Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 32 (1941)

Heft: 5

**Artikel:** A la recherche d'un nouveau procédé d'investigation pour déceler les

vins fraudés. Partie 2, Dosage microchimique des pentose et

pentosane dans le vin

**Autor:** Torricelli, Alfred / Högl

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-983677

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

## Deuxième partie:

### DOSAGE MICROCHIMIQUE DES PENTOSE ET PENTOSANE DANS LE VIN

La méthode dont je vais donner la technique du dosage dans le vin peut et pourra être utilisée d'une manière générale pour la détermination des pentoses et des pentosanes dans toutes sortes de produits.

Elle repose sur la propriété connue qu'ont les pentosanes et les pentoses d'être transformés en *furfurol* par déshydratation sous l'action d'acides minéraux étendus bouillants. L'acide chlorhydrique est remplacé avantageusement dans mon procédé par l'acide phosphorique.

Le furfurol est une combinaison très stable vis-à-vis des acides et peut facilement se séparer du milieu de réaction par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Ce produit réagit avec l'acétate d'aniline en donnant une coloration rouge très intense, bien caractéristique. On fait état de cette propriété pour doser indirectement les pentoses par colorimétrie.

Le pentose qui entre en ligne de compte dans le vin est l'arabinose. On y rencontre aussi un méthylpentose, le *rhamnose*, en quantités ne dépassant pas 0,5 g. au litre.

Les méthylpentoses donnent naissance, sous les mêmes conditions de réaction, au méthylfurfurol:

et les hexoses à l'oxyméthylfurfurol:

Le méthylfurfurol, emporté comme le furfurol par la distillation à la vapeur d'eau, donne avec le réactif d'acétate d'aniline une teinte jaunâtre. La faible coloration jaune engendrée par le méthylfurfurol produit au cours de la réaction du vin soumis à l'analyse n'a aucune influence sur le résultat du dosage du furfurol car la cause d'erreur a pu être écartée au photomètre Pulfrich grâce à l'emploi d'un filtre à couleurs.

L'oxyméthylfurfurol, en raison de sa faible volatilité et de sa rapide décomposition en acides formique et lévulique,

Oxyméthylfurfurol 
$$+$$
 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>  $-$  CO  $-$  CH<sub>2</sub>  $-$  CH<sub>2</sub>  $-$  COOH  $+$  H  $-$  COOH

ne joue aucun rôle dans le dosage colorimétrique. Aucune coloration n'est due directement ou indirectement à ce corps. Mais les hexoses produisent toutefois, au cours de l'hydrolise, une petite quantité de furfurol qui fausse les résultats lorsqu'on procède sur un vin contenant encore de ces sucres fermentescibles.

Mon procédé de dosage est applicable sans autre à tous les vins complètement fermentés, c'est à dire aux vins secs. Ayant affaire à un vin contenant encore un sucre susceptible de fermentation alcoolique, il est nécessaire dans ce cas de faire disparaître celui-ci par fermentation ou tenir compte, par un calcul approprié, de sa présence. Connaissant la teneur en sucre du vin, il est possible par le calcul de ramener le taux du furfurol à celui correspondant à la teneur du vin en pentose. Le saccharose livre, dans les conditions de ma technique, 3,5 % de furfurol.

Dans l'application de cette technique, aucune autre substance du vin n'inter-

vient pour fausser les résultats des dosages du pentose.

Les deux procédés connus recommandés jusqu'à ce jour pour doser les pentoses dans le vin sont celui de R. Jäger³) et E. Unger où le furfurol est dosé comme acide furalbarbiturique, et celui de Councler - J. Weniers⁴) où le furfurol est transformé en furfurolphloroglucine. Tous ces auteurs utilisent l'acide chlorhydrique pour l'hydrolise, selon B. Tollens⁵). En effectuant ces déterminations il faut 250 à 300 cc de vin et l'opération est assez longue.

Mon procédé offre l'avantage de la grande précision que je recherchais pour mes essais, et de ne nécessiter qu'un centimètre cube de vin pour la déter-

mination. A cela vient s'ajouter la rapidité de l'opération.

Le procédé de dosage comprend deux opérations bien distinctes:

a) la transformation des pentoses et pentosanes en furfurol, suivie de la séparation de ce produit par une distillation à la vapeur d'eau;

b) le dosage colorimétrique du furfurol au photomètre Pulfrich.

