

Contribution à l'étude du cuivre dans les mouûts et vins

Autor(en): **Benvignin, L. / Capt, E. / Faes, H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983260>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Contribution à l'étude du cuivre dans les moûts et vins.

Par L. BENVENIGNI, directeur-adjoint et E. CAPT, ingénieur-chimiste
de la Station fédérale d'essais viticoles et arboricoles à Lausanne.
Directeur: Dr. H. Faes.

Chaque année, notre Station détermine systématiquement l'adhérence des produits cupriques utilisés dans la lutte contre les maladies cryptogamiques de la vigne. Cette «adhérence» exprime les quantités de cuivre subsistant sur un organe donné — en l'espèce, la feuille — au moment de la vendange, à la suite d'un certain nombre de traitements par les produits expérimentés.

Ces quantités, pour un même produit, sont assez variables d'une année à l'autre. A titre d'exemple, nous avons consigné dans le tableau N° I les proportions de cuivre sur des feuilles de vigne traitées à la bouillie bordelaise¹⁾.

Tableau N° I.

Années	Cuivre en mg par feuille moyenne
1928	6,3
1929	6,0
1930	8,5
1931	5,5
1932	5,4
1933	6,8

D'autre part, nous avons, à plusieurs reprises pu constater qu'il n'y avait aucun parallélisme entre l'adhérence ainsi définie et la teneur en cuivre des vins provenant des vignes qui faisaient l'objet de notre expérimentation. De plus, cette teneur, en général inférieure à 1 mg par litre, était absolument *hors de proportion* avec les quantités de cuivre mises en jeu au moment du pressurage, ainsi que le fait foi le tableau N° II:

Tableau N° II.

Années	Cuivre en mg par litre de vin
1928	0,88
1929	0,20
1930	0,32
1931	1,04
1932	0,44

Cette remarque, que nous n'étions d'ailleurs pas les premiers à faire, présentait un grand intérêt au point de vue hygiénique. Elle nous conduisait à supposer que les quantités de cuivre initialement contenues dans le moût étaient sans influence sur la teneur en cuivre du vin fait.

¹⁾ Selon les caractères météorologiques de l'année, nous appliquons dans notre vignoble 5 ou 6 traitements annuels. La bouillie bordelaise utilisée contient, suivant l'époque d'application, 2 ou 3% de sulfate de cuivre cristallisé.

Une première constatation venait justifier cette hypothèse: les teneurs actuelles en cuivre des vins normaux ne sont pas sensiblement supérieures aux teneurs déterminées par les anciens auteurs, bien que les sulfatages soient aujourd'hui beaucoup plus nombreux qu'autrefois, que l'on utilise assez généralement des bouillies plus adhérentes et que l'on recoure à des traitements plus tardifs. Parmi ces derniers, signalons le traitement contre le ver de la *Cochylis* ou de l'*Eudemis*, consistant en une pulvérisation de bouillie bordelaise additionnée de nicotine, atteignant *surtout la grappe*. Le tableau N° III montre d'ailleurs la teneur en cuivre, en général extrêmement faible, de vins courants pris au hasard:

Tableau N° III.

Désignation	Cuivre en mg par litre
1° Rouge-mélange Pully 1931	< 0,5
2° Riesling × Sylvaner 1931	< 0,5
3° La Côte 1932 N° I	< 0,5
4° La Côte 1932 N° II	< 0,5
5° Villeneuve 1930 N° I	3,0
6° Villeneuve 1930 N° II	0,5
7° Villeneuve 1930 N° III	0,5
8° Aigle 1930	1,0
9° Villeneuve 1931	0,5
10° Aigle 1931	0,5
11° Champagne français (Oger) 1932	5,5
12° Pully 1932	0,5
13° Neuchâtel 1933	0,48
14° Aigle 1933	0,36
15° Blanc Hongrois	1,04
16° Saint-Émilion 1928	0,76 ²⁾

Par ailleurs, un certain nombre d'analyses faisait ressortir nettement une évidente disproportion entre la teneur en cuivre du vin et celle du raisin ou du moût dont il provenait. Il était incontestable que des quantités considérables de ce métal disparaissaient au cours de la vinification, mais on pouvait se demander quel était le mécanisme de ce phénomène. Ou bien l'élimination du cuivre était de nature purement chimique et avait pour origine l'insolubilisation progressive des sels cupriques dans le moût, ou bien cette élimination résultait du processus biologique de fermentation. Pour résoudre la question, nous avons procédé, sur deux années consécutives, à un certain nombre d'expériences en cours de vinification.

