en alcool et sucre variables, puis saturés de gaz carbonique à des températures différentes; la pression partielle du  $\text{CO}_2$  à saturation ( $p_{\text{CO}_2}$ ) est déterminée en utilisant une électrode spécifique (LONVAUD-FUNEL et RIBÉREAU-GAYON 1976).

A partir des résultats expérimentaux obtenus, des relations mathématiques sont ensuite recherchées entre la  $p_{\text{CO}_2}$  à saturation et les différentes variables, température, teneur en sucre et degré alcoolique.

Ces relations permettent de calculer, à l'aide de cette  $p_{\text{CO}_2}$  (mm Hg), le coefficient de solubilité  $\alpha$ , exprimé en l de  $\text{CO}_2$  par l de vin.

### 2. Préparation des échantillons

On utilise le dispositif de la Fig. 1 pour obtenir des vins saturés de  $\text{CO}_2$ . L'échantillon, environ 100 ml, est placé dans un récipient, thermostaté par une circulation d'eau dont la température est connue au dixième de degré. On établit un barbotage de gaz finement divisé par passage à travers un verre fritté pendant 5 min. Ce temps a été choisi parce qu'il permet d'obtenir la saturation sans perte notable d'alcool.

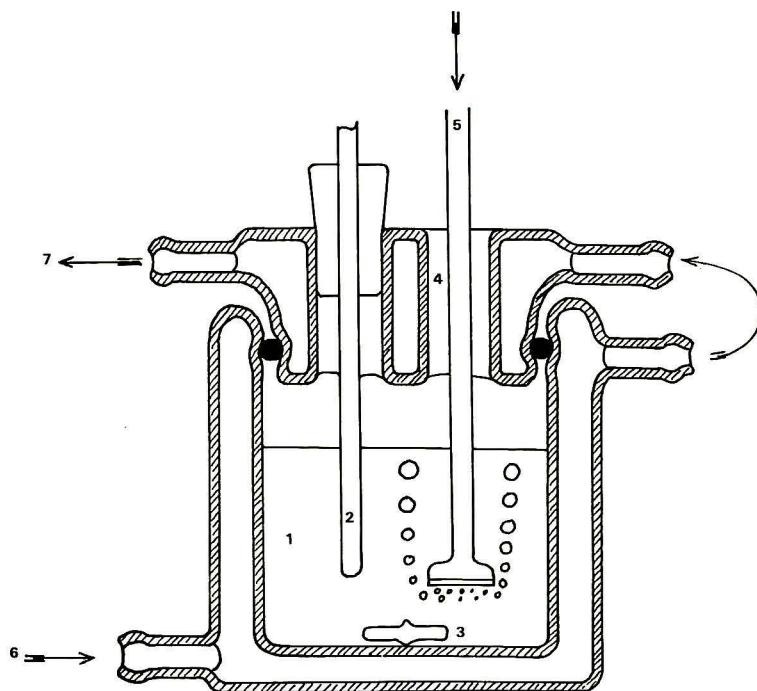


Fig. 1: Schéma du dispositif utilisé pour la détermination du coefficient de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans le vin. — 1: vin, 2: thermomètre de contrôle, 3: barreau magnétique, 4: orifice permettant le prélèvement d'échantillons, 5: entrée de gaz carbonique, 6 et 7: entrée et sortie du circuit d'eau thermostaté.

Apparatus used for the determination of the solubility coefficient of  $\text{CO}_2$  in wine. — 1: wine, 2: thermometer, 3: magnetic stirrer, 4: aperture for the sampling, 5:  $\text{CO}_2$  admission, 6 and 7: inlet and outlet for the thermostated water.

Tableau 1

Relations entre la  $p\text{CO}_2$  à saturation et la température pour un vin ajusté à différents degrés

Relationships between  $p\text{CO}_2$  at saturation and temperature for a wine adjusted to different alcoholic degrees

Degré alcool	Equation $\ln p\text{CO}_2 = f(t)$	Coeff. corrélation
9°50	$-0,02838 t + 4,18068$	0,999
10°25	$-0,02836 t + 4,15682$	0,999
11°85	$-0,02819 t + 4,12854$	0,999
12°45	$-0,02815 t + 4,12027$	0,999
13°90	$-0,02810 t + 4,09973$	0,996

Le vin est abandonné en contact avec le  $\text{CO}_2$ , à la pression atmosphérique pendant 15 min. Une prise d'essai de 100  $\mu\text{l}$ , prélevée à l'aide d'une microsiringue, est injectée dans la cellule de l'électrode à  $\text{CO}_2$  pour mesurer la  $p\text{CO}_2$  à saturation (LONVAUD-FUNEL et RIBÉREAU-GAYON 1976).