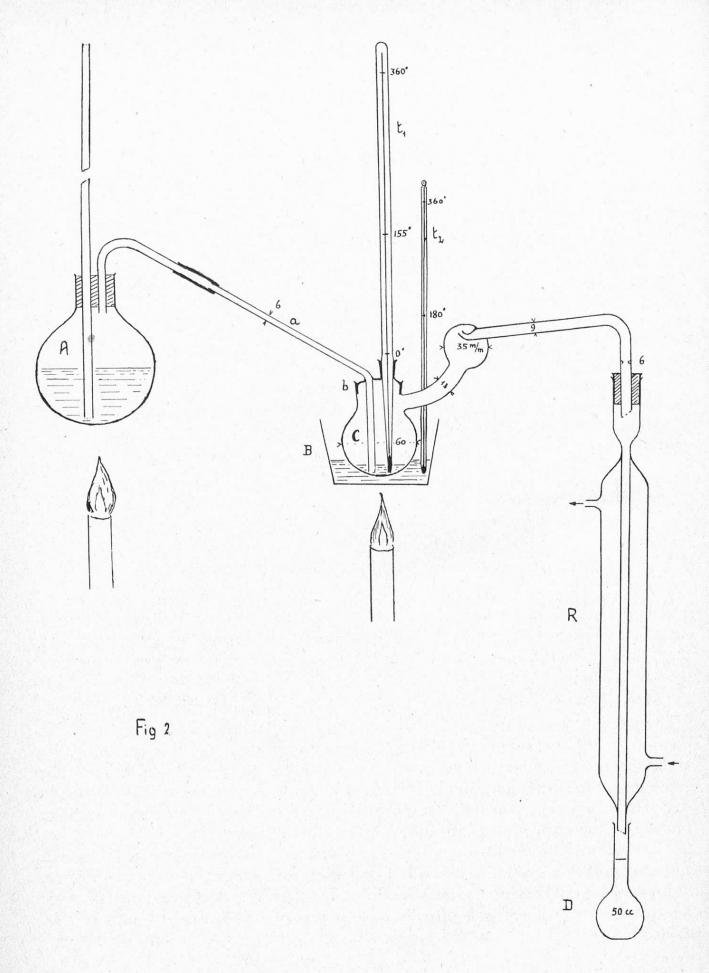
# a) Transformation des pentoses et pentosanes en furfurol.

L'acide chlorhydrique, habituellement utilisé dans cette opération, est ici remplacé par l'acide phosphorique à 85 %. Cet acide réagit tout aussi rapidement que l'acide chlorhydrique. Si le rendement en furfurol n'est pas supérieur, il est du moins très constant, et l'emploi de cet acide simplifie grandement les manipulations.

Appareillage. Pour exécuter l'opération j'ai fait construire l'appareil spécial représenté par la fig. 2. Le ballon à fond rond C, dans lequel s'effectue la réaction, a une contenance de 100 cc. Sa forme spéciale est visible sur le dessin. Au bouchon b en verre rodé est soudé, pour l'arrivée de la vapeur d'eau, un tube en verre a dont l'extrémité inférieure n'est distante que de deux millimètres du fond du ballon. Un thermomètre  $t_1$ , à joint rodé, plonge également jusqu'au fond du ballon et peut être introduit à travers le bouchon b.

Le ballon A, d'un litre environ de contenance, est un simple générateur à vapeur d'eau. A est relié au cours de l'opération à C par un tube en caoutchouc.

R est un réfrigérant ordinaire à tube droit, relié à C par un bouchon de caoutchouc. Le produit de la distillation est recueilli dans un ballon jaugé, D, de 50 cc.



Le fond du ballon C plonge dans un bain en porcelaine contenant de l'acide sulfurique concentré. Un thermomètre t2 indique la température du bain.

Tous les autres détails susceptibles d'intéresser l'opérateur sont visibles sur le dessin.

Mode opératoire. A l'aide d'une pipette graduée au  $^{1/100}$  de cc introduire exactement 1 cc du vin à examiner dans le ballon C, ajouter 3 cc environ d'acide phosphorique à  $85\,\%$ 0 et bien mélanger par agitation les deux liquides. Mettre ensuite les appareils en place sans toutefois relier immédiatement le générateur à vapeur d'eau au tube a du ballon C.

