

Methanol in fruit juices, fermented beverages, alcohol and spirits

1. Natural occurrence of methanol

Independent from every human intervention some primary materials contain methyl alcohol. There are not many ways to produce methyl alcohol, but all French scientists who dealt with the problem like MM. Flanzy, Gabriel Bertrand, Silberstein, Tavernier, Jacquin, and us think that the methyl alcohol CH_3OH is the result of an hydrolysis of methyl groups in the primary material.

The pectins play an important role. Indeed, the hydrolysis of pectin releases methanol, galactose, galacturonic acid and arabinose.

In their recent studies, Tavernier and Jacquin confirmed the role of pectin methylesterase (pectase) as the enzyme responsible for generation of methanol.

The natural presence of methyl alcohol was proved by measuring it in fruit juices. They contain methanol without any manipulation (as for instance, wine making)

After examining the different procedures of grape juice preparation we found out that the grape skin is the main source of methanol in grape juice. Juices obtained by maceration are higher in methanol than those obtained by direct pressing. This hypothesis was confirmed by our experiments on different wine making procedures.

If methyl alcohol is in many sweet fruits already, it is clear that there is a higher level of this alcohol in fermented beverages. This is because of the degradation of the sugar.

2. Fermentation of sugars as a source of methanol

M. Flanzy demonstrated in his dissertation that the alcoholic fermentation of glucose and fructose produces alcohol. He prepared synthetics of these two sugars and introduced a fermentation agent into the solution. After fermentation he found out that 108 g of glucose and 108 g of fructose produce respectively 68 and 48 mg of methyl alcohol. We have controlled these conclusions by an observation that pointed out that the champagnes have a wee bit more of methanol than the wine it is produced of. The relative rise is about 13 mmg per liter. We know that for making champagnes you normally add 22 gr of sugar per liter. This sugar is one half glucose, the other one fructose. Taking the figures of M. Flanzy as a basis, it is easy to calculate the amount of methyl alcohol produced by fermentation in the bottle. In this case we found 11 mmg of methanol in a liter. The correspondence of these figures is interesting as the results came from totally different ways.

Aside of alcohol fermentation which is a weak but certain source of methanol, we should have a look at all wine- making processes. These processes are important for the final content of methyl alcohol in fermented beverages.

3. The process of wine making as a source of methanol

We made some experiments in our station about wine making processes. We chose Pinot Noir as our grapes as they are homogeny and mature. 7 batches of sample were prepared in the following manner:

- a. 'white wine making' grapes were pressed directly and only the juice fermented
- b. 'red wine making' grapes were hand pressed, the juice containing the stalks and skins was fermented
- c. 'red wine making' like b plus stalks and skin from a, so: 1 time juice, 2 times stalks and skin
- d. 'red wine making' with the grapes only, without stalks
- e. 'red wine making' like d, without stalks but with skin from f, so: juice and 2 times skin
- f. Skins are removed by hand, the juice containing the stalks is fermented
- g. 'wine making' like f with the stalks of d, so: juice and 2 times stalks

After complete fermentation the different lots make 2 different sorts of wine: the 'vin de goutte' which is only the liquid, and the 'vin de presse' which is the liquid pressed out of the remaining solid parts (except from a). The drip wines and pressed wines have been stored separately. All the batches are refrigerated, then taken out of refrigeration for a while and refrigerated again. After the 2nd refrigeration the wines are analyzed. Table 1 illustrates the results.

(Table 1...)

First, you see that there is nearly no difference between the drip and pressed wines concerning their content of methanol. This seems to prove that the methanol is produced fast and mixes well with the milieu.

The different types of wine making are very important for the content of methanol. Following is listed the content of methyl alcohol in ascending order:

(a, f, g, b, d, e, c, see original text)

The samples containing the white wine made wine have the lowest concentration of methyl alcohol, so the others, containing solid material, produce more. The stalks are less important than the grape skins. The results show as well that the content of methanol is not proportional to the amount of solid material, at least for our period of time. It could be, that the samples which contain more solid material produce more methanol if their time of fermentation would be longer.

Without discussion it can be confirmed that the amount of methyl alcohol depends on the presence of skin. This means that the red wine making produces wine with much more methyl alcohol than white wine making. So the red wines contain more methyl alcohol than white wine. This fact has already been discovered by authors studying this matter: MM. Flanzy, and more recently G. Bertrand and Silberstein. We thought it would be interesting whether it is the color that enriches the methanol in the wine.

From this point of view, we could ask: are the red wines richer in methanol because they are red or rather because they get another treatment because for their color? The answer is easily given by imaging a experimental protocol in which you make red wine (this expressions means maceration with contact of the skin which will be the color) with white grapes. These wines are going to have the same chemical consistence as the red wines. Another proof would be to add some white skin to a wine of which you know the content of methanol, and measure the content after maceration.

