

ETUDE SUR LA PRESENCE DE L'ARSENIC DANS LES MOUTS DE RAISINS ET DANS LES VINS

par MM. FABRE, Ingénieur agricole, Licencié ès-Sciences
et BREMOND, Docteur ès-Sciences de l'Université d'Alger,
Professeurs à l'Institut agricole d'Algérie

De nos jours, tout le monde sait que *l'arsenic* est un métalloïde très répandu dans la nature, sous forme de combinaisons diverses.

Fort heureusement, ces combinaisons ne forment que rarement des accumulations importantes, et d'ordinaire il n'en existe, autour de nous, que des quantités demeurant infinitésimales.

Parmi ces multiples combinaisons, certaines ont une *constitution minérale* relativement simple, et c'est en particulier le cas des *sulfures d'arsenic* qui constituent les principaux minerais exploitables de ce métalloïde.

D'autres possèdent une constitution organique pouvant être fort complexe, et c'est notamment le cas de celles que l'on trouve en proportions infimes dans le *protoplasme vivant* de tous les végétaux et de tous les animaux.

Depuis un temps immémorial, les hommes ont connu les propriétés plus ou moins toxiques des composés minéraux de l'arsenic existant à l'état naturel, et il y a certainement fort longtemps qu'ils ont dû en extraire *l'anhydride arsénieux*, ou *arsenic blanc*, ou *mort-aux-rats*, possédant un pouvoir toxique particulièrement élevé, pouvant parfois être utilisé dans un but criminel.

Sans remonter très loin dans l'histoire, on peut citer à ce dernier sujet les affaires d'empoisonnements célèbres réalisés au 16^e siècle, en Italie dans la famille des *Borgia*, puis au 18^e siècle en France par la *Marquise de Brinvilliers* avec son amant *Sainte-Croix*. — Vers la même époque, l'empoisonneuse *Voisin* vendait de *l'anhydride arsénieux* sous le nom de « *poudre de succession* ».

Presque de nos jours, en 1840, l'Affaire de Madame Lafarge, au cours de laquelle il avait encore été fait un copieux emploi d'anhy-

dride arsénieux, passionna l'opinion de notre pays : On en discute d'ailleurs encore dans nombre d'ouvrages scientifiques et littéraires !

Depuis un petit nombre d'années, on a beaucoup étudié dans tous les pays la chimie des combinaisons organiques de l'arsenic, parce que nombre d'entre elles peuvent constituer des *remèdes précieux* pour le traitement de diverses maladies humaines (anémie, paludisme, syphilis, etc...) et, hélas aussi ! parce qu'on peut envisager l'emploi de quelques autres (notamment des arsines) pour constituer soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide, soit même à l'état solide, de redoutables *gaz de combat*.

Tout d'abord en Amérique (aux Etats-Unis) puis surtout depuis 1910 en France, on a vulgarisé l'emploi de divers *composés arsénicaux* pour constituer des *insecticides* susceptibles de rendre de grands services aux agriculteurs, pour la protection de leurs récoltes contre une foule de parasites.

Il ne nous est pas possible de détailler ici les particularités de chacun des composés arsénicaux dont l'emploi est devenu courant, de nos jours, en Agriculture, mais celui-ci n'a pas manqué de provoquer des discussions passionnées, à cause des dangers qu'il peut incontestablement provoquer parfois.

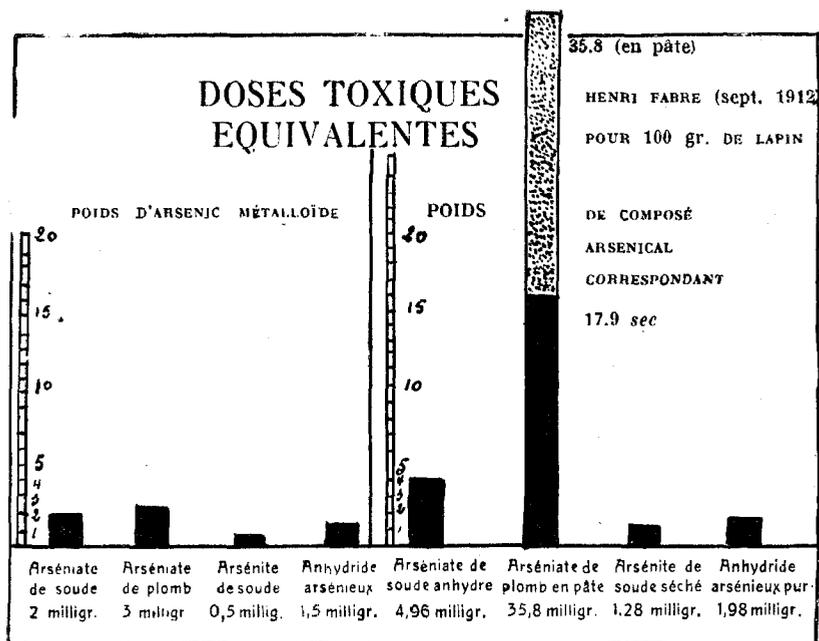
Nous nous contenterons de rappeler seulement à ce sujet l'étude qui avait été faite par l'un de nous (en 1913), consistant à comparer la valeur toxique à l'égard d'animaux d'expérience (lapins) de l'*arsenic* pris sous quatre formes distinctes de combinaisons minérales. (1)

Le résumé de ces expériences se trouve mentionné sur le tableau graphique ci-dessous, mettant en lumière le fait que, pour provoquer une mort rapide par un empoisonnement utilisant la voie stomacale, il peut suffire de mettre en œuvre (pour 100 gr. de lapin) :

- 0 milligr. 5 d'arsenic sous forme *d'arsénite de soude* (correspondant à 1 milligr. 28, de ce composé).
- 1 milligr. 5 d'arsenic sous forme *d'anhydride arsénieux* (correspondant à 1 milligr. 98, de ce composé).

