LES METHODES DE MESURES DE LA LIMPIDITE DES VINS

J.L. MANDRAU

Institut d'Œnologie
Université de Bordeaux II
351, Cours de la Libération
33405 Talence (France)

INTRODUCTION

La consommation du vin répond, dans une certaine mesure, à une recherche hédonistique. Or, la dégustation est un tout dont on ne peut dissocier l'aspect esthétique, pour lequel la limpidité est un élément important de jugement. On ne peut nier l'importance psychologique de la limpidité sur l'appréciation d'un vin ; plus que le facteur favorable de la limpidité, il s'agit en fait de « l'a priori » défavorable qu'entraîne le trouble sur le dégustateur.

La limpidité a une telle importance, qu'il convient de pouvoir l'apprécier de façon précise et sensible ; or, la limpidité et la turbidité sont des caractéristiques qui restent le plus souvent très subjectives. Il y a eu, bien sûr, des tentatives de codification et de mesure faisant appel à la comparaison visuelle avec des solutions étalons de trouble. Mais dès lors que l'on fait appel à la vue, il demeure une grande part de subjectivité dans l'obtention des résultats. Une méthode scientifique ne peut se satisfaire de résultats obtenus dans de telles conditions et impose l'adoption de méthodes de mesures objectives.

Dans ce travail, nous avons essayé de définir la limpidité et la turbidité en tant que phénomènes optiques, et partant de là, nous avons étudié différentes méthodes de mesures de la limpidité. Nous en avons retenu plus particulièrement deux, pour l'intérêt qu'elles présentent sur le plan de la précision et de la commodité d'emploi : il s'agit de la néphélométrie et du comptage des particules.

NOTION DE TROUBLE ET DE LIMPIDITE

Les difficultés que l'on rencontre à définir la limpidité sont du même ordre que celle que l'on peut avoir à définir toute qualité subjective telle que, par exemple, la couleur ou le goût. Cela paraît une évidence que de poser comme définition de la limpidité qu'elle est l'absence de trouble ; cela permet cependant d'appréhender le problème d'une manière beaucoup plus scientifique que littéraire, car on peut relier le trouble à des phénomènes optiques régis par des lois physiques.

RAYLEIGH (1871) définit le trouble d'un liquide comme le résultat d'un phénomène optique dû à la présence de petites particules en suspension qui dévient la lumière de son trajet habituel. A partir de cette définition nous pouvons tout de suite préciser l'emploi des termes « trouble » et « turbidité » que l'usage courant confond le plus souvent : dans ce cas, le trouble est à la fois le phénomène optique et la somme des particules en suspension qui en sont la cause ; convenons de réserver ce terme de trouble à la somme des particules en suspension et celui de turbidité au phénomène optique. A cause de la double signification possible du mot trouble, certains auteurs ont employé le mot turbidigène (créateur du trouble) dont la signification ne peut prêter à confusion, c'est pourquoi nous l'emploierons préférentiellement par la suite.

La définition de RAYLEIGH qui est très générale, appelle immédiatement des précisions sur la nature du phénomène optique (ou plus précisément des phénomènes optiques) et sur la nature des particules en suspension.

I. **Nature des particules en suspension dans le vin.**

Les particules en suspension dans le vin forment un ensemble très hétérogène de par leur taille, leur forme, leurs propriétés optiques (indice de réfraction, couleur).

De la forme des particules il y a peu de choses à dire sinon qu'elle varie à l'infini, depuis les formes régulières, ovoïdes (lexures), sphériques (coques), bâtonnets (bacilles), jusqu'aux formes les plus irrégulières (débris cellulaires, particules minérales, amas floculés, etc...).

La taille des particules est aussi un élément très variable, mais dont la classification est plus aisée car le vin répond à la définition de système dispersé ou dispersion que donne OSTWALD (1927) ; un système dispersé est un système dans lequel une substance se trouve dispersée dans une

autre, à l'état de fines particules, qu'elles soient ou non dans le même état physique (solide, liquide ou gazeux). Ces dispersions se classent en dispersions moléculaires, dispersions colloïdales et dispersions grossières selon le diamètre des particules (OSTWALD), ou le nombre des molécules qui constituent la particule STAUDINGER (1963) ; le tableau I a été proposé par RIBEREAU-GAYON et PEYNAUD (1961) et s'inspire de ces deux classifications.

TABLEAU I

Classification des systèmes dispersés

	Grandeur des particules en nanomètres	Nombre d'atomes dans une particule
Dispersions moléculaires (molécules ordinaires)	Inférieure à 1	Inférieur à 1 millier
Dispersions colloïdales (microcristallines ou macromoléculaires)	Comprise entre 1 à 100	Compris entre 1 millier et 1 milliard
Dispersions grossières (suspension)	Supérieure à 100	Supérieur à 1 miliard

Il est vraisemblable qu'il n'y a pas de solution de continuité dans la taille des particules en suspension, dont les plus grosses ont des dimensions de l'ordre de 5 à 10 micromètres et à la limite, on peut considérer que la plus petite particule est l'atome.

Si les très petites particules, de dimension inférieure à un nanomètre peuvent être négligées sur le plan de la limpidité, il n'en va pas de même les deux à la fois) qui affecteront la limpidité, sans pour autant est connu sous le nom d'effet Tyndall. Suivant leur origine et leur nature, ce seront ces particules colloïdales (ou les particules plus grosses, ou même les deux à la fois) qui affecteront la limpidité, sans pour autant qu'on puisse le déterminer avec précision.

Outre ces différences de formes et de tailles, les particules diffèrent encore entre elles par leur indice de réfraction, leur opacité et leur couleur ; ces caractéristiques sont difficiles à déterminer avec précision, étant donné l'impossibilité dans laquelle on se trouve le plus souvent pour examiner des particules trop petites.

II. **Nature des phénomènes optiques.**

a) **Définition de la turbidité**

THORNE (1963), ayant repris les travaux de plusieurs physiciens en matière de diffusion de la lumière, a étudié les problèmes optiques de la mesure du trouble des bières ; une grande partie de ces conclusions s'applique au vin et nous lui empruntons une grande partie de ce qui suit pour établir les bases théoriques de la mesure de la turbidité dans le cas des vins.

Dans la suite de ses travaux, RAYLEIGH assimile la turbidité essentiellement à un phénomène de diffusion de la lumière tel que le phénomène Tyndall. Mais outre la diffusion de la lumière, la présence de particules en suspension dans un liquide est responsable d'autres modifications sur un rayon lumineux.

Quand il y a absorption de lumière par des particules colorées, la proportion de lumière absorbée est très difficile à évaluer ; cependant, certains travaux sur la bière tendent à montrer qu'elle est faible par rapport à la lumière diffusée ; il y a aussi réflexion de la lumière ; certains auteurs pensent que lorsque le nombre de particules en suspension dans le vin est faible, ce phénomène optique est responsable de la brillance du vin. Nous pensons, quant à nous, qu'il intervient aussi de la lumière diffusée dans le brillant du vin, sans pour autant pouvoir préciser l'importance relative des deux phénomènes. En outre, un objet observé à travers un liquide trouble perd la netteté de ses contours, car d'un point objet l'œil voit plusieurs points images à cause de l'effet des particules sur le trajet des rayons lumineux.

Quoiqu'il en soit, la diffusion de la lumière est le phénomène optique le plus important, et, comme l'a fait RAYLEIGH, on peut donner une définition de la turbidité basée uniquement sur la diffusion de la lumière. Afin de donner une solution mathématique au problème, il convient d'aborder l'analyse en posant comme postulats certaines conditions idéales difficilement réunies dans la réalité ; l'influence des modifications vis-à-vis de ces conditions sera discutée par la suite.

Les particules sont supposées non absorbantes et en suspension dans un milieu non absorbant ; dans ce cas la turbidité T est définie par le coefficient d'extinction dû à la diffusion : si un rayon de lumière monochromatique et d'intensité I_o traverse une épaisseur de liquide, et si

la lumière transmise dans la même direction émerge avec une intensité I_t, alors par définition on a

$$T = \frac{1}{d} k \frac{I_o}{I_t} \qquad (1)$$

k étant un paramètre dépendant du milieu. Si I_s est la quantité de lumière diffusée, du fait qu'aucune lumière n'est perdue par absorption, on a

$$I_s = I_t + I_o \qquad (2)$$

On obtient alors en reportant cette valeur de I_o dans l'équation (1)

$$T = \frac{1}{d} k \left(1 + \frac{I_s}{I_t}\right) \qquad (3)$$

L'équation (1) offre la meilleure base de détermination de la turbidité ; l'intensité de la lumière diffusée est mesurée en tant que proportion de l'intensité de la lumière incidente ; on obtient ainsi l'unité absolue de turbidité. Cependant, ce procédé ne peut pas être appliqué au vin car, premièrement, la turbidité du vin est en général trop faible pour que la différence entre lumière incidente et lumière transmise soit aisément mesurable ; deuxièmement, puisque le vin est un liquide coloré, il ne remplit pas les conditions de non absorbance. L'équation (3) donne, en fait, le fondement théorique de la néphélométrie, c'est-à-dire la détermination de la turbidité par la mesure de la lumière diffusée.

b) **Mesure de la lumière diffusée**

Il faut d'abord noter que la mesure de la lumière diffusée dans toutes les directions est quasiment impossible ; la lumière diffusée est habituellement mesurée par néphélométrie, c'est-à-dire en éclairant la solution avec un rayon lumineux, et en comparant l'intensité de la lumière (I_t) émergeant dans la même direction, avec l'intensité de la lumière diffusée (I'_s) sous un angle fixe (en général 90°), on obtient ainsi le rapport I'_s/I_t, les deux rayons lumineux traversent la même épaisseur de liquide et le rapport I'_s/I_t est indépendant de l'absorption par le milieu, c'est-à-dire de la couleur du milieu.

c) **Nature de la lumière diffusée**

Les mesures néphélométriques ne peuvent donner des résultats valables de la turbidité que si I'_s est proportionnel à I_s, ce qui n'est malheureusement pas le cas ; cela tient au fait que les propriétés de la lumière

diffusée dépendent de la nature des particules diffusantes ; il nous faut donc maintenant étudier la lumière diffusée en fonction de la nature des particules en suspension.

