

RÉSOLUTION OENO 7/2007

CHARBON ŒNOLOGIQUE

L'ASSEMBLEE GENERALE,

VU l'Article 2, paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation internationale de la vigne et du vin,

SUR PROPOSITION de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins, et du groupe d'experts « Spécification des produits œnologiques »

DECIDE de remplacer dans le Codex œnologique international, la monographie existante par la monographie suivante dans ledit Codex :

CHARBON ŒNOLOGIQUE

N° SIN : 153

1. OBJET, ORIGINE ET DOMAINE D'APPLICATION

Les charbons œnologiques sont d'origine végétale (généralement le bois) Afin d'augmenter leurs propriétés d'adsorption ils subissent une activation soit à haute température soit à température moins élevée en présence d'un acide (généralement l'acide phosphorique). Les charbons œnologiques ne doivent pas être activés en présence d'un catalyseur à base de métaux tel que le chlorure de zinc.

Ils se présentent sous forme d'une poudre noire très fine et légère ou de granulés.

Il existe également des préparations humides pour réduire l'empoussièrement. Dans ce cas, bien entendu, la perte en poids décrite ci-dessous en 3.1 peut atteindre 60 %.

Il peut également être aggloméré avec de la bentonite ; dans ce cas le taux des cendres décrit en 3.2 est supérieur à 20 %.

Les charbons à usage œnologique sont destinés à corriger les altérations dues à des champignons ainsi que la couleur des moûts blancs issus de raisins noirs ou tachés ou oxydés. Ils peuvent éliminer des anthocyanes et des polyphénols oxydés ou non mais aussi des polysaccharides. Les charbons sont utilisés pour corriger les caractères organoleptiques des moûts issus de raisins altérés par les champignons.

Les charbons œnologiques peuvent être aussi utilisés pour réduire la présence d'Ochratoxine A dans les moûts, les moûts en fermentations et dans les vins blancs.

Les charbons décolorants ont une activité désodorisante relativement faible.

L'adsorption par les charbons est peu sélective, elle est fonction de leur structure, de leur porosité et de leur surface spécifique.

Il existe une limite concernant l'utilisation des charbons (exprimée en poids de charbon sec).

2. ETIQUETAGE

L'étiquette devra porter les conditions de conservation, la date limite d'utilisation pour les solutions humides, mentionner s'il existe une réglementation concernant l'utilisation du produit, et préciser s'il s'agit d'un charbon décolorant ou désodorisant.

3. ESSAIS

3.1. Perte à la dessiccation

Placer 5 g de charbon dans une capsule de silice et porter le tout à 100°C dans une étuve. Après 3 heures de dessiccation, la perte de poids ne doit pas être supérieure à 20 p. 100. Toutes les limites fixées pour le charbon sont rapportées au poids de charbon sec.

3.2. Cendres

Incinérer le résidu sec précédemment obtenu à 550-600°C. Ces cendres ne doivent pas être supérieures à 10 p. 100.

3.3. Matières solubles dans les acides

Traiter à l'ébullition 5 g de charbon sec par 20 ml d'acide chlorhydrique concentré (R) et 100 ml d'eau. Filtrer après refroidissement sur filtre serré ou sur membrane.

Evaporer le filtrat et sécher à 100-105°C. La teneur en matières solubles dans les acides ne doit pas être supérieure à 5 %.

3.4. Chlorures

Agiter la quantité correspondant à 0,067 g de charbon sec avec 20 ml d'eau distillée. Filtrer. A 5 ml de filtrat, ajouter 5 ml d'acide nitrique dilué (R). Compléter à 20 ml et ajouter 0,5 ml de solution de nitrate d'argent à 5 p. 100 (R).

Comparer l'opalescence ou le trouble éventuel à celui d'un témoin préparé comme il est indiqué au chapitre II. D'autres méthodes telle que la chromatographie ionique peuvent être utilisées. La teneur en chlorures ne doit pas être supérieure à 3 g/kg.

