LE DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LES MOUTS ET LES VINS

Danièle CHRETIEN, Solange CLERMONT et P. SUDRAUD
Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux
351, cours de la Libération, 33405 - Talence (France)

Parmi les constituants des moûts et des vins, l'acide citrique revêt un intérêt particulier du triple point de vue scientifique, technologique et réglementaire.

Si le raisin est la baie qui contient la plus faible teneur en acide citrique par rapport aux autres fruits de la même catégorie (environ le vingtième de l'acide malique), la présence de nombreux acides du cycle de Krebs acide citrique, acide α-cétoglutarique, acide oxaloacétique montre l'importance de l'acide citrique dans les métabolismes des glucides et des acides organiques (RIBEREAU-GAYON, 1966).

L'intérêt technologique de l'acide citrique est également important car il complexe très énergiquement le fer et s'oppose à la casse ferrique dans les vins.

Enfin, dans pratiquement tous les pays, il existe une teneur limite de l'acide citrique tenant compte à la fois de l'acide contenu naturellement dans les vins et également d'une addition éventuelle autorisée dans de nombreux pays ; c'est ainsi par exemple que la réglementation communautaire a fixé à 1 g par litre la teneur maximum en acide citrique des vins.

Pour ces différentes raisons il est nécessaire de posséder une méthode de dosage de l'acide citrique.

METHODES DE DOSAGE.

On peut classer les méthodes de dosage actuellement connues en deux catégories :

— Les méthodes limites qui permettent de savoir si la teneur en acide citrique est inférieure à telle ou telle limite sans pouvoir indiquer avec précision la dose exacte d'acide citrique contenu dans le vin ;

— Les méthodes exactes permettant de chiffrer avec précision la teneur en acide citrique du moût ou du vin.

Nous allons étudier successivement ces diverses méthodes en insistant sur celles que nous pensons les plus intéressantes pour le contrôle des vins.

METHODES LIMITES.

Dans cette catégorie figurent la vieille méthode de DENIGES et la méthode de SCHNEYDER.

1° **Méthode DENIGES.** — Le principe de cette méthode (DENIGES, 1898 ; DENIGES et **al.**, 1931), consiste à oxyder à chaud la solution contenant l'acide citrique par du permanganate de potassium en présence de sulfate mercurique ; la formation d'un trouble ou d'un précipité dû à un sel complexe de mercure et d'acide acétone dicarbonique indique la présence d'acide citrique.

Cette technique, figurant dans les méthodes officielles françaises de 1907 et améliorée par JAULMES (JAULMES, 1951), ne donne pas de bons résultats, car un essai à blanc sans acide citrique donne un trouble important par refroidissement ; à partir d'une solution synthétique contenant les acides tartrique, malique, lactique, succinique, du glycérol, 12° d'alcool et amenée à pH 3,0, on obtient un trouble important après refroidissement en absence d'acide citrique, ce trouble étant fortement augmenté par une addition de 80 g par litre de sucres réducteurs (mélange à 50 p. 100 de fructose et de glucose) ; à partir de la solution synthétique exempte de sucres réducteurs, une addition de 100 mg par litre d'acide citrique provoque une légère augmentation du trouble (augmentation plus faible que celle donnée par l'addition des sucres réducteurs) et une addition de 400 mg par litre d'acide citrique provoque l'apparition du trouble dès le début de l'oxydation.

En fait, cette méthode est inutilisable car les sucres perturbent la réaction en augmentant le trouble et il est pratiquement impossible d'établir une échelle de troubles en fonction de la teneur en acide citrique ; même comme méthode de triage, la méthode DENIGES est à notre avis inutilisable.

2° **Méthode SCHNEYDER.** — Le principe de cette méthode (SCHNEYDER, 1969) consiste à oxyder l'acide citrique, par un mélange d'anhydride vanadique, de bromure et de bromate de potassium en acide acétone dicarbonique qui à chaud se décarboxyle avec production d'acétone ; cette

acétone, en présence du brome libéré, forme de la pentabromacétone insoluble dont on peut apprécier la concentration par mesure de l'opalescence.