Chauffer rapidement le bain B, de même que le générateur à vapeur d'eau afin d'avoir de la vapeur au moment voulu. Lorsque la température du bain atteint  $120^{\circ}-130^{\circ}$  et que le thermomètre  $t_1$  à l'intérieur du ballon C marque  $95^{\circ}$ , relier A à C; la distillation commence aussitôt. Le chauffage du bain B est poussé de manière à atteindre le plus rapidement possible 170 à  $180^{\circ}$ . Régler ensuite le chauffage de façon à obtenir à l'intérieur de l'appareil C une température de 150 à  $155^{\circ}$  à maintenir ainsi jusqu'à la fin de l'opération. Le réglage de la température doit être terminé avant la distillation des premiers 25 cc. Le débit de la vapeur d'eau est réglé de manière à recueillir 50 cc de distillat en 15 minutes, temps compté à partir du moment où l'on aura laissé pénétrer le jet de vapeur d'eau dans l'appareil C.

La presque totalité du furfurol produit passe déjà dans les 20 premiers centimètres cubes du distillat. Le furfurol sera dosé en utilisant au maximum  $5 \text{ cc} = \frac{1}{10} \text{ cc}$  vin) des 50 cc de distillat recueillis en tout.

# b) Dosage du furfurol au photomètre Pulfrich.

Nous savons que le furfurol donne avec l'acétate d'aniline une coloration rouge très vive qui permet de déceler des traces de ce corps. Le développement de la coloration est progressif et n'atteint son point culminant qu'au bout de 20 à 35 minutes, parfois même plus tard. L'intensité de la coloration diminue ensuite lentement pour disparaître finalement au bout de quelques heures. Le mélange du réactif et de la solution à doser ne doit pas être exposé inutilement à la lumière. On le maintiendra par conséquent autant que possible à l'obscurité.

La quantité de furfurol contenue dans la solution à analyser peut être déterminée au photomètre Pulfrich en mesurant la perméabilité de cette solution — examinée sous une épaisseur de couche liquide de 30 mm — au faisceau lumineux traversant un filtre à lumière bleue.

Le moment où l'absorption des rayons lumineux atteint son maximum est facilement saisissable à l'appareil Pulfrich. Grâce à une courbe d'absorption établie une fois pour toutes par des mesures faites avec des solutions à titre connu de furfurol, on obtient immédiatement la teneur du vin en furfurol, resp. pentose.