En 1932, du raisin de Chasselas fendant, du Domaine fédéral de Caudoz à Pully, fut analysé quant à sa teneur en cuivre. Nous trouvons

²⁾ Les résultats de 1 à 12 sont exprimés à un demi-milligramme près et ont été obtenus par la méthode colorimétrique décrite plus loin; les résultats de 13 à 16 ont été déterminés par la méthode de v. Fellenberg.

74 mg de ce métal par kg de grappes entières. La récolte représentait un total de 12452 kg de raisins. Ces raisins, après broyage et pressurage, donnèrent 9726 litres de moût et 1675 kg de marc. A la suite du débouillage (opération qui consiste à séparer le liquide des substances insolubles appelées bourbes), nous obtenions 9574 litres de moût clair et 152 litres de bourbes.

L'analyse (par les procédés que nous indiquerons plus loin) montra que le cuivre était réparti de la façon suivante:

	Moût débouillé	Bourbes
Moût I	34 mg par litre	77 mg par litre

La quantité de cuivre, aussi bien sous forme soluble que sous forme insoluble, contenue dans le jus de raisins sortant du pressoir (moût entier) est donc de: $(9574 \times 0,034) + (152 \times 0,077) = 337,22$ g

La teneur moyenne en cuivre du moût entier est alors de $\frac{337,22}{9726} = 0,0347$ g par litre.

Il s'ensuit que la proportion de cuivre éliminée par débouillage est représentée par:

$$\frac{0,0347 - 0,0340}{0,0347} = 2\%$$

Ce calcul élémentaire montre l'efficacité presque *nulle* du débouillage, en temps que moyen d'élimination des sels de cuivre. Cette remarque est de première importance — disons-le en passant — lorsqu'il s'agit de moûts destinés à être stérilisés en vue de la vente comme tels.

Nous n'avons pas là affaire à un cas particulier, preuves en soient ces deux autres moûts:

	Moût débouillé	Bourbes
Moût II ³⁾	75	156
Moût III	35	104

Etant donné l'ordre de grandeur des teneurs en cuivre des bourbes, tenu compte d'autre part du fait que le volume des bourbes éliminées ne dépasse guère 2% du volume total, on doit considérer comme assez gratuite l'opinion de certains œnologues, d'après laquelle une forte proportion de sels cupriques se déposerait avec les bourbes. Il est plus probable, au contraire, que les sels cupriques insolubles en suspension dans le moût au moment du pressurage passent en solution sous l'action des acides organiques.

Il est facile d'établir d'autre part la proportion de cuivre restée dans le marc correspondant au moût I. Le poids total de raisins mis en œuvre étant de 12452 kilogrammes, la quantité de métal y contenue s'élève donc à $12452 \times 0,074 = 921,4$ g. Or, nous avons vu d'autre part que le moût entier contenait 337,2 g de cuivre.

³⁾ Ce moût s'était signalé à notre attention par son goût métallique prononcé.

Le cuivre retenu par les 1675 kg de marc obtenus est donc donné par la différence $921,4 - 337,2 = 584,2$ g.

Un kilogramme de marc contenait ainsi $\frac{584,2}{1675} = 0,349$ g de cuivre.

En décembre de la même année, nous avons déterminé le cuivre dans le vin provenant du moût I, ainsi que dans les grosses lies, les fines lies et les faux-clairs correspondants.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus:

	Quantité en litres	Teneur en Cu en g par litre
Vin	9531	0,003
Grosses lies	185	1,316
Fines lies et faux-clairs	167	0,364

Si l'on calcule les quantités de cuivre totales contenues dans chacun de ces liquides, on peut tirer des conclusions non dépourvues d'intérêt pratique:

Vin	$9531 \times 0,003$ g	= 28,6 g cuivre
Grosses lies	$185 \times 1,316$ g	= 243,5 g »
Fines lies et faux-clairs	$167 \times 0,364$ g	= 60,8 g »

On constate donc que la majeure partie du cuivre primitif du moût se retrouve dans les lies après fermentation. La proportion éliminée est en effet de:

$$\frac{243,5 + 60,8}{332,9} = 91,4 \%$$

Remarquons que le total obtenu, soit $28,6 + 243,5 + 60,8 = 332,9$ g est confirmé d'une façon satisfaisante par la précédente analyse, le cuivre dans le moût mis en œuvre ayant été en effet de:

$$9574 \times 0,034 = 325,5 \text{ g.}$$

Nous pouvons maintenant dresser un tableau récapitulatif des résultats obtenus. Ce tableau montre la façon dont s'élimine le cuivre au cours des opérations de vinification.

A fin décembre, le métal adhérent à la grappe se trouve donc réparti de la façon suivante:

Tableau N° IV.

