

Les nouveaux insecticides viticoles et le vin

Par

E. BREMOND

et

J. ROUBERT

Professeur

Chef de Travaux

Laboratoire de Chimie-Oenologie
de l'Ecole Nationale d'Agriculture d'Alger
(Institut Agricole d'Algérie)

PLAN DU MÉMOIRE

I. INTRODUCTION.

II. LE LETHANE.

III. HCH ou HCC.

VI. LE DDT.

V. LE « BIQUINZE ».

Pour tous ces insecticides :

Généralités.

*Recherche dans des vins (ou moûts) artificiellement
sophistiqués.*

Action sur la fermentation.

*Recherche dans des vins (ou moûts) provenant de
vignes traitées.*

Conclusions.

VI. CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

VII. DOCUMENTATION CONSULTÉE.

VIII. ANNEXES : Tableaux de fermentation des essais SPV
1946 et 1947.

Manuscrit remis en Juin 1948

INTRODUCTION

En 1946, le Service de la Protection des Végétaux entreprit des essais sur divers insecticides nouveaux dans le but de lutter contre les *Microlépidoptères* de la Vigne et de remplacer dans cette lutte les *Arsenicaux* jusqu'ici employés.

D'une efficacité incertaine, ceux-ci se sont révélés en effet dangereux pour la santé publique. Dans une étude précédente. l'un de nous a montré en effet que l'Arsenic se retrouve parfois à dose anormales dans le vin des vignes traitées par les sels *Arsenicaux* (même ceux dits *Insolubles* : Arseniate de plomb ou de chaux).

Nous estimons qu'un traitement insecticide ou anti-cryptogamique à utiliser en *Viticulture* doit :

- 1° Etre efficace contre le parasite ;
- 2° N'être pas nuisible au végétal ;
- 3° Ne pas altérer le vin dans ses qualités ;
- 4° N'avoir aucune répercussion sur la santé du consommateur.

Le premier et le deuxième point sont du ressort du *Phytopathologiste*.

Le troisième relève de l'*Oenologue*.

Le quatrième enfin est du ressort combiné du *Chimiste œnologue* et de l'*Hygiéniste*. Celui-ci peut dire à quelles doses le produit employé est nocif. Celui-là peut constater si la présence du produit dépasse ou non la limite permise par l'*Hygiéniste*.

La présente étude a pour but d'étudier particulièrement les altérations que pourraient faire subir au vin les produits utilisés, leur action sur la fermentation, les possibilités de caractériser et doser ces produits dans le vin, de rechercher si ces produits se retrouvent dans le vin provenant des vignes traitées.

Elle constitue le complément de l'expérimentation effectuée en 1946 et 1947 par le Service Algérien de la Protection des Végétaux.

Cette étude porte sur quatre insecticides, dont trois *organiques* :

LETHANE,
HEXACHLOROCYCLOHEXANE,
DDT,

et un *minéral* :

BIQUINZE (Fluosilicate + fluoaluminate).

LETHANE

I. — GENERALITES SUR LE PRODUIT UTILISE

a) **Présentation commerciale :**

Cet insecticide d'origine américaine se présente sous forme d'une poudre grisâtre d'aspect soyeux (talc) et douée d'une odeur alliagée très nette.

Cette poudre est donnée comme contenant 14 % de produit utile. Elle a été employée dans les essais systématiques du *Service de la Protection des Végétaux* après dilution de 10 fois par du talc, le mélange ainsi obtenu à 1,4 % de produit utile étant employé à raison de 60 kg/ha en un seul traitement.

b) **Définition chimique :**

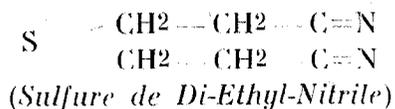
La définition du produit pur qui est à la base de cet insecticide est difficile à donner.

Dans son dictionnaire, A. CHAPLET donne comme définition au mot *Lethane* : « Solution dans une essence de pétrole (50 %) de *Thiocyanate de n-Butyl-Carbitol* (sic) servant à préparer des dilutions antiparasites ».

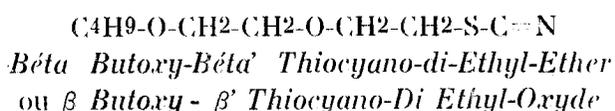
D'autre part, d'après FREZAL, ce produit aurait été vendu en Amérique tout d'abord sous les noms de *Sulfocyanate*, puis de *Rhodanate* et enfin de *Lethane* (marque commerciale). De tout ceci, il semble qu'il doive s'agir d'un véritable *Thiocyanate* $N \equiv C-S-R$. On connaît la facilité avec laquelle ces composés se transforment en leurs isomères : les *Senevols* $S=C=N-R$ et cela expliquerait cette odeur nettement alliagée que présente l'insecticide.

Mais d'autre part, toujours d'après FREZAL, qui s'appuie sur les renseignements donnés par les fabricants américains, il s'agirait au contraire d'un *Sulfure d'Ethyle Dicyané*, c'est-à-

dire d'une « Ypérite » dans laquelle les deux atomes de *Chlore* auraient été remplacés par deux radicaux *Nitrile* ($-C \equiv N$).



Enfin, les fabricants anglais du *Lethane 384* nous ont donné comme formule de leur produit :



II. — PROPRIETES CHIMIQUES

Tous les essais qui vont suivre ont été faits directement sur la poudre insecticide à 14 % (?) de produit utile.

A) ACTION DE SO_4H_2 ET DU ZINC

200 mg de poudre sont additionnés de 20 cm³ de SO_4H_2 au 1/3 et de Zn. en grenaille.

La caractérisation de la production de CNH a été réalisée conjointement à l'aide de la réaction sur le papier *Picro-Sodé* et par production de *Ferrocyanure Ferrique* (Bleu de Prusse) par la méthode CHELLE.

Les résultats suivants ont été enregistrés :

a) avec le papier picro-sodé = *Réaction positive.*

b) avec l'appareil CHELLE = *Réaction positive* légèrement plus faible cependant que celle obtenue avec 0,2 mg de CNH sous forme de solution titrée de CNK.

Cette expérience nous fait croire que le produit pur n'est pas du *Sulfure de Di-Ethyl-Nitrile*, qui, dans ces conditions, aurait dû donner une amine primaire et non de l'acide cyanhydrique (1).

Mais la quantité d'acide cyanhydrique formé est très faible en comparaison du pourcentage indiqué en produit utile. Il se

(1) MENDIUS, cité par BERTHELLOT : « *Traité de Chimie organique* ».

peut qu'une partie importante de ce produit (*Thiocyanate*) soit transformé en *Sénévol*. Dans ce cas, en effet, il n'y a pas formation de CNH, mais d'une *Amine* (1).

B) ACTION DE LA SOUDE

200 mg d'insecticide sont additionnés de 5 cm³ de NaOH à 10 %. On chauffe sans porter à l'ébullition pendant 15 minutes. On reprend par 10 cm³ SO₄H₂ au 1/3 et on passe à l'appareil CHELLE.

On obtient une *REACTION POSITIVE*, légèrement plus forte que dans l'expérience précédente, sensiblement équivalente à celle obtenue avec 0,2 mg de CNH.

III. — RECHERCHES DANS DES VINS ARTIFICIELLEMENT SOPHISTIQUES

Nous nous sommes servis de ces deux réactions pour étudier le comportement de cet insecticide dans les vins.

Du vin a été additionné de poudre insecticide à raison de 1 g/L (140 mg de produit utile par litre ?).

Essai préalable :

200 cm³ de vin non sophistiqué, mais additionnés de 10 cm³ SO₄H₂, sont passés directement à l'appareil de CHELLE.

Après 3 heures de barbotage, le *RESULTAT EST NEGATIF*. *Le vin expérimenté ne contenait donc pas de l'acide Cyanhydrique pré-existant.*

Premier essai :

Sur le vin sophistiqué et agité, on prélève immédiatement après, 200 cm³.

On ajoute 10 cm³ SO₄H₂ pur (60° B.) ; le mélange est introduit dans l'appareil CHELLE et on fait barboter l'air pendant 3 heures.

RESULTAT NEGATIF (il n'y a pas formation de CNH par hydrolyse acide).

(1) BERTHELLOT. *op. cit.*

Deuxième essai :

Sur 200 cm³ prélevés dans les mêmes conditions, on fait agir 10 cm³ SO⁴H² pur (60° B) et du zinc en grenaille. Le tout est introduit dans le ballon de l'appareil CHELLE où l'air barbote pendant 3 heures.

RESULTAT ABSOLUMENT NEGATIF.

(Or, ces 200 cm³ de vin retiennent en suspension 200 mg de poudre insecticide qui, à l'état naturel, avaient donné une réaction positive dans un essai identique).

Troisième essai :

200 cm³ prélevés dans les mêmes conditions, reçoivent un excès de Soude (NaOH) à 10 %. On saponifie à l'ébullition pendant 15 minutes, puis après acidification par SO⁴H², on introduit dans l'appareil CHELLE.

RESULTAT NEGATIF (même remarque que dans l'essai N° 2).

Quatrième essai :

Même essai que le précédent mais après filtration sur filtre DURIEUX n° 111.