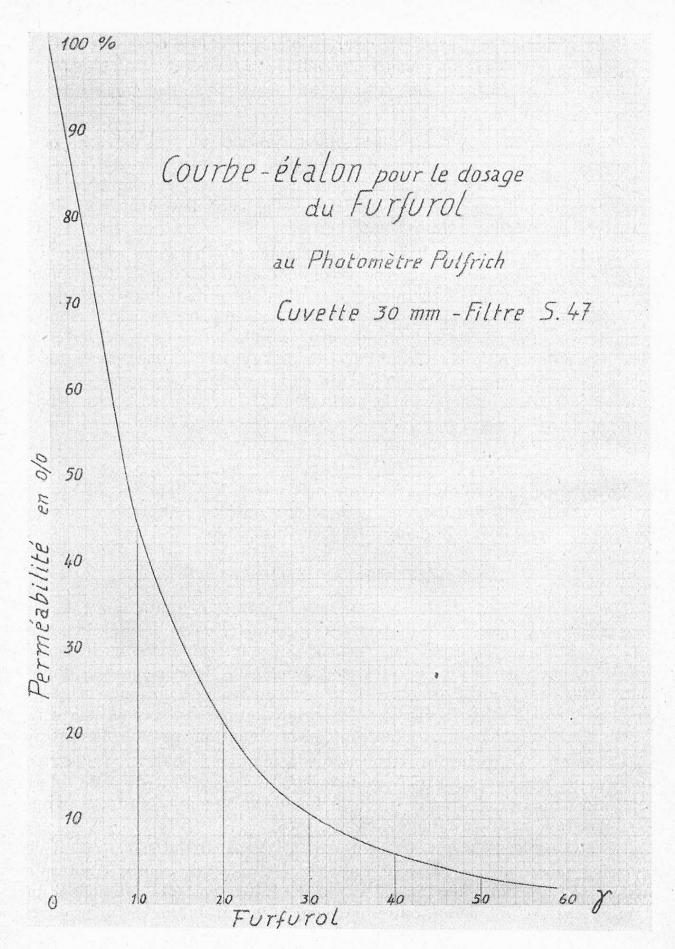


Fig. 3

- 1. Réactif. Le réactif nécessaire au dosage colorimétrique est préparé extemporanément, en quantité suffisante pour les essais à faire dans les 3—4 heures suivantes. Chaque essai exige 15 cc de réactif préparé en mélangeant 1 volume d'aniline pure avec 8 volumes d'acide acétique glacial pur Merck. L'aniline sera redistillée si elle est colorée.
- 2. Solution-étalon de furfurol. Avec du furfurol pur (Merck) on prépare une solution-mère, se conservant bien, en diluant à 500 cc avec de l'eau distillée 1 cc de furfurol exactement mesuré avec une micropipette (= 1,1600 g furfurol).

De cette solution-mère on prélève pour la préparation de la solution-étalon de furfurol exactement 1 cc que l'on dilue à 232 cc avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution au  $^{1}/_{100\,000}$  en poids dont chaque centimètre cube contient 0,01 milligramme (=  $10 \gamma$ ) de furfurol.

L'étalon de furfurol au 1/100 000 est à préparer fraîchement chaque fois quand on fera un contrôle.

3. Courbe d'absorption pour la détermination du taux de furfurol. La fig. 3 représente une courbe d'absorption établie pour mes expériences avec le photomètre Pulfrich à ma disposition.

Avec des quantités adéquates de la solution-étalon au  $^{1/100\,000}$ , allant de 0.5 cc (=  $5\gamma$  furfurol) à 5 cc (=  $50\gamma$ ), on détermine, en suivant la technique opératoire décrite plus loin, un nombre suffisant de points de la courbe. En ordonnées sont inscrites les lectures faites à l'appareil ( $^{0}$ / $^{0}$  de perméabilité aux rayons lumineux sélectionnés par le filtre à rayons choisi), en abscisses les quantités correspondantes, en  $\gamma$  (millièmes de milligrammes), de furfurol contenues dans les prises d'essais. Les points d'intersection des coordonnées, déterminés en nombre suffisant, permettent la construction de la courbe d'absorption.

A l'aide de la tabelle suivante on peut lire directement ou calculer rapidement le taux d'arabinose d'un vin en correspondance avec la quantité du distillat de vin utilisée pour l'essai.

# Tabelle pour le calcul de la teneur d'un vin en arabinose d'après la quantité de furfurol trouvée

Quan= tité de furfurol trouvée, en  y	Taux de l' <i>arabinose</i> dans le vin, en <sup>0</sup> /00, pour une prise d'essai de distillat de				Quan= tité de furfurol	Taux de l'arabinose dans le vin, en 0/00, pour une prise d'essai de distillat de			
	5 cc =  1/10 CC  vin	4 cc =  8/100 cc vin	3 cc = 6,100 cc vin	2,5 cc = 5/100 cc vin	trouvée, en $\gamma$	5 cc = 1/10 cc vin	4 cc = 8/100 cc vin	3 cc = 6/100 cc vin	2,5 cc = 5/100 cc vin
0,1	0,0027	0,00338	0,0045	0,0054	26,0	0,702			
0,2	0,0054 0,0081	0,00675	0,0090 0,0135	0,0108	27,0	0,729			*
0,4	0,0108	0,0135	0,0180	0,0216	28,0	0,756			
0,5	0,0135 0,0162	0,01688	0,0225	0,0270 0,0324	29,0	0,783			
0,7 0,8	0,0189 0,0216	0,02363 0,0270	0,0315 0,0360	0,0378 0,0432	30,0	0,810	1,010	1,350	1,620
0,9	0,0243 0,027	0,03038	0,0405	0,0486	31,0	0,837			
2,0	0,054				32,0	0,864			1. 8
3,0	0,081				33,0	0,891			Francisco
4,0	0,108				34,0	0,918			
5,0	0,135	0,169	0,225	0,270	35,0	0,945	1,181	1,575	1,890
6,0	0,162				36,0	0,972			
7,0	0,189				37,0	0,999			1,998
8,0	0,216				38,0	1,026	10.000	1,710	2,052
9,0	0,243				39,0	1,053	1,316	1,755	2,106
10,0	0,270	0,338	0,450	0,540	40,0	1,080	1,350	1,800	2,160
11,0	0,297				41,0	1,107	1,384	1,845	2,214
12,0	0,324				42,0	1,134	1,418	1,890	2,268
13,0	0,351				43,0	1,161	1,451	1,935	2,322
14,0	0,378				44,0	1.188	1,485	1,980	2,376
15,0	0,405	0,506	0,675	0,810	45,0	1.215	1,519	2,025	2,430
16,0	0,432				46,0	1,242	1,553	2,070	2,484
17,0	0,459				47,0	1,269	1,586	2,115	2,538
18,0	0,486				48,0	1,296	1,620	2,160	2,592
19,0	0,513				49,0	1,323	1,654	2,205	2,646
20,0	0,540	0,675	0,900	1,080	50,0	1,350	1,688	2,250	2,700
21,0	0,567				51,0	1,377			
22,0	0,594				52,0	1,404			
23,0	0,621				53,0	1,431		DET N	
24,0	0,648				54,0	1,458			
25,0	0,675	0,844	1,125	1,350	55,0	1,485			