	Quantités obtenues	Teneur en cuivre	Cuivre total en g	Répartition du cuivre initial ⁴⁾
Marc	1675 kg	0,349 g par kg	584,2	62,9 %
Bourbes	152 lit.	0,077 g par lit.	11,7	1,3 %
Grosses lies	185 »	1,316 » » »	243,5	26,2 %
Fines lies	167 »	0,364 » » »	60,8	6,5 %
Vin en décembre	9531 »	0,003 » » »	28,6	3,1 %
		Totaux	928,8	100,0 %

⁴⁾ % calculé d'après le cuivre retrouvé à l'analyse, soit 928,8 g.

On peut constater qu'une fraction minime seulement — ici le 3,1 % — des sels cupriques du raisin subsiste une fois la fermentation terminée⁵⁾.

Cette élimination se poursuit d'ailleurs durant le séjour en vase. Le vin ci-dessus, mis en bouteille après filtrage à fin mai de l'année suivante, ne contenait plus que 0,44 mg de cuivre par litre, quantité qui représente le 0,5 % du cuivre du raisin dont il provenait.

Une expérience analogue fut effectuée en 1933. Nous constatons cette année-là une teneur de 0,047 g de cuivre par kg de grappes entières. Après pressurage, le cuivre se trouvait réparti de la façon suivante:

Marc	Moût
0,192 g par kg	0,018 g par litre ⁶⁾

Les quantités de moût et de marc étant ici respectivement de 1675 litres et 286 kg, la quantité de cuivre totale au moment du pressurage s'élève ainsi à $30,2 + 54,9 = 85,1$ g. Le moût ne fut pas débourbé, cette opération ne s'étant pas justifiée dans le cas particulier.

En décembre, au moment du transvasage, nous pouvions, après analyse, dresser le tableau suivant:

Tableau N° V.

	Quantités obtenues	Teneur en cuivre	Cuivre total en g	Répartition du cuivre initial
Marc	286 kg	0,192 g par kg	54,9	64,1 %
Vin	1564 lit.	0,003 g par lit.	4,7	5,5 %
Grosses lies . . .	37,6 »	0,446 » » »	16,8	19,6 %
Fines lies	39,4 »	0,234 » » »	9,2	10,8 %
		Totaux	85,6	100,0 %

On remarque que, par une singulière coïncidence, la teneur en cuivre du vin de 1933 est la même que celle du vin de 1932 à la même époque, bien que ce métal se trouve en quantité deux fois moindre dans le moût de départ.

Ici encore, une faible partie seulement des sels cupriques subsiste dans le vin à cette époque. Le vin n'étant pas absolument clarifié au moment où nous écrivons ces lignes, nous ne pouvons donner la teneur en cuivre définitive du vin fait. Comme les années précédentes (voir tableau N° II), cette teneur doit encore diminuer par le séjour en vase.

Le tableau N° III ainsi que les expériences que nous venons de relater paraissent donc démontrer suffisamment que le cuivre du moût disparaît du vin au cours de la fermentation, et que ce métal se retrouve presque

⁵⁾ A remarquer que, dans le cas particulier, 1 kg de raisin donnait 0,766 litre de vin en décembre.

⁶⁾ Un moût de Dézaley analysé à la même époque présentait une teneur de 15 mg par l.

intégralement dans les lies. La teneur en cuivre du moût de départ, en outre, ne semble pas exercer une influence sur la teneur du vin fait.

Il convient de signaler cependant que cette règle n'est pas absolue. Il peut se présenter en pratique certains cas — assez rares il est vrai — où cette élimination est très imparfaite, par suite de fermentations anormales, en général languissantes et incomplètes, dont le mécanisme est encore assez obscur. C'est le cas pour les quatre vins ci-dessous :

	Cuivre en mg par litre
Dézaley 1929	18
Valais 1931	29
Valais 1931	45
Champagne français (Oger) 1932	14,5

On doit aussi tenir compte d'un apport possible par contact avec du matériel de cuivre, la dissolution de ce métal par les acides du moût étant assez rapide, notamment lorsque ces liquides sont *fortement sulfités*.

Ce n'est donc que grâce à certaines réactions chimiques, lesquelles ne peuvent se passer qu'au cours de la fermentation, que le cuivre disparaît en grande partie du vin. Qu'en est-il des jus de raisins sans alcool? Nous avons vu le peu d'influence du débouillage, et, par analogie de la filtration. D'autre part, l'élimination du cuivre par un chauffage de courte durée est insignifiante. Par ailleurs, elle est d'autant plus faible que le procédé utilisé est plus moderne, c'est-à-dire que la circulation du moût dans l'appareil est plus rapide et la durée de chauffage plus courte. Au surplus, si la mise en bouteilles est faite directement à la sortie de l'appareil, et à chaud, les sels de cuivre insolubilisés sont introduits dans les bouteilles en même temps que le moût.