Quand une lumière monochromatique traverse un milieu transparent, le champ électrique lié à cette radiation induit des vibrations sur les électrons des molécules se trouvant sur son passage. Ces électrons réémettent alors dans toutes les directions une radiation secondaire, le plus souvent de même longueur d'onde que la lumière incidente : c'est la diffusion de la lumière. Ainsi même les liquides purs diffusent de la lumière, quoique leur turbidité soit faible par rapport à celle causée par les particules en suspension.

La lumière diffusée peut différer de la lumière incidente en intensité, direction, polarisation et longueur d'onde. Il est suffisant en général de la caractériser par son intensité totale et sa distribution radiale autour du centre de diffusion.

L'intensité totale de la lumière diffusée est connue comme étant une fonction de facteurs variables tels que l'indice de réfraction du milieu et des particules diffusantes, la longueur d'onde de la lumière incidente, la taille et la forme des particules. La distribution radiale qui n'est jamais uniforme, est fonction de la taille des particules en relation avec la longueur d'onde de la lumière incidente et la forme des particules.

Dans l'ensemble de cas qui nous intéresse, la théorie de MIE apparaît comme la mieux adaptée. Deux des variables citées ci-dessus ont alors une importance mineure et peuvent en général être négligées :

Premièrement l'indice de réfraction ; si n et n_o sont les indices de réfraction respectivement des particules et du liquide, alors la turbidité (tout au moins pour des particules petites par rapport à la longueur d'onde) est donnée par :

$$T = k_1 \, n^2_o \, (n - n_o)^2$$

où k_1 est une constante dépendant des facteurs autres que l'indice de réfraction. Pour l'eau $n_o = 1{,}33$, on ne connaît pas l'indice de réfraction des particules, mais il ne varie certainement pas assez pour avoir une influence sensible.

Deuxièmement, la concentration des particules diffusantes : à condition que la concentration c soit faible et la taille des particules constante, la turbidité est proportionnelle à la concentration

$$T = k_2 c \qquad (5)$$

où k_2 est une constante. Mais avec une concentration croissante de turbidigène, la lumière diffusée est progressivement affaiblie par absorption ; on atteint ainsi un point à partir duquel la lumière diffusée observée diminue quand la concentration augmente. Cependant, cela n'a que peu d'importance dans la mesure de la turbidité des vins, car la mesure des troubles importants n'a qu'un intérêt limité.

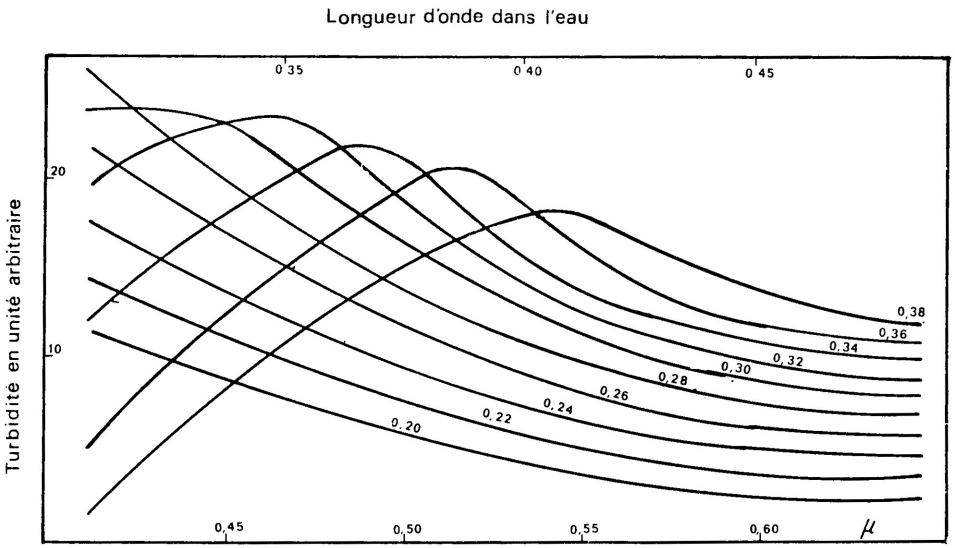


Fig. 1 — Relation entre la turbidité et la longueur d'onde de la lumière incidente pour des diamètres de particules variant de 0,20 à 0,38 micromètres (d'après CASPERSSON).

JOBST (1925), déduit de la théorie de MIE qu'avec un nombre constant de particules sphériques de rayon r et avec une lumière de longueur d'onde λ dans le milieu ($\lambda = \lambda' n_o$ où λ' est la longueur d'onde dans le vide), la turbidité est proportionnelle à :

$\frac{r^6}{\lambda^4}$ quand r est petit par rapport à λ

$\frac{r^4}{\lambda^2}$ quand r est comparable à λ

r^2 quand r est grand par rapport à λ

Ces trois relations nous montrent que la mesure de la turbidité ne peut être une mesure de la quantité de matière en suspension, sauf dans le cas très rare où les particules ont toutes la même dimension ; la turbi-

dité est purement un concept optique ; pour éclaircir ce point, prenons l'exemple suivant : si 2 mg par litre de particules de diamètre 0,2 micromètre donnent une certaine turbidité, la même turbidité sera provoquée par seulement 1 mg par litre de particules de la même matière de 0,4 micromètre de diamètre, mais dans ce dernier cas il y aura seize fois moins de particules que dans le premier. La turbidité est seulement l'expression de l'apparence d'une suspension, non de sa nature. Une augmentation de la turbidité n'implique pas nécessairement une augmentation de turbidigène mais peut être seulement la conséquence d'une agrégation de ce turbidigène en un plus petit nombre de particules de plus grande taille.

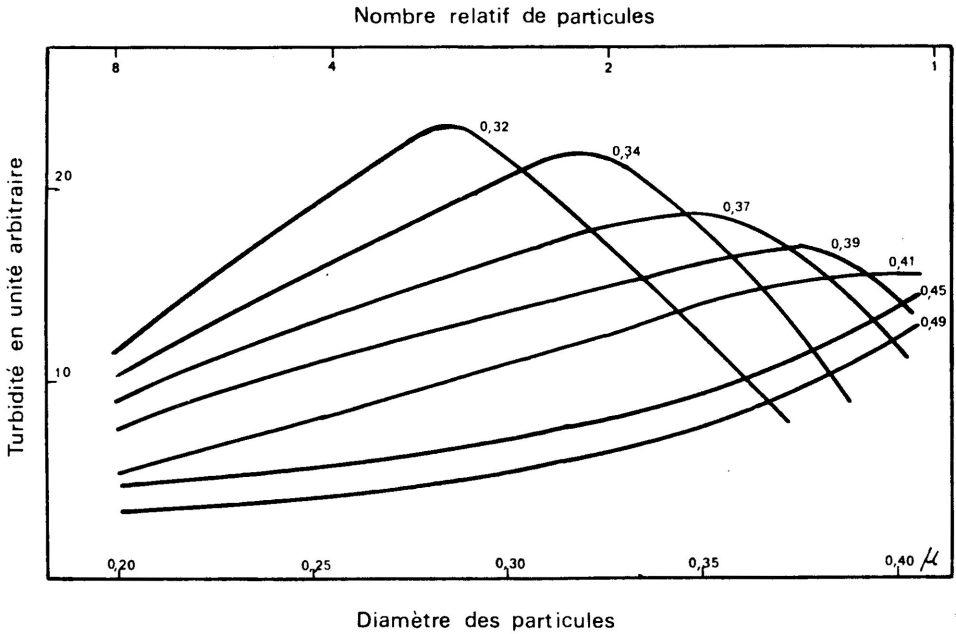


Fig. 2 — Relation entre la turbidité et le diamètre des particules pour des longueurs d'onde variant de 0,32 à 0,49 micromètre (dans l'eau).

A partir de la théorie de MIE, CASPERSSON (1930) a construit des familles de courbes qui montrent les relations précises entre les différents facteurs. La figure 1 montre la relation entre la turbidité et la longueur d'onde pour une concentration en poids des particules constante et pour quelques diamètres différents. La figure 2 montre la dépendance de la turbidité pour une concentration en poids des particules constante vis-à-vis du diamètre des particules et pour quelques longueurs d'onde.

Ces deux familles de courbes montrent que :

1°) pour un diamètre donné (ou une longueur d'onde), la turbidité augmente d'abord quand la longueur d'onde augmente (ou le diamètre), atteint un maximum et décroît ensuite.

2°) la turbidité est maximum quand le diamètre de la particule est à peu près égal à la longueur d'onde.

3°) la turbidité maximum décroît quand la longueur d'onde et le diamètre de la particule augmentent.

Les petites particules diffusent plus de lumière bleue que de rouge, c'est-à-dire qu'une radiation de longueur d'onde plus petite est plus diffusée qu'une radiation de longueur d'onde plus grande.

La lumière diffusée a une distribution radiale dans l'espace que l'on peut définir par ses composantes sur le plan de polarisation vertical et sur le plan de polarisation horizontal. Cette distribution radiale est influencée par la taille de la particule. Si la particule est petite par rapport à la longueur d'onde, la distribution radiale est telle que la montre la figure 3, où le sens de la lumière incidente est donné par les flèches.

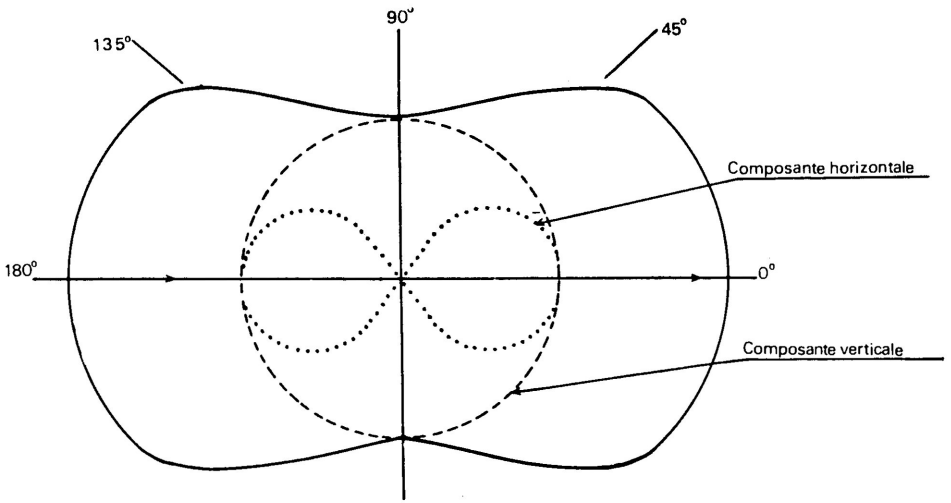


Fig. 3 — Distribution radiale de la lumière diffusée par de petites particules.