(1) *Annales des Epiphytes*, Paris, 1913, p. 63 à 77.

- 2 milligr. 0 d'arsenic sous forme *d'arséniate de soude* (correspondant à 4 milligr. 96, de ce composé).
- 3 milligr. 0 d'arsenic sous forme *d'arséniate de plomb* correspondant à 17 milligr. 9, de ce composé).



Les doses devant être considérées comme *toxiques pour un organisme humain* ont donné lieu à de très nombreuses controverses, parce que les composés de l'arsenic s'ils provoquent incontestablement des *intoxications aiguës* dans les cas d'ingestion de plusieurs milligrammes en une seule fois, provoquent aussi des *intoxications chroniques* dans les cas d'ingestions beaucoup moindres, mais répétées.

Alors que les cas d'intoxications aiguës sont facilement reconnus par des symptômes nets (vomissements violents, évacuations alvines, etc...), par contre les *intoxications chroniques* provoquées par l'ingestion de doses d'arsenic *faibles mais répétées* peuvent très souvent être méconnues par des médecins pourtant fort distingués : Ceux-ci les confondent souvent avec diverses maladies organiques pouvant avoir elles-mêmes des causes multiples (maladies

d'estomac, troubles digestifs, phénomènes pulmonaires, éruptions cutanées, paralysies partielles ou générales, etc...).

Dans ces conditions, on comprend l'intérêt considérable que présente la recherche des doses d'arsenic existant dans les *matières alimentaires*, de façon à différencier celles qui doivent être considérées comme *normales* (sans danger), de celles *anormales*, pouvant avoir une origine *accidentelle* (susceptible de provoquer en particulier des cas d'intoxications chroniques, lentes et insidieuses).

Cette recherche présente un intérêt spécial dans les *moûts de raisins* et dans les *vins*, parce que depuis une trentaine d'années, l'emploi de plusieurs composés arsénicaux a été préconisé par nombre d'Entomologistes pour préserver les vignobles contre un envahissement par divers insectes redoutables, notamment par *l'eudémis*, *la cochylis*, *l'altise* et *la pyrale*. — Il est normal de craindre que l'épandage de ces divers composés arsénicaux sur les *feuilles* ainsi que sur les *raisins*, ricque de persister à la surface de ces derniers, puis de se dissoudre ensuite dans les moûts, et enfin dans les vins correspondants.

Une telle étude a été faite tout d'abord (en 1904) par A. Gauthier et Claussman qui ont trouvé qu'un *vin naturel* peut contenir 0 milligr. 01 d'arsenic normal par litre (la quantité d'arsenic introduite chaque jour par les aliments usuels dans l'organisme humain étant, d'après ces savants toxicologues, voisine de 0 milligr. 02 à 0 milligr. 03).

En 1908, P. Breteau ⁽¹⁾ trouvait également 0 milligr. 01 d'*arsenic normal* par litre de vin, et en 1912 M. Mathieu ⁽²⁾ évaluait cette dose à moins de 0 milligr. 02 par litre de vin.

En Algérie, au Laboratoire de Chimie et d'Œnologie de l'Institut Agricole d'Algérie, nous avons effectué de nombreux dosages d'arsenic dans des vins provenant de vignes non traitées aux sels arsénicaux : les doses d'arsenic ainsi trouvées ont toujours été inférieures à 0 milligr. 02 par litre de vin.

Lorsqu'on utilise des *arséniates* « *insolubles* » dans la lutte contre les insectes parasites de la vigne et plus particulièrement contre *l'eudémis*, les doses d'arsenic, que l'on peut rencontrer dans les

(1) P. BRETEAU : *J. des Ph. et de Chimie*, 1908, p. 151.

(2) MATHIEU : *Ann. des Fals. et des Fraudés*, 1912, p. 78.

moûts de raisins et dans les vins, peuvent alors être franchement supérieures à 0 milligr. 02 par litre. Cependant, ces quantités d'arsenic varient très sensiblement suivant la nature, suivant le nombre et suivant l'époque des traitements.

En 1911, MM. Moreau et Vinet ⁽³⁾ signalèrent que, d'après leurs essais, les vins de vignes traitées *avant la fleur*, semblaient pouvoir être consommés sans danger. « Il se pourrait, disaient-ils, qu'il en fut autrement si l'on traitait les vignes tardivement *après la fleur*. »

En 1912, MM. Muttelet et Touplain ⁽⁴⁾ conclurent ainsi leurs recherches : « Les vins provenant de vignes traitées à l'arséniate de plomb, jusqu'à la floraison, ne renferment pas une proportion d'arsenic différente de celle qu'on trouve dans les produits provenant de vignes non traitées. » — La même année, M. Mathieu décelait des doses d'arsenic de 0 milligr. 05 à 0 milligr. 1 par litre, dans des vins, obtenus avec des raisins traités à l'arséniate de plomb *jusqu'à la floraison*.