3.5. Cyanures

Placer dans une fiole conique de 100 ml, la quantité de charbon contenant 1 g de charbon sec, avec 10 ml d'acide sulfurique dilué (R). Adapter à la fiole conique un tube à dégagement plongeant dans 2 ml environ de solution saturée de borax (R) placés dans un tube à essai. Distiller et recueillir 2 à 3 ml de distillat. Ajouter 5 gouttes d'une solution de anhydrosulfite de potassium à 2 p. 100 (R), laisser en contact pendant 5 minutes. Ajouter 1 ml de solution de sulfate de fer(III) à 5 p. 100 (R), laisser en contact 15 minutes. Ajouter alors 2 gouttes de phénolphtaléine (R) et alcaliniser légèrement avec une solution saturée de borax (R) ; laisser 5 minutes en contact. Ajouter 2 gouttes d'une solution de sulfate de fer(III) et d'ammonium à 10 p. 100 (R) et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (R) ; il ne doit se produire ni coloration, ni précipité bleu.

3.6. Hydrocarbures aromatiques supérieurs

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dont le benzo[a]pyrène sont extraits par l'hexane; le solvant est évaporé et le résidu est repris par le mélange méthanol-tétrahydrofurane pour analyse en CLHP suivant la méthode décrite au chapitre II.

REMARQUE : Il est également possible de doser le benzo[a]pyrène par chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne capillaire apolaire avec détection par spectrométrie de masse suivant la méthode décrite au chapitre II du Codex Œnologique international.

La teneur en benzo[a]pyrène ne doit pas excéder 10 µg/kg.

3.7. Sulfures

Placer dans un ballon de 50 ml une quantité de charbon contenant 1 g de charbon sec avec 10 ml d'acide chlorhydrique dilué (R) et 10 ml d'eau.

Distiller en recueillant 5 ml de distillat dans un tube à essai contenant 5 ml de solution 1 M d'hydroxyde de sodium.

1 ml de solution d'essai est additionné de 0,5 ml d'une solution de nitrate de plomb à 1 g par litre (R). On ne doit pas observer de coloration brune ou de précipité noir.

La teneur en sulfures exprimée en soufre ne doit pas être supérieure à 20 mg/kg.

3.8. Préparation de la solution pour essais

Dans un flacon conique à large col pouvant être hermétiquement bouché, placer une quantité de charbon correspondant à 2,5 g de charbon sec avec 50 ml de solution d'acide citrique à 5 g par litre amené à pH 3 (R). Agiter énergiquement pendant 5 minutes et laisser reposer au moins 12 heures. Filtrer sur filtre serré ou sur membrane

afin d'obtenir une solution limpide.

3.9. Fer

A 5 ml de la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, ajouter 5 ml d'eau, 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (R), 2 ml d'une solution de thiocyanate de potassium à 5 p. 100 (R). La coloration obtenue doit être inférieure à celle d'un témoin préparé avec 10 ml d'une solution de sel de fer(III) à 0,010 g de fer par litre (R), 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (R), 2 ml de solution de thiocyanate de potassium à 5 p. 100 (R). On peut également utiliser la spectrophotométrie d'absorption atomique.

La teneur en fer ne doit pas être supérieure à 200 mg/kg.

3.10. Plomb

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, doser le plomb selon la méthode décrite au chapitre II.

La teneur en plomb ne doit pas être supérieure à 2 mg/kg.

3.11. Mercure

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, doser le mercure selon la méthode décrite au chapitre II. La teneur en mercure ne doit pas être supérieure à 1 mg/kg.

3.12. Arsenic

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, rechercher l'arsenic par la méthode décrite au chapitre II. La teneur en arsenic ne doit pas être supérieure à 3 mg/kg.

3.13. Calcium

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, doser le calcium selon la méthode décrite au chapitre II. La teneur en calcium ne doit pas être supérieure à 10 g/kg.

3.14. Cadmium

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, doser le cadmium selon la méthode décrite au chapitre II. La teneur en cadmium ne doit pas être supérieure à 1 mg/kg.

3.15. Zinc

Sur la solution pour essais préparée selon l'alinéa 3.8, doser le zinc selon la méthode décrite au chapitre II. La teneur en zinc ne doit pas être supérieure à 25 mg/kg.

3.16. Surface spécifique

La surface spécifique d'un charbon décolorant doit être comprise entre 600 et 2000 m²/g.

