

De l'analyse et de la composition des jus de raisins concentrés

Autor(en): **Benvegnin, L. / Capt, E.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **23 (1932)**

Heft 4-5

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983195>

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.

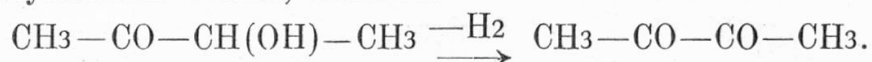
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen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

Die Darstellung des Carbinols führte aber zu einem völlig geruchlosen Körper, sodass nur ein Begleitstoff desselben als Aromaträger in Frage kam. Als solcher wurde das Diacetyl, das sich durch Oxydation aus dem Acetylmethylcarbinol bildet, erkannt.



Es wies nach gründlicher Reinigung noch in sehr verdünntem Zustande den charakteristischen Buttergeruch auf. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen fanden die Forscher, dass eine gut aromatische Butter davon etwa 0,0002—0,0004% enthält.

In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass das nächsthöhere Keton-Homologe des Diacetyls, das Triketopentan $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$, einen vielleicht noch intensiveren Geruch aufweist. Es besitzt ein äusserst durchdringendes und anhaftendes Aroma von Lebkuchengewürz.

De l'analyse et de la composition des jus de raisins concentrés.

Par L. BENVIGNIN,

Chef de la Division de chimie et bactériologie de la Station fédérale
d'essais viticoles et arboricoles de Lausanne

et E. CAPT, chimiste.

La littérature relative à la composition chimique des moûts de raisins ne fait certes pas défaut. Il n'en est pas de même de celle concernant les jus concentrés, bien que la préparation et l'utilisation de ces derniers à des fins différentes remontent à une époque assez lointaine.

On désigne sous le nom de jus de raisins concentrés les produits obtenus par concentration du jus de raisin frais au moyen de la chaleur ou du vide, ou de ces deux agents physiques combinés¹⁾. Cette opération peut être précédée d'une désacidification partielle ou totale par le carbonate de calcium. Pratiquement, l'évaporation ne se poursuit jamais au-delà de certaines limites: il n'est pas souhaitable que la densité de tels produits dépasse 36° Bé. Au-dessus de ce chiffre, on observe une cristallisation abondante des sucres, principalement du glucose et du bitartrate de potasse. En dessous, au contraire, on obtient des produits plus ou moins fluides, d'aspect en général limpide, ne formant

¹⁾ G. Pastre. Progrès agricole et viticole, p. 541 (1929).

J. Vincens. Revue de Viticulture, p. 175, Vol. II (1923).

A. Malvoisin. Revue de Viticulture, p. 501, Vol. I, (1930).

L. Semichon. Viticulture française, p. 387, février-mars (1930).

G. Chevalier. Progrès agr. et vit., p. 333 (1932).

E. Hugues. Progrès agr. et vit., p. 384 (1932).

E. Pasquet, Revue de Viticulture, p. 294, 314 et 347 (1932).

qu'un dépôt peu abondant, mais de conservation difficile. Pour des motifs faciles à concevoir, on pousse autant que possible la concentration de façon à obtenir précisément des jus dont la densité soit voisine de 36° Bé: la conservation du moût ne s'en trouve que mieux assurée, le transport et le stockage deviennent moins onéreux, grâce à la diminution de volume et de poids.

La production, de même que la consommation de ces concentrés se sont sensiblement généralisées depuis quelques années. Aussi, nombreux sont les laboratoires de contrôle qui ont eu à examiner l'un ou l'autre de ces produits. Il nous a paru intéressant de donner connaissance de quelques résultats analytiques y relatifs. On peut en effet se demander quelles sont les modifications apportées par les opérations d'évaporation à la composition chimique primitive du jus de raisin, et, plus généralement, se proposer d'établir à ce sujet quelques règles pratiques permettant de les authentifier.

Le matériel dont nous avons tiré avantage était constitué par:

- 1° trois moûts concentrés du Valais, dont le mode de préparation nous fut communiqué par le producteur;
- 2° différents types de concentrés préparés dans notre laboratoire au moyen du dispositif décrit plus loin, et basé sur les principes des appareils industriels actuellement en usage;
- 3° un sirop de raisin préparé par adjonction de sucre de canne à un moût et concentration consécutive jusqu'à consistance convenable;
- 4° un produit commercial vendu sous le nom de sirop de raisin.

Tous ces produits ont été soumis à une analyse complète dont les résultats figurent au cours de ce travail.

Technique de l'analyse.

Il serait évidemment irrationnel de considérer ces concentrés comme des moûts ordinaires et d'appliquer sans autre, en vue de leur analyse, les méthodes officielles en vigueur pour ces derniers. Leur viscosité considérable, variable d'ailleurs d'un produit à l'autre, rend inexacte toute mesure de prise d'échantillon au moyen de pipettes. D'autre part, leur densité très élevée (36° Bé correspondant à un poids spécifique de 1,3324) est en corrélation avec un chiffre d'extrait bien au-delà des valeurs les plus fortes données par les tables, et avec une concentration énorme de certains constituants tels que les sucres.

Ces considérations nous ont amenés à diluer préalablement, en vue de l'analyse, les produits en question. Un simple calcul permet de fixer la quantité d'eau à ajouter à un concentré donné, pour ramener son poids spécifique aux valeurs constatées pour les moûts normaux. Il est bon de travailler aux environs de 1,080, ce qui correspond ordi-

nairement à des dilutions de 200 cm³ à 1000 cm³, ou encore 250 à 1000 et plus rarement 400 à 1000.

