

**ΧΗΜΕΙΑ.**— Ζυμώσεις γλεύκους κοινῆς ἀμπέλου μετὰ προσθήκην ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ, — ὑπὸ Ἄνδρ. Δ. Σαραντοπούλου\* Ἀνεκoinώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Σχετικῶς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ χαλκοῦ καὶ δὴ τοῦ ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς οἰνοπνευματικῆς ζυμώσεως τοῦ γλεύκους τῆς κοινῆς ἀμπέλου ἔχουσιν ἀσχοληθῆ πολλοὶ καὶ ἔχουσι καταλήξει εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ ζύμωσις τοῦ γλεύκους τῆς ἀμπέλου παρουσίᾳ τοῦ ἄλατος τούτου δὲν δύναται νὰ φθάσῃ εἰς τὸ τέσμα τῆς. Γίνεται ἔναρξις ζυμώσεως, ἡ ὁποία σὺν τῷ χρόνῳ ἐπιβραδύνεται καὶ εἰς τὸ τέλος σταματᾷ μὴ δυναμένη πλέον νὰ ἐπαναρχίση· ὡς ἐκ τούτου δὲ τὸ γλεύκος μένει ἡμιζυμωμένον.

Εἰς τὰ Annales de la Brasserie et de la Distellerie τῆς 10-8-34 ὁ Marc H. Van Laer, directeur de l'institut nationale des industries de fermentation de Bruxelles δημοσιεύει ὀλόκληρον διατριβὴν ἐπὶ τῆς ἐπίδρασεως τοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς ζυμώσεως τοῦ ζύθου καὶ ἐπὶ τῆς καθόλου ποσείας τῆς ζυμώσεως αὐτοῦ παρουσίᾳ τοῦ ἀνωτέρω μετάλλου.

Προτοῦ ἀναφέρωμεν περὶ τῆς ἐρευνῆς εἰς τὴν ὁποίαν προέβημεν καὶ περὶ τῶν ἀποτελεσμάτων, ἅτινα μέχρι σήμερον ἐξηγώμεν ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ ἐπὶ τῆς οἰνοπνευματικῆς ζυμώσεως τοῦ γλεύκους τῆς ἀμπέλου τονίζομεν ὅτι συμφωνοῦμεν εἰς σημεῖα τινὰ τῆς ὡς ἄνω διατριβῆς τοῦ Marc H. Van Laer.

α') Ἐπιβεβαιωθῆ τὴν ἀπορρόφησιν χαλκοῦ ὑπὸ τῆς ζύμης καὶ ἐπομένως τὴν ἐλάττωσιν τῆς ἀρχικῶς τεθείσης ποσότητος χαλκοῦ μετὰ τὸ πέρασ τῆς ζυμώσεως.

β') Ἡ θερμοκρασία τῆς ζυμώσεως ὀφείλει νὰ εἶναι ἄνω τῶν 22 βαθμῶν Κελσίου, τὰ δὲ καλύτερα ἀποτελέσματα ἐπετύχομεν μεταξὺ 28-32° Κ.

γ') Ἡ παρουσία τοῦ χαλκοῦ ἐπιβραδύνει τόσον τὴν ἔναρξιν τῆς ζυμώσεως ὅσον καὶ τὸ τέσμα αὐτῆς.

Ἡδη εἰσερχόμεθα εἰς τὸ κύριον θέμα τῆς ἐπὶ παρουσίᾳ τοῦ ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ ζυμώσεως τοῦ γλεύκους τῆς ἀμπέλου. Ἀπὸ τοῦ ἔτους 1938 ἠρχίσασμεν χρησιμοποιοῦντες τὸν ἐνυδρὸν θειϊκὸν χαλκόν, ἀφ' ἑνὸς πρὸς ζύμωσιν τοῦ γλεύκους τῆς ἀμπέλου καὶ ἀφ' ἑτέρου πρὸς κατάπανσιν καὶ σταμάτημα τῆς ζυμώσεως τοῦ γλεύκους παρουσίᾳ θειώδους ὀξέος. Τονίζομεν ὅτι παρουσία θειώδους ὀξέος ὁ ἐνυδρὸς θειϊκὸς χαλκὸς ἐπιδρᾷ τελείως ἀντισηπτικῶς ἐπὶ τῆς καθόλου ζυμώσεως τοῦ γλεύκους τῆς ἀμπέλου· παρατηρήσαμεν ὅμως ἑξαιρέσεις τινὰς κατὰ τὰς

\* **ANDRÉ D. SARANTOPOULOS** : Sur l'influence de sels de cuivre sur la fermentation alcoolique de moût des raisins.