Nous donnerons un exemple typique de la persistance du cuivre dans le moût. Un jus de Chasselas fut traité de la façon suivante :

- 1° Filtrage au filtre Seitz.
- 2° Stérilisation à chaud dans un appareil à faisceau tubulaire étamé⁷⁾.
- 3° Séjour en bonbonne jusqu'en février de l'année suivante.
- 4° Nouvelle stérilisation à cette époque, par filtrage au filtre E. K.

Après ces traitements successifs, le moût en question contenait encore 18 mg de Cu par litre!

Il nous a paru alors intéressant de déterminer la teneur en cuivre d'un certain nombre de moûts stérilisés commerciaux. A cet effet, la méthode par calcination de l'extrait sec et détermination électrolytique imposée par le Manuel peut prêter matière à quelques critiques. L'incinération de l'extrait, lequel contient une forte proportion de sucre, n'est pas sans entraîner des pertes sensibles de cuivre (pouvant atteindre 20%

⁷⁾ Appareil Benvegnin-Valet.

si cette opération est conduite sans précaution). D'autre part, ainsi que le fait remarquer *v. Fellenberg*⁸⁾, les quantités de cuivre déposées sur l'électrode sont en général trop faibles pour être appréciées à la balance avec suffisamment de précision. Aussi avons-nous adopté le mode opératoire suivant:

Dosage du cuivre dans les moûts. — Introduisez 50 cm³ de moût dans un ballon de pyrex d'une contenance de 400 cm³. Evaporez-en les $\frac{2}{3}$ (pour chasser l'alcool éventuellement présent). Ajoutez environ 20 cm³ d'eau, puis, après refroidissement, 3 cm³ H₂SO₄ conc. (D = 1,84) et 5 cm³ HNO₃ conc. (D = 1,4). Mélangez, puis chauffez prudemment sur très petite flamme. Quand le dégagement de vapeurs nitreuses a cessé, ajoutez alors goutte à goutte, toutes les 20 à 30 minutes, 2 à 5 cm³ d'acide nitrique concentré. Lorsque la réaction énergique du début s'est calmée, on augmente la flamme et diminue l'intervalle de temps entre les additions.

La destruction est terminée au moment où le liquide, réduit à quelques centimètres cubes, émet des vapeurs blanches sans brunir lui-même. Laissez quelque peu refroidir, ajoutez 5 cm³ d'eau, puis 1 à 2 cm³ d'eau oxygénée à 30%. Chauffez à nouveau jusqu'à dégagement de vapeurs blanches pour chasser les dernières traces d'acide nitrique.

Transvasez quantitativement dans un bécher de 100—150 cm³, en utilisant au total 50 cm³ d'eau. Chauffez à l'ébullition, puis faites passer un courant de H₂S pendant une heure dans le bécher recouvert d'un verre de montre. Laissez reposer une nuit, après quoi vous introduisez encore H₂S durant une demi-heure. Filtrez à la trompe sur un petit filtre, dans un entonnoir muni d'un cône perforé, en maintenant le filtre toujours plein. Lavez très rapidement au moyen d'une solution d'acide acétique à 4% saturée de H₂S.

Séchez à l'étuve filtre et précipité introduits dans une capsule de platine ou de quartz, puis calcinez sur petite flamme. Reprenez par 2 gouttes d'eau et 2 gouttes de HNO₂ concentré. Evaporez à siccité complète, calcinez à nouveau prudemment, en évitant une volatilisation partielle des sels de cuivre.

Dissolvez le résidu dans 2 gouttes d'eau et 2 gouttes d'acide nitrique. Chauffez pour dissoudre. Ajoutez environ 10 cm³ d'eau puis, après refroidissement, 1,5 cm³ de NH₃ concentré (sol. à 25% NH₃). Filtrez sur très petit filtre dans une éprouvette jaugée à 20 cm³ et complétez au trait au moyen des eaux de lavage.

Effectuez alors le dosage colorimétrique par comparaison avec des solutions ammoniacales de Cu (NO₃)₂ dans des éprouvettes rigoureusement semblables à la précédente.

⁸⁾ *Th. von Fellenberg*. Trav. de chim. alim. et d'hyg. 1932, p. 70.