These new series of experiments is realized on white grapes, "thick green", the only one you could find by this time of the year (end of November 1953); 14 batches are prepared:

1. white wine making (champagne method) grapes not hand pressed, extracted volume is 500 cc obtained from 1 kg of grapes, juice is clarified (debourbe*)
2. white wine making (classic method) grapes are hand pressed and the full volume is pressed out (all- wine, debourbe*)
3. red wine making, classic method, hand pressed
4. red wine making, stalks are removed by hand, then pressed; juice and skin
5. red wine making with presence of stalks, the stalks are removed, grapes are pressed and then the stalks are added to the juice
6. red wine making, stalks are removed, but this time with a double load of skins, we added the skins of I
7. red wine making with a double load of skins, the stalks are removed, then added to the juice plus the stalks of I
8. white wine making (champagne method) like I, but in addition of 0.8 g/l pectinase to facilitate the clarifying of the juice
9. wine plus skin, we took 0,5 l of a natural wine of the champagne containing 39 mmg/l methanol and added the skins of 1 kg grapes of 4.
10. wine plus stalks, to 500 l of the same wine we added the stalks of 1 kg grapes provided by 4
11. white wine making (champagne method) grapes not hand pressed, extraction of the 'cuve*e' (50 % of the volume of the grapes), juice not clarified, that means like I, but not clarified
12. white wine making, classic method, grapes hand pressed, juice not clarified, that means like 2, but not clarified
13. wine and double skin, to 0,5 l of the natural wine of the champagne we added the skin of experiments 2 and 7
14. wine and double stalks, to 0,5 l of the same wine we added the stalks of experiments 2 and 6

The skins and stalks added to batches 9, 10, 13 and 14 are carefully washed in order to have a simple maceration without fermenting the sugar of these elements.

The other batches are cultured with yeast. After a fast and complete fermentation and a soutirage the wines are analyzed.

(Table 2...)

Looking at the results we notice interesting things. 1 and 2 have mainly got the same content of methyl alcohol. This means that a light maceration obtained by fast pressing is not enough to have less methanol in the wine.

However, the rise of the content of methyl alcohol is considerable in 3. This is the indisputable proof that the skin of white grapes, as well as of the red grapes, add much more methanol to the wine.

4 has a bit less methanol than 3, this difference is due to the missing of the stalks in 4. This result shows that the stalks provide a wee bit of methanol, but not as much as the skins.

5 confirms the recent conclusions.

6 is wine made with the double amount of skins. You find more methanol than in 4, but the rise is not proportional to the added amount of the skin.

7 shows a rise in methanol with an overload of stalks.

8 corresponds to the juice treated with a diastase pectolysante. Here we find the weakest content of methyl alcohol. The pectic material should add some more methanol to the wine, however the hydrolysis by the diastase could explain that there is less methyl alcohol.

The experiment 9 is especially demonstrative. The maceration of the skin in a ready wine increases the methanol content from $1948 - 39 = 109$ mmg (39 mmg/l is the initial high of methanol in the wine)

Experiment 10 shows the comparative influence of the stalks in the same conditions. Here, the increase of methyl alcohol is $51 - 39 = 12$ mmg/l, so it is less important.

Experiment 11 corresponds to 1 without clarification. It allows us to define the methanol coming from the particles. With $23 - 14 = 9$ mmg/l the increase is quite weak and not comparable to the increase caused by the skin.

Experiment 12 has the same relation to 2 as has 11 to 1. The particles support the increase of methanol, but very limited.

At last, experiments 13 and 14 confirm the results of 9 and 10.

As a conclusion we can say that the solid parts as well as the pectic materials are responsible for the generation of methanol in wine. The skins are the most important parts concerning methanol. So the wines which juices contact the skin during maceration are the highest in methanol. Resulting you can say the content of methanol in a wine depends on the wine making process. The white wines are mostly weaker in methanol than red ones because they are normally made without contact to the skins.

In our conditions of 'white' wine making the wine pressing eventual done by hand doesn't correspond to a sufficient maceration so that the white wines of such a wine making are richer in methanol than those coming from a sudden press of the grapes. (champagne extraction)

In current practice, hand pressed grapes stay for a certain period of time in draining chambers. For this reason wines made in Champagne have a lower content of methanol than white wine coming from other regions.

Concluding, the methanol of a fermented beverage has 3 different resultants:

- natural origin
- the alcohol fermentation of the sugar
- the wine making, and especially the time of maceration of the juice with contact to the solid parts

Humans haven't much influence about the first 2 factors; they could choose special fruits to operate with if they admit that the natural content of methanol is genetically fixed.

However, all practices which elongate the maceration of the juice on contact with the skin increase the content of methyl alcohol in the wine. Besides, the methyl alcohol content of some neutral alcohols is susceptible of making some special wines and aperitifs of this alcoholisation richer in methanol.

We propose to review the methanol content of various beverages. The results are obtained by various authors and ourselves.

(Table 3, The methanol...)

fruit juices:	min	max	mean	
	12	680	141	mg/l
	grapes	black current		

The physiologic action of methanol

From the physiologic point of view, you can't doubt that methanol has got a different behavior than ethanol. As MM G Bertrand and Silherstein show, the human body supports little amounts of methanol and eliminates it partly by the urine. But facing bigger amounts, the body can be intoxicated. This matter has to be precised. Indeed, wine contains antitoxic material which overcomes the inconvenient elements. Luckily it is not in question to make the alcohol thinner or weaker: the recent studies of M. Flanzky concerning the physiologic effects of the wine to rats are particularly eloquent.

As all the figures mentioned before show, there are huge differences in the content of methyl alcohol in beverages of the same category.