4. Mode opératoire. Dans une éprouvette à pied introduire une quantité exactement mesurée, au maximum 5 cc, du distillat D provenant de l'opération de transformation du pentose du vin en furfurol. Pour les vins blancs ordinaires employer 5 cc, pour les vins présumés riches en arabinose (ayant plus de 1,3 ‰) réduire cette quantité à 4 cc, ou même à 3 cc si le vin a plus de 1,7 ‰ d'arabinose. Le volume est à compléter dans ces deux cas-ci à 5 cc avec de l'eau distillée.

Lorsqu'on établit la courbe d'absorption dont il est question au paragraphe précédent on aura bien entendu soin d'ajouter au volume de la solution-étalon prélevé pour chaque essai de l'eau distillée de manière à le compléter à 5 cc.

Aux 5 cc du distillat ou de sa dilution ajouter exactement 15 cc du réactif d'acétate d'aniline, et mélanger. Noter l'heure à laquelle est effectué le mélange et placer ensuite l'éprouvette à l'obscurité jusqu'au moment où le milieu de réaction doit être introduit dans la cuvette de l'appareil Pulfrich pour les mesures.

La coloration ne tarde pas à se développer progressivement. La fig. 4 montre le développement de la réaction avec des quantités de furfurol de 10,

30 et 50 y.

D'autre part on prépare une dilution du réactif d'acétate d'aniline composée de 15 cc de réactif et de 5 cc d'eau distillée. Ce mélange sert au remplissage de la deuxième cuvette (cuvette gauche) de l'appareil Pulfrich. Il n'est point nécessaire de le renouveler à chaque essai. Cette dilution peut très bien servir à toutes les déterminations qui seront faites dans les quatre heures suivantes lorsque la même portion de réactif est utilisée parallèlement pour les dosages.

Pour les déterminations au photomètre Pulfrich on emploie les cuvettes à colorimétrer donnant une épaisseur de couche de solution de 30 mm. Les obser-

vations se font à l'aide du filtre à rayons lumineux S 47 bleu.

La cuvette gauche de l'appareil reçoit le réactif simplement dilué comme il est dit plus haut. La cuvette droite est remplie avec de la solution à colorimétrer. L'échelle graduée noire du tambour de droite est placée sur 100, et les lectures se font au tambour de gauche qui donne directement en <sup>0</sup>/<sub>0</sub> la perméabilité de la solution à doser aux rayons lumineux traversant le filtre à lumière choisi.

Les observations à l'appareil commencent 15 minutes après avoir mélangé la portion de distillat D au réactif. On procède ensuite à des lectures toutes les cinq minutes, ayant soin d'éteindre la lampe de l'appareil entre chaque lecture.

L'intensité de la coloration rouge due au furfurol réagissant avec l'acétate d'aniline atteint son point culminant au bout d'un certain temps seulement, comme il a déjà été dit. La vitesse de la réaction dépend de la température du milieu et de la concentration en furfurol de la solution à doser. La teinte rouge reste quelque temps au point maximum, 5 à 10 minutes ou plus, puis diminue lentement. Comme chiffre déterminant pour le dosage on retiendra seulement celui qui correspond au sommet de la courbe d'absorption, c'est-à-dire le chiffre de perméabilité aux rayons lumineux le plus bas observé.