Un arrêté en date du 25 février 1928 prolongea la date limite de l'emploi des sels arsénicaux « *insolubles* » en viticulture, *jusqu'au début de la véraison* (c'est-à-dire jusqu'à la fin du mois de juin, pour la plupart des vignobles d'Algérie).

Il n'est pas sans intérêt de rechercher dans quelle mesure des traitements arsénicaux, effectués dans les vignobles, *jusqu'au début de la véraison*, peuvent enrichir les vins en arsenic. En réalité, il est bien difficile d'obtenir des résultats uniformes dans une telle recherche, parce que de multiples facteurs peuvent entrer en jeu, suivant les conditions dans lesquelles on opère : nature des produits utilisés, concentration en arsenic des bouillies, volumes de bouillie employés par hectare, nombre de traitements, emploi simultané d'adhésif, effeuillage plus ou moins sévère pratiqué avant les pulvérisations dans le but de mieux atteindre les grappes, etc...

De plus, pour aboutir à des renseignements intéressants, présentant des garanties certaines, il ne faut pas se contenter d'effectuer des essais comparatifs sur quelques pieds, ou même sur un petit

(3) MOREAU et VINET : C. R. 1911, 787, 1057, 1147, *Ann. des Fals.*, 1911, p. 604

(4) MUTTELET et TOUPLAIN : *Ann. des Fals.*, 1912, p. 9.

nombre de rangs de vignes ; à notre avis, il est indispensable d'opérer sur des surfaces importantes, de l'ordre de plusieurs hectares, et de poursuivre les essais durant plusieurs années.

A ce point de vue, nous nous trouvons particulièrement bien placés à l'Institut Agricole d'Algérie, parce qu'il y existe un vignoble de 20 hectares, sur lequel on pratique chaque année un ou deux traitements à l'arséniate de plomb, pour lutter contre l'eudémis. — La vinification des raisins est faite, avec toutes les garanties désirables, dans la cave même de l'Etablissement. — Depuis 1932, nous avons pu doser ainsi l'arsenic dans des échantillons moyens correspondant à l'ensemble de la récolte en vin rouge (variant de 1.500 à 1.800 hectolitres).

TABLEAU I
Traitements à l'arséniate de plomb effectués sur l'ensemble du vignoble de l'Institut Agricole d'Algérie

Année	NOMBRE, DATE ET NATURE des traitements	Teneur en arsenic (en milligr. par litre de vin)	OBSERVATIONS
1932	1 traitement à l'arséniate de plomb 15 à 20 jours après la floraison (mai) — pas d'adhésif — léger effeuillage	0,20	Pour tous les traitements on a utilisé de l'arséniate de plomb en pâte titrant 18 % en anhydride arsénique.
1933	Id.	0,10	
1934	Id. Pas d'effeuillage.	0,08	Les bouillies étaient préparées à la dose de 1 kg. d'arséniate par hectolitre , et utilisées à raison de 800 litres par hectare servant surtout au traitement des grappes.
1935	2 traitements à l'arséniate de plomb dont un à la floraison (début de mai) et un au début de la véraison (20 juin), pas d'adhésif, effeuillage normal en deux fois	0,40	
1936	Comme en 1935, mais addition d'adhésif aux bouillies arsénicales	0,55	Les vendanges ont été éraflées et on a ajouté 20 à 25 grammes d'anhydride sulfureux par hectolitre de moût.
1937	1 traitement à l'arséniate de plomb à la floraison et 2 traitements à la roténone	0,05	Le dosage de l'arsenic a porté sur l'échantillon moyen de l'ensemble de la récolte de chaque année.
1937	Essai sur une petite parcelle avec 2 traitements à l'arséniate de plomb, dont 1 à la floraison et 1 à la véraison, emploi d'adhésif, effeuillage en 2 fois, assez sévère	0,90	Il a été réalisé 5 ou 6 mois après la fin des fermentations en utilisant la méthode de Marsh.
1938	1 seul traitement à l'arséniate de plomb (15 avril) avec 2 traitements à la roténone (juin et août) sur l'une des moitiés du vignoble, et 2 traitements à l'arséniate de plomb (avril et juin) avec 1 traitement au fluosilicate de baryum sur l'autre moitié du vignoble	0,20	

Les résultats obtenus sont mentionnés précédemment sur le tableau N° 1, ainsi que tous les renseignements utiles concernant le nombre, la date et la nature des traitements.

Nous avons constaté ainsi que les vins provenant de vignes traitées à l'arséniate de plomb jusqu'au début de la véraison ne contenaient pas des doses d'arsenic susceptibles d'être considérées comme franchement anormales par les hygiénistes et les toxicologues (1) : ces doses variaient en effet de 0 milligr. 08 à 0 milligr. 55 par litre.