As we said already, as far as wines are concerned, the wine making process is important for the amount of methyl alcohol. However, even in identical conditions some grapes provide more methyl alcohol than others. Consequently, the methanol content of grapes could lead to a genetic test to identify grapes with potential of producing more methanol. Tavernier and Jaquin have demonstrated the same genetic varieties in apples used to make apple cider.

Concerning the human physiology, the public health should not be affected by the methanol in fermented or not fermented beverages if they are consummated in reasonable limits. They have been consummated for quite a long time.

The good quality wines in general and especially the French ones, if they are A.O.C. - V.D.Q.S. or V.C.C. ones, have never done any harm to humans if they were consummated in reasonable limits.

Whether they are white, rose* or red, all the wines produced in France and other countries of the world, are prepared under normal and traditional conditions, they do not present any toxicity because of the presence of vitamin C and diastasic elements which are physiologic very interesting and favorable for the health. If you need a proof for that it is enough to mention the heritage of medical prescription in former times and the treatment of some affections, as well as during the convalescence of some operated persons, when good and excellent wines are prescribed.

At last, what can we say than 'Go on, Ladies and Gentlemen, to drink good wine, because despite of some rumors, it stays the 'most healthy and hygienic beverage'' like it said the great Pasteur.

22 ✓ MC.

Le Méthanol dans les jus de fruits, les boissons fermentées, les alcools et spiritueux(*)

par P. FRANÇOT et P. GEOFFROY

* 10/4/41 486

PLAN DE L'ARTICLE.

Comment avons-nous été amenés à étudier ce problème d'abord, et ensuite sur un plan général.

Les origines du méthanol dans les jus de fruits, boissons fermentées et alcools :

- 1°) Origine naturelle - localisation (essais et expérience).
- 2°) Origine provenant des techniques de fermentation : Importance de la macération (essais et expériences).
- 3°) Origine due à la déviation de la fermentation des sucres (essais et expériences).
Importance relative de chacune de ces origines.

I. — Le méthanol dans les jus de fruits.

II. — Le méthanol dans les boissons fermentées.

- 1° Dans les vins de *Vitis vinifera* :
 - a) dans les vins blancs Champagne VNC et autres.
 - b) » rosés Champagne et autres.
 - c) » rouges »
 - d) » mousseux »
(méth. Champenoise, Cuve close, gazéfiés)
- 2° Dans les vins d'hybrides : non interdits - interdits.
- 3° Dans les boissons fermentées autres que les vins :
 - a) Cidres et poirés.
 - b) Dans les boissons fermentées diverses.

III. — Le méthanol dans les alcools.

- 1°) Dans les alcools de fruits :
 - a) dans les alcools de vins et ses sous-produits.
 - b) dans les calvados.
 - c) dans les alcools de fruits autre que raisins et pommes.
- 2°) Dans les alcools de tige.
- 3°) Dans les alcools de grains.
- 4°) dans les alcools d'industrie rectifiés, dits « alcools neutres ».

(*) Conférence donnée à l'Institut National des Fermentations (C.E.R.I.A.), Bruxelles.

IV. — Méthanol dans les vins spéciaux, Apéritifs et Digestifs.

- a) Dans les mistelles (Ratafias, Pineau des Charentes, etc.).
- b) Dans les V. D. N. et V. D. L.
- c) Dans les apéritifs et digestifs.

Action physiologique du Méthanol (facteurs antitoxiques).

Conclusions : Nécessité de faire une discrimination des teneurs en méthanol des boissons et alcools usuellement consommées. — Pourquoi ?...

1° Méthanol : Test chimique important en génétique et en génétique viticole en particulier, ainsi qu'en génétique Pomologique.

2° Pour la santé publique.

3° Permet de faire un choix satisfaisant quant aux boissons fermentées à consommer, ainsi que pour les alcools de bouche.

Les travaux réalisés à la Station d'Expérimentation et de Recherches Viticoles et Oenologiques de Champagne sur le méthanol, remontent à 1952, époque à laquelle nous fûmes informés que le Japon, soucieux de la santé de ses ressortissants, souhaitait que fussent entreprises des recherches permettant de préciser les doses en méthanol des vins, alcools et spiritueux importés. A aucun moment cette requête ne fut considérée, par nous, comme visant spécialement les vins de Champagne; nous possédions alors déjà, quelques documents analytiques de nature à montrer qu'à cet égard, les vins de champagne se trouvaient très favorablement situés dans l'échelle de vins à teneur faible; désireux, toutefois, d'apporter une contribution personnelle plus importante à cette question, nous avons entrepris une série de travaux qui, les résultats s'accumulant et réclamant d'autres précisions, débordèrent finalement les objectifs initialement visés.

Origines du méthanol dans les jus de fruits, boissons fermentées et alcools.

1) Origine naturelle.

Indépendamment de toute intervention directe ou indirecte de l'homme, relative aux manipula-

Méthanol Food

françot, P.

tions qu'il fait subir à la matière première, il est incontestable que celle-ci renferme déjà d'une façon normale et naturelle une certaine quantité de méthanol. Les travaux concernant la genèse chimique de cet alcool ne sont pas très nombreux, mais tous les chercheurs français qui se sont penchés sur ce problème, parmi lesquels en particulier MM. Flanzy, Gabriel Bertrand, Silberstein, Tavernier, Jacquin et nous-mêmes, ont été assez logiquement amenés à penser que l'alcool méthylique CH_3OH pouvait résulter d'une hydrolyse de groupements méthylés présents dans la matière première.