Toutes les déterminations analytiques se pratiquent sur le jus ainsi dilué, sauf deux: celle du poids spécifique du produit (pris au pycnomètre) et celle de l'alcool si l'on soupçonne une fermentation postérieure à la concentration. La valeur du poids spécifique permettra d'autre part d'évaluer la dilution à effectuer dans le cas particulier. Soit par exemple une dilution de 200 à 1000: on porte le jus concentré dans un ballon de 200 cm³, complète au trait à 15° en prenant garde que le produit ne mouille pas le col du ballon au-dessus du trait de jauge, transvase alors quantitativement dans un ballon de 1 litre, et après lavages répétés du ballon de 200, complète au trait à la même température.

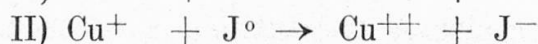
Le liquide ainsi préparé sera analysé de la même manière qu'un moût ordinaire. On se ramènera au moût concentré par simple multiplication par le facteur de dilution.

Il est à noter que le poids spécifique de la solution diluée ne peut être calculé exactement par suite de la contraction qui se produit lors de la dilution. Il y a lieu de le déterminer par pycnométrie.

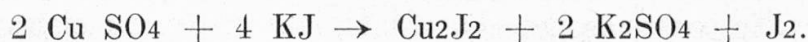
Dosage des sucres.

La détermination la plus importante est sans conteste le dosage des sucres. Nous avons à ce propos tenté d'appliquer la méthode volumétrique de *v. Fellenberg*²⁾, qui a l'avantage d'être très rapide. On connaît le principe utilisé par l'auteur pour le dosage volumétrique des sucres:

Le sucre présent dans la solution à examiner précipite sous forme d'oxydure le cuivre d'une solution de Fehling. L'oxydure est redissous comme chlorure cuivreux et celui-ci titré par l'iode, qui le transforme quantitativement en sel cuivrique: un excès d'iode libre indique l'oxydation complète du sel cuivreux. En d'autres termes, des deux procédés possibles de dosage du cuivre par iodométrie,



la méthode de *v. Fellenberg* utilise le second. La réaction I) qui est à la base de l'ancienne et excellente méthode de Haën, s'effectue en milieu acide. Elle peut être appliquée également au dosage des sucres: la quantité de solution cuivrique de Fehling étant soigneusement mesurée, on dose l'excès de cuivre après précipitation de l'oxydure et transformation du cuivre divalent en cuivre monovalent au moyen de KJ suivant l'équation I) que l'on peut écrire aussi



²⁾ Trav. Chim. alim., p. 129 (1920) et p. 77 (1932).

A chaque atome de cuivre correspond un atome d'iode libéré, titrable par l'hyposulfite.

Le dosage qui nous intéresse se poursuit suivant l'équation II; la réaction, ici, est quantitative en milieu rendu alcalin par NaHCO_3 , même en présence d'un excès de sels cuivriques, qui n'interviennent pas dans le dosage.

Schématiquement, on peut l'écrire:



A chaque atome d'iode correspond un atome de cuivre, la fin de la réaction étant indiquée par un excès d'oxydant.

Lorsqu'on veut appliquer cette dernière méthode au dosage de l'oxydure de cuivre, il faut s'attendre à plusieurs causes d'erreurs. La dissolution par l'acide chlorhydrique de l'oxydure, bien qu'effectuée en présence d'une forte quantité de chlorure alcalin, ne semble pas donner toujours quantitativement le chlorure cuivreux, mais également une proportion notable de chlorure cuivrique. Il est bon d'ajouter la solution acide de chlorure de sodium d'un seul coup, comme nous avons pu le constater.

D'autre part, le chlorure cuivreux ainsi formé dans le milieu acide est remarquablement oxydable et ici encore, le chlorure cuivrique formé échappera à la détermination finale.

Enfin, la titration du sel cuivreux par la liqueur d'iode donne des chiffres différents, de peu il est vrai, mais d'une façon appréciable cependant, suivant l'alcalinité du milieu, autrement dit, suivant la quantité de bicarbonate ajoutée. S'il est, en effet, de toute importance de neutraliser complètement l'acidité libre, un trop fort excès de bicarbonate alcalin est à déconseiller. L'action de l'air, très énergique, fausse le dosage d'une façon irrémédiable.

Si, avec un peu d'habitude, on arrive à éviter, dans une large mesure, ces nombreux écueils, la méthode, par son principe même, est bien loin de réaliser la rigueur de la méthode gravimétrique et il est à craindre que les résultats obtenus ne soient pas toujours comparables d'un laboratoire à un autre. La méthode en question peut cependant, entre les mains d'un praticien routiné à ce dosage, rendre d'incontestables services dans un laboratoire technique.

Pratiquement, la méthode nous paraît également, dans de nombreux cas, suffisante pour les vins. Elle cesse d'être applicable lorsqu'il s'agit de moûts, où nous avons affaire à des quantités de sucre d'un tout autre ordre de grandeur. C'est alors que des résultats qui paraissent satisfaisants lorsqu'il s'agissait de vins, deviennent inutilisables. Nous sommes ici en présence de proportions de sucre cinquante à cent fois plus considérables et l'erreur, bien que relativement faible, prend

au point de vue pratique une importance énorme. Supposons que dans un vin, l'écart des résultats entre deux chimistes A et B soit, en ce qui concerne les sucres dosés par volumétrie, de 2,5%, écart certainement très moyen ici, et plutôt faible. Cela correspondrait par exemple à un résultat pour A de 2,17 g par litre et pour B de 2,12 g par litre. Ces résultats peuvent paraître satisfaisants pour une méthode rapide.