C'est seulement lorsqu'on pratique un effeuillage assez sévère et lorsqu'on ajoute des produits adhésifs aux bouillies arsénicales, que les doses d'arsenic, retrouvées dans les vins, augmentent sensiblement, et se rapprochant de la teneur *de 1 milligr. par litre* (essai de l'année 1937, sur une petite parcelle).

Si les traitements arsénicaux sont prolongés *au delà de la période légale*, c'est-à-dire après la fin juin en Algérie et surtout si on pratique des *poudrages à base d'arséniate de chaux*, les doses d'arsenic que l'on retrouve dans les vins deviennent alors *nettement supérieures à 1 milligr. par litre*.

(1) Aucun texte officiel n'indique la quantité maxima d'arsenic que peut contenir un vin naturel pour être « bon, loyal et marchand », mais on a généralement considéré jusqu'ici que cette dose limite ne doit pas dépasser 1 mmgr. par litre.

TABLEAU II

Traitements aux sels arsenicaux effectués sur quelques rangées de vignes

N° d'ordre	NOMBRE, DATE ET NATURE des traitements	Teneur en arsenic (en milliqr. par litre de vin)	OBSERVATIONS
1	1 traitement à l'arséniate de plomb à la floraison (début mai)	0,07	Dans tous les rangs de vignes on avait pratiqué un effeuillage assez sévère avant d'effectuer les pulvérisations arsenicales.
2	2 traitements à l'arséniate de plomb dont 1 à la floraison et 1 au début de la véraison (juin), emploi d'adhésif	1,5	Les grappes ont été aspergées abondamment à chaque traitement.
3	1 traitement à l'arséniate de plomb à la floraison et 1 traitement à l'arséniate de chaux au début de la véraison (juin)	2,0	La fermentation a eu lieu en présence des râfles.
4	Comme pour le N° 2 et en plus 1 poudrage à l'arséniate de chaux après la véraison (début août)	5,0	L'analyse a été faite sur le vin de goutte clair, ayant subi 2 soutirages.
5	Comme pour le N° 3 et en plus 1 poudrage à l'arséniate de chaux après la véraison (début août)	5,6	

Sur le *tableau 2*, nous mentionnons les résultats d'un essai pratiqué sur quelques rangs de vignes : dans cet essai, le volume de bouillie arsénicale épandu sur chaque pied de vigne a été *sensiblement plus élevé* que celui utilisé d'ordinaire pour un traitement normal. — En outre, dans ce cas spécial, la fermentation des moûts obtenus a eu lieu en présence des râfles. (Ces deux faits peuvent expliquer les doses anormales de 1 milligr. 5 et de 2 milligr. d'arsenic par litre, trouvées dans les vins provenant de vignes traitées, pour la dernière fois, au début de la véraison).

Dans les vins provenant de raisins ayant reçu un *poudrage à l'arséniate de chaux au début août*, les doses d'arsenic ont été exceptionnellement élevées, atteignant 5 milligr. à 5 milligr. 6 par litre.

Solubilité des arséniates de plomb et de calcium dans divers liquides

Les corps de la chimie minérale qui ont la réputation d'être les moins solubles, tels le chlorure d'argent et le sulfate de baryum possèdent cependant une *solubilité* qui n'est pas négligeable, puisqu'elle atteint :

Pour AgCl : 2 milligr. par litre d'eau distillée.

Pour SO_4Ba : 10 milligr. par litre d'eau distillée.

On peut donc prévoir que les *arséniates de plomb* et de *calcium* ne doivent pas être, eux aussi, des produits absolument insolubles. M. Bertin ⁽¹⁾ l'a vérifié pour l'arséniate diplombique. Nous l'avons également constaté à notre tour en utilisant des solvants variés, tels que de l'eau distillée, un jus de raisin, un moût muté à l'anhydride sulfureux, un vin (Voir *tableau 3*).

En ce qui concerne l'*arséniate diplombique pur*, la solubilisation a été de l'ordre de 2 à 5 milligr. d'arsenic par litre, suivant le solvant utilisé : ces quantités ne doivent pas être considérées comme négligeables.

Avec l'*arséniate tricalcique pur*, les doses d'arsenic dissoutes ont été beaucoup plus élevées (60 à 130 milligr. d'arsenic par litre de solvant).

Dans les deux cas, c'est le *moût muté à l'anhydride sulfureux* qui a été le meilleur solvant des arséniates dits « insolubles ».

(1) Ch. BERTIN : La solubilité, dans le vin, de l'arséniate diplombique. *Bull. de l'Inst. Œno. d'Algérie*, décembre 1937.

TABLEAU III

Essais de solubilisation des arsénates de plomb et de calcium dans divers liquides (1)

NATURE du solvant	Essai avec l'ar- séniate di- plombique. Teneur en ar- senic (en mil- ligr. par litre)	Essai avec l'ar- séniate tricalcique. Teneur en ar- senic (en mil- ligr. par litre)	OBSERVATIONS
Eau distillée	2,00	60	Le jus de raisins et le moût muté contenaient déjà 0 milligr. 5 d'arsenic par litre.
Jus de raisin frais.....	2,60	100	
Moût muté à l'anhydride sulfureux (obtenu par addition de 1 gr. 5 de SO ² par litre de jus de raisin frais)	5,00	130	Le vin rouge en contenait moins de 0 milligr. 02 par litre.
Vin rouge.	3,00	125	

Elimination de l'arsenic durant la fermentation alcoolique

On a souvent affirmé que les petites quantités d'arsenic apportées sous forme d'arsénates « insolubles » de plomb ou de chaux au moment de la vendange, étaient presque complètement précipi-

(1) Nous avons utilisé des arsénates de plomb et de calcium purifiés, mais nous avons néanmoins pris la précaution de les laver abondamment avec de l'eau distillée, de façon à les débarrasser complètement des traces de sels arsénicaux solubles qu'ils auraient pu retenir.