Dans cet ordre d'idées, il apparaît dès lors que les matières pectiques jouent à cet égard un rôle important. En effet, comme on le sait, les pectines fournissent par hydrolyse, du méthanol, du galactose, de l'acide galacturonique et de l'arabinose.

Dans une étude récente, Tavernier et Jacquin ont confirmé que la pectine méthylestérase, ou pectase, était l'enzyme responsable de la déméthylation de l'acide pectinique avec libération de méthanol.

La présence naturelle de méthanol est prouvée par les dosages réalisés sur les jus de fruits qui, indépendamment de toute manipulation ultérieure accusent toujours une certaine teneur en cet alcool.

Certaines observations portant sur les procédés d'obtention des jus de raisins nous ont amenés à envisager la pellicule comme étant un élément particulièrement déterminant de leur richesse en méthanol. En effet, les jus de macération se sont toujours signalés comme plus pourvus en cet alcool que ceux qui provenaient d'un pressurage direct. Cette notion fondamentale a été par la suite très largement confirmée par une série d'expériences relatives à des types de vinifications différentes.

Si, comme nous venons de le dire, le méthanol préexiste dans la plupart des fruits sucrés, il convient de faire remarquer que les boissons fermentées qui en découlent, en sont toujours systématiquement plus riches. Ce fait provient d'abord de la dégradation proprement dite des sucres.

2) *Origine due à la fermentation des sucres.*

M. Flanzy a montré dans sa thèse que la fermentation alcoolique du glucose et du lévulose, produisait du méthanol. Il prépara à cet effet des solutions synthétiques de ces sucres, les ensemença et trouva qu'après fermentation 108 gr de glucose et 108 gr de lévulose produisent respectivement 68 et 46 mmgr. de méthanol. Nous avons été à même de contrôler ces conclusions par une observation selon laquelle les champagnes sont légèrement plus riches en méthanol que les vins nature dont ils proviennent. L'augmentation relative est ressortie à 13 mmgr. par litre sur la

moyenne des résultats enregistrés. Sachant qu'une prise de mousse normale correspond environ à une addition de 22 gr. de sucre par litre se dédoublant par moitié en glucose et lévulose, il est facile de calculer, en prenant pour bases les nombres de M. Flanzy, la quantité de méthanol fournie par la fermentation en bouteille. Nous trouvons dans ce cas 11 mmgr. de méthanol par litre. La concordance manifeste de ces nombres apporte une confirmation très intéressante à des résultats obtenus par des voies totalement différentes.

A côté de la fermentation alcoolique, qui comme nous venons de le voir, est une source faible mais certaine de méthanol, il convient maintenant d'envisager toutes les pratiques de vinification dont les répercussions sur la teneur finale en méthanol de la boisson fermentée peuvent être très importantes.

3) *Origine due aux techniques de vinification.*

Nous avons réalisé à la Station un certain nombre d'essais de vinification portant sur des raisins de Pinot Noir choisis pour leur homogénéité de composition physique et de maturité. 7 lots ont été constitués correspondant aux traitements suivants :

- a) Vinification en blanc ; pressurage direct des raisins et mise en fermentation du moût seul.
- b) Vinification en rouge, foulage du raisin à la main et mise en fermentation de l'ensemble, donc jus plus rafle, plus pellicules.
- c) Vinification en rouge comme b) avec adjonction des pellicules et des rafles de a). Par conséquent : moût + 2 fois pellicules + 2 fois rafles.
- d) Vinification en rouge de raisins égrappés :
- e) Vinification en rouge, après égrappage, donc comme d) avec adjonction des pellicules de f). Par conséquent moût + 2 fois pellicules.
- f) Enlèvement des pellicules à la main, puis vinification du jus en présence des rafles seules.
- g) Vendange traitée comme f) avec adjonction des rafles de d). Par conséquent : moût + 2 fois rafles.

Après fermentation complète, ces différents lots ont fourni du vin de goutte après décuvage et du vin de presse après pressurage des matières solides restantes (à l'exception de a) vinifié en blanc). Les vins de goutte et de presse ont été conservés séparément.

Tous ces vins furent ensuite mis au froid, soutirés une première fois, remis au froid encore. Après un autre soutirage fin clair, les vins furent soumis aux analyses.

Le tableau ci-après donne les résultats trouvés :

TABLEAU I.

PINOT NOIR	Méthanol mmg/l	Degré alcool.	Acidité totale SO ₂ H ₂ g/l	reduction of sugar		pH	Méthanol %
				Sucre Mat. réduct. g/l	Ethanol % 0,035		
a) Vinifié en blanc	35	12°2	6,1	2,75	2,8	0,12	
b) Goutte } Presse } rouge normal	111	11°3	3,0	0,95	3,6	0,15	
échantillon accidenté							
c) Goutte } Presse } rouge double marc	143 142	11°6 11°3	3,0 2,8	1,2 1,0	3,8 3,8	0,16 0,13	
d) Goutte } Presse } rouge égrappé	130 100	12° 12°	3,7 4,5	1,0 0,95	3,34 3,28	0,10 0,16	
e) Goutte } Presse } rouge double pellicule	143 138	11°3 11°3	3,4 —	1,25 —	3,6 3,6	0,15 0,06	
f) Goutte } Presse } rafle seulement	55 53	11°7 11°05	— 4,8	— 1,2	3,8	0,06 0,07	
g) Goutte } Presse } double rafle	61 63	11°3 11°	4,6 4,6	0,8 1,0	3,25 3,33	0,07 0,16	

En premier lieu, il ressort de ces chiffres qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre les teneurs en méthanol des vins de goutte et de presse. Ce fait semble prouver que la formation du méthanol est rapide et que ce dernier se répartit aussitôt d'une façon homogène au sein du milieu.