Solutions témoins. — Dissoudre, dans un bécher de 200 cm³ recouvert d'un verre de montre, 1 g de cuivre électrolytique dans 6 cm³ HNO₃ concentré (D = 1,4) + 6 cm³ d'eau. Après dissolution complète, chassez les vapeurs nitreuses par prudente ébullition. Transvasez quantitativement dans un ballon de 1 litre et complétez au trait:

1 cm³ de cette solution = 0,001 g Cu.

La solution est introduite en quantité exactement mesurée dans les éprouvettes de comparaison; on ajoute 1,5 cm³ de NH₃ concentré et complète au trait par de l'eau. Cette détermination peut se faire, cela va sans dire, au colorimètre, en utilisant comme témoin une solution de concentration aussi voisine que possible de celle à déterminer.

Le dosage du cuivre par cette méthode est extrêmement aisé. Les colorations bleues de l'échantillon et des témoins sont en effet absolument pareilles et ne diffèrent que par leur intensité. En regardant dans l'axe des tubes, les teintes sont encore comparables pour 0,1 cm³ de solution cuivrique soit 0,0001 g de cuivre, correspondant à 2 mg par litre pour une prise d'échantillon de 50 cm³. Si d'ailleurs le précipité de sulfure de cuivre était faible, il y aurait lieu d'effectuer le dosage colorimétrique dans des tubes jaugés à 5 cm³ et de 0,8 cm de diamètre, en utilisant une microburette de 1 cm³ pour la mesure de la solution étalon. De la sorte, la coloration est encore visible pour 0,02—0,03 mg, ce qui correspond à 0,4—0,6 mg par litre. Si au contraire la teinte bleue était trop intense pour permettre une comparaison facile (ce qui correspond à des teneurs supérieures à 40 mg par litre de moût), on diluera, cas échéant, de 1 à 2 ou de 1 à 4.

Il est nécessaire, bien entendu, de vérifier, au moyen d'une expérience à blanc, l'absence de cuivre dans les acides utilisés. Pour ce faire, il convient de distiller 50 cm³ de HNO₃ en présence de 3 cm³ de H₂SO₄ dans un des ballons de pyrex servant à la destruction. On vérifiera, en outre, que la capsule de platine ne cède pas de cuivre. Dans les recherches précédentes, où nous avons à établir des comparaisons, nous avons appliqué également cette méthode aux vins en partant de 100 ou de 250 cm³ de ces derniers convenablement évaporés.

De ce qui précède, il résulte que si la prise d'échantillon est de 250 cm³, la teneur en cuivre encore décelable dans le vin est de $4 \times 0,03 = 0,12$ mg par litre si l'on utilise les tubes de 5 cm³. Par contre, les dosages de cuivre sur les feuilles et le raisin, ainsi que dans le marc et les lies furent effectués électrolytiquement après destruction de la matière organique par le mélange sulfonitrique. On électrolysait à froid, en milieu sulfurique (1% H₂SO₄) durant une nuit, sous tension de 2 volts et faible ampérage (0,2 à 0,4 ampère).

La méthode colorimétrique à l'ammoniaque, bien que très simple, est satisfaisante en pratique et, n'exigeant aucune précaution spéciale, fournit dans les conditions de concentration indiquées, des résultats parfaitement concordants, ainsi que nous avons pu le constater au cours de nos essais qui étaient toujours faits en double. Nous avons d'autre part vérifié le bien-fondé de cette technique en l'appliquant à un jus de pommes stérilisé à froid. Un échantillon de 50 cm³ de ce jus fut trouvé exempt de cuivre, ce qui excluait donc la possibilité, au cours de l'analyse, d'un apport accidentel de cuivre supérieur à 0,03 mg. Ce jus fut additionné de quantités de cuivre croissantes — de 1 à 40 mg par litre — lesquelles furent retrouvées intégralement, avec une erreur maximum de 2 mg pour une teneur de 30 mg par litre, résultat qui, en l'occurrence, pouvait être jugé satisfaisant pour ce genre de détermination.

Il existe sans doute de nombreuses méthodes colorimétriques plus sensibles que la méthode à l'ammoniaque, mais leur application pratique n'est pas sans présenter quelques inconvénients. En général influencés par des facteurs autres que la teneur en cuivre: conditions de concentration, d'acidité, traces d'impuretés, action de l'air, les résultats obtenus sont trop souvent incertains. De plus les colorations peuvent dépendre non seulement de la teneur en cuivre présente, mais également des quantités de réactifs ajoutées; en outre, ces colorations sont souvent fugaces et leur intensité n'est pas toujours proportionnelle aux concentrations en cuivre.