(1) Pour nos essais de solubilisation, nous avons opéré de la façon suivante : 2 grammes d'arséniate préalablement lavé, ont été placés dans un vase à fond plat, puis additionnés de 250 cm³ du solvant approprié. Le mélange a été agité mécaniquement pendant une 1/2 heure, puis laissé au repos 12 heures. Le liquide surnageant a été alors décanté, centrifugé, filtré soigneusement, et utilisé enfin pour y doser l'arsenic par la méthode de Marsh.

tées dans les *lies* en fin de fermentation, si bien que les vins clairs surnageants ne renfermeraient jamais de doses inquiétantes d'arsenic minéral.

Cette élimination de l'arsenic durant le cours de la fermentation alcoolique a été étudiée par différents spécialistes. En particulier, M. Casale (2), Directeur de la Station Œnologique d'Asti, et le Professeur Von Der Heide, signalèrent, en 1934, quelques travaux se rapportant à cette question. — De l'examen de toutes les données recueillies par ces auteurs, il ressort que, durant le processus fermentatif des sucres, une partie de l'arsenic contenu dans les moûts est insolubilisée et précipitée dans les lies, mais il en reste, en général, dans le vin une moyenne de 44 % sur la quantité primitive.

Personnellement, nous avons effectué de nombreux essais pour vérifier cette élimination de l'arsenic au cours des fermentations alcooliques. — Nos essais de laboratoire ont porté sur des moûts additionnés de quantités croissantes des *sels arsénicaux purs* suivants : arséniate de soude, arséniate de calcium et arséniate de plomb (Voir tableau 4).

(2) L. CASALE : Le problème de l'arsenic dans le raisin et dans le vin. *Bull. de l'O.I.V.*, février 1934, p. 41.

TABLEAU IV
Taux d'élimination de l'arsenic durant la fermentation alcoolique (1)

N° D'ORDRE	ARSENIC AJOUTE par litre de moût (en milligr.)	ARSENIC RETROUVE dans le vin clair décanté (en milligr. par litre)	TAUX D'ELIMINATION de l'arsenic au cours de la fermentation
1^{er} Essai : Arséniate de soude pur			
1	0	0	»
2	1	0,5	50 %
3	2	1,0	50 %
4	4	3	25 %
5	6	4,8	20 %
6	8	6,0	25 %
2^e Essai : Arséniate de plomb pur			
1	0	0	»
2	0,65	0,2	69 %
3	1,30	0,6	54 %
4	1,95	1,2	40 %
5	2,60	1,7	34 %
6	4,20	2,74	34 %
3^e Essai : Arséniate de calcium pur			
1	0	0	»
2	0,74	0,4	46 %
3	1,58	0,7	55 %
4	2,22	1,2	46 %
5	3,00	1,5	50 %
6	6,65	5,0	24 %

(1) Dans ces essais, on a utilisé un moût de Carignan clarifié par tamisage et stérilisé. Les différents sels arsenicaux ont été ajoutés au moût 24 heures avant le départ de la fermentation alcoolique. Tous les vins obtenus ont été soutirés en fin de fermentation et le dosage de l'arsenic a été fait sur les vins clairs décantés 8 jours après le premier soutirage.

Nous avons ainsi trouvé que le pourcentage moyen d'élimination de l'arsenic était voisin de 45 %, ou, autrement dit, qu'il restait dans le vin 55 % de la quantité primitive d'arsenic.

Nous avons également fait fermenter des *jus de raisins limpides stabilisés*, des *moûts mutés désulfités*, des *moûts concentrés étendus d'eau* ; tous ces produits contenaient initialement en dissolution des quantités d'arsenic variant de 0 milligr. 7 à 5 milligr. par litre. Les vins obtenus avec ces divers liquides ont conservé, en fin de fermentation, des doses d'arsenic variant de 45 à 60 % de la quantité primitive (Voir tableau 5).

TABLEAU V

N° d'ordre	NATURE DU PRODUIT mis en fermentation	TENEUR EN ARSENIC (en milligr. par litre)		POURCENTAGE d'arsenic restant dans le vin en fin de fermentation
		du moût primitif	du vin correspondant	
1	Jus de raisin frais.....	1,0	0,5	50 %
2	Id.	5,0	3,0	60 %
3	Moût de carignan filtré.....	1,3	0,6	45 %
4	Moût muté désulfité	3,0	1,4	46 %
5	Moût concentré étendu d'eau.....	4,3	2,3	53 %

Ainsi donc, si au moment de la vinification, les moûts de raisin contiennent des *quantités anormales d'arsenic minéral* (quelques milligr. par litre), et il est à peu près certain que les vins obtenus contiendront également des doses exagérées de cet élément indésirable.