Les variations du méthanol en fonction des types de vinifications sont très significatives. Par ordre de teneurs croissantes nous trouvons :

a) Vinification en blanc	35 mmg/l.
f) Jus + rafles seules	55 »
g) Jus + doubles rafles	61 »
b) Rouge normal (rouge + marc)	111 »
d) Rouge + pellicules seules ...	100 à 130 »
e) Rouge + doubles pellicules ...	143 »
c) Rouge + double marc	143 »

L'échantillon vinifié en blanc est le moins riche en méthanol, par conséquent les matières solides de la vendange sont toutes génératrices de méthanol à des degrés divers. Les rafles jouent à ce titre un rôle bien moins important que les pellicules. Ces résultats montrent aussi que les augmentations de méthanol ne sont pas proportionnelles à la quantité de matières solides présentes dans le milieu, tout au moins pour les durées de macération propres à nos essais. Il est très possible que par

un contact prolongé dans le temps, les quantités de méthanol des échantillons surchargés en rafle ou en pellicules eussent été plus importantes.

Il ressort en tout cas indiscutablement que l'enrichissement d'un milieu en méthanol est surtout imputable à la présence de pellicules. Du point de vue pratique cela revient à dire que les vinifications en rouge donnent naissance à des vins beaucoup plus riches en méthanol que ceux qui sont issus d'une vinification en blanc. Par voie de conséquence, il faut donc s'attendre à trouver plus de méthanol dans les vins rouges que dans les vins blancs ; cette particularité était déjà apparue aux auteurs ayant étudié cette question : MM. Flanzy, et plus récemment G. Bertrand et Silberstein. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher si l'influence enrichissante des pellicules était liée à leur couleur, en d'autres termes si le principe générateur de méthanol contenu dans les pellicules relevait des matières colorantes.

Envisagée sous cet angle, la question se résume à ceci : les vins rouges sont-ils plus riches en méthanol que les vins blancs parce qu'ils sont rouges ou bien parce que dans le dessein de leur communiquer de la couleur, ils subissent de ce fait une vinification spéciale ? La réponse à cette question peut être facilement obtenue en imaginant un protocole expérimental selon lequel on vinifiera en « rouge » (cette expression devant être comprise sous son

sens large de macération au contact des pellicules, quelle que soit la couleur de celles-ci) des raisins blancs. Il va de soi que les vins rouges obtenus de cette façon, sont toujours blancs, bien que leur composition chimique les apparente davantage à des vins de café ou des vins rouges. Une épreuve tout aussi démonstrative consiste à ajouter des pellicules blanches à un vin dont on connaît la teneur en méthanol, puis à l'y redoser après quelques temps de macération.

Cette nouvelle série d'essais fut réalisée sur des raisins blancs « Gros Verts », les seuls que nous trouvâmes facilement à cette époque de l'année (fin Novembre 1953), 14 lots furent constitués :

1) *Vinification en blanc (extraction champenoise)*. — Raisins non foulés, volume extrait = 500 cc à partir d'un kg de raison (« cuvée » = moût débourbé).

2) *Vinification en blanc, méthode classique*. — Raisins foulés, extraction de la totalité du moût de presse (« tout-vin » blanc) moût débourbé.

3) *Vinification « en rouge », méthode classique*. — Foulage à la main.

4) *Vinification « en rouge » égrappé*. — Raisins égrappés à la main, foulés (moût + pellicules).

5) *Vinification du moût en présence des rafles seulement*. — Raisins éraflés, pressurés, rafles ajoutées au moût.

6) *Vinification en rouge égrappé*. — mais en présence d'un poids double de pellicules : raisins égrappés, écrasés, auxquels on a ajouté les pellicules de I.

7) *Vinification du moût en présence d'un poids double de rafles*. — Raisins éraflés, écrasés ; ajouter au moût les rafles séparées, plus les rafles de I.

8) *Vinification en blanc (méthode champenoise)*. — Comme I, mais addition au moût d'une pectinase 0 g 8/1, destiné à faciliter le débouillage du moût.

9) *Vin + pellicules*. — On a pris 0,500 l d'un vin nature de champagne, renfermant 39 mmg/l de méthanol, auquel on a ajouté des pellicules de 1 kg de raisins provenant de 4.

10) *Vin + rafles*. — Dans 0,500 l du même vin on a ajouté les rafles de 1 kg de raisins provenant de 4.

11) *Vinification en blanc (extraction champenoise)*. — Raisins non foulés, extraction de la « cuvée » (50 % en volume du poids de raisins mis en œuvre). Moût non débourbé. Donc comme I, mais non débourbé.

12) *Vinification en blanc, méthode classique*. — Raisins foulés. Moût non débourbé. Donc comme 2, mais non débourbé.