La composante verticale a une intensité uniforme dans tous les sens. La composante horizontale varie comme $\cos^2 \theta$, θ étant l'angle de diffusion. La courbe extérieure est la somme des deux précédentes et représente la lumière diffusée dans toutes les directions. La figure 3 montre que la lumière n'est pas uniformément diffusée dans toutes les directions.

Si les particules diffusantes ont une taille comparable à celle de la longueur d'onde, ou plus importante, il intervient une complication supplémentaire : ce sont les interférences mutuelles des rayons diffusés ; le principe en est schématisé dans la figure 4. La particule doit être considérée comme étant constituée de plusieurs éléments diffusants, A et B par exemple. Les deux rayons diffusés à 45 ° sont presque en phase et se renforcent mutuellement, alors que les deux rayons diffusés à 135 ° sont presque en opposition de phase et s'annulent l'un l'autre. Ainsi donc, dans le cas des plus grosses particules, la lumière diffusée vers l'avant est supérieure à celle diffusée vers l'arrière. Cette dissymétrie peut être exprimée par un coefficient z qui est le rapport entre les intensités lumineuses de deux rayons diffusés à deux angles disposés symétriquement par rapport à 90 °. Pour de petites particules (figure 3) il n'y a pas de dissymétrie et z = 1 ; z peut atteindre des valeurs assez grandes pour de grosses particules comme dans la figure 6.

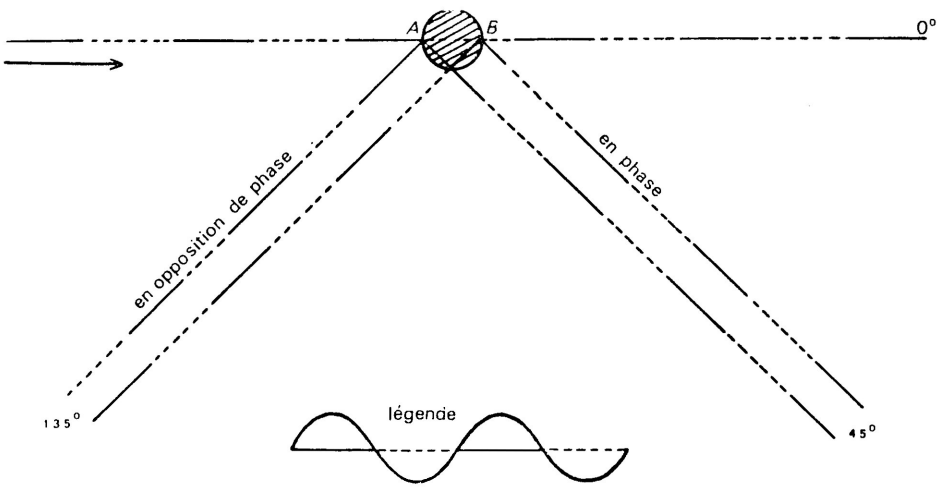


Fig. 4 — Interférence des rayons de lumière diffusée dans le cas d'une grosse particule.

La dissymétrie dépend aussi de la forme des particules ; la figure 5 construite par OSTER (1948) montre comment le coefficient de dissymétrie varie pour trois formes de particules : sphères, cylindres et bâtonnets. Cette dissymétrie peut entraîner des erreurs non négligeables lors de mesures néphélométriques. Considérons encore l'exemple fourni par la figure 6 : dans le cas où la mesure néphélométrique est faite sous un angle de 90 ° (OCA), la turbidité est plus élevée pour X, alors que si la turbidité est mesurée sous un angle de 45 ° (OBD), la turbidité est plus élevée pour Y. A partir de cet exemple nous pouvons formuler les deux règles générales suivantes :

1°) deux néphélomètres différents (c'est-à-dire effectuant la mesure sous des angles différents), ne donnent pas des résultats comparables pour des solutions d'un même turbidigène.

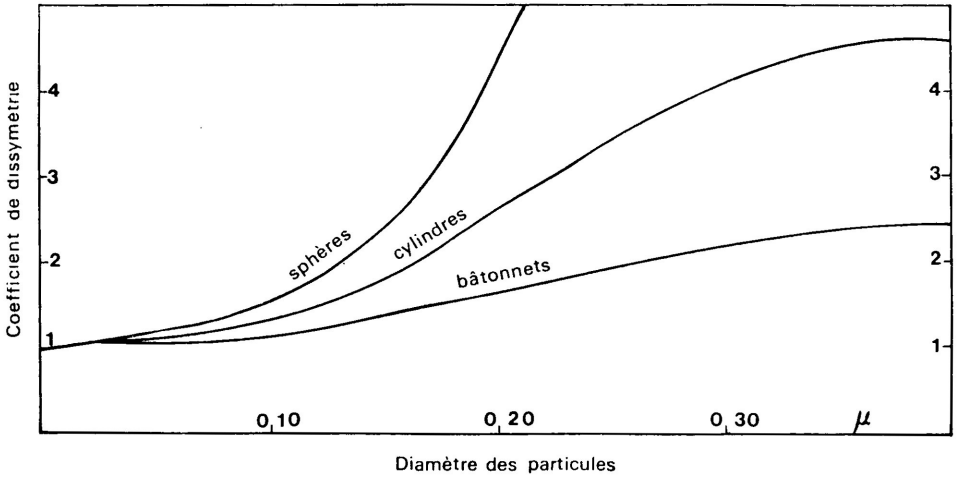


Fig. 5 — Relation entre dissymétrie de la diffusion et la taille et la forme des particules.

2°) un même néphélomètre ne donne pas des résultats comparables pour des solutions de turbidigènes différents.

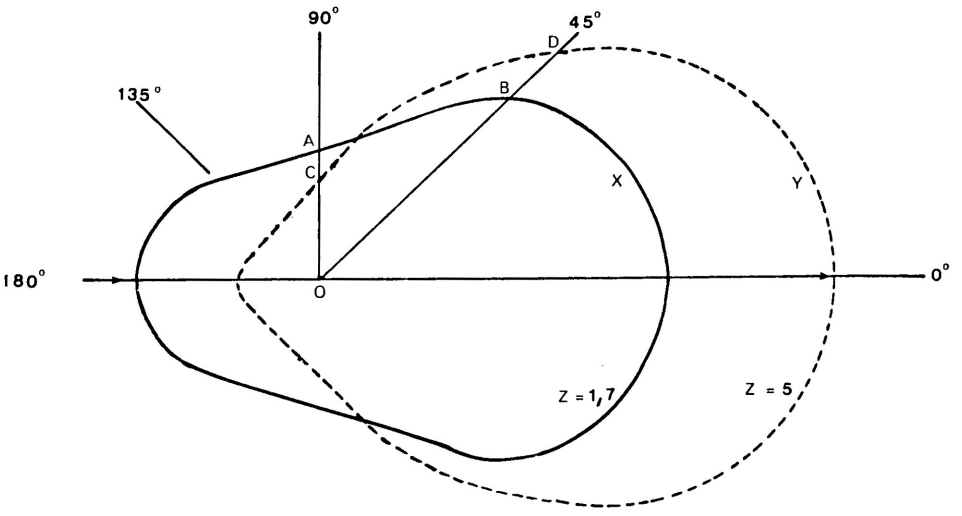


Fig. 6 — Dissymétrie de la lumière diffusée pour deux particules de grosse taille.

d) **Modifications des conditions idéales**

Les conclusions précédentes ont été développées à partir de postulats établissant des conditions théoriques idéales. Il est nécessaire de préciser que dans la pratique il y a de nombreuses modifications à ces conditions :

Premièrement, dans l'établissement des équations qui permettent de déterminer l'intensité et la distribution radiale de la lumière diffusée, on suppose que les particules sont sphériques et non absorbantes, ce qui est loin d'être le cas, pour autant qu'on le sache, dans les vins.

Deuxièmement, on suppose que la lumière est monochromatique.

Troisièmement, on suppose que la mesure néphélométrique est faite sous un angle fixe, par exemple 90 °. Or, pour collecter une quantité de lumière suffisante, la mesure se fait sous un angle solide assez important ; ainsi, lorsqu'on dit que la mesure est faite à 90 °, en fait, elle est effectuée entre 80 ° et 100°, et parfois même entre 70 ° et 110 °. Cependant, ceci tend à neutraliser partiellement la dissymétrie de la diffusion, de telle sorte que les différences entre la néphélométrie et la turbidimétrie sont d'autant plus faibles que l'angle mesuré est plus ouvert.

Quatrièmement, on suppose que toute la lumière diffusée vient du centre de la cuve de mesure ; ceci n'est qu'une fiction commode plus la cuve de mesure est large, plus le nombre de particules diffusantes est important et plus la diffusion secondaire est grande. Ce n'est cependant qu'un défaut apparent, car cette diffusion secondaire peut, dans une certaine mesure, atténuer les effets de la dissymétrie radiale.

On pourrait penser que toutes ces modifications diminuent considérablement la valeur de la néphélométrie en tant que mesure de la turbidité du vin ; or THORNE, utilisant un grand nombre d'échantillons de bières, a comparé la turbidité absolue (estimée spectrophotométriquement) avec la turbidité néphélométrique, il a trouvé entre les deux un coefficient de corrélation de 0,78, ce qui est nettement suffisant pour affirmer que la néphélométrie donne une image valable de la turbidité absolue.

ETUDE DES METHODES DE MESURE DE LA LIMPIDITE

L'œil fut pendant longtemps l'unique instrument d'appréciation de la limpidité, mais malgré toutes les améliorations apportées aux conditions d'observation, il n'est pas possible d'éliminer une certaine part de

subjectivité ; l'obtention de résultats objectifs et reproductibles requiert nécessairement l'utilisation de mesures instrumentales totalement indépendantes de l'observateur. Il y a deux moyens de considérer ce problème de mesure de la limpidité : ou bien l'on mesure le phénomène optique lui-même par absorptiométrie ou néphélométrie, ou bien on mesure la cause même de la turbidité, et c'est le comptage des particules. Suivant la nature du problème, on préfèrera l'une ou l'autre des méthodes, parfois même, l'utilisation simultanée des deux donnera de meilleurs résultats.