La méthode utilisée est celle de la décoloration du bleu de méthylène (Indice de bleu de méthylène).

3.17. Indice de Bleu de Méthylène

Préparer 4 fioles coniques et y introduire 0,1 g de charbon.

Ajouter 10, 15, 17 et 20 ml de solution de bleu de méthylène à 1,2 g/l (absorbance à 620 nm comprise entre 0,830-0,850).

Après agitation pendant 5 mn, filtrer sur filtre lent et relever le volume de solution de la fiole conique ayant subi une décoloration.

En fonction des résultats, renouveler l'expérience avec des volumes de solution différents.

Passer la solution au spectrophotomètre à 664 nm, la valeur de l'absorbance est de l'ordre de 0,08 pour un parcours optique de 1 cm

Le volume de la solution test de bleu de méthylène, en ml, juste décoloré représente l'Indice de bleu de méthylène.

4. INDICE DE PHENOL

4.1. INTRODUCTION

Dans le cas de charbons actifs appliqués dans le traitement du vin, l'indice de phénol permet de définir une valeur limite au delà de laquelle un charbon est considéré comme décolorant et au dessous de laquelle il est considéré comme désodorisant

L'indice de phénol retenu est l'indice AWWA B600-90

4.2. PRINCIPE :

Indice Phénol AWWA : cet indice, exprimé en g de charbon ramené au poids sec par l de solution représente la concentration de charbon en poudre nécessaire pour

diminuer la concentration en phénol d'une solution de 200 mg/l à 20 mg/l.

4.3. DESCRIPTION DE LA METHODE AWWA :

Cet indice est déterminé à partir d'une isotherme d'adsorption établie à partir d'au moins 4 poids différents de charbon mis en contact avec une solution de phénol.

Cette isotherme représente le poids de phénol adsorbé en mg/l /g charbon, en fonction de la concentration en phénol résiduel dans la solution, exprimée mg/l.

4.4. REACTIFS

4.4.1. hydrogénophosphate disodique Na_2HPO_4 pur pour analyse

4.4.2. Eau distillée

4.4.3. Acide phosphorique (H_3PO_4) pur

4.4.4. Phénol pur

4.4.5. Solution tampon A d'hydrogénophosphate disodique à pH 6,5 à 104 g/l

Dans une fiole jaugée de 1 l, dissoudre 104 g d'hydrogénophosphate disodique (4.4.1) dans 300 ml d'eau (4.4.2) chaude, ajouter 14 ml Acide phosphorique (4.4.3) compléter à un litre. Homogénéiser. Vérifier que le pH est à $6,5 \pm 0,1$

4.4.6. Solution tampon B d'hydrogénophosphate disodique à pH 6,5 à 10,4 g/l

Dans une fiole jaugée de 1 l placer 100 ml de la Solution tampon A à 104 g/l (4.4.5) et compléter avec de l'eau (4.4.2). Homogénéiser.

4.4.7. Solution de phénol à 1 g/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml placer 100 mg de phénol (4.4.4) et compléter à 100 ml avec de l'eau (4.4.2). Obtenir la dissolution complète par agitation.

4.4.8. Solutions d'étalonnage de phénol à 20, 40, 60, 80, 100, et 120 mg/l

Dans une série de fiole jaugées de 100 ml placer respectivement 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml, 10 ml, et 12 ml de la solution de phénol à 1 g/l (4.4.7). Compléter à 100 ml à l'aide de la solution tampon B (4.4.6).

4.4.9. Solutions de phénol à 200 mg/l

Dans une fiole de 1 l placer 200 ml de la solution de phénol à 1 g/l (4.4.7), ajouter 100 ml de la solution tampon A (4.4.5), compléter à 1 l avec de l'eau (4.4.2). Homogénéiser.

4.4.10. Charbon œnologique en poudre dont on veut mesurer l'indice de phénol

Remarque Il faudra connaître le taux d'humidité de ce charbon pour ramener l'indice au poids sec de charbon.

4.5. APPAREILLAGE

4.5.1. Verrerie de laboratoire à savoir : pipettes jaugées de précision pour mesure de petits volumes, fioles jaugées de 100 ml et de 1 l, entonnoirs, flacons coniques de 300 ml...