### III. Résultats expérimentaux

En utilisant plusieurs échantillons de vins dont on a fait varier la teneur en alcool et en sucre, on a établi les relations donnant la pression partielle à saturation en fonction du degré alcoolique et de la température d'une part, en fonction de la teneur en sucre et de la température d'autre part. Puis l'ensemble de ces résultats a permis de calculer la formule générale donnant directement la  $p\text{CO}_2$  à saturation en fonction des trois variables: alcool, sucre et température.

#### 1. Relation entre $p\text{CO}_2$ (sat), le degré alcoolique et la température

Les résultats expérimentaux obtenus montrent l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de la  $p\text{CO}_2$  à saturation et la température, pour chaque valeur du degré alcoolique.

Le Tableau 1 rassemble les équations correspondantes pour un vin blanc de 9°5 et 1,8 g/l de sucre ajusté à différents degrés alcooliques; l'addition d'alcool nécessaire entraîne une diminution de la teneur en sucres négligeable (maximum 0,1 g/l). Les équations indiquées sont celles des droites de régression des points ex-

Tableau 2

Relations entre la  $p\text{CO}_2$  à saturation et la température pour un vin ajusté à différentes teneurs en sucre

Relationships between  $p\text{CO}_2$  at saturation and temperature for a wine adjusted to different concentrations of sugar

Sucre (g/l)	Equation $\ln p\text{CO}_2 = f(t)$	Coeff. corrélation
1,8	$-0,02838 t + 4,18068$	0,999
19,8	$-0,02830 t + 4,14310$	0,998
58,0	$-0,02835 t + 4,10199$	0,999
94,4	$-0,02844 t + 4,07459$	0,997

périmentaux; les valeurs des coefficients de corrélation correspondants sont également mentionnées.

Les coefficients a et b des équations (at + b) des droites de régression varient en fonction de la teneur en alcool.

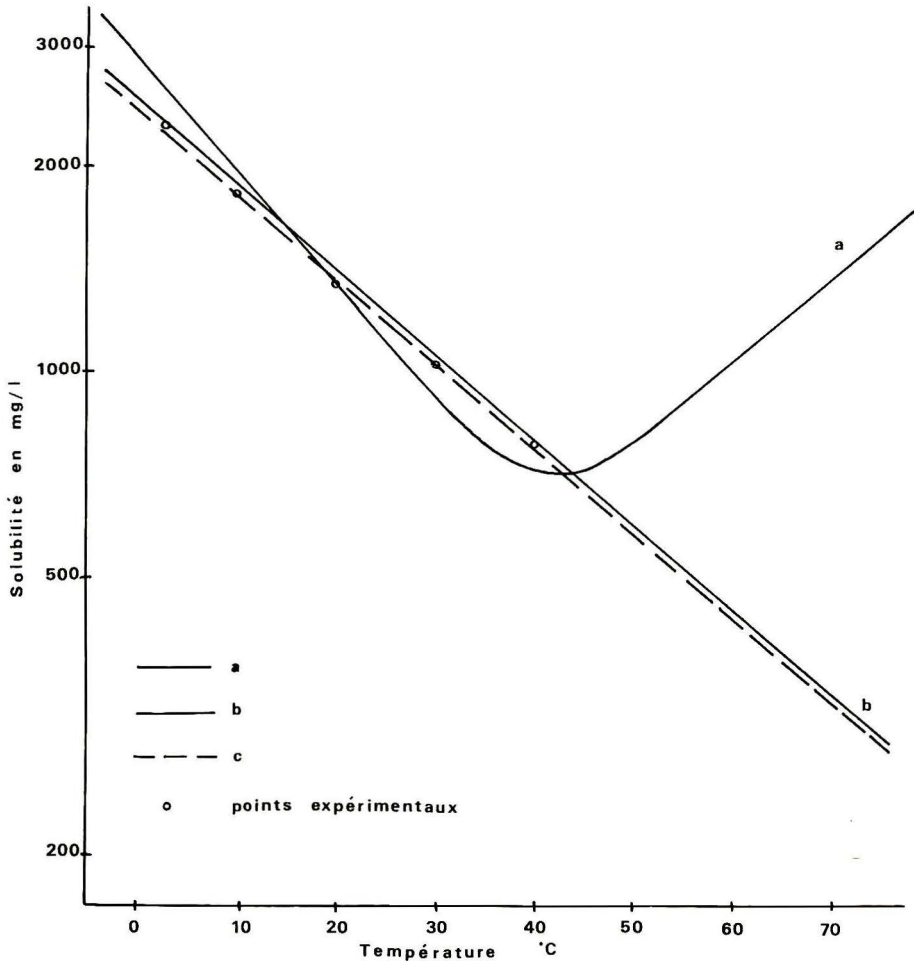


Fig. 2: Variation de la solubilité (S) du CO<sub>2</sub> dans un vin blanc de 13<sup>o</sup>25 GL et 40,5 g/l de sucre en fonction de la température:

- a) Courbe d'après AGABALIANZ:  $\ln S = \ln (1,461 - 0,05015 t + 0,00058 t^2) + 7,58915$ ,  
 b) courbe d'après la formule proposée:  $\ln S = -0,02812 t + 7,82353$ ,  
 c) courbe mesurée:  $\ln S = -0,02840 t + 7,79610$ .