Dans le cas d'un moût, ce même écart 217—212 correspondrait à 5 g de sucre par litre. Si d'autre part l'extrait indirect du moût avait pour valeur 240 par exemple et l'acidité fixe 10, A calculerait un reste d'extrait de $240 - (217 + 10) = 13$ g par litre et B un chiffre de $240 - (212 + 10) = 18$ g par litre! Le reste d'extrait serait ainsi donné par A et par B avec un écart de 5 g au litre et l'incertitude serait de 33%!

On voit ainsi la nécessité de disposer d'une méthode de détermination des sucres extrêmement sûre. La méthode gravimétrique du Manuel suisse des denrées alimentaires peut ici donner entière satisfaction. Quiconque l'a pratiquée en a apprécié les nombreux avantages: méthode excellente, parce que fournissant des résultats toujours comparables, ne laissant le champ libre à aucune polémique; méthode rapide qui, bien qu'exigeant une filtration et deux pesées, présente l'avantage très appréciable de n'exiger de la part de l'opérateur qu'un effort d'attention et de réflexion minimales. Les chimistes des laboratoires de contrôle nous comprendront. Il faut qu'un dosage présente assez de garanties pour n'avoir, en général, pas besoin d'être recommencé.

Les différentes méthodes volumétriques de dosage des sucres proposées jusqu'à ce jour présentent, il est vrai, le très gros avantage de donner rapidement un résultat satisfaisant dans de nombreux cas, bien qu'aucune d'entre elles ne présente la rigueur que l'on peut exiger d'une méthode d'expertise. Elles offrent beaucoup moins d'intérêt lorsqu'il s'agit de moûts, l'erreur du dosage, qui paraît faible au point de vue relatif, se chiffrant, au point de vue absolu en grammes par litre, alors que par la méthode gravimétrique, elle s'exprimera encore en décigrammes.

Les tableaux suivants en font foi. Nous y donnons quelques résultats comparatifs obtenus en dosant le sucre par les deux méthodes susmentionnées dans différents moûts naturels et jus concentrés. La méthode gravimétrique est décrite dans le chapitre «Vins doux» de la III^e édition du Manuel suisse des denrées alimentaires, p. 312. Quant à la méthode volumétrique, nous avons suivi à la lettre les prescriptions de v. Fellenberg, tout en nous proposant de faire varier les conditions de travail qu'il n'avait pas spécialement précisées. Pour ce qui concerne les moûts concentrés, nous les avons préalablement dilués dans des proportions connues, de façon à abaisser tout d'abord leur poids spéci-

Tableau No. I.

Méthode de dosage du sucre	Moût I Chasselas Pully Poids spécifique = 1,0812		Moût II Chasselas Aigle Poids spécifique = 1,0938	
	volumétrique	gravimétrique	volumétrique	gravimétrique
Prise d'échantillon a)				
Dilution finale de l'échantillon	20 à 1000	20 à 500	20 à 1000	20 à 500
Sucre en g par litre . . .	170,5 171,2	183,8 183,7	206,7 208,2	213,9 213,6
Prise d'échantillon b)				
Dilution finale de l'échantillon	—	—	—	20 à 500
Sucre en g par litre . . .	—	—	—	213,0 213,2

fique aux environs de celui d'un moût ordinaire. Le dosage du sucre était effectué, après nouvelle dilution, dans des solutions ne contenant pas plus de 1% de sucre. La méthode de v. Fellenberg était pratiquée sur une autre partie aliquote de ces dernières solutions, en général diluées encore du simple au double. Les tableaux indiquent d'ailleurs la dilution au moment de l'analyse.

Les moûts IV et V ont été plus spécialement étudiés. Nous avons examiné l'influence sur les résultats finaux de la variation de facteurs non mentionnés ou insuffisamment étudiés par v. Fellenberg, tels que: durée de refroidissement de la suspension d'oxydure, rapidité de dissolution de cet oxydure, mode d'adjonction de la solution acide de NaCl

Tableau No. II.

Méthode de dosage du sucre	Moût III Chasselas Valais Poids spécifique = 1,0785		Moût conc. IV Chasselas Valais Poids spécifique = 1,2061	
	volumétrique	gravimétrique	volumétrique	gravimétrique
Prise d'échantillon a)				
Dilution finale de l'échantillon	20 à 1000	20 à 500	20 à 2500	20 à 1250
Sucre en g par litre . . .	160,2 162,0 162,7	176,0 176,4	482,5 457,5 462,5 486,2	492,2 492,5
Prise d'échantillon b)				
Dilution finale de l'échantillon	—	—	20 à 2500	20 à 2500
Sucre en g par litre . . .	—	—	492,5 455,0 457,0 448,1	491,8 492,5

Tableau No. III.