όποιας ἢ ζύμωσις δὲν ἠμποδίσθη, πάντως ὁμως δὲν ἔφθασεν εἰς τὸ κανονικὸν τέρας, ὃ δὲ παραχθεὶς οἶνος ἐκ τῆς ζυμώσεως ταύτης δὲν ἦτο διατηρήσιμος. Ἐκ τούτου δέον νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ὑπάρχουν φυλαὶ σακχαρομυκήτων ἀντέχουσαι εἰς τὴν ἐπίδρασιν τῶν δύο ὡς ἄνω ἀντισηπτικῶν σωμάτων, ἐφ' ὅσον ἐννοεῖται ἡ ποσότης τούτων δὲν ὑπερβαίνει ὠρισμένα ὅρια. Ἐπὶ τοῦ θέματος ὁμως τούτου θέλομεν ἐπανέλθει καθ' ὅσον δὲν ἐπερατώσαμεν τὰς ἐπ' αὐτοῦ ἐρεῦνας μας.

Τὸ 1940 ἐθέσαμεν ὑπὸ ζύμωσιν τὰ κάτωθι δείγματα εἰς φιάλας εἰς τὸ ἐν Καλάμαις Ἐργοστάσιον τῆς Α.Ε.Γ.Β.

1ον γλεῦκος	B <sup>ε</sup> 12	με	0.3 ‰	ἐνύδρον	θειϊκοῦ	χαλκοῦ
2ον	»	B <sup>ε</sup> 12	» 0.5 ‰	»	»	»
3ον	»	B <sup>ε</sup> 12	» 1.0 ‰	»	»	»

Ἄπαντα τὰ δείγματα ταῦτα μετὰ παρέλευσιν δωδεκαῶρου ἤρχισαν ζυμούμενα.

Ἐπίσης ἰδιαιτέρως ἐθέσαμεν εἰς ζύμωσιν τρία δείγματα μετὰ τὰς κάτωθι ἀναλογίας ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ καὶ θειώδους ὀξέος ἐπίσης εἰς φιάλας.

4ον γλεῦκος	12 B <sup>ε</sup>	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.3 ‰	καὶ	SO <sub>2</sub>	0.2 ‰
5ον	»	12 B <sup>ε</sup>	» 0.5 ‰	»	»	0.2 ‰
6ον	»	12 B <sup>ε</sup>	» 1.0 ‰	»	»	0.2 ‰

Ἄπαντα τὰ δείγματα ταῦτα παρέμειναν ἀζύμωτα. Τὰ ὑπ' ἀριθ. 1ον, 2ον καὶ 3ον μετὰ παρέλευσιν 22 ἡμερῶν ἐζυμώθησαν τελείως καὶ τὸ προϊόν ἦτο ἐξαιρετικῆς ποιότητος.

Ἡ ὑποστάθμη τῶν οἴνων τούτων ἐξετασθεῖσα εὐρέθῃ ἔχουσα 2½ φορὰς μεγαλυτέραν περιεκτικότητα εἰς χαλκὸν ἀπὸ τὴν τοῦ μάρτυρος. Τοῦτο δὲ δεικνύει ὅτι ὁ μύκης καθ' ἑαυτὴν τὴν διάρκειαν τῆς ζυμώσεως ἀπορροφᾷ χαλκόν.

Ἐπίσης ἐθέσαμεν εἰς ζύμωσιν δειγμα γλεύκου μετὰ ἀναλογίαν 0.3 ‰ ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ. Μετὰ παρέλευσιν 12 ὡρῶν ἤρχισε τοῦτο ζυμούμενον. Μετὰ 24 ὡρας ἀπὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς ζυμώσεως προσέθεσα εἰσέτι 0.7 ‰ ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ· τὸ γλεῦκος ἐξηκολούθησε ζυμούμενον. Μετὰ παρέλευσιν ἐτέρου 24 ὡρῶν προσέθεσα εἰσέτι 0.7 ‰, τὸ γλεῦκος ἐξηκολούθησε ζυμούμενον μέχρις ὅτου ἀπεξυμώθη τελείως ἦτοι ἐζυμώθη μετὰ συνολικὸν ποσὸν ἐνύδρου θειϊκοῦ χαλκοῦ 1.7 ‰.