13) *Vin + doubles pellicules*. — A 0,500 l du même vin nature de Champagne ajouter les pellicules provenant des essais 2 et 7.

14) *Vin + doubles rafles*. — A 0,500 l du même vin, ajouter les rafles des essais 2 et 6.

Les pellicules et rafles ajoutées aux essais 9, 10, 13, 14 ont été soigneusement lavées à l'eau, de manière à réaliser au contact du vin une simple macération sans fermentation du sucre d'imprégnation apporté par ces éléments.

Les autres ont été très légèrement levurés ; après fermentation rapide et complète suivie d'un soutirage, les vins furent analysés.

Les résultats figurent dans le tableau qui suit :

TABLEAU II.

N°	Méthanol en mmg/l	Degré alcoolique	Rapport Méthanol % Ethanol
1	14	8°6	0,02
2	13	8°05	0,02
3	184	7°55	0,30
4	184	8°65	0,24
5	40	9°1	0,05
6	215	7°85	0,34
7	66	7°05	0,11
8	10	7°85	0,015
9	148	9°2	0,20
10	51	9°35	0,07
11	23	8°3	0,03
12	30	7°8	0,05
13	265	8°65	0,38
14	78	8°8	0,11

L'examen de ces chiffres appelle d'intéressantes remarques. 1 et 2 ont des teneurs pratiquement égales. Il semble donc que la légère macération résultant d'un foulage rapide ne suffise pas à engendrer ultérieurement du méthanol.

Par contre, augmentation considérable chez 3. C'est la preuve indubitable que les pellicules de raisins blancs, aussi bien que celles de raisins noirs contribuent à un très net accroissement de la teneur en méthanol.

4 est légèrement moins riche que 3, la différence devant être imputée à l'absence de rafles chez 4. Ce résultat montre clairement que si les rafles contribuent à provoquer la formation d'une certaine quantité de méthanol, leur influence n'est guère comparable à celle des pellicules.

5 confirme qualitativement la conclusion précédente.

6 correspond au vin provenant du moût au contact d'une quantité double de pellicules. On y trouve une teneur en méthanol nettement supérieure à 4, sans toutefois que l'augmentation constatée soit proportionnelle à la quantité de pellicules introduites.

7 indique un enrichissement imputable à la surcharge en rafles.

8 correspond au moût traité par une diastase pectolysante. C'est là qu'on retrouve la teneur la plus faible. En admettant que les matières pectiques concourent elles aussi dans une certaine mesure à enrichir le milieu en méthanol, l'hydrolyse de ces substances par la diastase peut expliquer la diminution de méthanol trouvée ultérieurement.

L'essai 9 est particulièrement démonstratif; la simple macération des pellicules dans un vin fait l'enrichit nettement en méthanol; l'augmentation dans notre essai ressort à $1948 - 39 = 109$ mmg (39 mmg/l représentent la teneur initiale du vin utilisé).

L'essai 10 montre l'influence comparative des rafles dans les mêmes conditions; ici l'enrichissement n'est que de $51 - 39 = 12$ mmg/l. C'est-à-dire beaucoup moins important.

L'essai II qui correspond à I non débourbé permet de définir la part qui revient aux bourbes dans la formation du méthanol. Elle ressort ici à $23 - 14 = 9$ mmg/l; l'influence enrichissante des bourbes est donc bien faible, et là encore elle ne saurait être comparée à celle des pellicules.

Dans l'essai 12, qui réunit vis-à-vis de 2 les mêmes conditions que II vis-à-vis de I, l'apport de méthanol dû aux bourbes est un peu plus élevé, mais tout de même encore bien limité.

Enfin, les essais 13 et 14 confirment les résultats obtenus déjà par 9 et 10.

Tous ces essais nous amènent finalement aux conclusions suivantes: les parties solides de la vendange ainsi que les matières pectiques contiennent des principes générateurs de méthanol.

Ce sont les pellicules qui jouent à cet égard le rôle le plus déterminant. Par conséquent les vins les plus riches en méthanol sont ceux qui proviennent d'une macération des moûts au contact de la vendange entière. Du point de vue pratique, il en résulte que la teneur en méthanol d'un vin dépend surtout de la façon dont il a été vinifié. Les vins blancs sont toujours plus pauvres en méthanol que les vins rouges, car on ne les fait, en général, jamais fermenter au contact des pellicules.

↳ Dans les conditions de nos essais de vinification en blanc, le foulage éventuel effectué à la main ne correspondait pas à une macération suffisante pour que les vins blancs issus d'une telle vinification fussent sensiblement plus riches en méthanol que ceux qui résultaient d'un pressurage immédiat des raisins (extraction champenoise).

↳ Dans la pratique courante il en est souvent autrement, car la vendange foulée séjourne toujours un certain temps dans les chambres d'égouttage et les égouttoirs. C'est ce qui explique que les teneurs en méthanol trouvées dans les vins champenois se soient toujours montrées inférieures à celles des vins blancs des autres régions que nous avons pu examiner.

En résumé, la teneur en méthanol d'une boisson fermentée paraît être la résultante de trois phénomènes:

- une origine naturelle,
- la fermentation alcoolique des sucres,
- les techniques de vinification, et en particulier la durée de macération des jus au contact des matières solides.