CO<sub>2</sub> solubility in a white wine containing 13<sup>o</sup>25 GL and 40.5 g/l sugar as a function of the temperature:

- a) AGABALIANZ plot:  $\ln S = \ln (1.461 - 0.05015 t + 0.00058 t^2) + 7.58915$ ,  
 b) curve calculated with the proposed formula:  $\ln S = -0.02812 t + 7.82353$ ,  
 c) experimental plot:  $\ln S = -0.02840 t + 7.79610$ .

Si  $y$  désigne le degré alcoolique mesuré à 20 °C, on a:

$$a = 7 \cdot 10^{-5} y - 0,02905 \quad (r = 0,976)$$

$$b = -0,01790 y + 4,34462 \quad (r = 0,989)$$

Compte tenu de ces résultats la relation exprimant la  $p\text{CO}_2$  à saturation en fonction du degré alcoolique ( $y$ ) et de la température ( $t$ ) est la suivante:

$$\ln p\text{CO}_2 = (7 \cdot 10^{-5} y - 0,02905) t - 0,0179 y + 4,34462$$

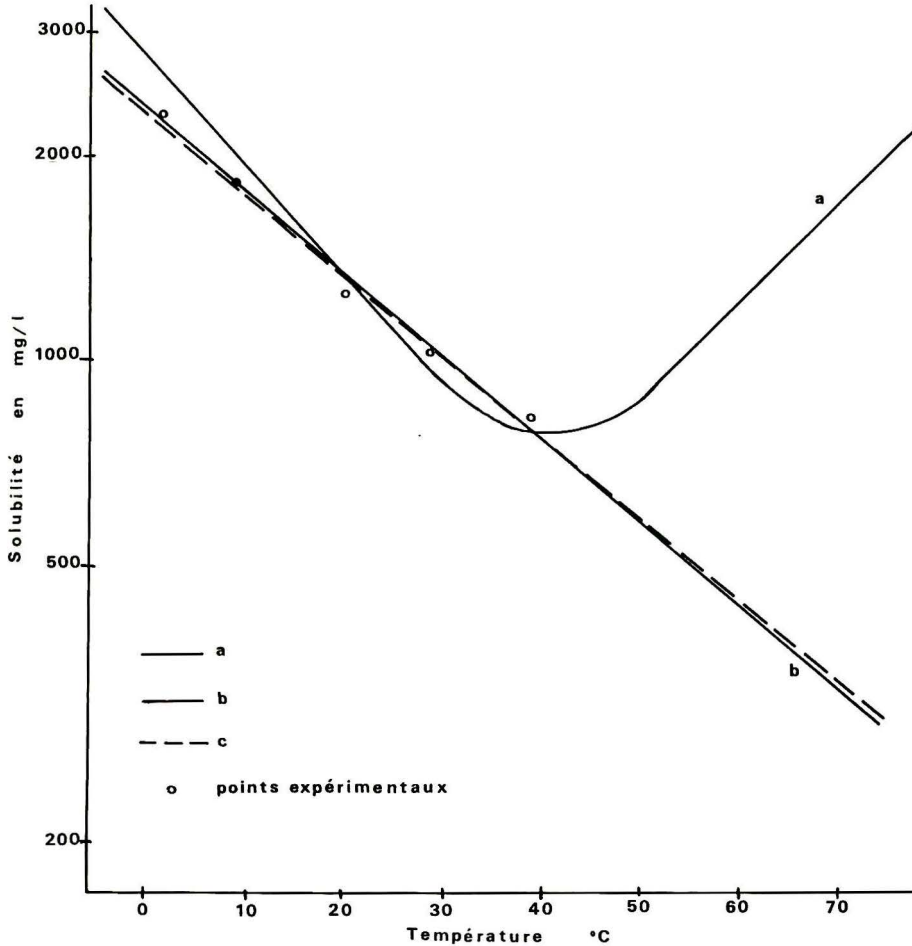


Fig. 3: Variation de la solubilité ( $S$ ) du  $\text{CO}_2$  dans un vin blanc de 16°45 GL et 31,1 g/l de sucre en fonction de la température:

a) Courbe d'après AGABALIANZ:  $\ln S = \ln (1,4448 - 0,0496 t + 0,00059 t^2) + 7,58915$ ,

b) courbe d'après la formule proposée:  $\ln S = -0,02790 t + 7,77527$ ,

c) courbe mesurée:  $\ln S = -0,02754 t + 7,75548$ .