Méthode de dosage du sucre	Moût conc. V Chasselas Valais Poids spécifique = 1,2181		Moût conc. VI Chasselas Valais Poids spécifique = 1,3591	
	volumétrique	gravimétrique	volumétrique	gravimétrique
Prise d'échantillon a)				
Dilution finale de l'échantillon	20 à 2500	20 à 1250	20 à 5000	20 à 2500
Sucre en g par litre . . .	486,2 478,7	522,0 521,2	875,0 877,5	886,0 886,0
Prise d'échantillon b)				
Dilution finale de l'échantillon	20 à 5000	20 à 1250	20 à 10000	20 à 5000
Sucre en g par litre . . .	487,5	524,0 523,5	832,5 807,0 832,5	885,0 885,0
Prise d'échantillon c)				
Dilution finale de l'échantillon	20 à 5000	—	—	—
Sucre en g par litre . . .	489,2 526,8 512,5 504,2	—	—	—

(d'un trait ou par portions), quantité de cette même solution acide (20 ou 25 cm³), quantité variable de NaHCO₃ (introduite en une seule fois ou par portions) mais en neutralisant toujours l'acidité libre, et finalement, excès plus ou moins important de solution d'iode. On remarque pour le moût V un écart entre les deux chiffres extrêmes de 526,8 — 478,7 = 48,1 g par litre. L'erreur maximum est de 9,6%. En ce qui concerne le moût IV, l'écart maximum est de 492,5 — 448,1 = 44,4 g par litre, ce qui correspond à une erreur relative de 9%. *Ces écarts considérables peuvent être évités, il est vrai, en travaillant toujours dans des conditions parfaitement semblables et le chronomètre à la main, mais il serait indiqué alors de préciser strictement ces conditions. A notre avis, les différences entre les résultats seront ainsi fortement diminués et les chiffres obtenus acquerront de la valeur si les chimistes que nous avons désignés plus haut par A et B disposent, d'autre part, de solutions titrées d'hyposulfite et d'iode d'une exactitude rigoureuse et établies d'une façon pareille et que, par ailleurs, le chiffre d'auto-réduction de la solution de Fehling (qui est plus considérable avec celle qu'utilise v. Fellenberg qu'avec celle qu'on utilise pour le dosage gravimétrique) soit très exactement établi!*

Les dosages gravimétriques sont absolument indépendants de ces facteurs personnels. Même conduits très rapidement, les résultats, *sur des prises d'échantillons différentes*, diffèrent entre eux de 0,5 au maxi-

mum, ce qui laisse sur le reste d'extrait du moût une indécision ne dépassant que rarement 5%.

Nous pensons avoir exposé, dans les lignes précédentes, les raisons qui militent en faveur de l'utilisation exclusive de la méthode gravimétrique pour le dosage des sucres, du moins en ce qui concerne les moûts. Nous ajouterons que, quant à son application aux vins, la méthode volumétrique, considérée comme méthode approximative, est très supérieure à celle de Nessler et Barth au point de vue précision et ne prend guère plus de temps que cette dernière si l'on dose les sucres dans le résidu de la distillation effectuée pour le dosage de l'alcool.

Autres éléments du moût.

L'analyse de trois moûts concentrés de raisins du Valais figure dans les tableaux suivants. Nous donnons, à titre de comparaison, les résultats analytiques obtenus en même temps sur trois moûts de raisins frais de provenances diverses.

Tableau No. IV.

Analyses de jus de raisins frais.

Chasselas récolte 1931	No. I Pully	No. II Aigle	No. III Valais
Poids spécifique	1,0812	1,0938 ⁵	1,0785
Degrés Baumé	10,7	12,3	10,4
Extrait indirect, en g par litre . .	211,0	244,2	203,9
Extrait sans sucre, » » » . .	27,0	30,8	27,7
Sucre, » » » . .	184,0	213,4	176,2
Acidité totale, » » » . .	11,6	9,5	11,8
Acides volatils, » » » . .	0	0,07	0,2
Acides fixes, » » » . .	11,6	9,4	11,6
Reste d'extrait, » » » . .	15,4	21,4	16,1
Matières minérales, » » » . .	3,84	3,40	3,34
Acide sulfureux libre, en mg par litre	—	7,0	8,0
Acide tartrique total, en g par litre .	5,43	4,95	5,97
Potasse totale ³⁾ , en g par litre . .	6,83	5,55	5,25

L'analyse des moûts concentrés a été effectuée après dilution convenable, soit pour les moûts n° IV et V dans le rapport de 400 à 1000 et pour le n° VI, de 200 à 1000.

D'après les résultats de l'analyse, on constate que le processus de concentration a provoqué au sein de ces produits des modifications profondes. Le bilan des matières minérales et des acides fixes indique une chute énorme de la teneur en potasse et en acide tartrique total. Un calcul grossier permet de s'en rendre compte.

³⁾ La potasse totale est exprimée en g d'acide tartrique correspondant au bitartrate de potasse formé aux dépens de la potasse existant dans 1 litre de vin.

Tableau No. V.

Analyses de jus de raisins frais concentrés.

Chasselas Valais récolte 1931	No. IV	No. V	No. VI
Poids spécifique	1,2061	1,2181	1,3591
Degrés Baumé	24,6	25,8	38,1
Extrait indirect, en g par litre . .	552,8	585,5	994,5
Extrait sans sucre, » » » . .	60,5	61,7	109,0
Sucre, » » » . .	492,3	523,8	885,5
Acidité totale, » » » . .	26,8	27,5	44,0
Acides volatils, » » » . .	0,25	0,18	0,4
Acides fixes, » » » . .	26,5	27,3	43,5
Reste d'extrait, » » » . .	34,0	34,4	65,5
Matières minérales, » » » . .	5,75	5,03	9,26
Acide sulfureux libre, en mg par litre	17,5	22,5	20,0
Acide tartrique total, en g par litre .	7,13	6,70	4,80
Potasse totale, en g par litre . . .	4,31	4,33	3,00

Ces moûts concentrés originaires de la même région peuvent être comparés au moût naturel n° III. La valeur de leur poids spécifique accuse, par rapport au moût III des concentrations respectives de 2,6, 2,8, 4,6 fois. On constate que l'acidité tartrique totale a subi une baisse de 50% dans les moûts IV et V et 80% dans l'échantillon VI. Cette élimination d'acide tartrique est accompagnée d'une disparition parallèle de la potasse. Si nous exprimons la diminution d'acide tartrique toujours par rapport au moût III, il est facile de calculer qu'elle est respectivement de

8,5 g, 10,1 g, 22,8 g par litre de concentré.