L'homme n'a que peu de prise sur les deux premiers facteurs. Encore peut-il opérer une sélection dans les cépages, si l'on admet que la teneur naturelle en méthanol possède un caractère de spécificité génétique.

Par contre, toutes les pratiques tendant à prolonger la macération du jus au contact des pellicules ont pour effet d'enrichir les vins en méthanol. De même, la teneur propre en méthanol de certains alcools dits neutres est susceptible d'enrichir certains vins spéciaux et apéritifs résultant d'une telle alcoolisation.

Nous nous proposons maintenant de passer en revue les différentes boissons en indiquant les teneurs en méthanol que différents auteurs et nous-mêmes y avons trouvées.

LE METHANOL

dans les jus de fruits, les boissons fermentées et les alcools.

black currant

NATURE DES PRODUITS	Nombre d'échantillons	Variations des teneurs en méthanol en mg/l			Variations du rapport en % en poids Méthanol/Ethanol		
		Minima	Minima	Moyennes	Minima	Minima	Moyennes
I. - JUS DE FRUITS <i>Juice de raisin</i>	24	12 (raisin) <i>Suisse</i>	680 cassis édulcoré <i>Suisse</i>	141			
1° VINS DE VITIS VINIFERA	II. - BOISSONS FERMENTÉES						
a) Vins blancs : <i>white wine</i> Nature de Champagne	28	15 Chard. VMY	64 Chard. Mesnil/0	32	0,02 VMY	0,07 M. S/O	0,04
Divers	95	20 Aligoté Diois 1952	136 Marestel Savoie 1952	75	0,02 Aligoté du Diois	0,12 Savoie	0,08
b) Vins rosés.	16	40 Voigny 1955	146 Bourgogne 1950	78,5	0,06 Alsace P.N.	0,15 Bourgogne	0,10
c) Vins rouges : <i>red wines</i>	33	67 Vertus 1954-55	194 Bouzy 1953	128	0,07 Mareuil 1952	0,21 Mancy 1955	0,15
Rebêche de Champagne	5	196 T. Puits	253 T. Puits	230	0,25 T. Puits	0,34 T. Puits	0,31
Divers		98,5 Aramon Carignan	271 Ord. 10 ⁿ	163	0,10 Beaujolais et Chiroub.	0,33 de C.C. 10 ⁿ	0,17
d) Vins mousseux : <i>sparkling wine</i> Champagnes	55	3 Bouzy SA	67 Brut SA	34	0,03 Brut SA	0,06 Brut SA	0,05
Mousseux divers	3	78 Chard. Burgy	121 Consté d'Arnier	99	0,07 Méth. champ.	0,14 Cuve Close	0,12
2° VINS D'HYBRIDES							
H.P.D. non interdits : Blancs	25	4 Seibel 15051 4986	279 SV-1952 12.375	83	0,04 Seibel 4986	0,4 SV 12.375	0,083
Rosés	11	9 Seibel 10878	90 SV 2007	58	0,01 Seibel 10878	0,12 SV 2007	0,065
Rouges	23	169 J. S. 26205	366 8357 S1 Arba	231	0,18 JS 26205 Blois	0,34 S. 3357 Alger	0,27
H.P.D. interdits : Blancs	7	76 Jacquez 1953 Ardèche	148 Noah 1952 Loire I.	101	0,10 Jacquez 1953 Ardèche	0,17 Noah 1952 L. I.	0,13
Rouges	17	169 Clinton 1952 Ardèche	339 Noah 1953 S. et L.	262	0,20 Clinton Ardèche	0,44 Noah S. et L.	0,35

2500/1

NATURE DES PRODUITS	Nombre d'échantillons	Variations des teneurs en méthanol en mg/l			Variations du rapport en % en poids Méthanol/Ethanol		
		Minima	Minima	Moyennes	Maxima	Maxima	Moyennes
3° BOISSONS FERMENTÉES AUTRES QUE LES VINS :							
<i>alcool blanc</i> Cidres	63	27 Fertile 1952 I. et V.	445 Grise Dieppoise S. I.	164,5	0,11 Fertile 1952 I. et V.	1,26 Grise Dieppoise S. I.	0,46
✓ Poirés <i>pear</i>	14	6 Souris 1952	691 Chenevr. 1952 (blettes)	188	0,01 Souris 1952	1,17 Chenevr. 1952 (blettes)	0,40
✓ Cerises <i>cherry</i>	5	158 Royales Belgique	335 rouges Belgique	276	0,17 Royales	0,41 rouges	0,34
Pommes + Poirés <i>apples pears</i>	3	46 1954 Belgique	354 1953 Belgique	173	0,05 1954	0,37 1953	0,18
Prunes	2	400 Altesse 1953	504 Altesse 1954	452	0,52 Altesse 1953	0,79 Altesse 1954	0,65
Pommes + Prunes <i>apple</i>	1			168			0,20
III. - ALCOOLS							
1° Alcools de fruits.							
a) Alcools de vins et sous-produits							
Eaux-de-vie :	41	181 Cognac 1910	2425 Fine Marne 1900	613	0,04 Armagnac 1952	0,60 Fine Marne 1900	0,17
Fines de Lies	6	568 Anjou 1953	3300 Bourgogne	1393	0,22 Lies de rouges Bourgogne	0,87 Lies de Blancs Bourgogne	
Marc	102	96 Carrago Riviera	26.240 Maddaloire N. A. Brut	4760	0,40 Frontignan	6 Italie	1,10
b) Calvados	29	911 Céance Orne	2560 Sens I. et V.	1701	0,13 Orne	0,28 I. et V.	0,31
<i>fruit other than grapes</i> c) Fruits autres que raisins et pommes. <i>apple</i>	5	1002 Kirsch	5975 Mirabelle	2022	0,33 Kirsch	0,83 Mirabelle	0,50
✓ 2° Alcools de tiges : Rhums <i>Rum</i>	6	0 Docks rémois	145 Docks rémois	73	0,01 Négrita	0,03 Docks rémois	0,02
✓ 3° Alcools de grains : Whisky et Gins	13	0 Whisky et certains Gins	956 Gin Marie Brizard	272	0 Whisky et Gin anglais	0,02 Gin Marie Brizard	0,03
✓ 4° Alcools d'industrie rectifiés dits « alcools neutres » <i>neutral spirits</i>	4	0 Charbonneau	1500 Nadal Port-Vendres	762	0 Charbonneau	0,19 Nadal	0,097