$\text{CO}_2$  solubility in a white wine containing 16°45 GL and 31.1 g/l of sugar as a function of the temperature:

a) AGABALIANZ plot:  $\ln S = \ln (1.4448 - 0.0496 t + 0.00059 t^2) + 7.58915$ ,

b) curve calculated with the proposed formula:  $\ln S = -0.02790 t + 7.77527$ ,

c) experimental plot:  $\ln S = -0.02754 t + 7.75548$ .

2. Relation entre  $p\text{CO}_2$  (sat.), la teneur en sucres et la température

L'échantillon utilisé est le même vin de 9<sup>o</sup>5 et 1,8 g/l de sucres ajusté à différentes teneurs en sucre par addition de glucose. On a tenu compte, dans les calculs, de la dilution provoquée par l'addition de sucre et les résultats sont rapportés au même degré (9<sup>o</sup>5).

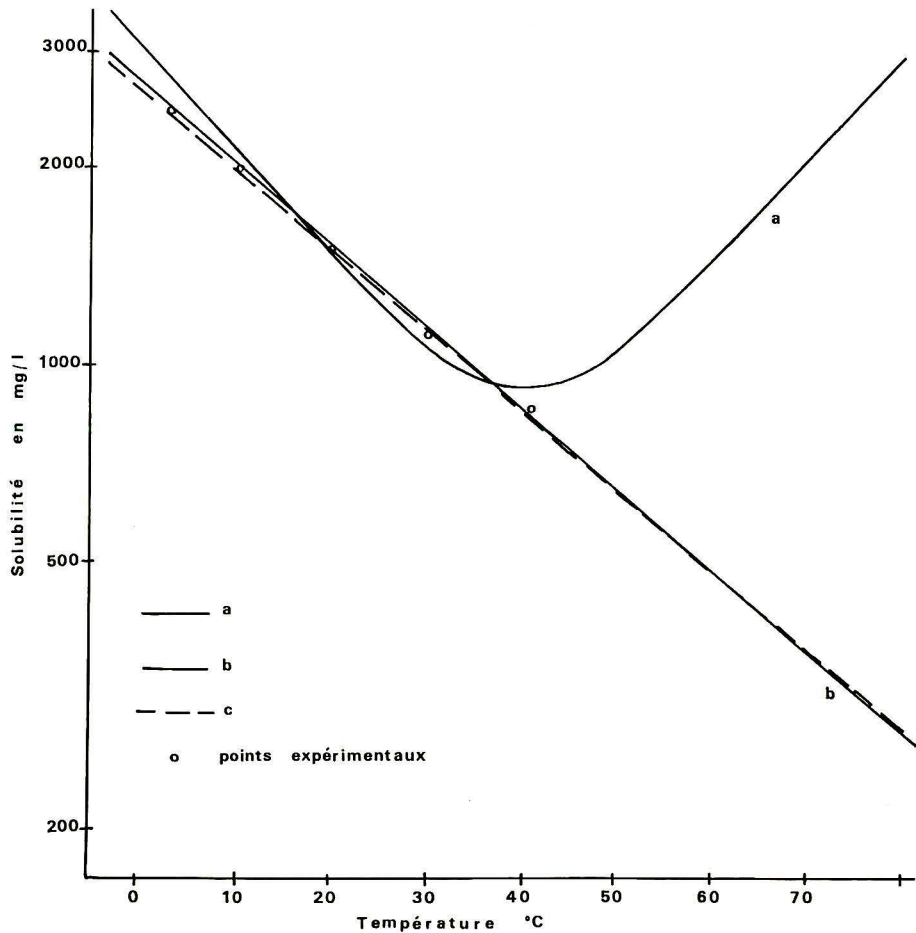


Fig. 4: Variation de la solubilité (S) du  $\text{CO}_2$  dans un vin rouge de 11°60 GL et 2,0 g/l de sucre en fonction de la température:

a) Courbe d'après AGABALIANZ:  $\ln S = \ln (1,5536 - 0,05353 t + 0,00066 t^2) + 7,58915$ ,

b) courbe d'après la formule proposée:  $\ln S = -0,02824 t + 7,89875$ ,

c) courbe mesurée:  $\ln S = -0,02801 t + 7,86548$ .