Εἰς τὴν ζύμωσιν μετὰ τὸν ἐνυδρὸν θειϊκὸν χαλκὸν ἐπίδρα ἄφ' ἐνὸς μὲν ἡ θερμοκρασία, ἣτις ὀφείλει νὰ εἶναι ἄνω τῶν 20° K, καθ' ὅσον χαμηλοτέρα θερμοκρασία δυσχεραίνει τὴν ζύμωσιν καὶ τὴν σταματᾷ, ἀφ' ἐτέρου δὲ ἡ ὀξύτης τοῦ γλεύκου, ἣτις δέον νὰ εἶναι ἀνωτέρα τῶν 2.8 ‰ εἰς θειϊκὸν ὀξὺ ἢ 4.20 εἰς τρυγικὸν ὀξύ.

Μετά τὰ ἀνωτέρω πειράματα ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ ἐθέσαμεν εἰς ζύμωσιν γλεῦκος ἐκ τῆς περιφέρειας Σπάτα Ἀττικῆς εἰς τὸ Ἴνστιτούτον Οἴνου καὶ Ἀμπέλου τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας κατόπιν αἰτήσεώς μας ὑπὸ τὴν ἐπίβλεψιν τοῦ Διευθυντοῦ τοῦ Ἴνστιτούτου κ. Γ. Γεωργακοπούλου. Τὸ γλεῦκος τοῦτο περιελαμβάνετο εἰς τέσσαρα βαρέλια τῶν 320 λίτρων ἕκαστον μὲ 0.320‰ ἐνύδρου θειικοῦ χαλκοῦ. Ἡ ζύμωσις ἐξηκολούθησε κανονικῶς καὶ ἐτερματίσθη μετὰ 13 ἡμέρας. Μετὰ ταῦτα κατεκρημνίσασαμεν τὴν περίσσειαν τοῦ θειικοῦ χαλκοῦ διὰ σιδηροκυανιοῦχου καλίου.

Ἡ πτητικὴ δξύτης τοῦ οἴνου μετὰ τὸ τέσμα της εὑρέθη 0.43, 0.38, 0.45 καὶ 0.45 εἰς θειικόν δξύ. Μετὰ παρέλευσιν δέκα μηνῶν ἡ πτητικὴ δξύτης εὑρέθη κατὰ σειρᾶν, 0.49, 0.43, 0.43 καὶ 0.55. Ἡ ποιότης τοῦ οἴνου ἦτο ἑξαίρετος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων καταφαίνεται ὅτι ἡ ζύμωσις τοῦ γλεῦκους τῆς ἀμπέλου βαίνει ὁμαλῶς καὶ τελείως. Ἐν καιρῷ θέλομεν ἐπανέλθει εἰς τὸ ζήτημα τοῦτο.

Ὅσον δὲ διὰ τὴν τελείαν ἀπομάκρυνσιν τοῦ χαλκοῦ διὰ σιδηροκυανιοῦχου καλίου ἐκ τοῦ οἴνου ἀπεφάνθη ἡ ὑπὸ τοῦ Ἀνωτάτου Χημικοῦ Συμβουλίου συσταθεῖσα ἐπιτροπὴ ἀποτελουμένη ἐκ τῶν κ. κ. Καθηγητῶν τοῦ Ε.Μ.Π. καὶ Ε. Π., Κ. Βέη, Σ. Χόρς καὶ Α. Ζέρβα ὅτι ἀπομακρύνεται τελείως.

#### RESUME

Jusqu'à 1934 tous les travaux faits par divers chimistes sur l'influence des sels de cuivre sur la fermentation alcoolique, eurent comme resultat le fait que l'addition du cuivre dans le moût avant la fermentation n'anéantit pas tout à fait l'action de la levure, mais la fermentation se ralentit avec le temps pour s'arrêter complètement dans quelques jours.