Lorsqu'il s'agit de ne doser que des traces de cuivre, ou que la quantité d'échantillon de vin à examiner est insuffisante, nous préférons appliquer la méthode de *v. Fellenberg*, laquelle peut rendre encore d'appréciables services jusqu'à une teneur en cuivre atteignant 0,2 mg par litre pour une prise d'échantillon de 50 cm³ de vin. Relativement récente, cette méthode ne semble pas, à notre connaissance, avoir été appliquée systématiquement dans les pays de langue française. Aussi nous a-t-il paru bon d'en donner la traduction littérale.

*Dosage du cuivre dans les vins, par le Dr. Th. v. Fellenberg*⁹⁾.

Réactifs.

1. Solution acide de chlorure de sodium:

Solution saturée de NaCl	800 cm ³
HCl à 10 %	200 cm ³

2. Solution de Fehling N° II:

Sel de Seignette	173 g
NaOH	51,6 g
Eau quantité suffisante pour . . .	500 cm ³

⁹⁾ *Th. von Fellenberg. Op. cit., p. 70.*

Mode opératoire.

Évaporez 50 cm³ de vin jusqu'à environ 20 cm³ que l'on introduit avec une petite quantité d'eau dans un ballon de Kjeldahl de 100 cm³ de capacité; ajoutez 1,5 cm³ d'acide sulfurique concentré et 5 cm³ d'acide nitrique concentré, mélangez et chauffez soigneusement jusqu'à apparition d'une coloration brune. Terminez l'oxydation en ajoutant de l'acide nitrique par petites portions. Additionnez la solution quelque peu refroidie de 1—2 cm³ d'eau oxygénée à 30%, afin de détruire les dernières traces d'acide nitrique. Chauffez à nouveau jusqu'à dégagement de fumées blanches.

Transvasez la solution dans un tube à essai et rincez avec environ 10 cm³ d'eau; saturez le liquide par l'hydrogène sulfuré. Laissez reposer jusqu'à ce que le précipité se soit bien tassé, centrifugez vigoureusement et décantez. Mélangez le précipité, sans le laver, avec 2 gouttes d'eau oxygénée à 30% et évaporez presque à sec, afin d'oxyder le sulfure en sulfate et, d'autre part, éliminer autant que possible l'excès d'eau oxygénée. Dissolvez le résidu dans environ 1 cm³ d'eau, ajoutez 1—2 mg de glucose, mélangez avec 1—2 cm³ de solution de Fehling N° II et chauffez jusqu'à séparation de l'oxydure de cuivre. Évitez un chauffage de trop longue durée. Il est absolument nécessaire que le glucose soit ajouté avant la solution de Fehling afin d'éviter qu'en présence d'eau oxygénée encore existante dans le mélange obtenu, de l'hydrate cuivrique se sépare et échappe à la détermination.

L'oxydure de cuivre sera séparé ensuite par centrifugation, puis on décantera la solution colorée en jaune par les produits de décomposition du sucre. Dissolvez à froid le précipité dans 0,5—1 cm³ de la solution acide de chlorure de sodium, introduisez du bicarbonate en excès, puis titrez à l'acide d'une pipette de 1 cm³ divisée en $\frac{1}{100}$ avec une solution d'iode $\frac{n}{100}$ en procédant comme suit: ajoutez tout d'abord de la solution d'iode jusqu'à coloration jaune du mélange, puis ajoutez une goutte de solution d'amidon, titrez en retour avec une solution d'hyposulfite $\frac{n}{100}$ en excès et terminez la titration avec une solution d'iode jusqu'à coloration bleue. Chaque cm³ de solution d'iode correspond à 0,636 mg Cu.

Remarques.

Une fois le précipité de CuS obtenu, il est important de suivre à la lettre les prescriptions de l'auteur. Dans le cas contraire, on obtient des résultats systématiquement trop faibles, l'erreur pouvant atteindre 10—15%.

1° Ne pas ajouter plus de 2 gouttes de H₂O₂ et ne pas « calciner » le résidu. A remarquer que le texte allemand contient une erreur (p. 71, ligne 21): il convient de remplacer le terme « Sulfit » (sulfite) par « Sulfid » (sulfure).

2° Dans les conditions de concentration indiquées, 2 mg de glucose suffisent; éviter, ici aussi, un excès. Pour le travail en série, nous introduisons ce glucose sous forme de 2 gouttes d'une solution à 2% fraîchement préparée. Le chauffage est à interrompre sitôt que l'oxydule est complètement séparé. Centrifugez immédiatement le liquide encore chaud; cette opération peut se faire en 2—3 minutes à la vitesse de 3500 tours. Décantier, sans attendre, le liquide (lequel n'est que très faiblement coloré). L'oxydule doit être rouge clair ou orangé, et non brun ou noirâtre, ce qui indiquerait un chauffage trop prolongé.