4.5.2. Papier filtre

4.5.3. Balance de laboratoire au dixième de mg

4.5.4. Spectromètre pouvant fonctionner dans l'ultra violet et pouvant recevoir des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique.

4.5.5. Agitateur secoueur de laboratoire (il est déconseillé d'utiliser un barreau magnétique)

4.6. MODE OPERATOIRE

4.6.1. Courbe d'étalonnage du phénol.

Mesurer l'absorbance à 270 nm dans des cuves de 1 cm de trajet optique (4.5.4) de chacune des solutions de phénol à 20, 40, 60, 80, 100, et 120 mg/l (4.4.8). Calculer la droite de régression de l'absorbance en fonction de la concentration en phénol.

Remarque : le blanc est établi à partir de la solution tampon B (4.4.6).

4.6.2. Déterminer le phénol résiduel pour chaque charbon (4.4.10)

Dans une série de flacons coniques de 300 ml, placer 200 ml de solution de phénol à 200 mg/L (4.4.9), puis respectivement 0,4, 0,5, 0,6 et 0,7 g de charbon ; fermer le flacon.

Pour ces 4 préparations, mettre en agitation pendant 30 minutes (4.5.5) pour que le charbon reste en suspension.

Filtrer sur papier (4.5.2) les 4 échantillons contenant les charbons et un blanc (solution de phénol à 200 mg/l (4.4.8) sans charbon).

Mesurer l'absorbance à 270 nm dans des cuves de 1 cm de trajet optique (4.5.4) de chacune des solutions filtrées.

Remarque 1 le blanc est établi à partir de la solution tampon B (4.4.6).

Remarque 2 Au moins une des quantités de charbon doit adsorber 90 % du phénol de la solution, sinon élargir la gamme des poids de charbon.

4.7. CALCULS

4.7.1.

Déterminer le pourcentage de phénol résiduel dans chaque filtrat pour chaque charbon actif : % résiduel = milligramme par litre de filtrat de phénol résiduel * 100/200 (milligramme par phénol de litre dans la solution d'essai). Soit a

4.7.2.

Déterminer le pourcentage de X (phénol adsorbé)

% de X = 100 - % résiduel dans le filtrat. Soit X = 100 - a

4.7.3.

Les quantités de charbon actif pour 200 ml de solution de phénol sont multipliées par 5 pour obtenir les quantités de charbon actif, soit M en grammes par litre.

4.7.4.

Calculer le pourcentage de la valeur de X/M pour chaque charbon actif.

4.7.5.

Tracer l'isotherme : le pourcentage de la normalité résiduelle de filtrat est porté en abscisse (a) et le pourcentage de X/M en ordonnée en utilisant le papier logarithmique 2 x 2 et établir la droite de régression et déterminer l'équation de la régression. Il est également possible de calculer la régression à partir du logarithme des valeurs de a et de X/M.

4.7.6.

Déterminer X/M à 10 % ; soit c (lorsque la concentration résiduelle en phénol de filtrat est de 10 %).

4.7.7.

Indice de phénol en grammes par litre = $90 / c * (100 - \% \text{ d'humidité } / 100)$; soit P

Cette formule se réfère à du charbon actif sans humidité.

4.7.8. Valeurs limites

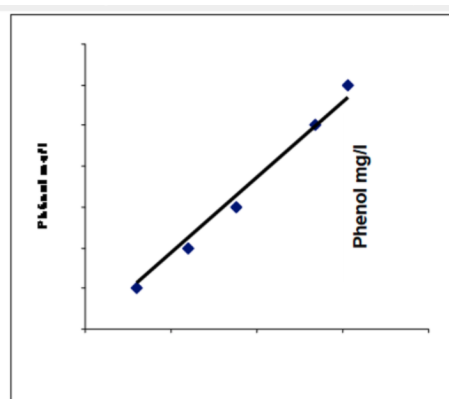
Un charbon est considéré comme désodorisant si son indice de phénol est inférieur à 3,5