$\text{CO}_2$  solubility in a red wine containing 11°60 GL and 2.0 g/l of sugar as a function of the temperature:

a) AGABALIANZ plot:  $\ln S = \ln (1.5536 - 0.05353 t + 0.00066 t^2) + 7.58915$ ,

b) curve calculated with the proposed formula:  $\ln S = -0.02824 t + 7.89875$ ,

c) experimental plot:  $\ln S = -0.02801 t + 7.86548$ .

Les résultats (Tableau 2) confirment l'existence d'une relation linéaire entre la température et  $\ln p\text{CO}_2$ .

Contrairement au résultat précédent concernant l'alcool, le coefficient a ne manifeste pas une variation significative avec la concentration en sucre. Par contre, le coefficient b diminue quand la teneur en sucres (x) augmente:

$$b = -0,00111 x + 4,17327 \quad (r = 0,981)$$

Finalement, en fonction de la teneur en sucres et de la température, on a

$$\ln p\text{CO}_2 = -0,02837 t - 0,00111 x + 4,17327$$

### 3. Expression de $p\text{CO}_2$ (sat.) en fonction du degré de la teneur en sucres et de la température

L'équation générale qui fait intervenir simultanément les trois variables est de la forme:

$$\ln p\text{CO}_2 = (7 \cdot 10^{-5} y - 0,02905) t - 0,0179 y - 0,00111 x + K$$

Il faut déterminer le terme constant K à partir des équations établies ci-dessus relatives d'une part au vin contenant 1,8 g/l de sucre, et au vin de 9<sup>o</sup>5 GL. La constante K doit satisfaire aux deux relations suivantes:

$$-0,00111 x + K = 4,34462 \quad \text{pour } x = 1,8$$

$$\text{et } -0,0179 y + K = 4,17327 \quad \text{pour } y = 9,5$$

On prend pour K la valeur moyenne donnée par ce calcul, soit  $K = 4,34497$ .

L'ensemble des résultats précédents conduit finalement à l'équation suivante:

$$\ln p\text{CO}_2 = (7 \cdot 10^{-5} y - 0,02905) t - 0,0179 y - 0,00111 x + 4,34497$$

## IV. Expression du coefficient de solubilité $\alpha$

On désigne par:

1)  $\alpha_v^t$  le coefficient de solubilité du gaz carbonique dans le vin (l/l) à la température t °C.

2)  $\alpha_e^{25}$  le coefficient de solubilité dans l'eau à 25 °C, soit 0,759 l/l.

$$3) \alpha_{\text{mel}}^{25} = \frac{21 \alpha_e^{25} + \alpha_v^{25}}{22}$$

$\alpha_{\text{mel}}^{25}$  est le coefficient de solubilité à 20 °C du  $\text{CO}_2$  dans le mélange qui remplit la cellule de mesure de l'électrode. Il est constitué d'un volume de vin (100  $\mu\text{l}$ ) et de 21 volumes d'eau, puisque le volume total est 2,2 ml.

La méthode de mesure par l'électrode donne la  $p\text{CO}_2$  de 100  $\mu\text{l}$  de vin saturé en  $\text{CO}_2$  à t °C et dilué 22 fois dans la cellule où la température est de 25 °C. A partir de cette valeur de  $p\text{CO}_2$  on calcule la quantité q de  $\text{CO}_2$  dans le vin à saturation à t °C:

$$q = \frac{p \text{CO}_2^t}{760} \cdot \alpha_{\text{mel}}^{25} \cdot \frac{2200}{100}$$

Cette quantité exprimée en l de  $\text{CO}_2$  par l de vin est la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous à saturation du vin à t °C; c'est donc par définition le coefficient de solubilité du gaz dans le vin.

$$\alpha_v^t = \frac{p\text{CO}_2^t}{760} \cdot \alpha_{\text{mel}}^{25} \cdot 22$$