En ce qui concerne la teneur en potasse, un calcul analogue montrerait que la diminution expérimentalement constatée est de

9,3 g, 10,4 g, 21,2 g.

Comme il fallait le prévoir, ces deux éléments s'éliminent simultanément par concentration sous forme de bitartrate de potasse.

Par un mécanisme de réactions assez complexe, il se trouve que l'acidité fixe titrable reste sensiblement proportionnelle à la concentration; de 11,6 pour le moût III, elle prend les valeurs de

$$\frac{26,5}{2,6}, \frac{27,3}{2,8}, \frac{43,5}{4,6}$$

pour les jus concentrés IV, V, VI, qui restent assez voisines de 10 g par litre, exprimées en acide tartrique.

En d'autres termes, si l'on représente par p_1 et p_2 les poids spécifiques respectifs du jus primitif et du jus concentré, et par a_1 et a_2 leur acidité fixe, on constate et cela malgré l'élimination du bitartrate de

potasse, sel acide, que ces valeurs sont entre elles dans le rapport

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_1 - 1}{p_2 - 1}.$$

Il nous restait à confirmer ces hypothèses. On pouvait d'ailleurs se demander si la valeur de l'acidité n'était que fonction de la concentration seulement, et dans quelle mesure une désacidification partielle du moût, antérieure à la concentration, devait la modifier.

Nous voyons là un problème auquel il vaut la peine de s'arrêter. Le chimiste non averti peut en effet rencontrer quelques difficultés à identifier tel produit qu'il sait être à base de jus de raisins. Celui-ci peut être classé dans une des catégories suivantes:

- a) jus de raisin simplement concentré;
- b) jus de raisin désacidifié et concentré;
- c) sirop de raisin, obtenu soit par simple adjonction de sirop de sucre à un moût concentré, soit par addition de sucre à un jus de raisin et concentration consécutive.

Les tableaux VI et VII expriment les résultats de l'analyse de concentrés obtenus en laboratoire. Le produit de départ était un moût de Chasselas, récolte 1931. Il fut concentré d'abord sans désacidification, puis après désacidification partielle, et enfin après désacidification par un excès de carbonate de calcium. Enfin, ce même moût, additionné de saccharose, fut également concentré, et soumis à l'analyse dans le but de rechercher si l'adjonction de sucre au moût, destinée à en augmenter à peu de frais la valeur marchande, était facilement décelable. Cette recherche présente un certain intérêt: l'addition de saccharose lors de la concentration, manifestement déloyale si elle est faite à l'insu du client, est une opération évidemment lucrative. En effet, la valeur du sucre de betterave, commercialement parlant, est environ dix fois plus faible que celle du concentré de raisin.

Les opérations de concentration étaient effectuées dans un ballon résistant, chauffé extérieurement par de l'eau à 60° C., le vide étant réalisé par une trompe à eau. Entre cette dernière et le ballon, un réfrigérant à serpentín adapté à un flacon de Woolf jouait le rôle de condenseur. De cette façon, la température d'ébullition du moût, fonction du vide produit, ne dépassait pas 45° C. Quant à la désacidification, nous pesions exactement le carbonate de calcium, l'ajoutions à une quantité mesurée de moût et laissons reposer le liquide, après brassage énergique. Après clarification complète, le jus était introduit dans l'appareil à concentration par simple décantation.

Au cours de la concentration, une cristallisation commence souvent à s'opérer; si tel n'est pas le cas, elle s'amorce dès que la masse s'est refroidie. Elle s'achève après repos plus ou moins prolongé. La formation de substances insolubles est particulièrement abondante en ce

qui concerne le produit totalement désacidifié, et le rendement se révèle assez faible dans ce dernier cas. Il paraît y avoir élimination de sucre, probablement par formation de composés de calcium peu solubles. L'examen qualitatif du dépôt, par suite des difficultés de lavage, rendu malaisé en raison de la viscosité de la masse, ne permet pas de trancher la question d'une façon catégorique. Les combinaisons en question, qu'il s'agisse de sucrates ou de complexes, bien qu'insolubles dans un milieu riche en sucre, passent fort probablement dans les eaux de lavage. D'autre part, ce même moût est caractérisé par une teneur beaucoup trop élevée en matières minérales. Deux explications nous paraissent également plausibles: soit que la durée de repos entre la préparation du produit et le moment de l'analyse ait été insuffisante pour permettre une cristallisation complète des produits peu solubles, soit qu'il y ait eu formation de composés minéraux de sucre, solubles à cette concentration.

Le moût partiellement désacidifié présente, lui aussi, quelques anomalies. Nous avons introduit 2 g de CaCO_3 pur par litre de jus primitif, ce qui correspondait à 3 g d'acide tartrique. Or l'acidité totale après concentration (voir tableau n° VII) n'est aucunement en relation avec ce chiffre et l'acidité primitive. Par comparaison avec le moût non désacidifié, on enregistre une baisse d'acidité de $11,60 - 7,79 = 3,81$ g. Ce chiffre est supérieur à la quantité d'acide tartrique simplement neutralisée par le carbonate.