I. LES OBSERVATIONS VISUELLES

Il n'est pas dans notre propos, de dresser une liste exhaustive des différentes méthodes d'appréciation visuelle de la turbidité, de les étudier en détail et d'en comparer l'efficacité. Nous avions besoin d'une méthode de référence qui nous permette de relier les mesures instru-

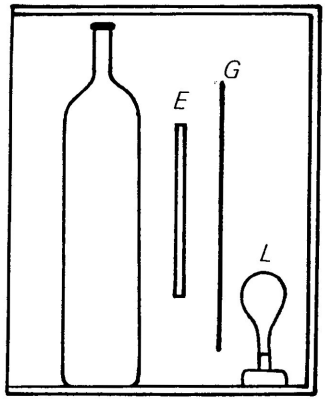


Fig. 7 — Observations des troubles. E : écran ; G : glace ; L : lampe

mentales de la limpidité à l'appréciation visuelle. Nous avons utilisé avec profit le dispositif (Fig. 7) décrit par RIBEREAU-GAYON et PEYNAUD dans leur Traité d'Œnologie (1961).

Plusieurs lampes électriques d'une quinzaine de watts sont placées côte à côte devant un fond noir et séparées par des cloisons noires, formant des alvéoles dans lesquelles on dispose les bouteilles contenant les vins à examiner, après les avoir rincées sous un jet d'eau ; en outre, un écran mobile masque à volonté les lampes à l'observateur qui regarde alors la partie inférieure des bouteilles ; on réalise ainsi véritablement

un éclairage latéral sur fond noir. Enfin, une glace placée entre l'écran et les lampes empêche l'échauffement trop rapide du vin et par conséquent les mouvements de convection qui feraient remonter rapidement les dépôts. Pour l'exemple de la limpidité des vins blancs, nous avons utilisé les bouteilles bordelaises blanches de 75 centilitres, pour les vins rouges et rosés il est nécessaire que l'épaisseur de vin observée soit plus faible, aussi nous avons utilisée des demi-bouteilles blanches de 37,5 centilitres. Il convient d'utiliser ce dispositif dans une pièce qui n'est pas éclairée violemment par la lumière du jour ou par une lampe électrique ; une pièce sombre convient bien.

Pour compléter ces observations, il est intéressant de disposer d'une véritable échelle de trouble reproductible. Anciennement on utilisait des suspensions de sulfate de baryum, de kaolin, de lait ; ces suspensions se font dans l'eau ou dans le vin, elles sont plus ou moins stables et déposent plus ou moins vite.

Pour notre part, nous avons adopté des solutions de silice colloïdale très stable appelée Kieselsol ; nous utilisons un vin blanc ou rouge selon le cas, que nous filtrons très soigneusement sur une plaque de cellulose-amiante puis sur une membrane d'ester de cellulose ; nous obtenons ainsi notre échantillon le plus limpide et pour compléter la gamme nous ajoutons des quantités variables de kieselsol. Nous contrôlons alors la turbidité de ces solutions à l'aide d'un néphélomètre.

Lorsqu'on ne possède pas de néphélomètre, on peut utiliser le standard de formazine introduit dans les mesures de turbidité en brasserie par ANCONCTANI et CONNERY (1951), La formazine résulte d'une combinaison de sulfate d'hydrazine et d'hexaméthylène tétramine, elle a été adoptée comme standard de trouble par le comité des analyses de l'EBC (European Brewing Convention).

De CLERCK (1963), donne la préparation suivante du standard EBC :

a) dissoudre dans l'eau distillé 1 g de sulfate d'hydrazine dans un ballon jaugé de 100 ml et laisser reposer au moins quatre heures avant utilisation ;

b) dissoudre 10 g d'héxaméthylène tétramine (formine) ;

c) pour obtenir le concentré de trouble de formazine, mélanger volume à volume la solution de sulfate d'hydrazine et la solution de formine. Laisser reposer pendant 24 heures dans un flacon bouché ;

d) diluer le concentré de trouble dix fois dans de l'eau distillée pour produire « la dispersion de 100 unités de trouble EBC » ;

e) la dispersion de 100 unités de trouble EBC est alors diluée avec de l'eau distillée pour produire un trouble d'un nombre d'unités requis pour l'usage immédiat.

Le concentré de trouble de formazine ne peut être utilisé que pendant deux ou trois mois et le trouble de 100 unités EBC durant une semaine seulement. Le trouble de 100 unités EBC peut être dilué avec du vin bien limpide, sinon, il faut tenir compte du trouble initial du vin.

Quelle que soit la méthode d'appréciation visuelle employée, le résultat de ses observations à une tierce personne, car chacun donne pient, éclairage, acuité visuelle et expérience de l'observateur, appréciation personnelle ; de plus, il y a toujours difficulté à communiquer le résultat de ses observations à une tierce personne, car chacun donne une valeur personnelle à la terminologie employée.

II. **MESURE DE LA TURBIDITE PAR ABSORPTION.**

Théoriquement c'est une méthode très intéressante car elle fournit directement la turbidité absolue du liquide observé. Il suffit, en principe, de mesurer l'intensité du rayon lumineux incident et celle du rayon lumineux transmis, et grâce à la formule de RAYLEIGH déjà citée :

$$T = \frac{1}{d} k \frac{I_o}{I_t}$$

(où I_o est l'intensité de la lumière incidente et I_t l'intensité de la lumière transmise), on obtient la turbidité absolue T. Nous avons déjà vu dans un chapitre précédent les difficultés d'application de cette méthode.

Cependant, on peut employer ce procédé si la turbidité du vin à examiner est assez importante, pour que la différence entre lumière incidente et lumière transmise soit facilement mesurable. Dans ce cas, il faut essayer de soustraire à l'absorption due à la présence du turbidigène celle qui est due à la seule couleur du vin ; pour cela on filtre le vin très soigneusement et on mesure la lumière transmise par l'échantillon filtré ; la différence entre l'intensité de la lumière transmise par l'échantillon et celle transmise par l'échantillon non filtré, donne la valeur de la lumière absorbée par le trouble. Il faut cependant noter

qu'aussi soignée que soit la filtration de l'échantillon on n'élimine pas toutes les particules en suspension (en particulier les particules colloïdales) ; pour que l'absorption due à ces particules résiduelles soit faible il faut qu'elle ne représente qu'une très petite fraction du trouble initial. Il n'est donc pas envisageable d'utiliser cette méthode pour juger de la turbidité d'échantillons déjà relativement limpides.

III. LA NEPHELOMETRIE.

Si on se reporte à l'équation qui donne la turbidité absolue en fonction de la lumière diffusée :

$$T = \frac{1}{d} k \left(1 + \frac{I_s}{I_t}\right)$$

On constate que pour mesurer la turbidité absolue il faut mesurer la totalité de la lumière diffusée, il faudrait donc faire la mesure sous tous les angles, ce dont il ne peut être question pour des mesures courantes. Il faut donc se résoudre à utiliser un instrument qui ne donnera qu'une évaluation de la turbidité.

a) Principe du néphélomètre utilisé

Nous avons utilisé le néphélomètre SIGRIST-PHOTOMETER dont le schéma de principe est donné par la figure 8 : une source lumineuse (1) alimentée sur secteur envoie un faisceau de rayons sur le miroir oscillant (2) qui diffracte environ six cents fois par seconde successivement un rayon de mesure (3) et un rayon de comparaison (4). Le rayon de mesure (3) parvient à la cellule de mesure (5), tandis que le rayon de comparaison atteint d'abord le standard de comparaison de turbidité (6) puis la cellule de mesure. La lumière diffusée dans la cellule de mesure par les particules créant la turbidité et le rayon de comparaison diffusé par le standard de turbidité atteignent alors alternativement la cellule photo-électrique (7). Celle-ci reçoit donc à la même fréquence deux rayons dont les intensités lumineuses sont différentes. La cellule photo-électrique transforme ces intensités lumineuses en courants électriques, qui sont amplifiés (8) et mettent en marche un servo-moteur (9). Celui-ci change à l'aide d'un diaphragme mécanique (10) l'intensité du rayon de comparaison, afin que les deux rayons parvenant à la cellule photo-électrique aient la même intensité. On peut considérer que les deux rayons traversent les mêmes obstacles optiques et en particulier le liquide dont on mesure la turbidité, il y a donc élimination de l'influence de l'absorption de la lumière par le liquide coloré.

L'examen se fait sur environ 100 ml de vin que l'on verse dans une cuve en verre parallélépipédique de section carrée de 4 cm de côté. Avant d'effectuer la mesure proprement dite, il faut faire le réglage dit du 100 p. 100, un miroir permet d'intercepter le rayon de mesure et de lui faire parcourir le même chemin optique que le rayon de comparaison à travers le standard de turbidité et la cuve de mesure pleine de vin à examiner. C'est ce réglage qui permet d'éliminer totalement l'influence de l'absorption par le liquide coloré. Ensuite, on peut effectuer la mesure ; le chiffre fourni par le tambour de lecture donne la turbidité en pourcentage du standard de turbidité choisi. Il existe plusieurs standards de turbidité que l'on choisit en fonction de l'importance de la turbidité à mesurer. Pour des échantillons dont le trouble est relativement important, la mesure ne peut être faite qu'après dilution, on court le risque de faire une erreur importante dans le cas où le trouble est soluble dans l'eau ; on doit effectuer une mesure néphélométrique sur l'eau utilisée pour la dilution, afin d'en déduire la turbidité de celle lue sur le néphélomètre.