Cette technique est très rapide mais il est pratiquement impossible d'avoir une mesure valable au spectrophotomètre à cause d'une part du dégagement gazeux et d'autre part de la variation de teinte des tubes en fonction de la teneur en acide citrique, teinte allant du jaune plus ou moins orangé au jaune verdâtre ; de plus la présence de sucres fausse nettement les résultats en retardant l'apparition du trouble, vraisemblablement à cause d'une consommation des réactifs oxydants par le sucre. Le tableau I montre les différences obtenues dans l'apparition du trouble en fonction du temps sur un même vin additionné de 0,2 g par litre d'acide citrique enrichi en sucre.

Devant l'irrégularité de l'apparition du trouble et la difficulté d'en mesurer l'intensité, nous avons abandonné cette technique qui a, en outre, l'inconvénient de nécessiter une manipulation constante sous une hotte aspirante à cause du dégagement des vapeurs de brome.

TABLEAU I

Sucre ajouté (g par l)	Examen de la limpidité		
	Après 20 minutes	Après 45 minutes	Après 1 heure
0	louche	trouble	trouble
30	louche	trouble	trouble
60	limpide	très léger trouble	trouble
90	limpide	très léger trouble	trouble

METHODES EXACTES.

Parmi ces méthodes, nous avons étudié la méthode KOGAN-PEYNAUD, la méthode DIMOTAKI-KOURAKOU et la méthode REBELEIN et nous signalons les méthodes enzymatiques et les méthodes par chromatographie en phase gazeuse.

1° **Méthode KOGAN-PEYNAUD.** — Le principe de cette méthode (KOGAN, 1930 ; PEYNAUD, 1963) consiste à précipiter l'acide citrique

sous forme de citrate de baryum en milieu neutre et alcoolique ; ce précipité remis en solution à pH 3,3 est oxydé à chaud par du permanganate de potassium 0,05 N, l'acétone provenant de l'acide acétone dicarbonique formé est purifiée par oxydation à froid par un excès de permanganate de potassium 0,1 N en milieu 0,5 N en acide sulfurique pour éliminer l'acétaldéhyde pouvant provenir des autres acides précipités en même temps que l'acide citrique. Après avoir ajouté un excès de sulfate ferreux, l'acétone est distillée et titrée par iodométrie.

Cette méthode permet de récupérer 95 p. 100 de l'acide citrique aussi bien en solution synthétique qu'après addition à du vin, mais la technique est longue et délicate, tant en ce qui concerne le lavage du précipité que l'oxydation qui doit s'effectuer à volume constant ; de plus, il est nécessaire de recueillir l'acétone dans un bain glacé pour éviter les pertes ; enfin et surtout, cette méthode qui est valable pour les moûts ne peut donner de bons résultats sur les vins car elle permet d'effectuer le dosage de la somme acide citrique et acide citramalique (ou α méthyl malique).

2° **Méthode DIMOTAKI-KOURAKOU** — Cette méthode (DIMOTAKI-KOURAKOU, 1955) diffère de la précédente en ce qui concerne la séparation des acides ; en effet, l'acide citrique et les autres acides organiques sont fixés sur une résine échangeuse d'anions sous forme acétique puis l'acide citramalique est élué par 200 ml d'acide acétique 2,5 N et après 150 ml d'éluat supplémentaire on termine l'élution de l'acide citrique par 100 ml de soude 2 N. Sur ces éluats on effectue l'oxydation et le dosage de l'acétone comme dans la méthode PEYNAUD.

L'avantage principal de cette technique est de permettre une détermination séparée des acides citrique et citramalique mais la technique est très longue et très délicate ; la régénération des résines est longue de même que l'élution ; l'oxydation de l'éluat contenant l'acide citramalique est également très longue (cet éluat contient en effet tout l'acide lactique et la presque totalité de l'acide malique). Cette méthode est pratiquement inutilisable dans un laboratoire de contrôle et ne peut être utilisée que dans un laboratoire de recherche dans les cas bien déterminés où l'on désire avoir à la fois la teneur en acide citrique et en acide citramalique.

3° **Méthode REBELEIN :** Le principe de cette méthode (REBELEIN, 1967), consiste à précipiter l'acide citrique par l'ion baryum en milieu alcoolique (65 à 66 p. 100 d'alcool) et ammoniacal comme dans la méthode KOGAN. Après lavage, le précipité est remis en suspension à chaud dans

du sulfate de sodium ; cette solution décolorée par la quantité juste suffisante de charbon actif est oxydée, par l'acétate tétraplombique ; l'acide acétone dicarbonique formé réagit aussitôt sur l'acide diazosulfanilique pour donner un composé coloré en jaune dont on mesure la densité optique au spectrophotomètre à 420 nm.