NATURE DES PRODUITS	Nombre d'échantillons	Variations des teneurs en méthanol en mg/l			Variations du rapport en % en poids Méthanol/Ethanol		
		Maxima	Maxima	Moyennes	Maxima	Maxima	Moyennes
IV. - VINS SPECIAUX							
APERITIFS et DIGESTIFS :							
a) Mistelles : Ratafias	8	52 Goisses 1949	461 Bourgogne	192	0,04 Champ. Goisses 1949	0,36 Champ. Goyard	0,14
b) V.D.L. et V.D.N. : Frontignan (Muscat) (V.D.L.)	4	255	450	418	0,21	0,52	0,34
Banyuls (V.D.N.)	8	151 Collioures	374 Port-Vendres 1955	210	0,10 Collioures	0,29 Port-Vendres 1955	0,15
✓ Apéritifs	4	137 Martini- Rossi	325 Dubonnet	225	0,11 Cinzano	0,26 Dubonnet	0,17
Digestifs	1			184	0,08 Berger Anisette		

Action physiologique du méthanol.

Du point de vue physiologique, il n'est pas douteux que le méthanol a un comportement très différent de l'éthanol. Comme l'indiquent MM. G. Bertrand et Silberstein, l'organisme humain le supporte en petites quantités et l'élimine partiellement par l'urine. Mais en quantités plus grandes, il peut y avoir intoxication. Le seuil reste évidemment à préciser. Par ailleurs le vin renferme sans aucun doute des substances antitoxiques qui limitent incontestablement les inconvénients inhérents à la présence d'éléments moins favorables. Il ne saurait être question heureusement pour le vin d'une simple dilution d'alcools : des travaux récents de M. Flanzky concernant les effets physiologiques du vin sur les rats sont particulièrement éloquentes à cet égard.

Conclusions.

Ainsi que le montrent tous les chiffres cités précédemment, il existe de grandes variations dans les teneurs en méthanol à l'intérieur d'une même catégorie de boissons.

Comme nous l'avons dit, pour ce qui est des vins, par exemple, les différences proviennent certes du type de vinification utilisé, mais il apparaît aussi que, toutes conditions égales par ailleurs, certains cépages apportent plus de méthanol que d'autres. Il en résulte que la teneur en méthanol peut constituer éventuellement un test génétique intéressant susceptible de permettre un classement différentiel des cépages cultivés et même, comme les travaux intéressants de Tavernier et Jacquin l'ont montré, dans le domaine de la génétique des variétés de pommes à cidre.

Par ailleurs dans le cadre de la physiologie humaine, soit de la santé publique, les teneurs en méthanol des boissons fermentées ou non, usuellement consommées ne doivent pas présenter, étant donné l'utilisation qui en a été faite depuis les temps les plus reculés, lorsque, bien entendu elles sont absorbées dans des limites raisonnables, d'effets toxicologiques quelconques.

D'ailleurs, les bons vins en général, et ceux de France en particulier, qu'ils soient A.O.C. - V.D. Q.S. ou V.C.C. n'ont jamais fait, tant s'en faut, de mal à personne lorsqu'ils sont, comme nous venons de le préciser, pris à doses raisonnables.

Qu'ils soient blancs, rosé ou rouges, lorsque tous ces vins, de tout temps produits aussi bien en France que dans les autres pays du monde, sont élaborés dans des conditions de production normales et traditionnelles, ils ne présentent aucune toxicité quelconque par suite de la présence dans ces derniers d'éléments vitaminiques et diastatiques fort intéressants sur le plan physiologique et très favorables par ailleurs pour la santé. S'il fallait en apporter des preuves, il suffirait de considérer le témoignage patent des prescriptions médicales fort anciennes et encore d'actualité réalisées dans le cadre du traitement de certaines affections, ainsi que dans celui de la convalescence de certains opérés dans lesquelles les bons et excellents vins de France et d'ailleurs sont ordonnés.

Et puis, quoiqu'on puisse en dire, continuez, Messieurs, à boire de bons vins, car ceux-ci resteront malgré vents et marées « *la plus saine et la plus hygiénique des boissons* », comme l'a dit fort justement le grand Pasteur.