Cette constatation n'a rien qui doive nous surprendre, puisque nous avons action simultanée de la désacidification chimique et de la concentration. Mais si, d'autre part, ces deux facteurs agissaient indépendamment l'un de l'autre, la baisse d'acidité que l'on enregistrerait pour le moût IX serait égale à celle observée pour le moût VIII, due uniquement à la concentration par évaporation, augmentée de celle due à la désacidification par le carbonate de calcium, soit $11,60 - 10,28 + 3 = 4,32$ g. Or, nous avons constaté plus haut que la baisse réelle était en fait de 3,81 g. La concentration et la désacidification agissant simultanément conduisent, on le voit, à des résultats assez déconcertants.

Par contre, la comparaison du moût VIII avec le moût témoin VII confirme d'une façon satisfaisante les hypothèses établies sur les moûts valaisans:

Disparition d'acide tartrique :	$5,25 - 0,48 = 4,77$ g.
» de la potasse :	$5,85 - 1,05 = 4,80$ g.

Ces chiffres sont pratiquement égaux. L'examen du dépôt, qui est insoluble dans l'eau et de nature acide, permet de constater qu'il est constitué surtout par du bitartrate de potasse.

Tableau No. VI.

	Moût VII non traité	Moût VIII concentré sans désacidification	Moût IX concentré après désacidification par 2 g CaCO ₃ par litre	Moût X concentré après désacidification par 12,5 g CaCO ₃ par litre
Poids spécifique	1,0801	1,3205	1,3302	1,2872
Alcool, vol. %	0,11	—	—	—
Extrait indirect, en g par litre .	208,6	870,0	900,4	780,8
Extrait sans sucre, » » » .	25,2	84,4	96,0	84,4
Sucre, » » » .	183,4	785,6	804,4	696,4
Acidité totale, » » » .	11,6	41,10	32,10	1,50
Acidité volatile, » » » .	0,1	0,19	0,05	0,10
Acidité fixe, » » » .	11,5	40,86	32,04	1,38
Reste d'extrait, » » » .	13,7	43,54	63,96	83,02
Matières minérales, » » » .	3,93	8,40	14,21	21,09
Alcalinité des cendres, en cm ³ N p. lit.	35,6	49,6	120,0	257,6
Acide tartrique total, en g p. lit.	5,25	1,92	1,64	1,92
Potasse totale, en g par litre .	5,85	4,20	12,6	8,10

Quant à l'acidité fixe, elle est sensiblement proportionnelle à la concentration. De 11,5 elle passe à $\frac{40,86}{4} = 10,22$.

Le tableau n° VII permet de constater en outre un fait qui peut paraître, à première vue, curieux: la teneur réelle en sucre est expérimentalement plus élevée que celle que l'on déterminerait par le poids spécifique. Cette anomalie n'est qu'apparente: il ne faut pas perdre de vue que nous avons disparition presque complète de certains éléments

Tableau No. VII.

	Moût VII non traité	Moût VIII concentré sans désacidification	Moût IX concentré après désacidification par 2 g CaCO ₃ par litre	Moût X concentré après désacidification par 12,5 g CaCO ₃ par litre
Poids spécifique	1,0801	1,0801	1,0801	1,0801
Alcool, vol. %	0,11	—	—	—
Extrait indirect, en g par litre .	208,6	217,5	218,5	217,5
Extrait sans sucre, » » » .	25,2	21,1	23,3	23,51
Sucre, » » » .	183,4	196,4	195,2	194,0
Acidité totale, » » » .	11,6	10,28	7,79	0,42
Acidité volatile, » » » .	0,1	0,05	0,01	0,03
Acidité fixe, » » » .	11,5	10,22	7,77	0,38
Reste d'extrait » » » .	13,7	10,88	15,53	23,13
Matières minérales, » » » .	3,93	2,10	3,45	5,88
Alcalinité des cendres, en cm ³ N p. lit.	35,6	12,4	29,1	71,8
Acide tartrique total, en g p. lit.	5,25	0,48	0,41	0,48
Potasse totale, en g par litre .	5,85	1,05	3,06	2,26

tels que l'acide tartrique et la potasse. Il s'ensuit que les tables, établies pour des moûts normaux, se trouvent en défaut, car les éléments disparus sont remplacés pondéralement par les sucres.

A titre de comparaison, nous indiquons dans le tableau N° VII les résultats du tableau N° VI, rapportés au moût témoin de poids spécifique 1,0801 en multipliant les résultats relatifs à chaque concentré par le coefficient $\left[\frac{0,0801}{P-1} \right]$, dans lequel P = poids spécifique du concentré en cause.

Il nous restait à examiner le cas d'un moût additionné de saccharose avant la concentration.

Le concentré fut préparé de la façon suivante: chaque litre du moût de base fut additionné de 200 g de saccharose, puis immédiatement porté, après dissolution, à l'appareil à évaporation et concentré à 36,7° Bé. Le poids spécifique du moût primitif (moût VII) était de 1,0801; celui du moût sucré avant concentration, de 1,1378, et enfin celui du produit final (moût XI), de 1,3413.

Connaissant le poids spécifique du moût sucré, il est facile de calculer qu'au départ la teneur en sucre était de:

177,8 g de saccharose par litre,
163,4 g de sucres réducteurs par litre.

Le tableau VIII donne, d'autre part, la composition du produit final et notamment la teneur en sucres réducteurs et en saccharose.

Tableau No. VIII.