Nous donnons en annexe le texte de la méthode de REBELEIN, dans une rédaction légèrement modifiée de celle figurant aux méthodes internationales, telle que nous l'avons pratiquée.

L'étude de cette méthode nous a permis de préciser les points suivants :

— en plus des constituants indiqués par l'auteur comme n'intervenant pas dans le dosage colorimétrique, nous avons constaté que l'acide sorbique n'avait aucune action ;

— les quantités d'acide citrique ajoutées à un vin se retrouvent avec une très bonne précision comme l'indiquent les chiffres groupés dans le tableau II.

TABLEAU II

Pourcentage d'acide citrique retrouvé après addition.

Acide citrique ajouté (mg par l)	Acide citrique dosé (mg par l)	Acide citrique retrouvé (p 100)
0	125	—
100	222	97
150	270	97
200	320	97,5

Nous avons particulièrement étudié l'influence du charbon qui est nulle d'après l'auteur en milieu neutre (sulfate de sodium) ; d'après nos résultats nous avons constaté que la quantité de 200 mg indiqué dans la méthode ne doit pas être dépassée sinon il y a une fixation d'acide citrique par le charbon de l'ordre de 10 p. 100 pour 300 mg puis plus importante pour des doses de charbon plus élevées comme le montrent les chiffres du tableau III.

TABLEAU III

Influence de la quantité de charbon sur le dosage de l'acide citrique.

Charbon ajouté (mg)	0	100	200	300	500	1000
Acide citrique trouvé (mg par l)	310	310	305	270	200	70

Il est donc nécessaire de n'ajouter que 200 mg de charbon quitte à ne pas obtenir une décoloration complète, le dosage s'effectuant en utilisant la même solution sans réactif oxydant comme essai à blanc.

Enfin la reproductibilité de la méthode a été testée à partir de huit dosages effectués sur un même vin, dans les mêmes conditions qui sont exactement celles de la méthode et a permis d'établir le tableau IV suivant.

TABLEAU IV

Reproductibilité de la méthode REBELEIN.

	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
365	0	0
365	0	0
360	5	25
358	7	49
370	5	5
365	0	0
372	7	49
368	3	9

$$\bar{x} = \frac{2923}{8} = 365 \qquad (x - \bar{x})^2 = 157$$

écart type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{157}{7}} = \sqrt{22,4} = 4,74$$

Intervalle de reproductibilité calculé pour un degré de confiance de 95 p. 100 à partir du coefficient de FISCHER.

$$4,74 \times 2,36 \simeq 11$$

Cette méthode spécifique de l'acide citrique est reproductible et rapide mais demande de prendre certaines précautions lors du lavage et de la récupération de l'ensemble du précipité ; d'autre part, pour éviter l'emploi de quantités trop importantes de charbon, il peut être nécessaire dans le cas des vins rouges d'effectuer trois lavages au lieu de deux, afin d'obtenir un liquide de lavage après centrifugation, pratiquement incolore ; par contre, dans le cas de vins blancs peu colorés (cas de la majorité des vins blancs secs) et des moûts, un seul lavage suffit ; contrairement à ce qu'indique l'auteur, en respectant les 13 minutes entre l'addition des réactifs et la mesure de l'extinction, on obtient avec les solutions étalons, une droite ; enfin, il faut préparer avec beaucoup de soins la solution de tétracétate de plomb à 1 p. 100 et la vérifier avant utilisation.

COMPARAISON DES METHODES EXACTES

Nous avons d'une part comparé les résultats obtenus sur les vins par les trois méthodes précédemment décrites (tableau V) et d'autre part, comparé les résultats obtenus sur les moûts par la méthode KOGAN-PEYNAUD et la méthode REBELEIN, pour éviter l'influence de l'acide citramalique dans la première méthode (tableau VI).

TABLEAU V

Comparaison des différentes méthodes de dosage de l'acide citrique dans les vins.

		Méthode KOGAN-PEYNAUD	Méthode DIMOTAKI-KOURAKOU	Méthode REBELEIN
Vins blancs	1	270	240	230
	2	350	307	315
	3	270	280	270
	4	160	159	150
Vins rouges	1	190	65	120
	2	130	115	120
	3	230	85	80
	4	145	115	105

Les résultats sont exprimés en mg par l.