RESULTAT NEGATIF (ce qui n'a rien de surprenant).

Cinquième essai :

Le résidu resté sur le filtre dans l'essai précédent est introduit dans le ballon de CHELLE avec 50 cm³ d'eau, 10 cm³ SO⁴H² pur et du zinc en grenaille. Barbotage d'air pendant 3 heures.

RESULTAT NEGATIF (Voir remarque essai N° 2).

Sixième essai :

Le résidu d'un essai identique à l'essai N° 4 est repris par 10 cm³ NaOH 10 %. Saponification à l'ébullition pendant 15 minutes, acidification par SO⁴H² et recherche de CNH possible par passage à l'appareil CHELLE.

RESULTAT NEGATIF (toujours même remarque).

Ainsi donc immédiatement après l'addition du produit à un vin, on ne retrouve plus trace de la formation d'acide *Cyanhydrique*, quelle que soit la méthode employée : réduction par

l'Hydrogène naissant ($\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Zn}$) ou saponification par NaOH .

On peut se demander si ultérieurement cet acide peut se former.

Septième essai :

27 heures après l'addition de 1 gr. de poudre commerciale à 14 % de produit utile, après agitation pour rendre la suspension homogène, on prélève de nouveau 200 cm³ qu'on traite par réduction avec $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$ au 1/3. On fait barboter l'air dans l'appareil CHELLE pendant 3 heures.

RESULTAT NEGATIF.

Huitième essai :

Même essai mais avec 200 cm³ de vin filtré.

RESULTAT NEGATIF.

Neuvième essai :

Enfin, on recommence l'essai N° 3, 96 heures après addition du produit. On opère sur 200 cm³ de suspension vineuse.

Le résultat est encore *NEGATIF*.

IV. — ACTION DU LETHANE SUR LA FERMENTATION

A) Essais de sophistication volontaire :

Du moût désulfité répondant à l'analyse ci-dessous :

Densité à + 15° C.....	1086
Sucres : par densité	199 g/L
Sucres : par méthode chimique..	198 g/L
Acidité totale	5,6 g/L

est mis à fermenter après avoir reçu 1 gr de poudre insecticide par litre.

Un témoin reçoit en même temps que l'échantillon sophistiqué ci-dessus 50 cm³ de moût en pleine fermentation.

Le tout est maintenu à la température de 28-30°.

MARCHE DE LA FERMENTATION

DATES ET HEURES	DENSITE A 15°		OBSERVATIONS
	Témoin	Avec LETHANE	
16 - 9.00	1086 (1)	1086 (1)	(1) Avant levurage. (2) Après levurage.
	1083 (2)	1083 (2)	
17 --- 8.00	1063	1066	
	1048	1051	
18 --- 13.00	1028	1028	
19 --- 8.00	1017	1015	
	1011	1010	
20 --- 8.00	1007	1005	
	1005	1003 (3)	(3, 4) Fins de fermentation.
21 --- 8.00	1004 (4)	1003	
22 --- 10.00	1004	1003	

Après un léger retard de quelques heures, l'échantillon sophistiqué fermente plus vite que le témoin et se termine 24 heures avant le témoin.

A l'inverse de l'*Allylsénévol* ou essence de moutarde, dont il rappelle l'odeur, le produit insecticide essayé n'apporte aucune perturbation dans la fermentation.

DEGUSTATION :

Témoin et vin provenant de l'échantillon sophistiqué sont tous deux normaux, francs de goût.

Il n'y a pas d'action perceptible sur les caractères organoleptiques du produit obtenu (différence avec l'essence de moutarde).

B) Fermentation de l'échantillon n° 1 des essais 1946 du Service Algérien de la Protection des Végétaux :

(Voir tableau N° I).

Dans cet essai de fermentation, aucune perturbation à signaler.

Le vin obtenu est normal, franc de goût.

V. — CONCLUSIONS GENERALES

Le produit insecticide utilisé ne semble pas laisser dans le

vin de résidus cyanés, même lorsqu'il est ajouté intentionnellement à des doses élevées de l'ordre de 140 mg de produit pur par litre.

Il n'apporte aucune perturbation dans la fermentation et n'altère pas les qualités organoleptiques du vin.



HEXACHLOROCYCLOHEXANE

I. — GENERALITES SUR LE PRODUIT UTILISE

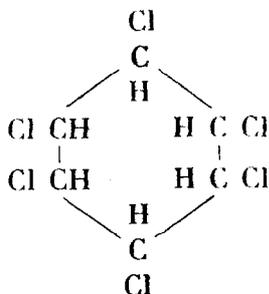
a) **Présentation commerciale :**

Les essais qui vont suivre ont été effectués à partir d'une poudre vendue sous le nom de --- 666 --- (marque commerciale) à 10 % de produit utile ($C_6H_6Cl_6$).

Cette poudre de couleur ocre brique possède une odeur caractéristique ressemblant à celle du moisi.

b) **Définition du produit pur :**

Le produit de base efficace est l'un ou le mélange de plusieurs des isomères de l'hexachlorocyclohexane.



On sait qu'il existe 4 isomères connus dont les propriétés physiques diffèrent. Ce sont les isomères α (alpha), β (béta), γ (gamma) et δ (delta). Il en existerait même un cinquième, l'isomère ϵ (epsilon).

L'isomère γ serait celui dont l'efficacité insecticide serait la plus grande. Si l'on désigne par 10 la note d'efficacité du composé, celui des autres composés serait de :

α : 9
 β : 2 à 4
 δ : 5 à 6

Ces chiffres n'étant que relatifs et variant quelque peu avec les insectes.

Enfin, dans les produits industriels existerait à l'état de trace l'isomère ϵ (epsilon).

c) Propriétés physiques :

Point de fusion

Isomère α 158°

» β 297° ou 310° selon les auteurs.

» γ 112°

» δ 129-132°

» ϵ ?

Les isomères α et β forment un eutectique fondant à 155,5° C.

Le « produit pur » que nous avons isolé de l'insecticide étudié, nous a donné comme point de fusion (méthode Denigès) : 154° C mais à partir de 116° — 119° il se formait des vapeurs se sublimant sur une lame froide présentée au-dessus de ces vapeurs.

Volatilité

Cette formation de vapeurs à une température relativement basse laisse présager une volatilité assez importante aux températures inférieures à 100° C.

Avec le « produit pur » isolé de l'insecticide étudié, nous avons trouvé pour une température de 75° C une perte de poids de 5,6 % pendant les premières 24 heures et 6 % du résidu pendant les deuxièmes 24 heures.

On voit que l'Hexachlorocyclohexane, ou tout au moins le produit technique isolé, est beaucoup plus volatil que le DDT.

Nous verrons d'autre part plus loin que le $C_6H_6Cl_6$ est facilement entraînable par la vapeur d'eau.

Solubilité

Les différents isomères de l'Hexachlorocyclohexane sont solubles en proportions variables dans les solvants organiques.

Les plus intéressants sont :

L'acétone, l'acétate de butyle normal, l'acétate d'éthyle (éther acétique), l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, le chloroforme, le toluène, le benzène et le xylène.

Les solubilités dans l'alcool éthylique à 20° C sont :

Isomère α	1,8 %	(g./100 g de solution)
» β	1,1 %	Id.
» γ	6,4 %	Id.
» δ	24,2 %	Id.

Dans l'eau, les solubilités sont très faibles mais appréciables quand même :

α 10/1.000.000 = 10 mg/litre.

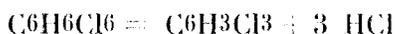
β 5/1.000.000 = 5 mg/litre.

γ 10/1.000.000 = 10 mg/litre.

δ 10/1.000.000 = 10 mg/litre.

d) Propriétés chimiques :

Les divers isomères de $C_6H_6Cl_6$ sont susceptibles de donner avec la potasse alcoolique, 3 molécules d'HCl et des trichlorobenzènes.



Mais on constate la même faculté en milieu aqueux simplement alcalin (KOH ou NaOH).

Nous avons vérifié en effet que la réaction ci-dessus est complète pour une concentration en potasse KOH de 1 % pour un temps de 30 minutes sous réfrigérant à reflux ou de 1 heure à la température ambiante (20–25°).

Tout le problème, dans ce cas, est de dissoudre la quantité de $C_6H_6Cl_6$ pour la mettre en contact de la potasse).

Cette saponification en milieu aqueux différencie très nettement le $C_6H_6Cl_6$ du DDT et peut servir à reconnaître une fraude possible des produits à base de DDT par le $C_6H_6Cl_6$. Il en est de même d'ailleurs de l'entraînement du produit par la vapeur d'eau.

e) Caractère organoleptique :

L'hexachlorocyclohexane possède une odeur caractéristique rappelant celle du « moisi ».

Cette odeur est susceptible de déprécier les produits alimentaires.

f) Recherche qualitative :

Basée sur sa saponification en milieu aqueux par une base forte.

On recherchera les chlorures avant et après saponification. La comparaison indiquera s'il y avait du $C_6H_6Cl_6$.

Dans le cas où sa présence est assez forte (quelques dg. par litre), le produit de la saponification présente une nette odeur caractéristique rappelant celle du chloryl (paradichlorobenzène).

g) Dosage :

On dosera les chlorures formés dans la saponification comme dans le cas du DDT.