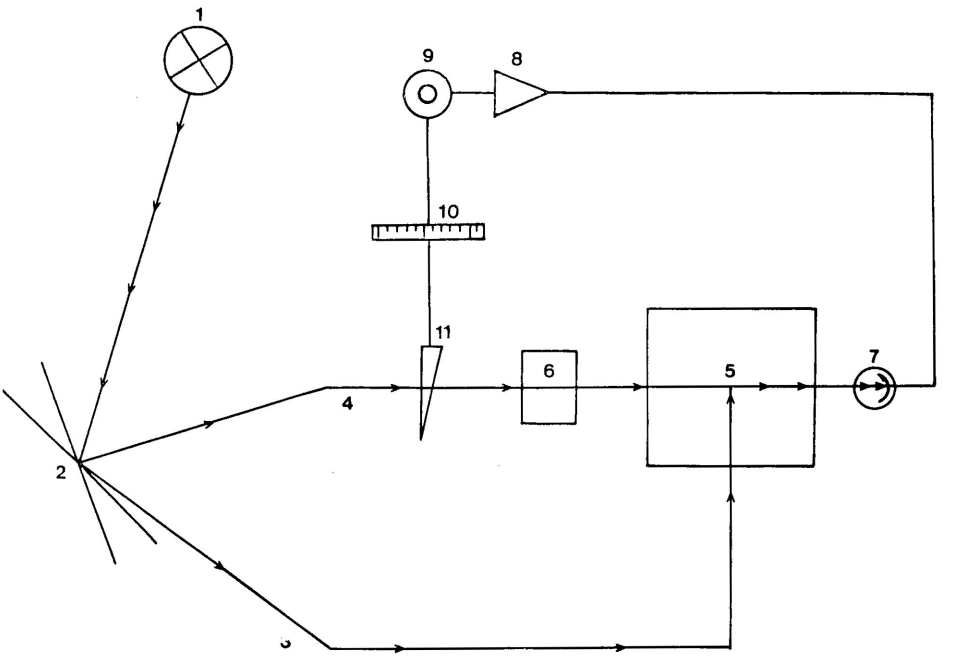


Fig. 8 — Schéma du néphélomètre.

Ce genre de néphélomètre peut être utilisé avec une cellule à écoulement et un enregistreur, auquel cas, on peut suivre l'évolution de la limpidité d'un vin au cours d'un traitement clarifiant. On a même adapté

des néphélomètres sur des installations de filtrations industrielles qui, grâce à un dispositif adéquat stoppent la filtration lorsque la turbidité du vin dépasse une valeur choisie au préalable.

b) **Unités de mesures**

Le SIGRIST PHOTOMETER est un néphélomètre étalonné avec des suspensions de silice très fine dans l'eau distillée. La valeur des standards de turbidité est donnée en ppm de silice (partie pour million), nous préférons, quant à nous, employer le terme de milligramme de silice par litre. On définit donc la turbidité d'un vin par rapport à la turbidité d'une suspension de silice. Ainsi, on dira d'un vin qu'il a une turbidité de 5 mg de silice par litre lorsque la mesure néphélométrique donne la même valeur pour le vin et pour une suspension de 5 mg de silice par litre. Comme la turbidité d'une suspension dépend beaucoup de la taille des particules diffusantes, la silice utilisée pour l'étalonnage du néphélomètre et des standards de turbidité a une granulométrie bien déterminée. (Tableau II).

TABLEAU II

Répartition des particules de silice en fonction de leur diamètre dans les solutions d'étalonnage

Diamètre des particules en micromètres	Répartition en p. 100
< 2	12
2 à 6	30
6 à 10	20
10 à 20	15
20 à 40	15
40 à 60	10
> 60	0

Il existe bien d'autres unités néphélométriques :

l'unité de turbidité de formazine EBC (European Brewing Convention) ; nous avons vu précédemment la préparation de la formazine ;

l'unité de turbidité de formazine ASBC (American Society of Brewing Chemists). Ces suspensions se préparent de la même façon que les précédentes, mais sont plus diluées : 1 unité EBC = 75 unités ASBC ;

l'unité Ag Cl : 1 unité Ag Cl équivaut à la turbidité provoquée par 1 mg de chlorure d'argent dans un litre d'eau ;

l'unité mastic (méthode DIENERT) : 1 unité mastic équivaut à la turbidité provoquée par une goutte de mastic dans 50 ml d'eau distillée. La solution de mastic se prépare comme suit :

On traite 0,75 g de mastic en larmes dans 500 ml d'alcool à 96 ° pendant deux heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on filtre la solution plusieurs fois afin d'obtenir une solution parfaitement limpide. On détermine le résidu sur 50 ml de liqueur, puis on ajoute avec de l'alcool à 96 °, de façon à obtenir 1 g de matière sèche en solution par litre. Nous reproduisons par ailleurs, un tableau de conversion de ces unités, (tableau III).

TABLEAU III

Table de conversion pour unités de turbidité des liquides
(d'après la table de conversion Sigrist)

Une unité de turbidité correspond à :	mg de silice par l	Formazine EBC	Formazine ASBC	Unité AgCl	Unité mastic
mg de silice par l	1	0,1	7,5	0,04	5
Unité de turbidité de formazine EBC	10	1	75	0,4	50
Unité de turbidité de formazine ASBC	0,13	0,013	1	$5,3 \times 10^{-3}$	0,67
Unité AgCl	25	2,5	190	1	125
Unité mastic	0,2	0,02	1,5	8×10^{-3}	1

c) **Résultats**

La néphélométrie apporte un progrès considérable dans l'étude de la limpidité des vins ; elle permet de chiffrer la turbidité d'un vin d'une manière objective et reproductible quel que soit l'expérimentateur. Il ne faut cependant pas oublier que les résultats fournis par les mesures néphélométriques, ne sont que des approximations de la turbidité véritable. L'expérience nous a montré que la corrélation entre la turbidité

néphélométrique et la turbidité absolue est très bonne, ainsi que THORNE l'avait déjà trouvé pour la bière.

Les résultats de nombreuses mesures et de nombreuses observations nous ont permis d'établir une correspondance entre l'appréciation visuelle de la limpidité et les chiffres fournis par les mesures néphélométriques ; nous avons pu ainsi établir une échelle de limpidité décroissante qui, quoique arbitraire, correspond à des données recueillies auprès de plusieurs observateurs avertis (tableau IV) ; ces examens visuels ont été effectués à l'aide d'un poste d'observation avec éclairage artificiel que nous avons décrit précédemment.

Aussi soignée que puisse être une filtration industrielle, il apparaît que l'on ne peut obtenir de turbidité inférieure à 1,2 mg de silice par litre ; cela tient au fait d'un vin même très limpide contient toujours une certaine quantité de colloïdes, qui par effet tyndall, diffusent de la lumière que la sensibilité du néphélomètre permet de mesurer. Nous verrons aussi que, quelles que soient les précautions prises quant à la propreté des récipients employés, il reste toujours dans le vin des particules dont la taille est supérieure à celle des particules colloïdales, et même supérieure à 1 micromètre et qui diffusent un peu de lumière.

TABLEAU IV

Echelle de limpidité décroissante

Valeur de la turbidité en mg de silice par l	Appréciation visuelle
1,2 à 3,5	brillant
3,5 à 7	clair
7 à 15	voilé
15 à 40	louche
>40	trouble

La mesure néphélométrique est d'une sensibilité bien supérieure à celle de l'œil, de telle sorte qu'elle permet de mettre en évidence de très petits défauts de limpidité qui sont la marque, soit d'un défaut de clarification, soit d'une pollution, soit d'un début d'altération (casse, trouble microbiologique) que l'analyse chimique ne permettrait pas de déceler à son commencement.

Nous avons reproduit artificiellement des débuts de développement de levures ou de bactéries dans un vin blanc : dans ce vin blanc filtré, ayant une turbidité initiale de 1,7 mg de silice par litre, une légère augmentation de la turbidité de 0,7 mg de silice par litre correspond à un enrichissement de 500 levures par ml et cependant, à l'observation visuelle, le vin qui a alors une turbidité de 2,4 mg de silice par litre, paraît toujours aussi limpide ; or, 500 levures par ml, c'est déjà beaucoup pour un vin blanc possédant du sucre résiduel. Cette même augmentation de turbidité de 0,7 mg de silice par litre peut être provoquée par un enrichissement de 4000 lactobacilles par ml.

Il nous est apparu intéressant d'utiliser la néphélométrie pour mesurer la sensibilité de l'œil dans l'appréciation de la turbidité. Dans des conditions d'observation favorables et en utilisant le poste d'observation à éclairage artificiel, l'œil peut avoir un bon pouvoir de résolution.

Avec un même vin blanc, afin d'éviter l'influence de la couleur, et avec des quantités variables de kieselsol, nous avons réalisé une échelle de trouble dont les valeurs de turbidité sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

Echelle de trouble

N° de l'échantillon	Turbidité en mg de silice par l
1	2,4
2	5,0
3	7,2
4	12
5	16,4
6	21
7	25,8
8	30,4

Pour une observation des échantillons en bouteilles devant une fenêtre, à la lumière du jour, et pour la majorité des observateurs, il a été difficile de classer les bouteilles selon l'ordre de turbidité croissante, la différence de turbidité n'étant appréciable, dans ces conditions, qu'entre les échantillons n° 1 et n° 4. Par contre, lorsque l'on utilise le poste d'observation, tous les observateurs classent les échantillons n^{os} 1, 2, 3, 4 dans le bon ordre ; cependant il y a parfois eu des inversions dans le classement des échantillons n^{os} 5, 6, 7 et 8 ; l'inversion n'a lieu cependant qu'entre deux numéros consécutifs mais jamais entre les numéros

5 et 7 ou 6 et 8. Il apparaît donc que, dans ces conditions, l'œil permet d'apprécier de façon relativement précise, des variations de turbidité assez faibles, et cela d'autant plus que les échantillons comparés sont plus limpides. D'autres observations de ce genre nous permettent de conclure que la majorité des observateurs peut déceler, sur des vins blancs limpides, des différences de turbidité au moins égales à 1,5 mg de silice par litre ; par contre, il faut une différence de turbidité entre deux échantillos de vin blanc au moins égale à 5 mg de silice par litre, pour qu'elle soit perceptible à l'observation à la lumière du jour.

Les mesures néphélométriques sur les vins rouges donnent des résultats semblables à ceux obtenus sur les vins blancs. Un vin rouge limipide a une turbidité de l'ordre de 2 mg de silice par litre comme un vin blanc. Sur le plan de l'appréciation visuelle de la turbidité, on remarque que le pouvoir de résolution de l'œil est moins bon que dans le cas des vins blancs ; l'observation est d'autant plus difficile que la couleur du vin est plus intense, aussi ne nous est-il pas possible de donner, comme pour les vins blancs, une échelle de correspondance entre l'appréciation visuelle de la turbidité et la mesure néphélométrique. C'est pourquoi nous pensons que c'est certainement sur les vins rouges que la mesure néphélométrique est la plus utile, car elle est seule apte à déceler une altération de la limpidité, qui même relativement importante, ne peut l'être par l'examen visuel ; si cette altération peut n'être que le fait d'une pollution par des matières inertes, elle peut très bien être aussi le fait d'un développement bactérien déjà important.