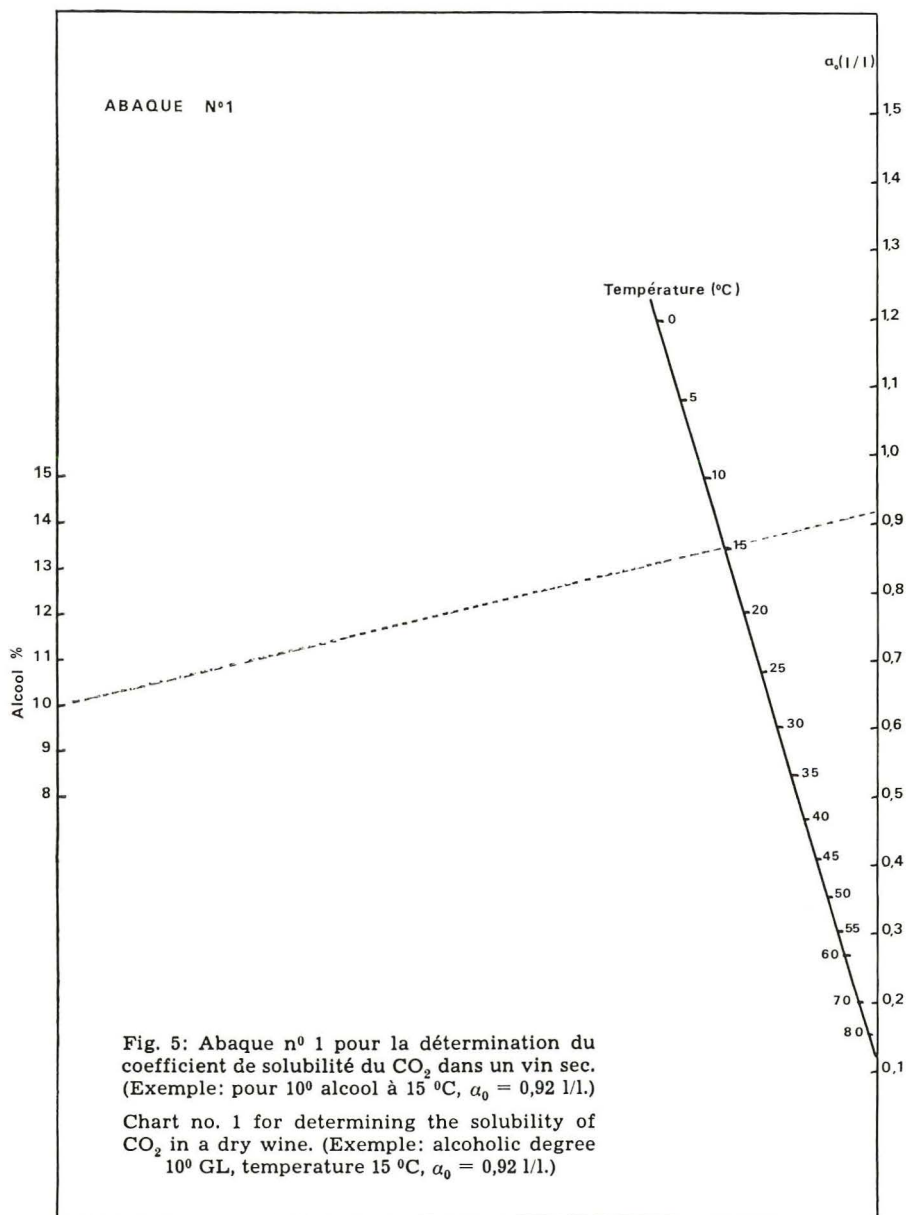
où  $p\text{CO}_2^t$  est la pression partielle à saturation à la température t °C du vin dilué.

Compte tenu de l'expression de  $a_{\text{meI}}^{25}$  on a :

$$a_{\text{v}}^{\text{t}} = \frac{\text{pCO}_2^{\text{t}}}{760} (21 a_{\text{e}}^{25} + a_{\text{v}}^{25})$$

A la température de 25 °C cette équation s'écrit :