1 cm³ NO_3Ag N/20 correspond à 4,85 mg. de $C_6H_6Cl_6$.

II. — RECHERCHE DE $C_6H_6Cl_6$ DANS LES VINS

1° Préparation d'une solution titrée de $C_6H_6Cl_6$:

Une certaine quantité de produit commercial est épuisée par de l'éther acétique ($CH_3-COO-C_2H_5$).

La solution évaporée donne un résidu de couleur brune claire fondant à 80° et contenant encore de l'éther.

Ce résidu est repris par l'alcool à 90° au Soxhlet.

Par cristallisation à froid, on obtient des cristaux très légèrement crème qui sont lavés à H_2O et séchés à basse température sur SO_4H_2 .

La solution mère est additionnée d'eau distillée, $C_6H_6Cl_6$ précipite. On filtre, lave à l'eau et sèche sur SO_4H_2 . On redissout à chaud par un peu de C_2H_5OH et on refait recristalliser à froid comme précédemment. On fait une solution titrée alcoolique par pesée, à raison de 2 mg par cm³ de solution à 95°.

Sur 20 cm³ de solution, le dosage par la potasse alcoolique (20 cm³ de liqueur + 5 cm³ KOH alcoolique 10 % - Saponification 30') donne 39,52 mg. et 39,77 mg. au lieu de 40 mg.

Cette solution titrée nous servira dans les essais ultérieurs.

2° Essai préliminaire de solubilité approximative dans l'eau alcoolique :

100 cm³ eau alcoolique + n cm³ d'une solution alcoolique titrée à 1 mg. 77 $C_6H_6Cl_6$ par cm³.

VALEUR de n	TITRE EN C ₆ H ₆ Cl ₆	DEGRE alcoolique final	OBSERVATIONS
2	35,4 mg./L.	12°5	Limpide.
2,5	44,25 mg./L.	13°	Limpide.
3	53,1 mg./L.	13°5	Légère opalescence.
3,5	61,95 mg./L.	14°	Opalescence.

L'eau alcoolisée (environ de 13°) semble donc dissoudre environ 50 mg. par litre de C₆H₆Cl₆.

3° Essais d'extraction du C₆H₆Cl₆ d'une solution hydro-alcoolique :

Nous avons utilisé l'entraînement du C₆H₆Cl₆ au cours de la distillation.

a) *Solution hydroalcoolique à 11°5.*

20 cm³ de solution C₆H₆Cl₆ à 2 mg/cm³ = 40 mg.

100 cm³ d'alcool à 95°.

Quantité suffisante d'eau distillée pour amener à 1.000 cm³.

On distille jusqu'à 750 cm³ en fractionnant le distillat par 100 cm³ jusqu'à 500 cm³, on saponifie par KOH aqueux.

Voici les résultats trouvés :

FRACTION	C ₆ H ₆ Cl ₆ trouvé	POURCENTAGE de la quantité totale trouvée	SOMMATION
0-100	18,9 mg.	46,2 %	46,2
100-200	14,55	35,6	81,8
200-300	4,60	11,2	93,0
300-400	0,73	1,7	94,7
400-500	traces	0	
500-750	absence	0	
résidu	2,18	5,3	100,00
Totale	40,96 mg. au lieu de 40 mg.	100,00	100,00

Ainsi donc, nous avons recueilli dans les 500 premiers cm³ : 95 % environ du C₆H₆Cl₆ total trouvé.

L'erreur obtenue dans le total est de 2 %. (1)

b) *Solution hydroalcoolique à 20° :*

20 cm³ solution C₆H₆Cl₆ à 2 mg/cm³ (= 40 mg).

221 cm³ alcool à 82°.

q.s. H₂O distillée pour amener à 1.000 cm³.

(1) Il a été vérifié que les chlorures du vin n'étaient pas entraînés dans les conditions de l'essai.

FRACTION	C ₆ H ₆ Cl ₆ trouvé		% du C ₆ H ₆ Cl ₆ trouvé		Somme des pourcentages	
	1 ^{er} essai	2 ^e essai	1 ^{er} essai	2 ^e essai	1 ^{er} essai	2 ^e essai
0-100	8,7 mg	8,7	21,65	21,4	21,65	21,4
100-200	12,1 »	13,6	30,1	33,4	51,75	54,8
200-300	9,7 »	8,7	24,15	21,4	75,90	76,2
300-400	3,4 »	1,54	8,45	4,75	84,35	80,95
400-500	0	0	0	0	84,35	80,95
Résidu	6,3	7,75	15,65	19,05	100,00	100,00
Total....	40,2 mg au lieu de 40 mg	40,69	100,00	100,00		
Erreur relative..	+ 0,5 %	+ 1,75 %				

Avec un liquide hydroalcoolique à 20° la quantité de C₆H₆Cl₆ passant dans les premiers 500 cm³ est inférieure à celle passant dans un liquide moins alcoolique 11°5.

Le pourcentage n'est plus que de 81 à 84 %.

4° Essais d'extraction du C₆H₆Cl₆ du vin :

20 cm³ de solution alcoolique de C₆H₆Cl₆ à 2 mg/cm³ (= 40 mg) + 980 cm³ de vin à 11°7 = 1.000 cm³ de « vin » à 13°36 renfermant 40 mg C₆H₆Cl₆.

On prend 900 cm³ de ce mélange, on ajoute 97 cm³ alcool à 82° et 3 cm³ d'eau.

On obtient 1.000 cm³ d'un « vin » à 20° d'alcool et contenant 36 mg de C₆H₆Cl₆.

On distille en fractionnant par 100 cm³.

RESULTATS TROUVES

FRACTION	C ₆ H ₆ Cl ₆ trouvé		% du C ₆ H ₆ Cl ₆ mis en œuvre		Somme des pourcentages	
	1 ^{er} essai	2 ^e essai	1 ^{er} essai	2 ^e essai	1 ^{er} essai	2 ^e essai
0-100	7,3	6,8	20,3	18,9	20,13	18,9
100-200	11,2	12,2	31,1	33,9	51,4	52,8
200-300	11,2	10,65	31,1	29,6	82,5	82,4
300-400	3,65	3,65	10,15	10,15	92,65	92,55
400-500	0	0	0	0	92,65	92,55
Total....	33,35 au lieu de 36 mg	33,20	92,65	92,55	92,65	92,55

Dans un vin à 20° d'alcool, il passe environ 92,5 % du $C_6H_6Cl_6$ contenu dans ce vin lorsqu'on distille 1.000 cm³ et qu'on en recueille 500.

L'entraînement du $C_6H_6Cl_6$ est donc plus fort dans un « vin » de 20° que dans un mélange hydroalcoolique de même titre.

5° **Technique proposée pour l'extraction et le dosage du $C_6H_6Cl_6$ dans les vins :**

On commence par déterminer le titre alcoolique du vin dans lequel on veut rechercher le $C_6H_6Cl_6$:

On en déduit les volumes V de vin et v d'alcool à un titre donné qu'il faut prendre pour obtenir 1.000 cm³ d'un mélange à 20° :

$$\text{On a } Vd + vD = 20.000.$$

$$\text{Avec } V + v = 1.000.$$

La distillation est opérée dans un appareil distillatoire composé d'un ballon de 2 litres (minimum) ou mieux de 2 l. 500 et d'un réfrigérant droit (sans boule ni aspérités) disposé bien verticalement.

Le primage sera évité par un tube long et gros qui réunira le ballon et le réfrigérant.

On évitera tout dispositif pouvant faire fonction de déphlegmateur.

On distille les 1.000 cm³ du mélange à 20°, *en évitant de neutraliser l'acidité* et on recueille 500 cm³.

Le distillat est additionné de 50 cm³ de NaOH ou KOH aqueux à 10 % (exempt de chlorures évidemment). On laisse la saponification se poursuivre à la température ambiante pendant une heure.

Au bout de ce temps, on chasse complètement l'alcool et les produits volatils, par ébullition prolongée.

On revient en milieu acide par NO_3H et on dose les chlorures formés par NO_3Ag N/20 par la méthode en retour.

Soit Y la quantité de $C_6H_6Cl_6$ correspondant au NO_3Ag N/20 employé.

Le vin primitif contenait :

$$\frac{Y \times 100 \times 1.000}{92,5 \times V} \text{ mg. par litre de } C_6H_6Cl_6.$$

6° VÉRIFICATION DE CETTE TECHNIQUE :

a) *Sur un vin riche en $C_6H_6Cl_6$.*

A un vin de 11°6, on ajoute 25 cm³ d'une solution alcoolique de $C_6H_6Cl_6$ à 2 mg/cm³, on complète à 1.000 cm³. On obtient ainsi un vin renfermant 50 mg. de $C_6H_6Cl_6$ par litre et titrant 13°7. On recherche le $C_6H_6Cl_6$ par la technique précédente.

900 cm³ de ce vin sont additionnés de 93 cm³ d'alcool à 82° et de 7 cm³ d'eau. On obtient 1.000 cm³ à 20°

$$V = 900.$$

Le $C_6H_6Cl_6$ trouvé dans les 500 cm³ de distillat est de : 42,19 mg.