Nous avons constaté que les *vins de presse* contiennent toujours des quantités d'arsenic nettement inférieures à celles que l'on retrouve dans les *vins de goutte* correspondants. Voici trois exemples à cet égard :

N° d'ordre	TENEUR EN ARSENIC DE L'ECHANTILLON MOYEN de l'ensemble d'une récolte (en milligr. par litre)	
	Vin de goutte	Vin de presse correspondant
1	0,3	0,1
2	0,4	0,2
3	0,65	0,4

CONCLUSIONS

D'après les recherches que nous avons effectuées au laboratoire de chimie et d'œnologie de l'Institut Agricole d'Algérie, et en nous maintenant strictement sur le terrain de la chimie, nous apportons à l'étude générale des teneurs en arsenic des moûts et des vins les résultats suivants :

1° Dans les vins d'Algérie naturels examinés, provenant de *vignes non traitées aux sels arsénicaux*, les doses d'arsenic ne sont que de l'ordre de quelques centièmes de milligrammes par litre (0 milligr. 01 à 0 milligr. 02 par litre).

2° Lorsque des traitements aux *sels arsénicaux « insolubles »* sont effectués dans les vignobles *jusqu'au début de la véraison* (fin juin en Algérie), les vins peuvent contenir quelques dixièmes de milligrammes d'arsenic (0 milligr. 05 à 0 milligr. 4 par litre). Dans les cas d'emploi simultané d'*adhésifs* et d'*effeuillages sévères*, les doses peuvent toutefois dépasser 1 milligr. par litre de vin.

3° Lorsque les traitements arsénicaux sont poursuivis *après la véraison*, et surtout quand il est fait usage de *poudrages à base d'arséniate de chaux*, les doses d'arsenic trouvées dans les vins peuvent devenir franchement anormales, et dépasser 5 milligr. par litre.

Les chiffres que nous indiquons n'ont évidemment rien d'absolu; ils peuvent dépendre, dans une grande mesure, de facteurs très divers tels que : pluviosité, nombre de traitements, procédés de pulvérisation, emploi de doses plus ou moins élevées d'anhydride sulfureux au moment de la vinification, etc...

4° Dans les *moûts de raisins* (frais ou stérilisés), les quantités d'arsenic sont toujours plus élevées que dans les *vins correspondants*, parce que durant la fermentation alcoolique, une bonne partie de l'arsenic s'insolubilise, et est ainsi éliminée avec les lies : d'après nos essais, le pourcentage moyen d'élimination de l'arsenic, en fin de fermentation, est de l'ordre de 40 à 45 %.

5° L'*anhydride sulfureux* augmente sensiblement la solubilité

des *arséniates de plomb* et de *calcium* dans les *moûts* ainsi que dans les *vins*. Par suite, lorsqu'on veut préparer des *moûts mutés* puis parfois, à l'aide de ceux-ci, des *moûts concentrés*, il est prudent de partir de raisins récoltés dans des vignobles n'ayant pas reçu de traitements arsénicaux après la floraison.

**Peut-on envisager d'éliminer les doses normales d'arsenic
trouvées accidentellement dans certains vins ?**

Comme nous venons de l'indiquer, lorsqu'on utilise des *composés arsénicaux insolubles*, seulement *jusqu'au début de la véraison* (c'est-à-dire jusqu'à fin juin en Algérie) les vins correspondants ne contiennent que quelques dixièmes de milligrammes d'arsenic par litre.

Toutefois, lorsqu'on emploie en même temps des *produits adhésifs* (destinés à faire mieux adhérer les bouillies arsenicales aux grappes) et des *effeuillages sévères* (permettant d'atteindre les grappes de façon plus complète), il peut en résulter la présence accidentelle dans les vins correspondants, de doses d'arsenic dépassant 1 milligramme par litre. De façon générale, on estime actuellement que cette dernière teneur de *1 milligramme par litre* constitue un *maximum*, au delà duquel les vins ne peuvent plus être considérés : comme « *loyaux et marchands* ».

Il résulte de nos constatations expérimentales que, même lorsque les viticulteurs ne dépassent pas la date fixée par la loi, pour la limite d'emploi autorisé des sels arsénicaux insolubles destinés en particulier à lutter contre l'insecte eudémis, il peut advenir que les vins obtenus conservent à l'état dissous une quantité d'arsenic trop élevée pour permettre de les livrer à la consommation.

Dans le but de trouver une issue à ce problème délicat, on pourrait envisager deux mesures :

1° N'autoriser l'emploi des sels arsénicaux en viticulture que *jusqu'à la floraison* (ce qui consisterait à revenir aux prescriptions antérieures à celles de l'arrêté du 25 janvier 1928) : la plupart des entomologistes estiment que cette solution ne permettrait malheureusement pas de défendre de façon efficace les vignobles contre les attaques de l'insecte *eudémis*.

2° Autoriser spécialement une *pratique œnologique nouvelle*,

devant permettre d'éliminer des vins faits les doses d'arsenic que ceux-ci peuvent contenir *accidentellement*, à l'état dissous.