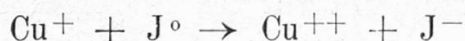
3° Refroidir, s'il y a lieu, rapidement l'éprouvette et ajouter la solution acide de NaCl; un demi-centimètre cube suffit en général à la dissolution complète. A partir de ce moment, le sel cuivreux est extrêmement *oxydable*. Aussi convient-il de titrer sans perte de temps. L'addition de la solution NaCl + HCl conduit à la réaction:



Le chlorure cuivreux obtenu est soluble en présence d'un excès de NaCl.

4° La neutralisation par NaHCO_3 doit s'effectuer sans retard, en ajoutant cette substance jusqu'à cessation de l'effervescence.

5° La titration ne présente aucune difficulté. Comme toutes les opérations précédentes, elle doit être conduite avec célérité. On comprend immédiatement que la réaction est la suivante:



Chaque atome d'iode utilisé correspond à un atome de cuivre et l'excès d'iode est titré par l'hyposulfite. N'ajouter qu'une trace d'indicateur; en effet, l'adsorption de l'iode par l'amidon est ici un facteur qui n'est pas à négliger. D'autre part, une expérience «à blanc» permettra d'établir strictement la correspondance des solutions d'hyposulfite et d'iode.

Ces précautions prises, la méthode en question donne des résultats très satisfaisants. Elle fut appliquée à un vin trouvé exempt de cuivre par notre méthode (prise d'échantillon de 250 cm³).

Ce vin fut additionné de cuivre en quantités mesurées. Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

Cuivre ajouté en mg	Cuivre trouvé en mg
0	{ 0,01 0,01
0,2	{ 0,22 0,205
0,4	{ 0,37 0,39
0,6	{ 0,62 0,61
1	1,06

On peut évidemment étendre la méthode en question aux moûts en partant de prises d'échantillon de 10 ou 20 cm³. De la sorte, la désagrégation de la matière organique est plus rapide, et on réalise une économie d'acide nitrique.

Trois moûts analysés par la méthode colorimétrique et la méthode à l'iode donnèrent les résultats suivants:

	Méthode colorimétrique	Méthode de v. Fellenberg
Moût I	3,0	2,86
» II	2,2	2,54
» III	6,2	6,04

Signalons encore que, à défaut de solution de Fehling, la précipitation de l'oxydure peut être effectuée de la façon suivante: redissoudre le sulfate de cuivre dans 1 à 2 cm³ d'eau; ajouter, dans l'ordre indiqué, 2 gouttes de glycérine, 2 gouttes de solution de glucose à 2% et 1 goutte de NaOH à 10% puis chauffer jusqu'à précipitation de l'oxydure.

Nous avons consigné dans le tableau N° VI les résultats obtenus par la méthode colorimétrique relatifs à quelques jus de raisins stérilisés du commerce. Il convient de remarquer à ce sujet que les moûts sans alcool peuvent provenir de raisins de cépages européens (sulfatés) ou de raisins d'hybrides producteurs directs (non sulfatés). Chaque fois que faire se pouvait, nous avons classé les échantillons examinés dans une de ces deux catégories, en nous basant soit sur les renseignements du fabricant, soit sur la désignation d'étiquette, soit encore sur la dégustation lorsque celle-ci fournissait des indications certaines.

Tableau N° VI.

Teneur en cuivre de jus de raisins stérilisés du commerce.

I. Cépages européens.

No. de l'échantillon	Cuivre en mg par litre
1	2,2 ¹⁰⁾
2	8,0
3	12,0
4	15,0 ¹¹⁾
5	18,0
6	26,0

II. Hybrides producteurs directs (non sulfatés) purs ou coupés d'européens.

No. de l'échantillon	Cuivre en mg par litre
7	0,8
8	3,0
9	4,0
10	6,0 ¹²⁾

¹⁰⁾ Contenait 106 mg de SO₂ libre par litre!

¹¹⁾ Sondait 49,5° Oechsle!

¹²⁾ Les numéros 9 et 10 sont des coupages de Chasselas et d'hybrides (communication du fabricant).