Ces chiffres montrent que la méthode KOGAN-PEYNAUD donnent les chiffres les plus élevés ce qui est dû à l'influence de l'acide citramalique partiellement dosé dans cette technique, les différences étant plus importantes dans les vins rouges à cause de la fermentation malolactique

qui fait baisser le taux d'acide citrique sans toucher à l'acide citramalique, les méthodes DIMOTAKI-KOURAKOU et REBELEIN donnent des résultats semblables, sauf dans un cas (le chiffre obtenu par la méthode DIMOTAKI-KOURAKOU n'a pu être vérifié dans ce cas).

TABLEAU VI

Comparaison de deux méthodes de dosage de l'acide citrique dans les moûts.

Méthode KOGAN PEYNAUD	Méthode REBELEIN
156	147
217	212
140	154
220	243
120	130
160	165
170	168
140	150
130	122
135	150
132	120
160	175

Les résultats sont exprimés en mg par l.

L'examen de ces chiffres montrent que les deux méthodes donnent des résultats semblables, les écarts ne dépassent jamais 15 mg par litre.

UTILISATION DE LA METHODE REBELEIN COMME METHODE LIMITE.

Etant donné les observations effectuées, nous avons pensé simplifier la méthode de REBELEIN pour l'utiliser comme méthode limite. Pour cela on supprime les lavages du précipité de citrate de baryum qui, après la première centrifugation, est remis en suspension dans le sulfate de sodium à chaud ; dans le cas de moûts et de vins blancs peu colorés, on peut, lors du dosage colorimétrique n'utiliser qu'un seul essai à blanc pour une série de huit dosages.

Nous avons vérifié qu'avec cette méthode les quantités d'acide citrique ajoutées à divers vins se retrouvent avec une bonne précision comme le montrent les chiffres rassemblés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Pourcentage d'acide citrique retrouvé avec la méthode limite.

Vins	Acide citrique ajouté (mg par l)	Acide citrique dosé (mg par l)	Acide citrique retrouvé (p 100)
Blancs secs			
1	0	120	—
	200	303	91,5
	400	505	96
2	0	90	—
	200	285	97,5
	400	480	99
Blancs moëlleux			
1	0	264	—
	200	450	93
	400	688	106
2	0	180	—
	200	370	95
	400	570	97,5
Vins rouges			
1	0	140	—
	100	235	95
	200	320	90
	500	600	92
2	0	90	—
	100	180	90
	200	280	95
	500	560	94

Comme dans le cas de la méthode exacte, nous avons examiné la reproductibilité de la méthode limite à partir de huit dosages effectués sur le même vin blanc utilisé pour la méthode exacte, dans les mêmes conditions c'est-à-dire sans lavage du précipité et en utilisant un seul essai à blanc ; les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Reproductibilité de la méthode REBELEIN limite.

Acide citrique (mg par l)	$(x - \bar{x})$	$(x - \bar{x})^2$
375	6	36
360	9	81
385	16	256
363	6	36
385	16	256
363	6	36
363	6	36
360	9	81

$$\bar{x} = \frac{2954}{8} = 369 \qquad (x - \bar{x})^2 = 818$$

écart type :

$$\sigma = \sqrt{\frac{818}{7}} = \sqrt{116} = 10{,}8$$

Intervalle de reproductibilité calculé pour un degré de confiance de 95 p. 100 à partir du coefficient de FISCHER.

$$10{,}8 \times 2{,}36 \simeq 25$$

Cette méthode rapide a été appliquée à des séries de six moûts, vins blancs secs peu colorés, vins blancs moëlleux un peu plus colorés et vins rouges, les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Teneurs en acide citrique (mg par l)

Méthode REBELEIN exacte				Méthode REBELEIN limite			
Moûts	Vins blancs secs	Vins blancs moëlleux	Vins rouges	Moûts	Vins blancs secs	Vins blancs moëlleux	Vins rouges
180	260	320	38	195	280	360	88
278	187	230	120	280	200	260	160
133	230	145	103	142	250	170	125
165	235	405	80	175	250	422	140
125	270	420	108	130	287	447	139
100	70	305	90	105	85	325	125

On peut constater d'après ces chiffres que la méthode limite donne :

1°) des chiffres supérieurs ou égaux à ceux de la méthode exacte ;

2°) des écarts assez faibles avec la méthode exacte en ce qui concerne les moûts et les vins blancs peu colorés (écarts en plus au maximum 20 mg par litre) ;

3°) des écarts plus sensibles pour les vins moëlleux (écarts en plus au maximum de 40 mg par litre) et surtout pour les vins rouges (écarts en plus atteignant 60 mg par litre).