Dans une communication faite en 1935 à la Société des Experts Chimistes de France (1), M. Ribereau-Gayon, l'éminent chimiste œnologue de Bordeaux, avait écrit :

« L'emploi du *sulfure de sodium* ou de *potassium* pour l'élimination du *cuivre* a été recommandé en 1903 par J. Laborde, et en 1905 par M. L. Semichon, parce que ce composé forme, avec les sels de cuivre, un précipité insoluble, mais colloïdal, de *sulfure de cuivre* dont on peut accélérer le dépôt par un *collage*.

« Ce procédé est simple, très efficace, et sans aucun inconvénient. Il faut seulement agir avec prudence, de manière à ne pas dépasser la dose de sulfure, sous peine de voir naître un goût sulfhydrique ».

Après avoir procédé à de nombreux essais portant sur des vins blancs sulfités, pour lesquels la présence de sels de cuivre entraîne une fâcheuse influence sur la limpidité, M. Ribereau-Gayon avait conclu son étude dans les termes suivants :

« Il apparaît que l'élimination du cuivre pourrait être réalisée, aussi bien, et en toute sécurité, par le sulfure qui, en outre, s'il n'enlève pas le *fer*, aurait sur le ferrocyanure de potassium l'avantage d'éliminer l'*arsenic* pouvant exister dans les moûts, à la suite de traitements insecticides.

« Il semble donc que l'autorisation d'employer ce procédé d'une innocuité totale, rendrait de grands services ».

Il nous a paru intéressant de reprendre à notre tour cette idée de M. Ribereau-Gayon et d'envisager spécialement son application pour éliminer l'arsenic pouvant se trouver accidentellement et en quantités anormales dans les vins.

Nous proposons de dénommer « *sulfurage* » cette pratique œnologique, pour rappeler son analogie avec le « *sulfitage* » qui est déjà autorisé par les législations de la plupart des pays viticoles.

Dans le but de ne pas nous placer dans un cas exceptionnel, risquant de différer d'une manière quelconque de la pratique viticole

(1) J. RIBEREAU-GAYON : Le cuivre des moûts et des vins, *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 1935, p. 349 à 360.

usuelle, au lieu de réaliser nos essais sur des vins additionnés avec divers composés arsenicaux, nous avons utilisé des vins naturels, contenant des doses anormales d'arsenic, parce qu'ils provenaient de vignobles expérimentaux ayant été traités tardivement avec de très fortes quantités de bouillies insecticides, à base de composés arsenicaux insolubles les plus usuels (*arséniate de plomb* et *arséniate de chaux*).

Nous avons traité ces vins en leur ajoutant des doses croissantes d'une solution aqueuse (à 35 gr. par litre) de *monosulfure de sodium* ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), sel cristallisé que l'on peut se procurer aisément dans le commerce.

Théoriquement, 1 cm^3 de cette solution correspond à un apport de 0 gr. 005 d'*hydrogène sulfuré* utile.

De façon générale, l'addition d'un composé sulfuré soluble provoque en milieu acide la précipitation rapide de divers éléments tels que le *cuivre*, le *plomb* et l'*arsenic*, sous forme de *sulfures insolubles*.

Après une attente de 2 à 3 heures, notre « *sulfurage* » a été suivi par un « *collage* » destiné à hâter la précipitation des divers sulfures susmentionnés, se trouvant être en partie sous une forme colloïdale.

Comme l'avait proposé M. Ribereau-Gayon, nous avons utilisé pour ce collage de l'*ichtyocolle*, ou *colle de poisson*, en solution à 2 pour mille, de façon à mettre en œuvre des doses de 2 grammes par hectolitre de vin de ce composé pesé à l'état sec.

Après un repos de 12 heures, les vins surnageants étant devenus à peu près limpides, nous les avons filtrés avec soin sur papier Berzélius, en vue de les séparer intégralement de leurs *lies de colle*, possédant une constitution complexe.

Nous avons dosé ensuite l'*arsenic* demeuré à l'état dissous dans les vins ainsi bien clarifiés, en utilisant la *méthode de Marsh* (perfectionnée par MM. A. Gautier et Gabriel Bertrand), parce que nous persistons à penser que cette méthode (dont il n'y a pas lieu de s'exagérer les difficultés !) est la seule qui donne des résultats très sûrs.

Nous avons procédé à la destruction préalable de la matière organique en utilisant la *méthode sulfo-nitrique* préconisée par ces

mêmes auteurs, mais ayant été spécialement mise au point pour les vins par M. Karantassis (1) dans le but d'éviter tout risque de perte dans l'arsenic à doser.

Les résultats de nos essais sont reproduits sur le tableau ci-dessous :

(1) *Annales des Falsifications et des Fraudes*, 1924, p. 461.