IV. **LE COMPTAGE DES PARTICULES**

La turbidité des vins étant causée par les particules en suspension, on peut essayer d'aborder le problème de l'étude de la limpidité par un essai de détermination de la nature, du nombre et du volume des particules en suspension. Partant de cette idée, PEYNAUD et LAFON-LAFOURCADE (1970), appliquèrent la numération électronique des particules à l'étude de la limpidité des vins. Nous avons poursuivi les travaux qu'ils avaient faits dans ce domaine, en essayant d'associer néphélométrie et comptage des particules, afin de mieux définir le rôle des grosses particules dans leurs effets sur la limpidité.

a) **Principe du compteur électronique de particules.**

Nous avons utilisé un compteur automatique COULTER « modèle A ». L'appareil permet de déterminer le nombre et la dimension des particules

en suspension dans un liquide électriquement conducteur, donc d'une salinité suffisante, qui circule à travers une petite ouverture située entre deux électrodes immergées ; une tension continue et réglable est maintenue entre ces électrodes. Chaque passage d'une particule dans l'orifice fait varier la résistance entre les électrodes et produit une impulsion électrique proportionnelle au volume de la particule ; après amplification cette impulsions de tension créées par le passage des particules à travers

L'appareil comporte essentiellement deux électrodes de platine immergées dans la solution à étudier et une sonde de verre percée d'un orifice calibré ; la sonde communique avec un manomètre à mercure qui provoque le passage d'un volume déterminé de la solution (0,05 ml) au moment des comptages. L'ensemble est relié à un bloc électronique dans lequel les implusions de tension créées par le passage des particules à travers l'orifice calibré de la sonde sont amplifiées et envoyées sur un seuil à niveau variable. L'impulsion électrique étant proportionnelle au volume de la particule, le niveau de seuil t' est réglé de telle façon que seules les impulsions de tension supérieures à une valeur donnée soient comptées par conséquent, seules les particules ayant un volume supérieur à un volume déterminé sont comptées. En faisant, varier le niveau de seuil t' et le courant d'ouverture I, on peut compter les particules de différentes tailles et ainsi déterminer leur répartition selon leur grosseur. Un calcul simple, à partir du facteur d'étalonnage K de l'appareil, obtenu au moyen de sphères de diamètre connu (grains de latex calibrés), conduit au diamètre d des particules comptées :

$$d = K \sqrt[3]{t}$$

où t est fonction de t' et de I et dont les valeurs pour les différentes valeurs de t' et de I sont données par des tables.

Toutes les mesures ont été réalisées avec une sonde à orifice calibré de 50 micromètres permettant de compter des particules dont le diamètre varie de 1,25 micromètre à 10 micromètres. Il ne nous a pas été possible de compter des particules de diamètre inférieur à 1,25 micromètre comme pourrait le laisser supposer la théorie car, à ce niveau de sensibilité, l'enregistrement d'impulsions parasites fausse les résultats.

Le vin ne peut servir directement aux mesures car il constitue un électrolyte trop dilué. Il faut donc le diluer avec une solution de chlorure de sodium à 1 p. 100 ; la dilution doit être telle que pour le diamètre de particule le plus réduit le comptage n'excède pas 30.000 particules pour 0,05 ml de solution. L'électrolyte utilisé doit être filtré très soigneusement,

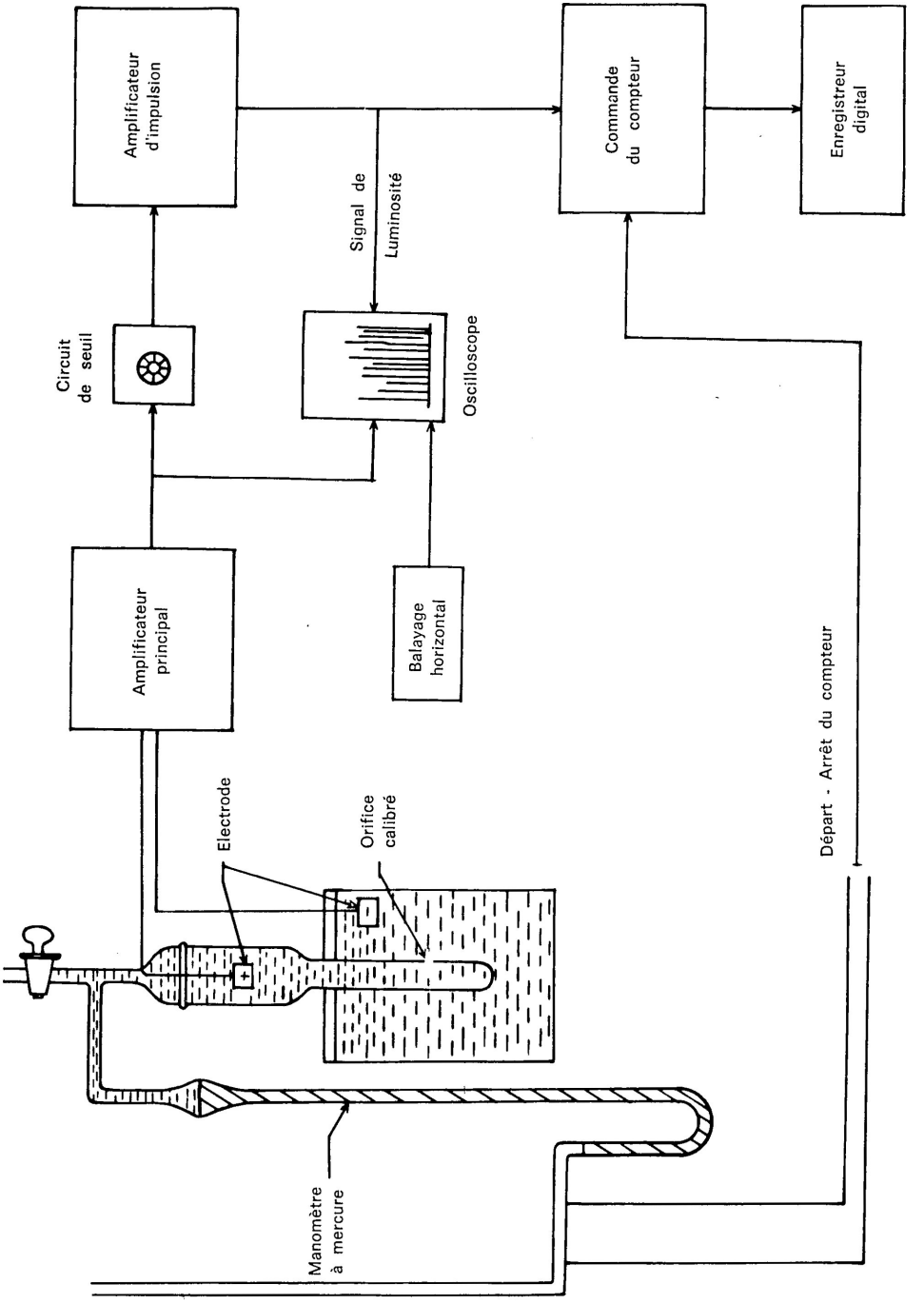


Fig. 9 — Schéma du compteur électronique de particules.

pour éviter qu'il n'apporte un nombre de particules trop important qui gênerait la mesure ; de même la verrerie employée doit être très propre, tous les récipients ainsi que la sonde du compteur sont rincés plusieurs fois avec l'électrolyte filtré. Les bouteilles servant à la prise des échantillons sont rincées deux ou trois fois avec le vin que l'on prélève. Les bouchons utilisés doivent être avinés très soigneusement, or même dans ce cas, ils entraînent une légère augmentation du nombre de particules ; dans le cas ou le comptage se fait rapidement après la prise d'échantillon, on peut se contenter de boucher avec un coton propre ou du parafilm. Après avoir retiré un bouchon de liège, par un brusque coup de poignet, on expulse quelques millilitres de vins qui auraient pu être pollués par le bouchon, et qui rincent le goulot.

Pour chaque diamètre de particules, le résultat retenu est la moyenne de trois comptages successifs ; il faut que les résultats de ces trois comptages ne diffèrent que de quelques pour cent entre eux, des différences trop importantes sont la marque d'interférence de parasites, que l'on peut en outre déceler en suivant le comptage sur l'oscillographe cathodique.

b) **Résultats obtenus à l'aide du compteur électronique de particules.**

Afin qu'il n'y ait aucune confusion dans la lecture des résultats, il faut bien préciser que le compteur fournit les résultat d'un comptage cumulé, ainsi, quand nous marquons un nombre de particules en face du diamètre 2,2 micromètres par exemple, cela veut dire que nous avons compté toutes les particules dont le diamètre est supérieur à 2,2 micromètres, et non pas seulement celles dont le diamètre est égal à 2,2 micromètres.

Le compteur de particules ne peut compter que les particules dont le diamètre est supérieur à 1,25 micromètre, et c'est là sa principale limite quant à son emploi dans l'étude de la limpidité des vins. Par exemple, les bactéries qui sont parfois la cause de troubles importants, ont des dimensions trop faibles pour pouvoir être comptées.

La figure 10 nous montre la représentation graphique du comptage de particules reproduit dans le tableau VI ; il s'agit d'un vin rouge non filtré, ayant subi une clarification naturelle par sédimentation, et dont la turbidité est de 16 mg de silice par litre. L'augmentation rapide du nombre de particules à mesure que leur diamètre diminue, nous a conduit à choisir des coordonnées semi-logarithmiques et à diminuer les intervalles de

comptage à mesure que les diamètres décroissent ; nous avons choisi les diamètres suivants : 1,25 µm, 1,40 µm, 1,75 µm, 2,2 µm, 2,8 µm, 3,5 µm, 4,4 µm, 5,6 µm, 7,0 µm.