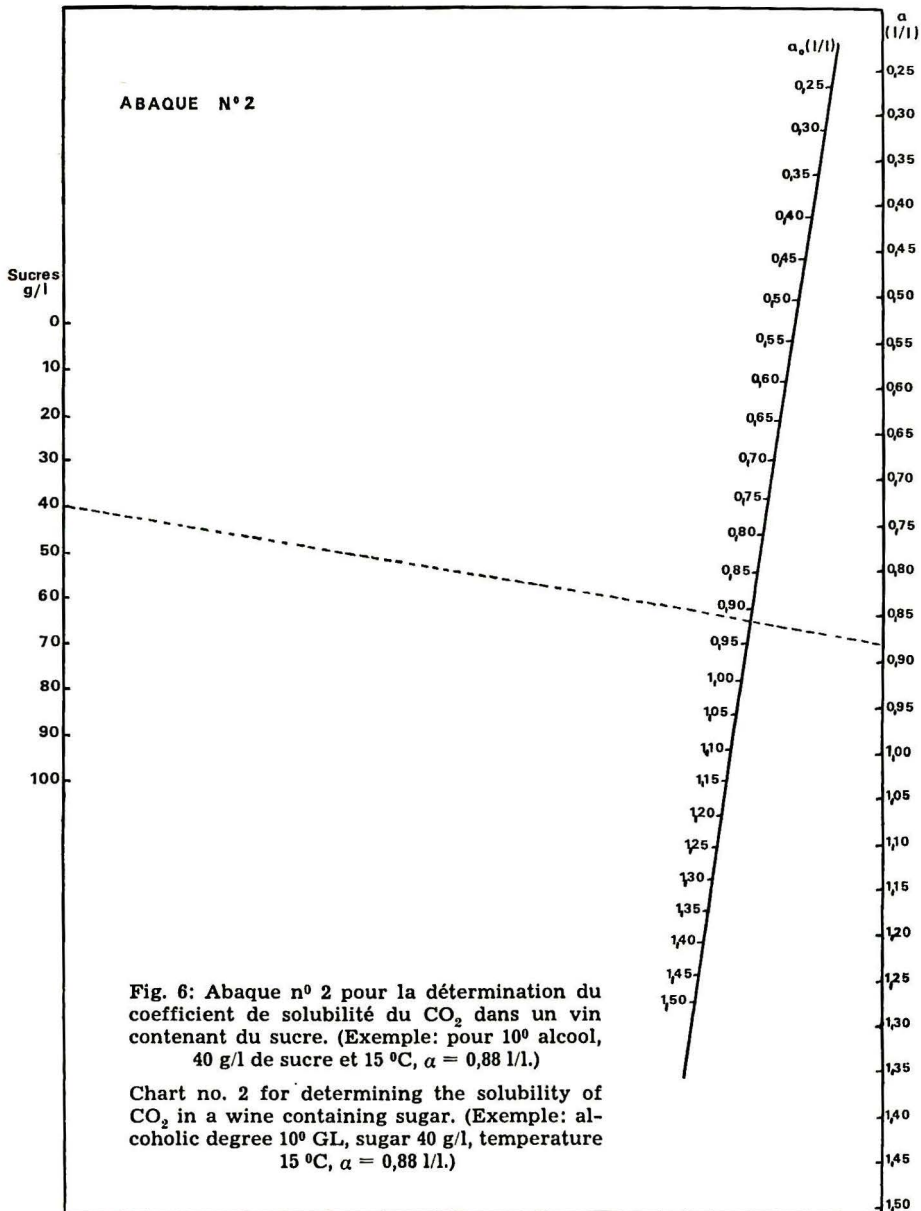
$$a_{\text{v}}^{25} = \frac{\text{pCO}_2^{25}}{760} (21 a_{\text{e}}^{25} + a_{\text{v}}^{25})$$





Finalement on obtient l'expression de  $\alpha_v^t$ :

$$\alpha_v^t = 21 \alpha_e^{25} \cdot \frac{pCO_2^t}{760 - pCO_2^{25}}$$



Comme on connaît l'expression de  $\ln p\text{CO}_2$ , on peut écrire:

$$\ln a_v^t = \ln p\text{CO}_2^t + \ln C$$

$$\text{avec } C = \frac{21 a_e^{25}}{760 - p\text{CO}_2^{25}} \text{ soit } C = \frac{15,939}{760 - p\text{CO}_2^{25}}$$

$p\text{CO}_2^{25}$  est calculé en appliquant la formule donnant  $\ln p\text{CO}_2$  en fonction de la température et de la composition du vin. Les valeurs de C varient peu avec la teneur en alcool et en sucre du vin: elles sont de 0,02191 et 0,02172 pour les cas extrêmes de vins de 8° GL et 0 g/l de sucre d'une part, 15° GL et 100 g/l de sucre d'autre part. En première approximation on peut donner à C la valeur moyenne de 0,0218.

En définitive l'expression de  $\ln a_v^t$  s'écrit:

$$\ln a_v^t = (7 \cdot 10^{-5} y - 0,02905) t - 0,0179 y - 0,00111 x + 0,51912$$

à partir de laquelle on peut calculer  $a_v^t$  en donnant à t (température), y (degré alcoolique) et x (teneurs en sucres) les valeurs convenables.

### V. Comparaison avec les résultats donnés par la formule d'Agabaliantz

Une nouvelle série de mesures a permis de confronter les résultats expérimentaux, d'une part avec ceux découlant de la formule que nous proposons et d'autre part, avec ceux donnés par la formule d'AGABALIANZ, soit:

$$a = a_0 - bt + ct^2$$

où  $a_0$ , b et c sont donnés par des tables en fonction du degré et de la teneur en sucres.

Les teneurs en  $\text{CO}_2$  de vins, saturés à différentes températures, ont été mesurées avec l'électrode spécifique. On a déterminé ensuite la quantité de  $\text{CO}_2$  que devraient contenir ces vins en utilisant les deux méthodes de calcul.