III. Provenance incertaine.

No. de l'échantillon	Cuivre en mg par litre
11	0,8
12	1,5 ¹³⁾
13	6,2

IV. Jus de raisins concentrés.

No. de l'échantillon	Degré Baumé	Cuivre en mg par litre
14	26	38,4
15	35	66,0
16	37	101,8
17	38	68,0
18	39	54,6

On peut constater que sur 6 échantillons de jus de raisins stérilisés provenant de raisins sulfatés, 4 de ceux-ci étaient non-conformes (Art. 246 et 260, al. 2 de l'Ordonnance fédérale du 23 février 1926). Nous sommes portés à admettre que des jus de cette origine présentant une teneur en cuivre inférieure à 5 mg par litre peuvent être tenus pour suspects d'un traitement illicite: addition de substances prohibées — telles que le ferrocyanure — ou coupage avec un jus de fruit autre que le raisin, voire avec un sirop de sucre.

Nous donnons encore à titre documentaire, la teneur en cuivre de trois jus de raisins d'hybrides producteurs directs non sulfatés, stérilisés à notre Station. Il convient de signaler que les quantités de cuivre trouvées à l'analyse peuvent provenir d'un apport accidentel, les raisins utilisés ayant été transportés, foulés et pressurés dans du matériel ayant servi au traitement du Chasselas, donc dans du matériel non exempt de cuivre. En outre, on doit tenir compte d'un apport probable par la sève dans le raisin lui-même; le sol des vignes dont il provenait est en effet assez riche en cuivre résultant de sulfatages antérieurs.

Teneurs en cuivre de jus de P. D. stérilisés.

	Cuivre en mg par litre
Moût filtré, puis stérilisé dans appareil Benvegnin-Valet	2,5
Moût filtré et stérilisé à l'aide du filtre E. K.	3,0
Moût stérilisé dans appareil Benvegnin-Valet, filtré et stérilisé en bouteilles après quelques mois	2,0

Résumé.

Nous avons montré que la teneur en cuivre des vins complètement fermentés ne dépend pas en général des quantités de cuivre contenues dans les moûts mis en œuvre. De plus, malgré les traitements anticryptogamiques

¹³⁾ Présentait un franc goût de fruits à pépins.

actuellement très intensifs et souvent assez tardifs, cette teneur est très faible et en tout cas hors de proportion avec les quantités de sels cupriques adhérentes aux raisins au moment du pressurage. Une partie de ces sels est retenue dans le marc, l'autre passe dans le moût et s'élimine au fur et à mesure de la fermentation. L'élimination du cuivre initialement présent dans le moût est la conséquence même de cette fermentation; c'est en effet *dans les lies* et non dans les bourbes que se retrouve la majeure partie de ce métal. Une expérience en cave nous a permis de montrer que le 90% au moins du cuivre contenu dans le moût s'était éliminé ainsi en décembre, de sorte qu'à cette époque déjà, le vin n'en contenait plus que 3 mg par litre. Six mois après, cette teneur tombait au-dessous de 0,5 mg.

Certains vins, cependant, peuvent présenter des teneurs anormales, par suite de fermentations défectueuses ou d'un apport accidentel par la vaisselle vinaire.

D'autre part, la teneur en cuivre des jus stérilisés commerciaux est beaucoup plus élevée que celle des vins, et sur 6 échantillons examinés provenant de raisins sulfatés, 4 présentaient des teneurs supérieures à 10 mg par litre. Par contre, 4 échantillons provenant de raisins d'hybrides producteurs directs se révélèrent conformes aux dispositions de l'Ordonnance fédérale du 23 février 1926.

La persistance du cuivre dans les jus de raisins sans alcool s'explique par le fait que l'élimination de cet élément par les procédés ordinaires de stérilisation est le plus souvent insignifiante. Dans les «moûts concentrés», comme il fallait s'y attendre, les doses de cuivre sont plus élevées encore. Seuls les jus de raisins d'hybrides producteurs directs (donc non sulfatés) peuvent, en principe, se trouver exempts de cuivre ou du moins n'en contenir que des traces.

Der Differential-Coli-Nachweis mittels der Neutralrotreaktion in Beziehung zum Redoxpotential.

Von Dr. O. ACKLIN und Dr. R. VUILLEMIN.

(Aus dem Hygiene-Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.)

— Abteilung für Wasser, Boden und Luft —

Auf der grundlegenden Beobachtung von *Rothberger*¹⁾, dass in Kulturen von *Bact. Coli* bei Zusatz von Neutralrot rasch eine Grünfluoreszenz auftritt, die er bei *Bact. Typhi* nicht konstatieren konnte, beruht die in der Bakteriologie bekannte Neutralrot-Reaktion. Als Kulturdiagnostikum in der Coli-Typhus-Gruppe findet sie heute vor allem bei Wasseruntersuchun-

¹⁾ *Rothberger*, Centr. Bakt. Parasitenk., 1. Abt., 24, 513 (1898); 25, 15, 69 (1899).