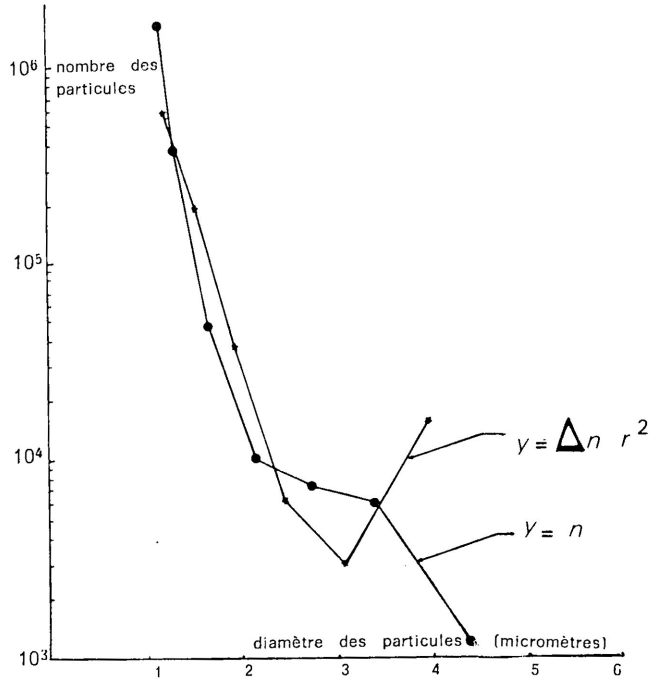


Fig. 10 — Répartition et influence sur la turbidité des particules en fonction de leur taille.

D'après les relations de JOBST, déjà mentionnées, nous savons que pour les particules de cette dimension, la turbidité est proportionnelle au carré du rayon de la particule. Nous avons donc essayé de construire une courbe qui rende mieux compte du rôle de chaque classe de taille de particules sur la turbidité, que ne le fait la courbe, qui représente le nombre cumulé des particules en fonction du diamètre.

Δn est le nombre de particules dont le diamètre est compris entre deux diamètres de comptage consécutifs d_1 et d_2, on peut estimer que le rayon moyen de ces particules est la moyenne des rayons extrêmes soit :

$\bar{r} = \dfrac{d_1 + d_2}{4}$; la turbidité provoquée par cette classe de particules est donnée par une relation de la forme $T = K\ \Delta n\ \bar{r}^2$, nous avons donc construit la courbe qui varie exactement comme T puisque K est une constante.

Dans cet exemple, représenté par la figure 10, la sédimentation naturelle a entraîné une élimination plus importante des grosses particules et malgré la diminution de diamètre, les petites particules qui sont en nombre considérablement plus grand ont une part prépondérante dans le trouble.

TABLEAU VI

Comptage de particules sur un vin rouge ayant subi une clarification naturelle et dont la turbidité est de 16 mg de silice par l

d (micromètres)	d_1 à d_2 (micromètres)	d_1 à d_2 en micromètre	$\bar{r}^2$	Δ n par ml	Δ n $\bar{r}^2$
4,4	1200				
		3,5 à 4,4	4	3600	14400
3,5	4800				
		2,8 à 3,5	2,46	1200	2950
2,8	6000				
		2,2 à 2,8	1,56	3800	5900
2,2	9800				
		1,75 à 2,2	1	34200	34200
1,75	44000				
		1,40 à 1,75	0,61	294000	179000
1,40	338000				
		1,25 à 1,40	0,44	1202000	529000
1,25	1540000				

Le tableau VII reproduit les résultats d'un comptage de particules sur un vin blanc jeune ayant subi une filtration dégrossissante sur kieselguhr ; comme nous pouvons en juger sur la figure 11, cette filtration équivaut, en quelque sorte, à une sédimentation prolongée, puisque ce sont les plus grosses particules qui sont éliminées préférentiellement ; par rapport au comptage précédent, nous avons une courbe à peu près semblable, n'en différant seulement que par l'importance de la turbidité, puisque celle-ci n'est que de 4,8 mg de silice par litre.

Dans le tableau VIII, nous trouvons les résultats d'un comptage sur un vin rouge filtré sur plaques stérilisantes, puis sur une membrane en ester de cellulose dont les pores ont un diamètre de 0,65 micromètre. Il semble donc que le nombre de particules de diamètre supérieur à 1,25 micromètre que nous pouvons compter devrait être très faible, or ce vin, malgré tout, très limpide, est une suspension d'un nombre rela-

tivement important de particules. C'est dans un cas tel que celui-ci que l'on voit tout l'intérêt du comptage électronique de particules, par rapport au comptage microscopique à l'aide d'un hématimètre ou cellule de Malassez. Dans ce cas précis, le comptage au microscope nous a permis de compter seulement 4200 particules par millilitre, c'est-à-dire vingt fois moins environ. Pour qu'une particule soit visible au microscope, il faut qu'elle soit colorée ou opaque, ou alors si elle est incolore, que son indice de réfraction soit très différent de celui du vin ; par contre, le compteur électronique compte de la même façon toutes les particules, qu'elles soient colorées ou que leur indice de réfraction soit très voisin de celui du vin, ces dernières ayant un effet sur la turbidité tout aussi important que les premières.

TABLEAU VII

Comptage de particules sur un vin blanc filtré sur Kieselguhr et ayant une turbidité de 4,8 mg de silice par l

d (micromètres)	n par ml	d_1 à d_2 (micromètres)	$\bar{r}^2$	Δ n par ml	Δ n $\bar{r}^2$
4,4	1600				
		3,5 à 4,4	4	1100	4400
3,5	2700				
		2,8 à 3,5	2,46	6300	15500
2,8	9000				
		2,2 à 2,8	1,56	14000	22000
2,2	23000				
		1,75 à 2,2	1	39000	39000
1,75	62000				
		1,40 à 1,75	0,61	277000	169000
1,40	339000				
		1,25 à 1,40	0,44	282000	124000
1,25	621000				

Outre ces deux constatations, on peut encore remarquer sur la figure 12 que le rôle joué par les petites ou les grosses particules sur la turbidité est à peu près identique ; la filtration très soignée avait éliminé une très grosse partie des particules en suspension, et une grande proportion des particules comptées est due à une pollution par des poussières contenues initialement dans la bouteille ou provenant du bouchage, et comme il n'y a pas eu de sédimentation on trouve proportionnellement plus de grosses particules que dans les exemples étudiés précédemment.

TABLEAU VIII

Comptage de particules sur un vin blanc filtré sur plaques stérilisantes ayant une turbidité de 1,8 mg de silice par l

d (micromètres)	n par ml	d_1 à d_2 (micromètres)	$\bar{r}^2$	Δ n par ml	Δ n $\bar{r}^2$
4,4	3000				
		3,5 à 4,4	4	3400	13600
3,5	6400				
		2,8 à 3,5	2,46	3200	7900
2,8	9600				
		2,2 à 2,8	1,56	7600	11900
2,2	17200				
		1,75 à 2,2	1	1200	12000
1,75	29200				
		1,40 à 1,75	0,61	16800	10200
1,40	4600				
		1,25 à 1,40	0,44	40600	17900
1,25	86600				

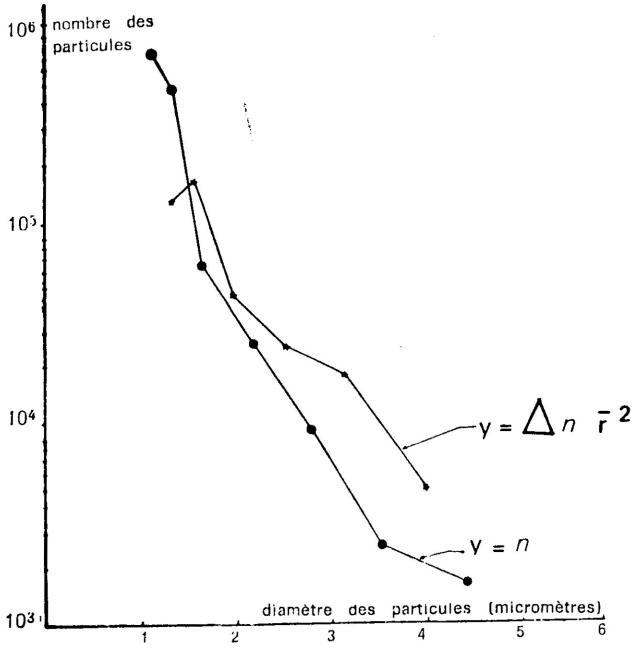


Fig. 11 — Répartition et influence sur la turbidité des particules en fonction de leur taille.

Dans le cas des vins bien filtrés, la turbidité n'est pas toujours en relation directe avec le nombre des particules comptées (tableau IX).

TABLEAU IX

Comptage de particules sur deux vins filtrés sur plaques

Diamètre des particules (micromètres)	Nombre de particules par ml	
	Vin n° 1	Vin n° 2
2,8	400	1800
2,2	900	4000
1,75	3700	8500
1,40	8000	29700
1,25	52500	176000

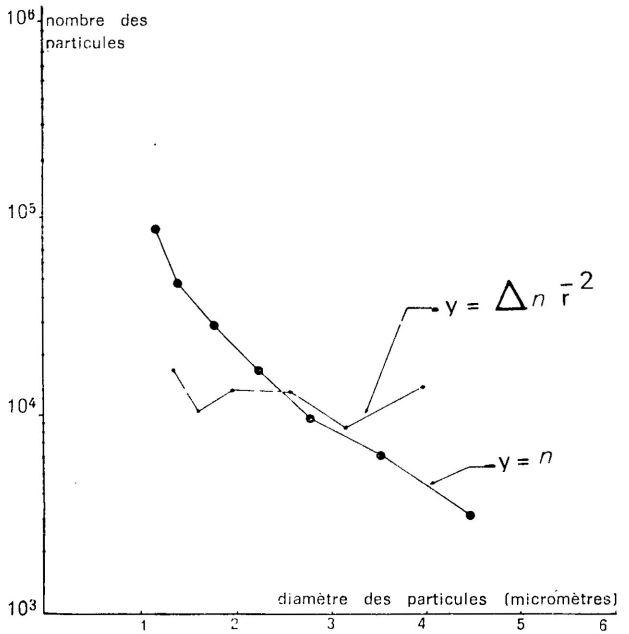


Fig. 12 — Répartition et influence sur la turbidité des particules en fonction de leur taille.

Le vin n° 2 qui a environ quatre fois plus de particules que le vin n° 1, a une turbidité de 2,0 mg de silice par litre, alors que le vin n° 1 a une turbidité de 2,4 mg de silice par litre ; dans le cas du premier vin ce sont les petites particules qui jouent un rôle prépondérant dans la turbidité, mais elles sont trop petites pour pouvoir être comptées.