Les Fig. 2, 3 et 4 montrent les résultats obtenus. Les valeurs indiquées en mg/l sont calculées en multipliant la quantité de  $\text{CO}_2$  exprimée en l/l par le poids en mg d'un litre de  $\text{CO}_2$  (1977 mg à 0 °C). L'équation de la droite (c) a été calculée à partir des points expérimentaux. Bien que cette équation soit valable à des températures supérieures, on a limité les mesures à 40 °C par commodité; au-delà, d'éventuelles pertes d'alcool causées par le barbotage du  $\text{CO}_2$  auraient nécessité une correction.

On constate que la formule proposée donne des valeurs proches des quantités mesurées; mais les écarts sont plus importants avec la formule d'AGABALIANZ.

### VI. Détermination graphique rapide du coefficient $\alpha$

Le calcul du coefficient de solubilité par la méthode d'AGABALIANZ consiste à appliquer une formule du second degré par rapport à la température; mais elle impose l'utilisation de tables donnant les coefficients de l'équation.

La formule que nous proposons ne nécessite pas de tables puisque les variables sont directement la température en °C, le degré alcoolique (degré international à 20 °C) et la teneur en sucres (g/l). Mais les calculs proprement dits sont un peu plus complexes. Pour cette raison nous avons construit point par point deux abaques (Fig. 5 et 6) permettant une détermination simple et rapide de  $\alpha$ . A l'aide de l'abaque n° 1 (Fig. 5), on détermine  $\alpha_0$  (l/l) correspondant à un vin dont on connaît la température et le degré alcoolique, mais ne contenant pas de sucre ou des traces. On trace

la droite reliant les points correspondant au degré et à la température; en prolongeant cette droite jusqu'à l'intersection avec l'axe des  $\alpha$ , on obtient le coefficient de solubilité.

Lorsque le vin contient du sucre la détermination de  $\alpha$  fait appel à l'abaque n° 2. Celui-ci comprend un axe correspondant aux teneurs en sucre, un axe intermédiaire portant les coefficients  $\alpha_0$  (l/l) des vins exempts de sucre donnés par l'abaque n° 1 et enfin l'axe donnant la valeur de  $\alpha$ , tenant compte des trois facteurs (température, alcool et sucres); on joint les points correspondants à la teneur en sucre et au  $\alpha_0$  donné par l'abaque n° 1, puis on lit le coefficient cherché à l'intersection avec l'axe des  $\alpha$ .

## VII. Conclusion

La partie expérimentale de cette étude concerne la mesure des pressions partielles de  $\text{CO}_2$ , d'échantillons de vins saturés en gaz, à différentes températures. Une telle mesure a pu être réalisée avec précision, grâce à la mise en oeuvre d'une électrode spécifique.

A partir des valeurs obtenues, nous avons établi l'expression mathématique traduisant la variation de  $\alpha$  en fonction du degré alcoolique, de la teneur en sucres et de la température. Il est ainsi possible de calculer le coefficient de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les vins avec des valeurs plus proches des valeurs expérimentales que celles données par la formule d'AGABALIANZ et dans une zone de température (inférieure à 10 °C et supérieure à 30 °C) où cette formule n'est plus applicable.

Afin de simplifier l'utilisation de ce résultat, nous avons construit des abaques qui donnent simplement et sans calcul, la valeur de  $\alpha$  lorsqu'on connaît le degré alcoolique du vin, sa teneur en sucres et sa température.

## Bibliographie

- AGABALIANZ, G. G., 1954: Contrôle chimico-technologique de la fabrication du champagne soviétique, p. 357—367. Pitchenpromizdat. Edition des Industries alimentaires, Moscou.
- DEVEZE, M., 1977: Les problèmes microbiologiques de la conservation des vins blancs doux. Théorie et pratique de l'utilisation des traitements thermiques. Thèse de docteur-ingénieur, Université de Bordeaux II.
- LONVAUD-FUNEL, A., 1976: Recherches sur le gaz carbonique des vins. Thèse Doctorat 3<sup>e</sup> Cycle, Université de Bordeaux II.
- et RIBÉREAU-GAYON, P., 1976: Le gaz carbonique des vins. I. Dosage à l'aide d'une électrode spécifique. Comparaison avec les méthodes traditionnelles. *Connaiss. Vigne Vin* 10, 391—407.
- RIBÉREAU-GAYON, P. et LONVAUD-FUNEL, A., 1976: Le gaz carbonique des vins: son incidence organoleptique. *C. R. Acad. Agricult. France* 62, 491—497.

*Eingegangen am 18. 12. 1978*

Mme. ALINE LONVAUD-FUNEL  
Institut d'Oenologie  
Université de Bordeaux II  
351 Cours de la Libération  
Talence 33 405  
France