Faisant ensuite usage de la courbe d'absorption dressée avec la solutionétalon de furfurol (fig. 3) et de la tabelle de la page 224, il est aisé de trouver

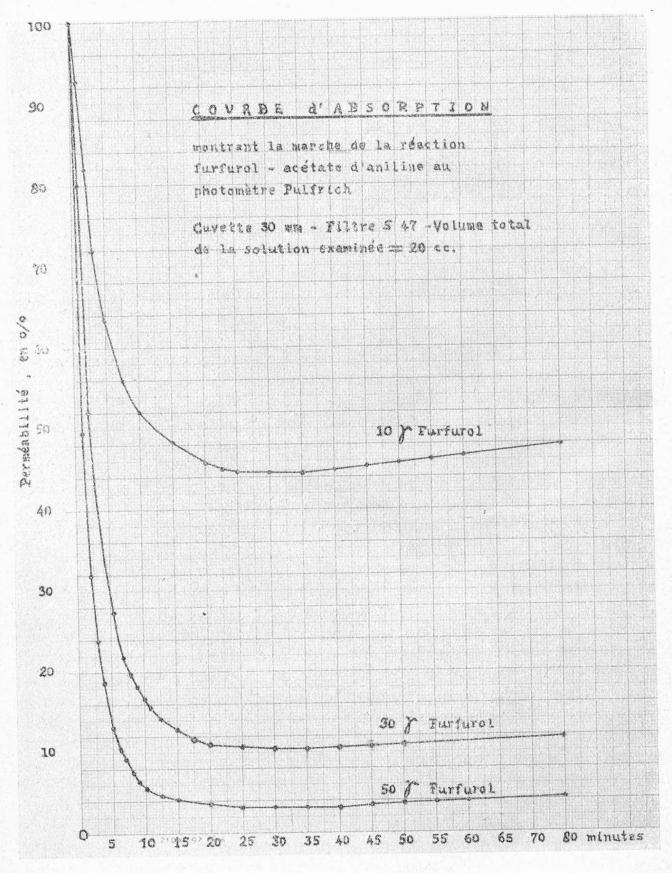


Fig. 4

directement la teneur du vin en arabinose lorsque le vin contrôlé est sec, c'està-dire complètement fermenté.

La manière de procéder avec des vins contenant encore des sucres fermentescibles sera communiquée ultérieurement.

5. Détermination du facteur de transformation de l'arabinose en furfurol. La quantité de furfurol livrée par l'arabinose hydrolisé dans les conditions de mon procédé est très constante, mais ne correspond toutefois pas au chiffre théorique car ce pentose ne donne pas seulement du furfurol.

Tandis que le xylose livre 100 % du rendement théorique de furfurol, l'arabinose ne donne que 57,8 % d'après les expériences que j'ai faites avec de l'arabinose pur (Merck). A ce taux de transformation 100 g d'arabinose rendent donc 37 g de furfurol. Il faut par conséquent multiplier par le facteur de conversion 2,70 la quantité de furfurol obtenue pour avoir la quantité correspondante d'arabinose.

Les plus récents essais de contrôle du rendement en furfurol de l'arabinose me donnèrent les résultats suivants.

Chaque fois je suis parti, pour préparer mes solutions, du même échantillon d'arabinose pur Merck dont je disposais. J'ai préparé ainsi 3 solutions A, B et C. Les deux premières au taux de 1,2 ‰ d'arabinose et la dernière à 1 ‰. Avec la première solution je fis deux dosages, avec chacune des autres un seul. En voici les résultats:

Essais No.	Solutions	Quantité prélevée pour le dosage: 5 cc distillat, ou	Quantité de furfurol trouvée	Facteur de conversion à contrôler	Quantité d' arabinose trouvée
1	A 1,2 º/oo arabinose. no. 1	0,120 mg arab.	0,0440 mg	2,70	0,119 mg
2	A Distillat no. 2	0,120 mg	0,0448 mg	2,70	0,121 mg
3	B 1,2 º/oo arabinose	0,120 mg	0,0445 mg	2,70	0,120 mg
4	C 1,0 º/oo arabinose	0,100 mg	0,0370 mg	2,70	0,100 mg

Ces solutions ont été traitées selon ma technique et le dosage du furfurol effectué sur 5 cc du distillat.