La teneur du vin sophistiqué serait donc, d'après la technique proposée :

$$\frac{42,19 \times 100 \times 1.000}{92,5 \times 900} = 50,68 \text{ mg.}$$

au lieu de 50 mg., soit une erreur de + 1,3 %.

b) *Sur un vin moins riche en $C_6H_6Cl_6$.*

A 990 cm³ de vin à 11°6, on ajoute 10 cm³ de solution titrée de $C_6H_6Cl_6$ (soit 20 mg de $C_6H_6Cl_6$) on obtient 1.000 cm³ d'un vin à 12°4 contenant 20 mg de $C_6H_6Cl_6$.

On prend 900 cm³ de ce mélange que l'on additionne de 93 cm³ d'alcool à 95° et de 7 cm³ d'eau.

On dose $C_6H_6Cl_6$ par la méthode indiquée :

$$V = 900.$$

On trouve dans le distillat 18,4 mg de $C_6H_6Cl_6$.

Le titre du vin sophistiqué serait donc de :

$$\frac{18,4 \times 100 \times 1.000}{92,5 \times 900} = 22 \text{ mg au lieu de } 20 \text{ mg.}$$

L'erreur est ici plus forte en valeur relative (+ 10 %).

Il semble que le coefficient d'entraînement (pris égal à 92,50) se rapproche de 100 % lorsque la richesse du mélange en $C_6H_6Cl_6$ baisse.

Dans le cas présent, le coefficient d'entraînement aurait été de 100 %. Quoiqu'il en soit, la méthode proposée donnera des résultats exacts à 1 ou 2 milligrammes près par litre.

III. — ESSAIS DE FERMENTATION DE MOUTS SOPHISTIQUES RECHERCHE DU C⁶ H⁶ Cl⁶ DANS LE VIN OBTENU

PREMIER ESSAI :

a) *Analyse du moût ayant servi à l'essai :*

Densité à + 15°	1097,1
Sucres	228
Acidité totale sulfur.	6,1
pH	3,32

b) A deux litres de ce moût (additionnés auparavant de 50 cm³ du même moût en fermentation) sont ajoutés 200 mg de « produit pur cristallisé ».

Deux litres du même moût sont mis à fermenter dans les mêmes conditions pour servir de témoin.

c) *Tableau de la fermentation.*

DATE ET HEURES	DENSITE	
	Témoin	Avec C ⁶ H ⁶ Cl ⁶
22 -- 10.30	1097,1	1097,1
23 -- 9.00	1081,6	1082,6
24 -- 10.00	1050,6	1047,6
25 -- —	—	—
26 -- 9.45	1025,6	1020,6
27 -- 8.45	1024,3	1016,3

Devant le ralentissement de la fermentation, on ajoute 1 gr. de PO⁴ (NH⁴)₂H et 540 cm³ d'eau distillée.

27 -- 15.00	1019	1012
28 -- 10.00	1017,1	1010,6
30 -- 9.00	1014,8	1007,3
4 -- 10.00	1014,1	1007,1

L'arrêt de la fermentation tant du témoin que de l'échantillon semble s'expliquer par l'origine du moût (moût eudémisé).

Le C₆H₆Cl₆ n'a apporté aucune perturbation dans la fermentation: Dans cet essai, il semble même avoir avantagé la fin de la fermentation.

d) *Analyse des vins obtenus* (un mois après la fin de la fermentation) :

	Témoin	Avec C ₆ H ₆ Cl ₆
Volume de vin obtenu.....	—	2375 cm ³ sur 2540 mis en œuvre
Densité à + 15°	1005	1005
Alcool (distillé)	7°9	7°25
Acidité totale	8,8 g./L.	6,2 g./L.
Acidité volatile, corrigée	4,1 g./L. (1)	0,90 g./L.
Acidité fixe	4,7 g./L.	5,1 g./L.
Sucres	3 g.	5,0
pH	3,7	3,24
<i>Dégustation</i>	Vin aigre (1) Cet accident est dû à une mau- vaise conservation de l'échantillon.	Vin acide, très lé- ger, goût d'amer- tume et de madé- risation. Aucun goût de moisi.

e) *Recherche de C₆H₆Cl₆ dans le vin obtenu :*

800 cm³ de vin,

150 cm³ d'alcool à 95°,

50 cm³ d'eau distillée.

Degré alcoolique du mélange : 20°05

$$V = 800.$$

On distille selon la technique décrite plus haut.

Dans les 500 cm³ de distillat, saponifiés, on trouve 3,88 mg C₆H₆Cl₆.

Le vin contenait donc :

$$\frac{3,88 \times 100 \times 1.000}{92,5 \times 800} = 5,25 \text{ mg./L. de C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6.$$

Malgré *cette présence*, le vin obtenu n'avait aucun goût ni aucune odeur rappelant celle du C₆H₆Cl₆.

Conclusions partielles de l'essai :

- a) Aucune action perturbatrice sur la fermentation ;
- b) Présence dans le vin ;
- c) Le goût et l'odeur de moisi n'ont pas persisté dans le vin sophistiqué, mais on relève une amertume qui n'existe pas dans le témoin.

DEUXIEME ESSAI :

Celui-ci a porté sur un moût naturel et frais :

a) *Analyse du moût :*

Densité à + 15°	1080
Sucres	183
Acidité totale	4,8
pH	3,27

b) *Fermentation :*

2.000 cm³ de moût additionnés de levure reçoivent 200 mg de « produit pur cristallisé ».

2.000 cm³ servent de témoin.

TABLEAU DE LA FERMENTATION

DATES	DENSITES		OBSERVATIONS
	Témoin	Avec C ₆ H ₆ Cl ₆	
11 août - h. 14.00	1080	1080	Départ de la fermentation.
12 » - 9.00	1080	1080	
13 » - 9.15	1076	1077	
14 » - 9.30	1073	1072	
16 » - 0.30	1061	1056	
18 » - 8.15	1044,7	1038,7	
19 » - 11.15	1036	1030	
20 » - 8.30	1030	1025	
21 » - 9.15	1023	1017,5	
22 » - 8.30	1016	1011	
23 » - 8.30	1010,7	1005	
25 » - 8.00	1001,7	999,7	
26 » - 9.30	1002,7	998,5	
	MISE EN BOUTEILLE		

Dans cet essai, l'avantage de fermentation est encore à l'échantillon avec C₆H₆Cl₆.

c) *Analyse des vins obtenus :*

	Témoin	Avec C ₆ H ₆ Cl ₆
Densité à + 15° C.....	997,7	996,9
Alcool distillation	10°6	10°6
Acidité totale	6,4	6,2
Acidité volatile corrigée.....	0,55	0,42
Acidité fixe	5,85	5,78
pH	3,08	3,10
Sucres	2 gr.	2 gr.
Dégustation	Franc de goût	Léger goût spécial rappelant le « pa- pier ».

Dans cet essai, l'identité analytique des deux vins est frappante.

Le goût de moisi a disparu, il est pourtant resté un goût spécial, celui de « papier » ou de « chiffon ». La qualité du produit est donc amoindrie par le C₆H₆Cl₆.

d) *Recherche du C₆H₆Cl₆ :*

Selon la technique adoptée, on trouve :

4,95 mg./litre

e) *Recherche d'une transformation possible du produit au cours de la fermentation :*

Pour voir si C₆H₆Cl₆ n'était pas hydrolysé ou détruit au cours de la fermentation, tout au moins partiellement pour donner des chlorures, nous avons dosé ceux-ci dans le vin obtenu du témoin et dans le vin obtenu de l'échantillon sophistiqué.

Nous avons utilisé pour cela la méthode de SUMULEANU et GHIMICESCU : décoloration du vin par le noir végétal préalablement débarrassé des chlorures à l'eau bouillante, dosage sur le filtrat décoloré par (NO₃)₂Hg N/50 en milieu nitrique en présence de nitroprussiate de soude à 10 %.

Les seules modifications apportées ont été :

Volume d'essai : 50 cm³

NO₃H : X gouttes

Nitroprussiate 1 % : 2,5 cm³

Cette méthode s'est surtout révélée une excellente méthode différentielle, les résultats absolus peuvent varier de quelques mg. de Cl, mais on trouve au cours de plusieurs dosages des chiffres qui ne diffèrent que de 0,05 cm³ (une goutte) si on se réfère au même trouble par comparaison.

Résultats trouvés (exprimés en ion chlore Cl) :

Témoin : 117 mg/L \pm 0,35

Echantillon avec C₆H₆Cl₆ 117 mg/L \pm 0,35

La concordance absolue de ces deux chiffres nous indique que pendant la fermentation C₆H₆Cl₆ ne libère pas dans la masse de l'acide chlorhydrique.

TROISIEME SERIE D'ESSAIS DE FERMENTATION

Jusqu'ici dans les deux essais précédents nous nous sommes servis pour sophistiquer le moût de cristaux de C₆H₆Cl₆ (produit purifié à partir de l'insecticide industriel étudié).