Essais de « sulfuration » de vins dans le but d'en éliminer l'arsenic

N° D'ORDRE	QUANTITES DE MONOSULFURE de sodium ajoutées au vin (en milligr. par litre)		TENEUR DU VIN en arsenic après traitement au monosulfure de sodium, collage et filtration (en milligr. par litre)	DEGUSTATION
	en Na ₂ S	H ₂ S corres- pondant		
1 ^{er} Essai (vin rouge 1936)				
Vin témoin	0	0	1,2	franc de goût. léger goût d'H ₂ S. goût prononcé d'H ₂ S.
1	70	10	0,05	
2	105	15	moins de 0,05	
2 ^e Essai (vin rouge 1936)				
Vin témoin	0	0	3,0	franc de goût. id. léger goût d'H ₂ S.
1	70	10	0,5	
2	105	15	0,1	
3 ^e Essai (vin rouge 1936)				
Vin témoin	0	0	4,0	franc de goût. id. id. id. léger goût d'H ₂ S.
1	21	3	3,0	
2	35	5	1,5	
3	70	10	0,6	
4	140	20	0,05	

Comme on peut s'en rendre compte, nos essais ont porté sur trois vins qui contenaient « naturellement » des doses d'arsenic très anormales (1 milligr. 2, 3 milligr. et 4 milligr.) par litre.

Nous avons traité chacun de ces vins par des doses croissantes de solution sulfurée, en nous arrêtant toutefois au moment où les échantillons acquéraient un *goût désagréable d'hydrogène sulfuré*.

CONCLUSIONS

1° Le *monosulfure de sodium* est effectivement capable de provoquer une précipitation rapide des composés arsenicaux pouvant se trouver de façon accidentelle dans les vins.

2° C'est seulement lorsque l'addition de ce réactif a été suffisante pour précipiter à l'état insoluble les constituants indésirables que peuvent contenir les vins, que l'on voit apparaître dans ces derniers un *goût sulfuré* désagréable ; en conséquence, cette seule apparition devrait pouvoir constituer un guide précieux pour fixer les doses de réactif que l'on aurait besoin d'utiliser pour obtenir seulement un résultat utile. Elle aurait d'ailleurs l'avantage de rendre impossible toute exagération dans l'emploi de ce réactif.

3° Nous tenons à souligner que pour provoquer la précipitation à l'état insoluble (pouvant être séparé par un *collage* suivi d'une *filtration*) des doses d'arsenic (toujours faibles !) que l'on peut trouver dans les vins provenant de vignobles ayant reçu des traitements arsenicaux, il suffirait d'utiliser des *doses minimales de monosulfure de sodium* (de l'ordre de 2 gr. à 5 gr. par hectolitre de vin !).

4° Nous avons déjà eu l'occasion de signaler que l'arsenic existant accidentellement dans les moûts de raisin tend à *s'insolubiliser* en partie durant le cours de leur vinification : nous croyons probable que cette insolubilisation partielle doit avoir pour cause une formation de *sulfures d'arsenic* sous l'influence des quantités minimales d'*hydrogène sulfuré* qui se forment naturellement et de façon constante durant le cours des fermentations alcooliques.

De même que divers autres expérimentateurs, nous avons constaté que cette insolubilisation de l'arsenic est toujours plus marquée dans les *vins de presse* que dans les *vins de goutte* : Il est probable que c'est parce que ceux-ci sont plus chargés en levures alcooliques capables de propriétés réductrices, lorsqu'elles ne sont pas placées dans des conditions de vie suffisamment aérobies.

5° Nous tenons à signaler que pour l'instant la pratique du « *sul-*

furage » que nous venons d'expérimenter *n'est pas licite* et, en conséquence, nous nous défendons d'en conseiller l'emploi aux Viticulteurs ou aux Négociants en vins.

Notre intention est seulement de signaler aux Pouvoirs Publics le *grand intérêt* qu'elle présente, afin qu'ils veuillent bien la faire expérimenter officiellement dans des circonstances variées pour en vérifier les avantages, ainsi que l'*absolue innocuité*.

Etant donné que d'une part le « *sulfitage* » des moûts ainsi que des vins à l'aide d'*anhydride sulfureux* est déjà autorisé, et que d'autre part les moûts de raisins en fermentation constituent un milieu légèrement réducteur, au cours desquels il se forme naturellement de petites quantités d'*hydrogène sulfuré* aux dépens du dit *anhydride sulfureux* ou même du *soufre libre* apporté par les raisins (après avoir servi à protéger ceux-ci contre la maladie de *Poidium* (1), il nous semble qu'il n'y aurait *aucun inconvénient* à envisager l'adoption licite du « *sulfurage* » des vins tel que nous venons de l'exposer, dans le but de débarrasser les vins des doses anormales d'*arsenic* qu'ils peuvent parfois contenir accidentellement.

J. H. FABRE et E. BREMOND,

Professeurs à l'Institut Agricole d'Algérie.

(1) Un chimiste algérien M. PINGUELY a proposé en 1938 de *désarséniquer* les vins provenant de vignobles ayant reçu des traitements arsénicaux en ajoutant *aux vendanges*, au moment de leur fermentation, des doses de 25 à 50 grammes de *soufre pur* par hectolitre ; il a constaté ainsi que la teneur des vins faits en *arsenic* pouvait être abaissée de plus de 1 milligramme, à moins de 0 milligr. 2 par litre. Ce *soufre pur* ainsi ajouté n'agissant qu'après avoir été transformé par réduction en *hydrogène sulfuré*, nous considérons comme préférable (et d'ailleurs indispensable avec les vins faits !) d'utiliser directement l'*hydrogène sulfuré* sous la forme maniable de *sulfure de sodium*.