4.7.1. Exemples

Courbe Etalon

Abs à 270 nm	Phénol mg/l
0,303	20
0,603	40
0,8777	60
1,3443	100
1,53	120

Droite de calibration pour le dosage du phénol



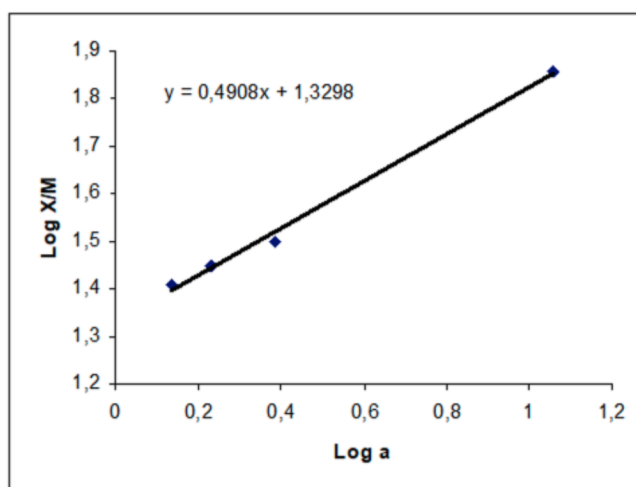
Absorb 270 nm

Droite de calibration pour le dosage du phénol

A1	g de charbon	% Humidité	Masse sèche	Abs	C phénol
	0,25	1,31	0,2467	0,309	23
	0,6255	1,31	0,6173	0,065	5
	0,7136	1,31	0,7043	0,0454	3
	0,7829	1,31	0,7726	0,0367	3

A1 Calculs

a	X	M	a	X/M	Log a	Log X/M
11,53	88,47	1,23	11,53	71,72	1,061829	1,855636
2,42	97,58	3,09	2,42	31,61	0,384605	1,499871
1,69	98,31	3,52	1,69	27,92	0,228747	1,445885
1,37	98,63	3,86	1,37	25,53	0,136357	1,407065
			c			P
			10,00	66,16	1	1,8206 1,3



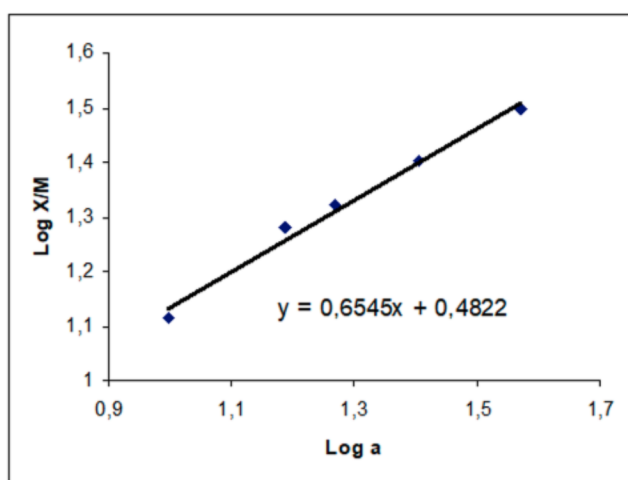
Isotherme d'adsorption du charbon A1

A2	g de charbon	% Humidité	Masse sèche	Abs	C phénol
	0,4054	1,60	0,3989	0,9969	74
	0,6012	1,60	0,5916	0,679	51
	0,7914	1,60	0,7787	0,4972	37
	0,9032	1,60	0,8887	0,4126	31
	1,4040	1,60	1,3815	0,2654	20



A2 Calculs

a	X	M	a	X/M	Log a	Log X/M
37,18	62,82	1,99	37,18	31,49	1,570343	1,498241
25,33	74,67	2,96	25,33	25,25	1,403561	1,402199
18,54	81,46	3,89	18,54	20,92	1,268222	1,320569
15,39	84,61	4,44	15,39	19,04	1,187221	1,279687
9,90	90,10	6,91	9,90	13,04	0,995635	1,115409
			c			
			10	13,70	1	1,1367
						P
						6,5