Dans cette série, nous utiliserons une solution titrée de ce produit dans l'alcool à 95° (1 cm³ = 20 mg de C₆H₆Cl₆).

a) *Analyse du moût mis en œuvre :*

Densité à + 15°	1079,3
Sucres correspondant	180 g/L
Sucres par réfractométrie	182 g/L
Sucres par méthode chimique..	177 g/L
Acidité totale	5,7 g/L
pH	2,98
SO ₂ libre	0,013 g/L
SO ₂ combiné	0,130 g/L
SO ₂ total	0,143 g/L

b) *Quatre échantillons de moût sont mis en fermentation :*

a) 995 cm³ de moût + 5 cm³ alcool à 95° = N° 1 = *Témoin.*

b) 995 cm³ de moût + 0,3 cm³ de solution C₆H₆Cl₆ + 4,7 cm³ alcool à 95° = *échantillon N° 2* (renfermant 6 mg C₆H₆Cl₆ par litre).

c) 995 cm³ de moût + 1 cm³ solution C₆H₆Cl₆ + 4 cm³ alcool à 95° = *échantillon N° 3* (renfermant 20 mg C₆H₆Cl₆ par litre).

d) 995 cm³ de moût + 5 cm³ de solution C₆H₆Cl₆ = *échantillon N° 4* (renfermant 100 mg C₆H₆Cl₆ par litre). Tous ces échantillons reçoivent *une goutte* de levain en pleine fermentation.

c) *Etude de la fermentation :*

Les densités ont été prises à la balance densimétrique. En effet, des variations de densité ont été constatées dans le début de la fermentation (accroissement de densité) lorsqu'on utilisait un mustimètre.

Voici d'ailleurs les résultats obtenus avec un mustimètre pour le début de la fermentation.

TABLEAU DES DENSITES à + 15°

Prises avec un mustimètre (contrôlé avec une balance densimétrique et une liqueur de NO ₃ Na) Début de la fermentation (Comparer avec le tableau suivant)				
DATE	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
16 -- Matin.	1077	1077	1077	1077
-- Soir.	1077	1077	1079	1079
17 -- Matin.	1077	1077	1078	1078
-- Soir.	1077	1078	1078	1078
18 -- Matin.	1077	1078	1078	1078
-- Soir.	1074	1076	1075	1075
19 -- Matin.	1061	1066	1065	1064
-- Soir.	1054	1059	1058	1057

NOTE. — La fermentation semble ne s'être déclarée que dans la journée du 18.

Cette variation de densité apparente semble être due à une diminution brusque de la tension superficielle qui fait remonter le mustimètre.

On verra dans le tableau suivant qu'en réalité la fermentation s'est déclarée immédiatement et que la chute de densité (prise avec la balance densimétrique où l'erreur due à la tension superficielle est négligeable) a été apparente dès le 17 au matin.

MARCHE GENERALE DES FERMENTATIONS

Densité à 15° C prises à la balance densimétrique

DATE	N° 1 témoin	N° 2 6 mg/L « 666 »	N° 3 20 mg/L	N° 4 100 mg/L
16 — Matin.	1077,1	1077,2	1077,2	1077,6
— Soir.	1077,2	1077,2	1077,3	1077,6
17 — Matin.	1076,6	1076,7	1076,7	1076,7
— Soir.	1076,4	1076,9	1076,7	1076,5
18 — Matin.	1075,8	1075,8	1075,7	1075,5
— Soir.	1072,4	1074,4	1073,9	1073,2
19 — Matin.	1060,9	1064,3	1065,1	1063,2
— Soir.	1054,8	1058,8	1058,3	1056,8
20 — Matin.	1043,0	1044,8	1045,3	1045,1
— Soir.	1037,0	1040,0	1039,9	1040,0
21 — Matin.	1026,0	1029,0	1030,1	1028,0
— Soir.	1021,9	1025,5	1024,9	1023,6
22 — Matin.	1014,0	1016,9	1017,3	1017,0
— Soir.	1009,9	1010,9	1012,1	1013,2
23 — Matin.	1008,2	1008,2	1008,4	1009,6
— Soir.	1006,0	1007,0	1007,1	1008,5
24 — Matin.	1005,2	1005,1	1005,1	1005,7
25 — Matin.	1004,5	1004,5	1004,6	1004,8
26 — Matin.	1004,0	1004,0	1003,8	1003,8

Dans cette série d'essais, on constate un très léger retard de la fermentation des échantillons additionnés de C₆H₆Cl₆ mais ce retard n'excède pas 8 heures.

La fermentation s'achève en même temps.

Le C₆H₆Cl₆ n'a donc apporté aucune perturbation dans la marche de la fermentation.

d) *Analyse des vins obtenus (2 mois après le soutirage).*

	N° 1 Témoin	N° 2 6 mg./L. C ₆ H ₆ Cl ₆	N° 3 20 mg./L. C ₆ H ₆ Cl ₆	N° 4 100 mg./L. C ₆ H ₆ Cl ₆
Alcool	9°5	9°5	9°5	9°5
Acidité totale....	6,65 g/L	6,65 g/L	6,7 g/L	6,7 g/L
Acidité volatile..				
Acidité corrigée	0,44 g/L	0,45 g/L	0,50 g/L	0,50 g/L
Acidité fixe.....	6,21 g/L	6,20 g/L	6,20 g/L	6,20 g/L
pH	2,80	2,80	2,85	2,85
Sucres	2 g/L	2 g/L	2 g/L	
Dégustation	Acide, franc de goût	Acide, très léger goût de « papier », pas d'odeur spéciale	Acide, goût de « papier » ou de « sac », pas d'odeur spéciale	Acide, amertume prononcée. goût prononcé de « papier »

Les produits obtenus avec ou sans $C_6H_6Cl_6$ sont pratiquement identiques au point de vue analytique.

Il en est autrement des qualités organoleptiques. Même à la faible dose de 6 mg/L le produit obtenu est déprécié par un goût rappelant celui de « papier » ou de « sac » de jute.

Pour une forte dose de 100 mg/Litre, à ce goût prononcé se joint une amertume très désagréable.

e) *Recherche et dosage du $C_6H_6Cl_6$:*

N° 1 témoin = Traces de chlorures indosables volumétriquement.

N° 2 (avec 6 mg/L) = 2,6 mg/L.

N° 3 (avec 20 mg/L) = 1,6 mg/L.

N° 4 (avec 100 mg/L) = 4,7 mg/L.

Dans tous les échantillons sophistiqués présence nette de $C_6H_6Cl_6$.

IV. — RECHERCHE DU $C_6H_6Cl_6$ DANS LES VINS PROVENANT DE VIGNES TRAITEES PAR DES INSECTICIDES A BASE DE $C_6H_6Cl_6$

(Essais systématiques effectués par le Service de la Protection des Végétaux)

1° **Essai effectué en 1946.**

Un seul essai ayant porté sur la vendange d'une vigne traitée par une poudre à 10 % de produit utile dite « 666 ».

On a vinifié à part :

de la vendange non égrappée 1 A } du tableau N° I.

de la vendange égrappée 1 B } des essais 1946 du SPV.

On suivra sur le Tableau I des essais 1946 du SPV, la marche de la fermentation qui a été normale.

Recherche du $C_6H_6Cl_6$ dans le vin obtenu dans les deux cas

Présence indosable de chlorures dans le produit de saponification du distillat : *traces.*

2° Essais effectués en 1947 :

Ceux-ci ont porté...

a) N° 2 du Tableau II des essais 1947 du SPV.

...Sur la vendange d'une vigne traitée par une poudre à 10 % d'HCH (hexachlorocyclohexane).

Deux traitements à raison de 35 kg-ha à chaque traitement.

b) N° 9 du Tableau II des essais 1947 du SPV.

...Sur la vendange d'une vigne traitée par une suspension aqueuse de HCH, employée à la dose de 150 g. de produit utile par hl. (13 % d'isomère).

Deux traitements à raison de 6 hl-ha. chacun.

On suivra le détail de la fermentation sur le tableau N° II des essais SPV 1947. On remarquera un départ spontané de la fermentation en retard de 24 heures sur le témoin, mais en avance sur le DDT pour la même quantité de produit utile.

Plus fugace et moins actif que celui-ci vis-à-vis de l'Eudémis (FRÉZAL), il semble que l'action du $C_6H_6Cl_6$ soit aussi moins active sur les DROSOPHILES et qu'il s'oppose moins que le DDT à une dissémination des levures indigènes.

Recherche du $C_6H_6Cl_6$.

a) Dans le vin de l'essai N° 2 : *traces indosables* ;

b) Dans les lies de tout l'essai N° 2 (6 kgs de vendange) :
moins de 1 mg $C_6H_6Cl_6$;

c) Dans le vin de l'essai N° 9 : *traces indosables* ;

d) Dans les lies de tout l'essai N° 9 (6 kgs de vendange) :
moins de 1 mg $C_6H_6Cl_6$.

3° Conclusions partielles de ces essais :

a) On ne retrouve plus que des traces de ce produit dans les vins ;

b) Mais néanmoins des changements de qualités organoleptiques se sont produits (essai 1946 et essai N° 2 - 1947).