Cette méthode, malgré ses imperfections dans le cas des vins rouges, permet néanmoins d'obtenir un chiffre nettement plus voisin de la réalité que les autres méthodes limites et peut servir de méthode de triage très intéressante, car la durée de la manipulation est courte, inférieure à deux heures, et le nombre de dosages n'est pratiquement limité que par la capacité de la centrifugeuse.

CONCLUSIONS.

Après avoir passé en revue les méthodes limites existant actuellement pour l'estimation de l'acide citrique, nous avons constaté que les deux techniques n'étaient pas utilisables car leur précision était nettement insuffisante. Nous avons ensuite essayé comparativement les méthodes exactes en précisant leurs défauts et en insistant davantage sur la méthode colorimétrique de REBELEIN qui est précise, reproductible et relativement rapide. Un essai de simplification de cette méthode, pour l'utiliser comme méthode limite, nous a permis d'indiquer sa précision et sa reproductibilité ; une étude comparée des deux techniques dérivant de la méthode de REBELEIN permet d'affirmer que, pour les vins blancs et avec quelques restrictions pour les vins rouges, la technique simplifiée peut servir de méthode limite très utilisable pour le contrôle courant des teneurs en acide citrique dans les vins.

ANNEXE

DOSAGE DE L'ACIDE CITRIQUE

Méthode REBELEIN

PRINCIPE.

L'acide citrique est précipité par l'ion baryum en milieu hydro-alcoolique (65 p. 100 d'alcool) et alcalin. Après oxydation par l'acétate

de plomb IV il donne avec l'acide diazosulfanilique un composé coloré jaune dont on mesure la densité optique à 420 nm.

L'acide citramalique ne donne pas de réaction colorée. La méthode est applicable aux vins traités à l'acide sorbique.

SOLUTIONS.

- Acide acétique cristallisable

- Ammoniaque concentrée (d = 0,92)

- Chlorure de baryum $BaCl_2$, 2 H_2O à 200 g par litre

- Solution de lavage : eau ..... 140 ml
  éthanol à 96° .... 300 ml

- Sulfate de sodium à 71 g par litre de sel anhydre

- Acétate de sodium à 270 g par litre de sel anhydre

- Nitrite de sodium à 20 g par litre

- Solution d'acide sulfanilique : dissoudre 1,5 g d'acide sulfanilique dans 50 ml d'acide acétique cristallisable, compléter à 250 ml avec de l'eau distillée, (se conserve très longtemps en flacon brun).

- Solution saturée d'acétate de plomb IV : dans un flacon brun agiter 50 g de plomb tétracétate avec 250 ml d'acide acétique cristallisable.

- Acétate de plomb IV à 10 g par litre : dans une fiole conique prélever 5ml de solution saturée de tétracétate, ajouter 50 ml d'iodure de potassium à 100 g par litre ; titrer aussitôt l'iode libéré par du thiosulfate de sodium 0,1 N en présence d'empois d'amidon.

Si on a utilisé n ml de thiosulfate, prélever $\frac{2,25 \times 1000}{n}$ ml de solution saturée de tétracétate et compléter au litre avec de l'acide acétique cristallisable. Conserver en flacon brun.

- Solution d'acide citrique à 250 mg par litre :

  - acide citrique monohydraté 273 mg

  - sulfate de sodium à 71 g par litre q.s.p. 100 ml

Diluer cette solution au 1/10 avec la solution de sulfate de soduim à 71 g par litre .

APPAREILS DE MESURE.

- Spectrophotomètre,

- Cuves de 30 mm de trajet optique.

MODE OPERATOIRE.

- Dans un tube à centrifuger en verre pyrex de 40 à 50 ml introduire :

- 5 ml de vin ou de moût

- 1 ml d'ammoniaque

- 1 ml de solution de $BaCl_2$.