Dans le tableau X, nous trouvons l'exemple d'un vin préalablement limpide qui a été assez fortement troublé par un développement de levures, la turbidité atteignant 45 mg de silice par litre. La représentation graphique de ce comptage est donnée par la figure 13, la courbe a l'allure caractéristique d'une distribution Gaussienne, le diamètre moyen des levures étant de 4 micromètres environ. La turbidité est, ici, essentiellement le fait des grosses particules. Ce type de répartition des particules se retrouve aussi dans les vins jeunes lorsque les levures et autres grosses particules n'ont pas encore eu le temps de sédimenter. On doit même retrouver cela dans les vins rouges, après la fermentation malo-lactique, et le phénomène est plus durable, car les bactéries étant relativement petites sont assez longues à sédimenter.

TABLEAU X

Comptage de particules sur un vin blanc trouble par un développement de levures et ayant une turbidité de 45 mg de silice par l

d (micromètres)	n par ml	d_1 à d_2 (micromètres)	$\bar{r}^2$	Δ n par ml	Δ n $\bar{r}^2$
7,0	32000				
		5,6 à 7,0	9,92	36000	357000
5,6	68000				
		4,4 à 5,6	5,06	178000	900000
4,4	246000				
		3,5 à 4,4	4	550000	2 200000
3,5	796000				
		2,8 à 3,5	2,46	194000	477000
2,8	990000				
		2,2 à 2,8	1,56	30000	37500
2,2	1 020000				
		1,75 à 2,2	1	34000	34000
1,75	1 054000				
		1,40 à 1,75	0,61	106000	64400
1,40	1 160000				

Il ressort de ces quelques exemples, que le comptage de particules ne constitue pas une méthode qui, à elle seule, est suffisante pour rendre compte de l'état de limpidité d'un vin, excepté peut-être, dans le cas où la turbidité est produite par de grosses particules. Mais son utilisation simultanée avec d'autres méthodes, et plus particulièrement

avec la néphélométrie, permet une définition plus précise de la limpidité du vin et des particules qu'il contient. Il faut surtout retenir que le vin est toujours une suspension d'un nombre élevé de particules, et que ce sont très souvent les petites particules qui affectent le plus la limpidité.

V. UTILISATION DES MEMBRANES FILTRANTES

Les membranes Sartorius ou Millipore que nous avons utilisées, sont en esters de cellulose ; leur structure est très poreuse (les pores représentent 80 p. 100 du volume total) ; ces pores sont uniformes en dimension, et il existe plus de vingt dimensions de pores différentes allant de 0,025 micromètre à 14 micromètres.

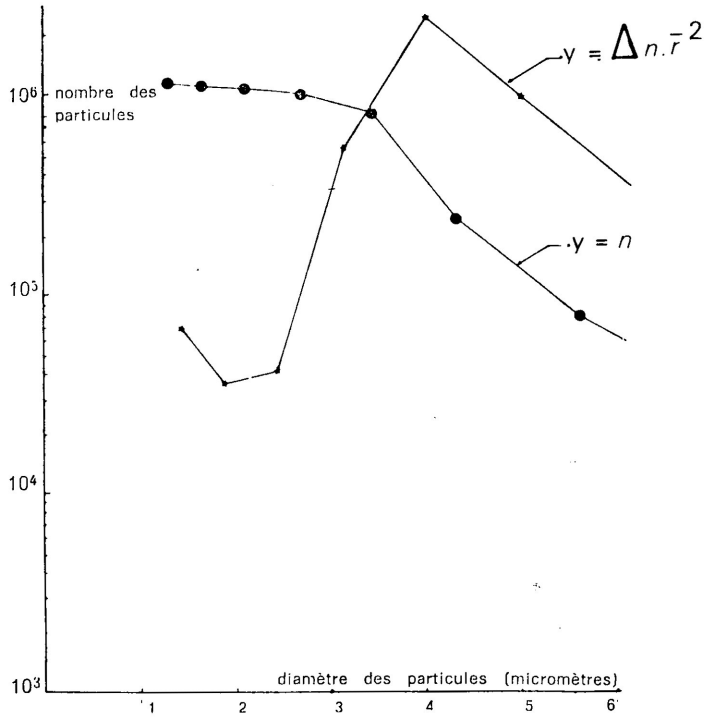


Fig. 13 — Répartition et influence des particules sur la turbidité en fonction de leur taille.

Nous avions pensé pouvoir pallier l'incapacité du compteur électronique à compter les particules de dimètre inférieur à 1,25 micromètre, par l'emploi de membranes filtrantes à pores calibrés. Il nous paraissait intéressant d'effectuer des mesures néphélométriques sur un même vin filtré sur des membranes à pores de dimensions différentes ; nous aurions ainsi pu mesurer l'effet de chaque classe de taille de parti-

cules sur la turbidité. Mais avant d'entreprendre ce travail, nous avons voulu contrôler les conditions de rétention des particules par ces membranes à l'aide du compteur électronique. A cet effet nous avons filtré 50 ml d'un vin blanc sur une membrane de 9,6 cm² de surface de filtration et ayant des pores de 3 micromètres de diamètre, puis nous avons effectué un comptage de particules sur le vin filtré et non filtré (tableau XI).

TABLEAU XI

Comptage de particules sur un vin blanc filtré sur membrane et sur le même non filtré

Diamètre des particules (micromètres)	Nombre des particules	
	Vin non filtré	Vin filtré
4,4	3600	400
3,5	18600	900
2,8	47400	3600
2,2	104800	6400
1,75	169000	14100
1,40	349000	44900
1,25	860800	35800

Si la rétention des particules supérieures à trois micromètres est relativement satisfaisante, il apparaît qu'il y a une rétention importante des particules plus petites, du fait d'un colmatage très rapide d'une membrane, filtrant essentiellement par tamisage. Nous avons une très nette confirmation de l'influence du colmatage sur le nombre de particules en suspension, dans le tableau XII ; dans cet exemple nous avons aussi utilisé une membrane à pores de 3 micromètres de diamètre et de 9,6 cm² de surface filtrante, tous les 50 ml de vin filtré, nous avons prélevé 20 ml de vin sur lequels nous avons effectué un comptage. Même dans les premiers 20 ml de vin filtré, la diminution du nombre de particules est importante et ne fait que s'accentuer par la suite. Dans ces conditions, il n'est guère possible d'utiliser l'association membranes filtrantes et néphélométrie en tant que méthode de mesure précise de la limpidité.

TABLEAU XII

Comptage de particules au cours d'une fitration sur membrane avec colmatage

Diamètre des particules (micromètres)	Vin non filtré	0 à 20 ml	50 à 70 ml	100 à 120 ml	150 à 170 ml	200 à 220 ml
3,5	2000	1600	500	—	—	—
2,8	5300	4000	1500	—	—	—
2,2	39500	10700	4600	—	—	—
1,75	244100	16300	14600	14000	7200	5100
1,40	1794300	284400	253000	224200	138300	158000

CONCLUSIONS

RAYLEIGH (1887), définit le trouble d'un liquide comme étant le résultat d'un phénomène optique dû à la présence de petites particules en suspension qui dévient la lumière de son trajet habituel. A partir de cette définition, nous avons entrepris l'étude des méthodes de mesure de la limpidité sous les deux angles possibles : soit par la mesure de l'effet, c'est-à-dire le phénomène optique, soit par la mesure de la cause, c'est-à-dire le comptage des particules.

Pour la mesure du phénomène optique, il existe de très grosses difficultés techniques pour mesurer la turbidité absolue d'un liquide tel que le vin, que ce soit par néphélométrie ou par absorptiomètrie, aussi avons-nous choisi la mesure néphélométrique partielle sous un angle de 90 °. Il y a entre les résultats obtenus par cette méthode et la turbidité absolue une très bonne corrélation et compte-tenu de la sensibilité de la méthode et de son extrême facilité d'emploi, nous avons jugé qu'elle était la plus apte à nous donner des résultats exploitables.

Le comptage des particules à l'aide d'un compteur électronique représente un réel progrès par rapport à la numération au microscope ; cependant, les résultats n'en sont pleinement exploitables que si cette mesure est complétée par une mesure néphélométrique, car la principale limite de la méthode réside dans le fait que l'appareil ne peut compter que les particules dont le diamètre est supérieur à 1,25 micromètre ; ces particules comptées ne représentent qu'une certaine proportion de la totalité des particules en suspension et leur effet sur la turbidité est variable d'un vin à un autre.

Ces deux méthodes fournissent pour toute étude scientifique de la limpidité des vins des résultats objectifs. Il n'est pas toutefois inutile de les relier à l'appréciation visuelle de la limpidité qui est une des qualités principales de la présentation d'un vin et qui reste, le plus souvent, la seule méthode à la disposition du praticien.

Manuscrit reçu le 7 janvier 1974.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANCONCTANI A. et CONNERY F.E., 1951, Proceedings A.S.B.C., u. 27.

CASPERSSON T., 1932, Kolloid-Z, 60, p. 151.

DE CLERCK J., 1963. **Cours de brasserie,** 2e éd., Université de Louvain, Institut agronomique.

JOBST G., 1925, Ann. Phys., 78, p. 157.

MANDRAU J.L., 1973. Les méthodes de mesure de la limpidité et leur application à l'étude de la clarification des vins. **Thèse 3e cycle,** Université de Bordeaux II.

OSTER G., 1948, Chem. Rev., 43, p. 319.

OSTWALD W., 1927. **Die Welt der vernachlässigten Dimensionen,** 10e éd., Steinkopff.

PEYNAUD E. et LAFON-LAFOURCADE S., 1970. Numération électronique des particules appliquée à l'étude de la limpidité des vins. **Conn. Vigne Vin, 4,** N° 1, 75-90.

RAYLEIGH, 1887, Phil. Mag., 41, p. 477.

RIBEREAU-GAYON J. et PEYNAUD E., 1961. **Traité d'Œnologie,** tome II, Ch. Béranger, Paris.

STAUDINGER H.H., 1953. **Chimie des colloïdes organiques ;** traduit par H.H. GIBELLO, Dunod, Paris.

THORNE R.S.W., 1963. The Problem of Beer Haze Assessment. **Wallerstein Lab. Comm., 26,** N° 89, 5-19.