A ce sujet, remarquer que cette altération, sensible pour l'essai N° 2 - 1947, qui a reçu 7 kg de produit utile par ha, ne l'est plus pour l'essai N° 9, qui n'a reçu que 1,8 kg par ha de produit utile.

V. — CONCLUSIONS GENERALES

1° La méthode de dosage du $C_6H_6Cl_6$ étant plus sensible que celle du DDT, on peut caractériser des doses plus faibles de $C_6H_6Cl_6$ dans les vins (de l'ordre de 0,5 mg par litre).

2° Les chiffres maxima trouvés dans le cas d'une sophistication volontaire oscillent autour de 5 mg/L.

3° On n'a trouvé que des traces dans les vins provenant de vignes traitées.

4° Malgré cela, des altérations des qualités organoleptiques ont été constatées, en particulier dans le cas de traitement par poudrage avec des insecticides à 10 %.

5° Le $C_6H_6Cl_6$ n'a aucune influence appréciable sur la fermentation.

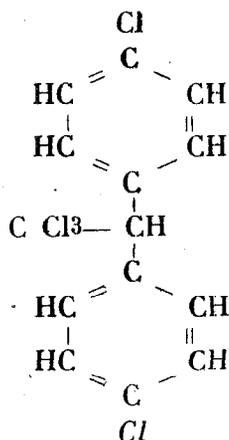
D.D.T.

I. — GENERALITES SUR LE DDT

1° Formules — Isomères.

Nous rappelons brièvement la formule de DDT. L'insecticide efficace est surtout composé de :

p p' dichlorodiphényl-trichloréthane

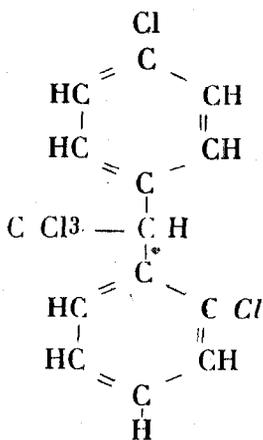


Ou mieux *BI (Para Chlorophényl-1) — Trichlore 2- Ethane.*

Mais ce composé n'existe pas seul dans les produits industriels.

Il est toujours accompagné en quantité plus ou moins grandes par son isomère de position,

le p o' dichlorodiphényl trichloréthane



isomère dont l'activité insecticide semble bien moins grande que l'isomère pp'. On trouve aussi dans les insecticides commerciaux, d'autres produits secondaires de fabrication.

2° Propriétés physiques :

Solubilité : Le DDT est soluble dans de nombreux solvants organiques : en particulier *benzène, éther sulfurique, les graisses, l'alcool éthylique* absolu ou à 95°. *Il est pratiquement insoluble dans l'eau.*

L'objet de ce travail est d'étudier plus spécialement la solubilité de ce produit dans le vin : liquide hydro-alcoolique complexe à faible degré.

Volatilité :

Produit solide, le pp' DDT fond à 108,5—109°C, le po' DDT fond à 74°C.

En réalité, le pp' DDT émet des vapeurs avant sa température de fusion. Sur le « *produit pur* », extrait d'une poudre commerciale (dont nous verrons plus loin la purification), nous avons trouvé une perte de 2 % pour un séjour de 22 heures dans une étuve à une température de 75—80° C (moyenne 77°).

3° Propriétés chimiques :

a) *Action de la Potasse alcoolique.*

La saponification par la *Potasse alcoolique* donne le dichlorodiphényldichloréthylène, sans action insecticide, selon la réaction :



Celle-ci est utilisée pour le dosage quantitatif du DDT.

Les deux isomères pp' (isomère actif) et po' (isomère peu actif) donnent la même réaction brute.

Les deux isomères seront donc dosés en même temps lors de l'analyse d'un insecticide commercial et confondus dans le même chiffre.

b) *Nitration.*

La nitration à 100° par un mélange à volumes égaux de

SO₄H₂ 66° Bé et NO₃H fumant donne un dérivé tétranitré.

Celui-ci en solution benzénique colore le *Méthylate de sodium* (CH₃O Na). La coloration obtenue est différente selon qu'il s'agit de l'isomère p p' ou de l'isomère p o'.

L'isomère actif p p' donne une *coloration bleue*.

L'isomère p o' (peu actif) donne au contraire une *coloration rouge violacée*.

La caractérisation par le dérivé tétranitré d'un produit industriel donnera donc une coloration mixte *Rouge violacée bleuâtre* ou *bleue violacée*, variable selon la concentration et le pourcentage respectif des deux isomères et assez comparable à celle d'une solution plus ou moins concentrée de *Bleu de bromocresol* à un pH supérieur à 4.

4° Propriétés toxiques :

Le DDT est un toxique pour les animaux à sang froid : les insectes en particulier, d'où son emploi en viticulture dans la lutte contre les *Microlépidoptères* (Eudémis, Cochyliis, Pyrale). Il paraît être peu toxique pour les animaux supérieurs : la dose mortelle pour ceux-ci serait de l'ordre de 500 mg. par kg de poids vif.

Il n'en reste pas moins qu'à des doses inférieures, mais appréciables des accidents peuvent se produire. L'un de nous a vu personnellement un chien de chasse paralysé de la patte postérieure droite pour s'être léché après une application un peu trop copieuse d'un insecticide à base de DDT utilisé pour lutter contre les tiques.

La recherche de la présence de ce corps dans le vin : boisson hygiénique par nature, est donc d'une grande importance, car cet insecticide s'est révélé remarquablement plus efficace que les *Arséniates* dans la lutte contre les *vers* de la grappe, en particulier l'*Eudémis* et jusqu'à présent moins dangereux dans son emploi.

5° Recherche qualitative du DDT :

Celle-ci s'opérera sur une solution du DDT présumé dans l'un des trois solvants :

Ether sulfurique,

Benzène,

Alcool à 95°.

Nous verrons plus loin comment on obtient ces solutions dans le cas de vin ou de moût.

Dans tous les cas, il faut obtenir le départ le plus complet possible du solvant avant d'opérer la nitration.

Dans le cas de vin ou de moût et d'extraction par l'éther, celui-ci dissout une quantité assez considérable de produits divers et il est nécessaire, après avoir évaporé ce solvant par entraînement par l'air sous un vide partiel de 30/40 cm. de Hg, en se servant d'un tube capillaire, de reprendre l'extrait sec deux fois par 20 cm³ de *Benzène*.

On chasse celui-ci ; pour faciliter ce départ et éliminer les dernières traces de C₆H₆ qui donneraient du nitrobenzène à la nitration, on ajoute quelques cm³ d'alcool et on évapore à nouveau sous vide partiel.

On a intérêt à effectuer toutes ces opérations d'évaporation dans un ballon de Kjeldahl en pyrex de 100 cm³, placé dans une enceinte chauffée à 80—100°. Les évaporations s'opérant sous vide partiel auront lieu à des températures bien plus basses, toujours inférieures à 50°C.

Le résidu est nitré par un mélange de 5 cm³ de SO₄H₂ à 66° Bé et de 5 cm³ de NO₃H fumant, pendant 30 minutes au bain-marie bouillant.

Le mélange nitrant est alors jeté dans 200 cm³ d'eau distillée contenus dans une ampoule à décantation.

On épuise à deux reprises par 50 cm³ d'éther. Celui-ci récupéré, est lavé dans une ampoule à brome par une lessive de soude NaOH à 2 % jusqu'à ce que cette lessive ne soit plus colorée en jaune. En opérant chaque fois avec 4 à 5 cm³, il faut au maximum 50 cm³ de solution sodique pour arriver à ce résultat. On lave ensuite deux fois à l'eau distillée.

Il se peut que l'éther reste coloré légèrement en jaune alors que 20-30 cm³ seulement de lessive ont été utilisés, et que celle-ci reste incolore. La coloration de l'éther disparaîtra alors par simple lavage à l'eau.

L'éther ainsi lavé est jeté dans un ballon de 200 cm³ avec 50 cm³ d'eau et 10 cm³ de *Benzène*.

On distille l'*Ether* qui peut être récupéré et resservir (le tetranitrodérivé ne semblant pas entraînable). Le *Benzène*

surnageant est décanté, séché par SO_4Na_2 anhydre et traité par son volume de *Méthylate de sodium* à 10 %.

La coloration obtenue varie, comme nous l'avons vu, avec la concentration et le pourcentage des deux isomères.

Il sera toujours bon de faire un essai auparavant avec un insecticide commercial reconnu comme actif.

Préparation de $\text{CH}_3\text{O Na}$.

Pour préparer 100 cm³ de *Méthylate de sodium*, peser 4 gr. de *Sodium* nettoyé du pétrole qui l'a enrobé. Dans un ERLÉNMEYER maintenu dans un vase d'eau froide, verser sur le *Sodium* de l'*Alcool méthylique* (environ 30-40 cm³) : effervescence très vive mais non dangereuse. Ajouter au fur et à mesure que cette effervescence baisse du *Methanol* (alcool méthylique). Compléter à 100 cm³ et conserver à l'abri de la lumière, de CO_2 et de l'eau.

6° **Dosage quantitatif du DDT.**

On opère sur un extrait alcoolique (alcool à 95°) ou alcool-benzénique.