Poids spécifique	1,3413
Degrés Bé	36,7
Extrait indirect, en g par litre	926,8
Extrait sans sucre, » » » »	58,8
Sucres réducteurs, » » » »	517,6
Saccharose, » » » »	350,4
Sucre total, » » » »	868,0
Acidité totale, » » » »	21,0
Acides volatils, » » » »	0,24
Acides fixes, » » » »	20,70
Reste d'extrait, » » » »	38,1
Matières minérales, » » » »	5,39
Alcalinité des cendres, en cm ³ N par litre	40,0
Acide tartrique total, en g par litre	1,08
Potasse totale, en g par litre	0,90
Recherche du saccharose	Positive

L'examen du tableau ci-dessus permet de constater d'emblée que la proportion de sucre interverti a augmenté de façon appréciable au détriment du saccharose. Il est aisé de calculer le saccharose transformé.

Nous avons vu que le moût de départ contenait par litre:

163,4 g de sucres réducteurs,
177,8 g de saccharose.

La teneur en saccharose traduite en sucre interverti est de $\frac{177,8}{0,95} = 187,2$ g. Il s'ensuit que la teneur totale en sucres, exprimée en sucre interverti est de 350,6 g par litre.

D'autre part, le jus concentré contient par litre:

517,6 g de sucres réducteurs,
350,4 g de saccharose.

La teneur en saccharose traduite en sucre interverti est de $\frac{350,4}{0,95} = 368,8$ g. Il s'ensuit que la teneur totale en sucres, exprimée en sucre interverti est de 886,4 g par litre.

Reprenons le moût initial et supposons que la concentration n'ait pas amené l'inversion du saccharose. Quelles seraient les proportions de sucres réducteurs et de saccharose à la concentration à laquelle nous sommes arrivés après évaporation? Le rapport de la teneur en sucres avant l'opération, et de la teneur en sucres après cette dernière donne le facteur de concentration, et l'on voit que le moût a été concentré dans le rapport de

$$\frac{886,4}{350,6} = \frac{\text{sucre final}}{\text{sucre initial.}}$$

Comme nous avons supposé qu'il n'y a pas eu inversion, il est évident que le saccharose d'une part, et les sucres réducteurs d'autre part, se sont concentrés respectivement dans le même rapport, et nous pouvons dire que la teneur en saccharose du concentré serait alors:

$$187,2 \times \frac{886,4}{350,6} = 473,3 \text{ g par litre (exprimée en sucre interverti).}$$

Mais nous constatons qu'en réalité, il y a eu inversion, et que la teneur en saccharose est de

368,8 g par litre (exprimée en sucre interverti).

La quantité de saccharose intervertie est donc de $473,3 - 368,8 = 104,5$ g par litre de concentré.

Or, la quantité de saccharose mise en œuvre pour obtenir 1 litre de moût concentré a précisément pour valeur 473,3 g exprimée en sucre interverti. La proportion de saccharose transformée par la concentration est donc de

$$\frac{104,5}{473,3} = 22,1 \%$$

Il va sans dire que ces chiffres n'ont aucune valeur absolue. Nous avons simplement voulu signaler par là que des quantités appréciables de saccharose pouvaient être transformées au cours de la concentration. L'importance de cette transformation dépend de nombreux facteurs: action des invertases avant la concentration, acidité du moût, température d'évaporation, durée de la concentration, et enfin inversion ultérieure du produit final.

Quelle que soit la teneur en saccharose d'un concentré de cette nature, il paraît assez facile de l'identifier, même après inversion presque complète du sucre additionnel.

Dans le tableau n° IX, nous donnons à titre de comparaison les résultats relatifs au concentré sucré en le supposant ramené par simple dilution à un poids spécifique de 1,0801.

Tableau No. IX.

Poids spécifique	1,3413	1,0801
Degrés Bé	36,7	10,6
Extrait indirect, en g par litre	926,8	217,5
Extrait sans sucre, » » » »	58,8	13,8
Sucres réducteurs, » » » »	517,6	121,5
Saccharose, » » » »	350,4	82,2
Sucre total, » » » »	868,0	203,7
Acidité totale, » » » »	21,0	4,93
Acides volatils, » » » »	0,24	0,06
Acides fixes, » » » »	20,70	4,86
Reste d'extrait, » » » »	38,1	8,94
Matières minérales, » » » »	5,39	1,265
Alcalinité des cendres, en cm ³ N par litre	40,0	9,4
Acide tartrique total, en g par litre	1,08	0,25
Potasse totale, en g par litre	0,90	0,21
Recherche du saccharose	Positive	—

Il est superflu d'insister sur les caractéristiques d'un tel produit: reste d'extrait anormalement bas relativement au poids spécifique; acidité fixe beaucoup trop faible par rapport à la haute teneur en sucres; matières minérales également en déficience et, corrélativement, disparition presque intégrale de l'acide tartrique.

Ce sont là des anomalies que l'on retrouve en partie, il est vrai, dans les produits naturels désacidifiés. Il est facile, cependant, dans les cas douteux, de lever l'incertitude; nous proposons à cet effet la recherche qualitative du saccharose.

Il est peu probable que l'inversion du saccharose, aux températures auxquelles on travaille industriellement, et par l'effet d'acides organiques, s'achève complètement. Ceci admis, il nous reste à trouver une méthode qualitative suffisamment sensible pour déceler des traces de saccharose en présence de quantités considérables de glucose. La méthode de *Rothenfusser*⁴⁾, appliquée aux moûts avec quelques modifications techniques de Mr. *Zurbriggen*, chimiste cantonal du Valais, donne à cet égard, comme nous avons pu le constater, des résultats très rigoureux. Nous l'adaptions comme suit à l'étude des concentrés:

Recherche du saccharose dans les moûts concentrés. Dissolvez, dans un grand tube à essais, 3 g de Ba(OH)₂ dans 12,5 cm³ d'eau. D'autre part, diluez de 1 à 4 une prise d'échantillon du produit à examiner.