Isotherme d'adsorption du charbon A2

4.7.10 Analyse collaborative : Indices de phénol AWWA en g/l

	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo4
A1	1,7	1,53	1,8	1,3
A2	5,1	4,56	6,2	6,5
A3	1,3	1,29	1,8	1,4
A4	5,8	4,95	10,0	7
B1	11,4	7,18	10,6	7,6
B2	1,8	1,47	2,3	1,4
B3	49,4	21,97	18,0	17,5
B4	2,9	2,80	3,6	2,6
C1	1,9	1,69	2,3	1,8
C2	1,7	1,56	2,0	1,5
C3	5,4	4,71	6,2	4,9
C4	5,4	4,55	6,0	4,7

Reproductibilité : 2,88 pour la moyenne générale 5,86

SR=1,03

5. DÉTERMINATION DU POUVOIR DÉCOLORANT DES CHARBONS

5.1. Principe

Mesure de la décoloration, dans des conditions définies, d'une solution d'oenocyanine par une quantité précise de charbon.

5.2. Appareillage :

Matériels :

5.2.1. Balance de précision au mg

5.2.2. Agitateur magnétique

5.2.3. Spectrophotomètre d'absorption pour mesures de DO à 420, 520 et 620 nm

Verrerie :

5.2.4. Vase cylindrique de 250 ml

5.2.5. Flacon conique de 250 ml

5.2.6. Fioles jaugées de 200 ml.

5.2.7. Cuve de 1 mm de parcours optique pour spectrophotomètre d'absorption

5.3. Réactifs

5.3.1. Eau déminéralisée ultra pure

5.3.2. Acide acétique cristallisable

5.3.3. Acide tartrique

5.3.4. Acétate de sodium cristallisé

5.3.5. Ethanol à 96 % vol

5.3.6. Oenocyanine poudre

5.4. Préparation de la solution d'oenocyanine

5.4.1. Verser environ 150 ml d'eau déminéralisée (5.3.1) dans un vase cylindrique de 250 ml (5.2.4)

5.4.2. Mettre sous agitation (5.2.2)

5.4.3. Peser $0,900 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ d'oenocyanine (5.3.6) et verser en pluie dans le tourbillon

5.4.4. Peser $1,400 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ d'acide tartrique (5.3.3) et verser également dans le vase cylindrique (5.2.4)

5.4.5. Verser 0,8 ml d'acide acétique cristallisable (5.3.2) et 1,4 g d'acétate de sodium cristallisé (5.3.4)

5.4.6. Laisser agiter jusqu'à complète dissolution (5.2.2)

5.4.7. Transvaser dans une fiole de 200 ml (5.2.6)

5.4.8. Ajuster à 200 ml avec l'eau de rinçage du vase cylindrique de la préparation 5.4

5.4.9. Transvaser à nouveau dans le vase cylindrique de 250 ml (5.2.4)

5.4.10. Agiter (5.2.2)

5.4.11. Centrifuger 150 ml de solution pendant 10 mn à 10 000 g placer le surnageant dans une cuve de 1 mm de parcours optique

5.4.12. Mesurer l'intensité colorante au spectrophotomètre (5.2.3)

ICM1 = DO 420 + DO 520 + DO 620

ICM1 = $4 \pm 0,3$

5.5. Décoloration par le charbon

5.5.1. Peser 100 mg de charbon sec

(mesurer l'humidité pour définir la dose exacte de charbon humide à utiliser)

5.5.2. Verser le charbon dans 100 ml de solution d'oenocyanine d'intensité colorante

ICM1 = $4 \pm 0,3$ (5.4)

5.5.3. Mettre sous agitation pendant 30 mn (5.2.2)

5.5.4. Laisser reposer 10 min puis centrifuger 10 ml du mélange pendant 10 mn à 10 000 g

5.5.5. Mesurer l'intensité colorante au spectrophotomètre (5.2.3) dans une cuve de 1 mm de parcours optique

- ICM 2 = DO 420 + DO 520 + DO 620

5.6. Calcul du pouvoir décolorant

Le pouvoir décolorant: $P_{dec} = 100 (ICM1 - ICM2) / ICM1$

Un charbon est considéré comme "décolorant" lorsque P_{dec} est supérieur ou égal à 40.

6. CONSERVATION

En raison de ses capacités d'adsorption, le charbon ne peut pas être stocké dans des sachets ouverts.

Le charbon œnologique doit être conservé dans des emballages étanches à l'abri de substances volatiles qu'il peut adsorber.