Mais dans le but d'éviter la dissolution des chlorures toujours présents dans les vins et les moûts, on sera toujours amené à passer par le stade extrait benzénique pur avant d'effectuer le dosage.

Le Benzène en effet ne dissout pas les chlorures (ce que nous avons vérifié).

L'extrait benzénique pur (plus ou moins évaporé sous vide partiel pour le ramener à 20-30 cm³ : il n'est pas nécessaire ici d'évaporer complètement le *Benzène*) est additionné de 50 cm³ d'alcool à 95° et de 2 cm³ de KOH alcoolique à 10 %. La saponification se fait à l'ébullition, sous réfrigérant à reflux, pendant 30 minutes.

Au bout de ce temps, on ajoute 100 cm³ d'eau et on chasse *Alcool et Benzène* par distillation. On revient en milieu acide par NO_3H pur.

Les *Chlorures* formés sont dosés par le *nitrate d'argent* N/20 par la méthode en retour. (Titrage de l'excès de NO_3Ag N/20 par SCNK N/20) en se servant comme indicateur d'une solution de *Nitrate ferrique* préparée en attaquant 1 g. de *Fer* (fil de clavecin) par NO_3H en excès et complétant après dissolution au volume de 100 cm³ avec de l'eau distillée.

1 cm³ de NO₃Ag N/20 correspond à 17,7 mg. de DDT (1).

Ce dosage peut être gêné par des substances diverses, en particulier par les matières tannoïdes du vin ou par des substances qui réduisent le nitrate d'argent en excès.

Remarque :

La précision de ce dosage (toutes autres conditions correctes requises) est fonction :

1° De la quantité absolue de DDT présent.

Le virage s'apprécie nettement pour 0,1 cm³ NO₃Ag N/20, c'est-à-dire à 1,77 mg. de DDT près.

Il serait illusoire d'opérer avec des solutions titrées plus faibles N/50 ou N/100.

2° De la pureté du DDT, c'est-à-dire des substances étrangères à celui-ci, qui ont été solubilisées en même temps que lui et qu'il est très difficile d'éliminer : *matières tannoïdes* des vins qui masquent la netteté du virage en noircissant la solution par formation d'un tannate ferrique, *matières réductrices* (aldehydes, etc.) du vin ou des *mouillants* des insecticides commerciaux qui réduisent le nitrate d'argent même en milieu très nettement acide.

Cette dernière action perturbatrice peut même empêcher parfois tout dosage par cette méthode.

II. — RECHERCHE DE LA SOLUBILITE DU « DDT » DANS LES VINS

1° **Préparation d'une solution titrée de « DDT pur ».**

Pour préparer du DDT technique « pur », nous sommes partis d'un insecticide commercial théoriquement à 50 % de DDT, poudre *mouillable*.

Nous avons extrait le « DDT pur » par le *Benzène*, cristallisation, redissolution dans l'*Alcool éthylique* (95°) et recristallisation.

Nous avons utilisé ce « DDT pur » sous forme de solutions

(1) Nous avons vérifié cette correspondance, ainsi d'ailleurs que les réactions qualitatives des tétranitrodérivés, sur des isomères pp' et po' « purs », obligeamment fournis par la Firme Geigy, de Bâle. Que celle-ci veuille bien trouver ici l'expression de nos remerciements les plus sincères.

alcooliques titrées (par pesée et vérification par titrage). La vérification du titre de ces liqueurs préparées par pesée, nous a confirmé le résultat satisfaisant de la purification : étant entendu que le « produit pur » n'est en réalité qu'un mélange des deux formes isomères — pp' et po' — dont nous n'avons pas recherché le pourcentage respectif.

2° Essai préliminaire de solubilité approximative dans un vin blanc.

L'évaluation grossière du seuil de solubilité a été faite par addition à un vin blanc limpide de doses croissantes d'une solution titrée de « *DDT pur* ».

Cette évaluation n'avait pour but que d'orienter nos recherches.

— 100 cm³ de vin blanc sont additionnés de : 0,2 cm³ ; 0,5 cm³ ; 1 cm³ ; 1,5 cm³ ; 2 cm³ de solution alcoolique à 4 gr. de « *DDT pur* » par litre.

— L'essai avec 1 cm³ de solution titrée de « *DDT pur* » (et à fortiori avec les doses plus fortes) donne un net louchissement blanchâtre extrêmement fin, ne déposant qu'après un temps très long (plus d'un mois).

— L'essai avec 0,5 cm³ est incertain.

— Il a été vérifié que l'addition d'alcool à 95° ne produisait aucun trouble dans le vin blanc en question.

Nous pouvons donc, d'ores et déjà, penser que les doses de DDT que nous pourrions trouver dans les vins ne seront pas supérieures à quelques dizaines de milligrammes par litre.

3° Méthode d'extraction du DDT contenu dans un vin.

Pour pouvoir rechercher (qualitativement), et le cas échéant, doser (quantitativement) le DDT dans un vin, il faut isoler ce DDT du mélange complexe qu'est le vin.

a) *Extraction directe par contact d'un dissolvant.*

Nous avons tout d'abord essayé de l'extraire directement par le *Benzène* ou l'*Ether sulfurique*. Mais les faibles quantités supposées nous obligeaient à opérer sur des prises d'essai très grandes : au minimum 500 cm³.

Le *Benzène* nous a donné des émulsions stables, très difficiles à détruire, malgré l'emploi de divers systèmes ayant pour

but d'éviter la formation de ces émulsions. D'autre part, ce produit était rare au commencement de nos essais et nous avons dû le garder pour l'indispensable.

L'*Ether* est soluble dans le vin dans des proportions assez grandes et le volume de la prise d'essai rendait onéreuse l'extraction directe par ce solvant.

b) *Extraction par entraînement par vapeur d'eau.*

1) à une température supérieure à la température de fusion du DDT.

1.000 cm³ de vin additionnés de 39,8 mg. de « DDT pur » sous forme de solution alcoolique, sont mis à évaporer à une température inférieure à 75° C, jusqu'à réduction à 250 cm³.

On ajoute à ceux-ci 250 gr. de Ca Cl₂ cristallisé. On distille jusqu'à 115° C ; à ce moment, on ajoute par petites fractions 250 cm³ d'eau de façon à maintenir la température d'ébullition entre 114 et 115°C.

Après évaporation du distillat au-dessous de 75°C, on redissout dans l'alcool, saponifie par KOH alcoolique.

On ne trouve pas de chlorures, donc pas de DDT dans le distillat.

Dans les conditions précédentes, le DDT n'est donc pas entraînable par la vapeur d'eau, de façon appréciable.

2) à l'aide du Benzène

Nous avons alors essayé d'entraîner le DDT soluble ou en suspension colloïdale par distillation en présence de quelques centimètres cubes de Benzène.

Dans ce but, 1.000 cm³ de vin additionnés de 40 mg. de « DDT pur » en solution alcoolique (10 cm³) ont été neutralisés pour éviter l'entraînement des acides volatils dans le distillat puis agités énergiquement avec 25 cm³ de Benzène pour former une émulsion fine.

On distille et recueille 125 cm³. Puis après arrêt de la distillation et refroidissement, on ajoute à nouveau 25 cm³ de Benzène, agite énergiquement et redistille jusqu'à obtention de 250 cm³ de distillat total. Ce distillat contenant du Benzène est évaporé à l'étuve à 75°. Le résidu est dissous dans 100 cm³ d'alcool.

Après action de la *Potasse alcoolique*, pendant 30 minutes sous réfrigérant à reflux, la quantité de DDT trouvée a été de 8,85 mg. sur 40 mg. réellement existant dans le vin soit sous forme soluble, soit sous forme de suspension colloïdale.

Le résultat était trop faible pour nous permettre de conserver cette méthode.

c) *Extraction à partir du vin « réduit en poudre » et au Soxhlet.*

1) *Préparation de la « poudre de vin ».*

Devant l'impossibilité d'agir autrement, nous avons pensé réduire le vin en « poudre » pour pouvoir en extraire le DDT par un solvant dans un appareil Soxhlet.

Un volume V de vin (en général 500 cm³) est mis à évaporer à une température inférieure à 75° C dans une capsule adéquate jusqu'à obtention d'un résidu sirupeux. Il faut éviter d'aller trop loin dans cette dessiccation. Dans le cas où celle-ci serait trop poussée, reprendre l'extrait sec par quelques centimètres cubes d'eau distillée.

A ce résidu sirupeux, on ajoute 10 g. de SO₄Na₂ *anhydre* en poudre et 20 g. de Kieselghur (en plusieurs fois). A l'aide d'une spatule, on mélange le tout que l'on verse dans un mortier. On « rince » la capsule avec du Kieselghur, en s'aidant d'un agitateur. On broie dans le mortier jusqu'à réduction totale en poudre. Il ne doit plus exister de grumeaux, même petits.

La poudre est obtenue très facilement avec des vins secs ou peu liquoreux. Elle est malheureusement impossible à obtenir avec les moûts.

Il y a intérêt à ne mettre cette poudre à l'extraction que 24 heures après sa fabrication, en la conservant dans un exsiccateur à acide sulfurique où elle perd le peu d'humidité qu'elle avait au moment de sa fabrication.