Mélanger avec une baguette de verre coiffée d'un caoutchouc. Après 2 ou 3 minutes ajouter 15 ml d'alcool à 96°, mélanger, retirer la baguette et la placer sur un support en ayant soin de ne pas perdre les traces de précipité qui pourraient y adhérer. Après 5 minutes, centrifuger pendant 3 ou 4 minutes à 3000 tours par minute.

Rejeter le liquide surnageant, ajouter 2 ml de solution alcoolique de lavage, bien désagréger le précipité avec la baguette de verre. Rajouter 2 ml de solution de lavage, agiter, rincer la baguette avec 2 autres ml. Centrifuger de nouveau.

Effectuer un nouveau lavage comme ci-dessus, suivi d'une centrifugation. Pour les vins rouges un troisième lavage est généralement nécessaire si le surnageant est encore légèrement coloré et trouble.

- Recouvrir le précipité, encore humide d'alcool, par 10 ml environ de sulfate de soude à 71 g par litre. Placer le tube dans un bain-marie bouillant pendant 10 minutes, tout en désagrégeant le précipité au moyen de la baguette de verre. Transvaser quantitativement le contenu encore chaud du tube dans une fiole jaugée de 50 ml en l'entrainant avec la solution de sulfate de sodium. Laisser refroidir et compléter à 50 ml avec cette solution. Homogénéiser.

- Verser dans une fiole conique contenant 0,15 à 0,20 g de charbon actif (ne jamais dépasser 0,20 g). Agiter.

Après 5 minutes filtrer sur filtre sans cendres pour filtrations lentes.

- Préparer une solution de diazotation en mélangeant 50 ml de solution d'acide sulfanilique et 10 ml de nitrite de sodium.

Prendre deux petites fioles coniques de 50 ml environ, marquées a et b. Placer dans chacune 2 ml de filtrat, 10 ml d'acétate de sodium à 270 g par litre. Agiter. Puis, en continuant à agiter :

- 2 ml de solution de diazotation et 5 ml d'acide acétique cristallisable dans la fiole a ;

- 2 ml de solution de diazotation et 5 ml de plomb tétracétique à 10 g par litre dans la fiole b. Après environ 5 minutes transvaser dans les cuves de spectrophotomètre.

Exactement 13 minutes après l'addition du plomb tétracétique, mesurer la densité optique à 420 nm du contenu de la fiole b, le contenu de la fiole a servant d'essai à blanc pour le réglage du zéro

La teneur en acide citrique du vin ou du jus de raisin est obtenue en se rapportant à une courbe d'étalonnage établie avec des solutions témoin d'acide citrique à 6,25 - 12,5 - 25 et 50 mg par litre obtenues en diluant la solution mère d'acide citrique à 250 mg par litre dans les proportions suivantes :

- 5 ml dans 200 ml
- 5 ml dans 100 ml
- 5 ml dans 50 ml
- 10 ml dans 50 ml

au moyen de sulfate de sodium à 71 g par litre. Placer dans les fioles a et b, 2 ml de sulfate de sodium pour obtenir le point zéro de la courbe et pour les autres points 2 ml de chaque solution d'acide citrique, puis opérer comme précédemment. Cette courbe se confond pratiquement avec une droite.

Si c est la concentration lue sur la courbe, la concentration du vin ou du moût est égale à :

$$c \times 10 \text{ mg par litre}$$

Pour des teneurs supérieures à 500 mg par litre, effectuer une dilution avec du sulfate de sodium de la solution obtenue après traitement au charbon et filtration.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DENIGES G., 1898. — **Bull. Pharm. Bordeaux,** 33.

DENIGES G., CHELLE L. et LABAT A., 1931. — **Précis de Chimie Analytique,** tome II, Ed. Maloine, Paris, 259.

DIMOTAKI-KOURAKOU V., 1962. — **Ann. Fals Exp. Chim., 55,** 149.

JAULMES P., 1951. — **Analyse des vins,** Lib. Poulain, Montpellier, 254.

KOGAN A.J., 1930. — **Anal. Chem., 80,** 112.

PEYNAUD E., 1946. — **Thèse Ing. Doct.,** Bordeaux, 69.

REBELEIN H., 1967. — **Dtsch. Lebensm. Rundschau.,** 337 et feuillet vert O.I.V., 1967, n° 260.

RIBÉREAU-GAYON G., 1966. — **Thèse Doct. ès Sc. Phys.,** Paris.

SCHNEYDER J., 1969. — Feuillet vert O.I.V. n° 327.