L'exactitude du facteur de conversion 2,70 se trouve ainsi confirmée par ces derniers contrôles.

6. Précision de la méthode de dosage. La précision du nouveau procédé de dosage de l'arabinose dans le vin est mise en évidence par les 4 derniers essais de contrôle suivants effectués sur un même vin sec, en appliquant exactement la technique décrite:

Pour chacune de ces déterminations de contrôle je fis subir chaque fois au vin les deux opérations indiquées dans ma technique: 1º transformation du pentose en furfurol, et 2º dosage photométrique du furfurol.

No. des essais	Quantité de vin utilisée pour la 1ère opération	Quantité de <i>distillat</i> utilisée pour 1a 2ème opération	Furfurol trouvé, en γ	Teneur du vin en arabinose, en <sup>0</sup> / <sub>00</sub>
1	1 cc	$5 \text{ cc} = \frac{1}{10} \text{ cc vin}$	22,6	0,610
2	1 cc	$5 \text{ cc} = \frac{1}{10} \text{ cc vin}$	22,9	0,618
3	1 cc	$5 \text{ cc} = \frac{1}{10} \text{ cc vin}$	22,3	0,602
4	1 cc	$5 \text{ cc} = \frac{1}{10} \text{ cc vin}$	22,1	0,597

Ecart entre les résultats extrêmes:

Arabinose = 
$$0.021 \, ^{\circ}/_{\circ \circ}$$
  
Furfurol =  $0.8 \, \gamma$ 

On peut conclure que cette méthode microchimique offre la précision désirable pour une étude des variations du taux de l'arabinose dans les vins.

Quelle est l'influence des méthylpentoses sur les résultats analytiques? En admettant qu'un vin ne contient pas plus de 0,5 ‰ de méthylpentose (rhamnose) la cause d'erreur due à la très faible coloration jaune produite par le distillat réagissant avec l'acétate d'aniline est presque complètement annihilée grâce à l'emploi du filtre à couleur électif de l'appareil Pulfrich. Il n'est pas nécessaire de faire une correction attendu que la majoration du taux d'arabinose due au méthylpentose n'est que de 0,003 à 0,007 ‰.

Avant de recourir au photomètre Pulfrich pour mes expériences j'avais mis au point une technique pour l'électro-colorimètre de Lang. Avec cet appareil on obtient aussi de bons résultats. Il faut toutefois relever que les déterminations sont plus difficiles à faire et qu'il est nécessaire de s'entourer de précautions particulières si l'on veut éviter des causes d'erreur possibles inhérentes à l'appareil. En raison des avantages de l'appareil Pulfrich sur l'électrophotomètre de Lang, j'ai renoncé à communiquer ma première technique.

Résumé. Il est donné connaissance d'un nouveau procédé de dosage microchimique des pentosane et pentose du vin, reposant sur la détermination colorimétrique au photomètre Pulfrich du furfurol formé sous l'action de l'acide phosphorique dans des conditions bien déterminées.

La méthode d'analyse est non seulement pratique, rapide et très précise, mais permet d'opérer sur de très petites prises d'essai (1 cc de vin au lieu de 250 à 300 cc avec les anciens procédés).

La cause d'erreur pouvant résulter de la présence d'un méthylpentose (rhamnose) dans le vin est pratiquement supprimée par l'emploi d'un filtre à lumière.

Il est donné description d'un appareil en verre pour la séparation du furfurol du vin après sa formation sous l'action de l'acide.

Le mode opératoire pour les vins doux sera donné ultérieurement, les hexoses livrant aussi sous l'action d'acides dilués bouillants une petite quantité de furfurol dont il faut tenir compte dans le calcul du taux de l'arabinose.

### Littérature

1) v. Fellenberg, Trav. chim. alim. 3, 213, 1912.

2) Schaffer et Arbenz, Trav. chim. alim. 5, 161, 1914.

3) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1903, 35, 4440.

4) J. Weiners: Z. 1907, 13, 53.

5) Handbuch d. Lebensmittelchemie, hrsg. v. Bömer, Juckenack u. Tillmans, II. Bd., S. 928.