⁴⁾ *Rothenfusser*, Z. U. N. G., p. 558 (1912),

Introduisez 2,5 cm³ de cette solution dans l'eau de baryte encore chaude. Mélangez, portez le tube dans l'eau bouillante d'un B. M. Introduisez en trois fois 15 cm³ d'eau oxygénée, soit 5 cm³ chaque fois à 5 minutes d'intervalle. Chauffez encore 5 minutes. Refroidissez, filtrez le liquide, qui doit être incolore.

Chauffez pendant 7 minutes 5 cm³ du filtrat avec 5 cm³ d'une solution de diphénylamine ainsi préparée:

Solution alcoolique à 10 % de diphénylamine	20 cm ³
Acide acétique glacial	60 cm ³
Acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$)	120 cm ³

Examinez ensuite la coloration du liquide. S'il n'y a pas de saccharose, il est incolore ou très légèrement coloré en vert. En présence de saccharose, il se colore en bleu intense. La teinte obtenue est comparable à celle d'une solution ammoniacale de sulfate de cuivre. Elle est sensible encore pour 0,1 à 0,2% de saccharose.

Cette méthode nous a toujours donné des résultats probants. La netteté de la réaction est telle qu'il ne peut subsister aucun doute. Nous l'avons appliquée successivement à de nombreux moûts naturels additionnés ou non de sucre, puis aux concentrés qui ont fait l'objet des analyses précédentes. Nous avons pu constater que la méthode ci-dessus donne des résultats très concluants: en l'absence de saccharose, pas de coloration, ou coloration légèrement verdâtre. En présence de celui-ci, coloration nettement bleue, très visible.

Il nous a été possible, de cette façon, d'identifier un produit commercial qui présentait les apparences d'un concentré de raisin, et que nous avons pu classer dans la catégorie des sirops. Nous en donnons ici la composition:

Tableau No. X.

Sirop de raisin, densité 33,4° Bé.

Poids spécifique	1,3021	1,0801
Degrés Bé	33,5	—
Extrait indirect, en g par litre	818,8	217,1
Extrait sans sucre, » » » »	45,28	12,0
Sucres réducteurs, » » » »	764,8	202,8
Saccharose, » » » »	8,72	2,3
Sucre total, » » » »	773,52	205,1
Acidité totale, » » » »	16,80	4,45
Acides volatils, » » » »	0,60	0,16
Acides fixes, » » » »	16,04	4,25
Reste d'extrait, » » » »	29,24	7,75
Matières minérales, » » » »	4,64	1,26
Alcalinité des cendres, en cm ³ N par litre	44,8	11,9
Acide tartrique total, en g par litre	2,04	0,54
Potasse totale, en g par litre	0,90	0,24
Recherche du saccharose	Positive	—

Le produit présente toutes les caractéristiques d'un jus de raisin concentré après addition de sucre (cf moût XI). Dans la 2^{me} colonne,

figurent les résultats ramenés à un moût fictif d'une densité de 1,0801 au moyen du facteur $\frac{0,0801}{0,3021}$.

Résumé.

Dans ce travail, nous avons esquissé une méthode d'analyse des jus de raisins concentrés. Nous avons voulu montrer qu'il était possible, dans une certaine mesure, de classer ces produits en trois grandes catégories, au seul examen des résultats donnés par l'analyse:

- a) moût simplement concentré;
- b) moût désacidifié et concentré;
- c) moût additionné de sucre avant concentration, ou moût concentré additionné de sirop de sucre.

Nous avons fait remarquer que l'ordre de grandeur de certains de leurs caractères analytiques, tels que le chiffre d'extrait, la valeur de l'acidité et la teneur en matières minérales, fournissait à cet égard des renseignements précieux.

Dans tous les produits que nous avons examinés, nous avons constaté que l'acidité restait sensiblement proportionnelle à la concentration pour autant que le moût de départ n'avait pas subi de traitement préalable. Cette règle devait être démontrée, car, d'autre part, des quantités importantes d'acide tartrique s'éliminaient comme bitartrate au cours de l'évaporation. L'extrait variait également en raison directe du poids spécifique.

Au contraire, les moûts désacidifiés ou sucrés avant l'évaporation donnaient lieu à des produits facilement identifiables, grâce à certaines anomalies dans les résultats analytiques. En ce qui concerne les premiers, la désacidification chimique s'associait à la désacidification due à la concentration. Dans les moûts sucrés, le sucre diluait en quelque sorte l'extrait et l'on constatait que la valeur de l'extrait sans sucre était anormalement faible.

Il était important de distinguer d'une façon certaine le moût désacidifié du moût sucré. Nous avons alors recherché le saccharose dans les produits dont nous disposions et avons appliqué à cet effet la méthode de Rothenfusser. Il convient de signaler les gros avantages de cette méthode au point de vue sensibilité: nous avons constaté que les résultats étaient encore d'une netteté parfaite pour des teneurs de 0,1 à 0,2% de saccharose, malgré la proportion cent fois plus considérable (Moût X) des sucres réducteurs. La réaction de Rothenfusser caractérisait également d'une façon certaine l'absence de saccharose.

Nous avons également montré que des quantités notables de saccharose étaient susceptibles de s'intervertir, sans addition d'acide minéral, par simple chauffage de moûts sucrés, même à des températures ne dépassant pas 50° C. Il était, de ce chef, impossible de calculer exactement la quantité de sucre ajoutée.