En 1934 M<sup>r</sup> Marc H. Van Lear, Directeur de l'Institut National des Industries de Fermentation de Bruxelles, a publié aux Annales de la Brasserie et de la Distillerie du 10-8-34 un travail concernant l'influence des sels de cuivre sur la fermentation de la bière.

Dans ce travail le chimiste mentionné sans pouvoir reussir la fermentation complète du moût en présence de cuivre fait quelques remarques sur l'absorption par la levure de quantités considerables de cuivre sur la temperature la plus favorable et sur le retardement du commencement et de la fin de la fermentation.

Ayant commencé en 1938 l'utilisation de Sulfate de cuivre Hydraté comme antiseptique et quelques fois pour arrêter la fermentations des vins

sulfités j'ai confirmé quelques points du travail du chimiste Hollandais et surtout.

1) L'absorption par la levure d'une quantité notable de cuivre et la diminution relative de cet élément dans le moût fermenté.

2) Que la température pour une fermentation normale en présence de cuivre doit se tenir au dessus de 22° C. et la température la plus favorable pour cet effet se trouve entre 28-32° C.

3) Que la présence du cuivre retarde le commencement ainsi que la fin de la fermentation.

Les bûts des nos expérimentations étaient :

1) Voir si l'utilisation des sels de cuivre pouvait remplacer celle d'acide sulfureux.

2) Si les produits fermentés en présence des ces sels pouvaient être après la fermentation débarassés totalement du cuivre.

3) Si le vin ainsi fermenté au point de vue organoleptique différait du vin fermenté en présence d'acide sulfureux.

Le resumé de nos expérimentations sont brièvement les suivants :

1) 3 échantillons de moût de raisin ont été mis en fermentation en présence de sulfate de cuivre cristallisé en quantités croissantes comme suit:

	Degrés Baumé	CuSO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O
a)	12°	0.30 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
b)	12°	0.50 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
c)	12°	1.00 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>

Après 12 heures la fermentation a été commencée. Dans l'intervalle de 22 jours les trois échantillons ont fermenté complètement et le vin était d'excellente qualité.

2) 3 échantillons du moût de raisin ont été mis en fermentation en présence de sulfate de cuivre cristallisé et d'acide sulfureux en quantités croissantes comme suit:

	Degré Baumé	Sulfate de cuivre	Acide sulfureux
a)	12°	0.3 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	0.2 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
b)	12°	0.5 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	0.2 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
c)	12°	1.0 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	0.2 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>

la fermentation a été complètement arrêtée.

3) Un échantillon de moût de raisin de 12 Baumé a été mis en fermentation en présence de 0.3 ‰ de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Après 12 heures le moût déjà en fermentation a été additionné de 0.7 ‰ encore de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Après 24 heures une autre quantité de 0.7 ‰ de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a été ajouté dans le moût sans arrêter la fermentation qui a été terminée normalement en présence d'une quantité 1.7 ‰  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Ces expériences montrent:

Que les sels de cuivre sont un excellent antiseptique au milieu du quel la levure alcoolique convenablement accoutumée, peut travailler sans être gênée du tout quand l'acidité du moût n'est pas inférieure à 2.8 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et la température se trouve entre 28-32° C.

Après ces expériences de Laboratoire nous avons mis en fermentation à l'Institut du Vin à Athènes 4 fûts de 320 litres chacun du moût de Spata, d'Attique avec 0.320 ‰  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

La fermentation a été conduite normalement et a été achevée après 13 jours. Après quoi nous avons précipité le cuivre avec une quantité convenable de ferrocyanure de potasse.

L'acidité volatile du produit fermenté a été trouvée à ce moment 0.43, 0.38, 0.45 et 0.45. Après dix mois l'acidité volatile a été trouvée 0.49, 0.43, 0.43 et 0.55.

La qualité du vin ne laissait rien à désirer.

Aussi, quant à l'écartement du cuivre par ferrocyanure de potasse, la Commission convoquée par le Conseil Supérieur de Chimie, se composant des Professeurs de l'École Supérieure Metsovios et de l'Université Nationale MM. K. Beys, S. Horch et L. Zervas, s'est déclarée que celui-ci s'éloigne ainsi complètement du vin.