2) *Extraction par le Benzène.*

On extrait au Soxhlet, par une quantité suffisante (et variant avec l'appareil) pendant 6-8 heures. On évapore le *Benzène* sous vide partiel et on reprend par de l'*Alcool* à 95°. (L'évaporation du *Benzène* par ébullition libre provoque un entraînement de DDT : environ 10 %).

Avantages de ce procédé :

- Les *Chlorures* du vin ne sont pas dissous par le *Benzène*.
- Les *Tanins* et substances voisines sont très peu dissous.

Inconvénients :

Ce procédé exige beaucoup de *Benzène* difficilement récupérable. Celui qui pourrait l'être ne peut plus servir pour des extractions ultérieures par suite de l'entraînement partiel du DDT au cours de la distillation de récupération.

3) *Extraction avec l'Ether ordinaire* : Même opération qu'avec le *Benzène*.

Avantage : l'*Ether* était moins rare que le *Benzène*.

Inconvénients :

— Les tanins sont dissous en plus grande quantité et gênent le dosage ultérieur du DDT. (Formation d'une coloration noire avec $(\text{NO}_3)_3 \text{Fe}$).

— En raison de cette coloration, il n'a pas pu être prouvé si les *Chlorures* du vin sont ou non extractibles.

4) *Méthode combinée utilisée.*

Toutes ces raisons nous ont fait choisir la méthode combinée suivante :

L'extraction au Soxhlet a lieu à l'*Ether*. Puis on évapore celui-ci par l'entraînement par l'air sous un vide partiel de 30 à 40 centimètres Hg en se servant d'un capillaire. (Pour éviter un refroidissement trop intense de la masse, on place la fiole de Kjeldahl en pyrex dans laquelle on opère dans une étuve modérément chauffée (80°).

Puis on reprend deux fois par 20 cm³ de *Benzène*. On filtre et évapore sous vide comme pour l'*Ether*. On reprend ensuite par l'*Alcool* à 95°. De cette façon, on élimine les *Chlorures* et la plus grosse partie des matières acides ou tannoïdes dissoutes par l'*éther*.

On opère le dosage sur la solution alcoolique comme il a été dit plus haut.

Pour la recherche, on évapore à nouveau l'*Alcool*, les traces de *Benzène* partent avec lui. On nitre, comme indiqué, dans la fiole de Kjeldahl même où ont été opérées ces évaporations successives.

CRITIQUE DE LA METHODE RENDEMENT QUANTITATIF

Avec l'extraction simple au *Benzène* en opérant sur 250 cm³ de vin additionnés de 40 mg. de « DDT pur », nous avons retrouvé et dosé 36 mg., soit un rendement de 90 %.

Avec la méthode combinée (extraction à l'éther, reprise par C₆ H₆), le rendement est plus faible (75 % en moyenne).

Au point de vue quantitatif, cette méthode n'est donc pas parfaite, mais elle pourra nous donner des indications *utilisables*, permettant de se faire une idée de la quantité de DDT présent.

Sensibilité de la recherche qualitative.

Avec une prise d'essai de 500 cm³ de vin, la limite de sensibilité a été de 2 mg. de DDT pur, soit 4 mg. par litre.

Désormais, lorsque nous dirons n'avoir pas trouvé de DDT dans un échantillon, il faudra se rappeler de ce seuil de caractérisation.

III. — ESSAI DE SOLUBILITE DU DDT D'UN INSECTICIDE COMMERCIAL DANS UN MELANGE HYDROALCOOLIQUE A 10°5

Deux litres d'un mélange hydroalcoolique à 10°5 reçoit 2 gr. d'un produit commercial mouillable contenant 48,9 % du DDT (soit au total 0,978 g. DDT pur).

Le mélange est mis à l'étuve à 25° C pendant 36 heures, agité matin et soir pour mettre la poudre en suspension. Au bout de ce temps, on laisse reposer 48 heures. On décante au siphon.

Essai N° 1 :

Un essai de caractérisation du DDT (par la réaction colorée du tétranitrodérivé) sur 500 cm³ du *mélange simplement décanté* et présentant une opalescence légère, après évaporation de l'eau au-dessous de 75° C et nitration donne un :

RESULTAT POSITIF

Essai N° 2 :

Le même essai sur un même volume mais après *filtration sur amiante*, dans un creuset de Gooch, donne un :

RESULTAT NEGATIF

Conclusions partielles :

a) L'eau alcoolique à 10°5 ne semble pas dissoudre une quantité *appréciable* de DDT.

b) Le DDT caractérisé dans l'essai N° 1 était sous forme de suspension et non de solution.

IV. — ESSAIS DE SOLUBILITE DU DDT DANS LES VINS ET LES MOUTS DE RAISIN ARTIFICIELLEMENT SOPHISTIQUES

1° ESSAIS DE SOLUBILITÉ DU « DDT PUR » DANS LES VINS :

Deux litres de vin reçoivent 20 cm³ de liqueur titrée alcoolique de « DDT pur » contenant 47 mg. de DDT, soit une concentration de 23,5 mg. par litre de vin.

Essai N° 3 :

500 cm³ de ce vin contenant en dissolution ou en suspension 11,75 mg. de « DDT pur » sont immédiatement évaporés selon la méthode indiquée précédemment.

On dose le DDT: *résultat trouvé*: 8,85 mg. (rendement 78 %).

Essai N° 4 :

Le restant (1.500 cm³) est mis à l'étuve à 32-33° C (température normale de la fermentation au stade industriel) pendant 72 heures et agité deux fois par jour.

On laisse au repos pendant 24 heures, puis on décante au siphon.

On recherche *qualitativement* la présence de DDT sur 500 cm³.

RESULTAT POSITIF

Conclusion partielle :

Le vin ayant subi une simple décantation de 24 heures contient donc du DDT.

Essai N° 5 :

Pour voir si ce DDT est dissous ou en suspension, le vin

restant de l'essai 4 (1.000 cm³) est collé à la *Bentonite* à la dose de 0,50 g/L par addition d'une suspension aqueuse à 5 % (10 cm³).

Le liquide ainsi collé est mis au repos pendant 96 heures puis décanté.

Sur 500 cm³ du liquide collé et décanté, on recherche *qualitativement* le DDT.

RESULTAT NEGATIF

Donc, le DDT caractérisé dans l'Essai N° 4 était sous forme de suspension entraînée par collage.

Essai N° 6 :

Le dépôt de *Bentonite* de l'Essai N° 5, débarrassé du vin clair, est séché à l'étuve au-dessous de 75° C, épuisé à l'*Ether*.

On dose quantitativement le DDT : *résultat trouvé* : 7.0 mg. c'est-à-dire dose correspondant au DDT tenu en suspension par 1.000 cm³ de vin (restant après les essais 3 et 4).

Essai N° 7 :

Le dépôt obtenu après la décantation de l'Essai N° 4, dosé quantitativement contient : 24,0 mg. de DDT.

Bilan des Essais 3, 4, 5, 6 et 7.

	VOLUMES		POIDS DE DDT	
			Mis	Trouvé
Vin mis en œuvre....	2.000 cm ³	47 mg.	
Essai N° 3.....	500 cm ³	8.85 mg.
Essais N° 5 et N° 6.	1.000 cm ³	7.0 mg.
Donc dans l'essai N° 4 les	500 cm ³	3.5 mg.
contenaient.....	24.0 mg.
Essai N° 7.....
	2.000 cm ³	2.000 cm ³	47 mg.	43.35 mg.
				Perte 8 %

2° **Essais de solubilité du DDT, d'un insecticide commercial mouillable à 50 %, dans les vins et les moûts de raisin :**

Généralités sur la poudre insecticide utilisée :

L'insecticide que nous avons utilisé est le même que celui employé dans l'Essai N° 5 du Service de la Défense des Végétaux en 1946 (voir plus loin).

C'est une poudre d'origine américaine donnée comme contenant 50 % de produit utile et dans laquelle nous n'avons trouvé en réalité que 48,9 %.

C'est une poudre grise dans lequel l'excipient semble être du talc.

a) **ESSAIS SUR LES VINS :**

Deux litres de vin sont additionnés de 2 gr. de « poudre DDT » à 50 % (en réalité 48.9 %), puis mis à l'étuve à 25° C. On laisse trois jours au contact en agitant deux fois par jour. Après ce laps de temps, on filtre sur papier filtre épais en évitant le plus possible d'entraîner de dépôt sur le filtre.

Essai N° 8 :

Sur 500 cm³ de ce vin filtré, on recherche *qualitativement* le DDT :

RESULTAT TRES NETTEMENT POSITIF

Essai N° 9 :

Le résidu de la filtration (c'est-à-dire ce qui reste dans le fond du flacon après la décantation conduite le plus parfaitement possible et ce qui a pu passer sur le filtre) est séché à basse température (75° C) puis est dissous dans de faibles quantités de *Benzène* répétées.

La solution benzénique (25 à 30 cm³) additionnée de 50 cm³ d'alcool à 95° C et de 2 cm³ de *Potasse alcoolique* à 10 % est saponifiée sous réfrigérant à reflux pendant 30'.

Après saponification, on ajoute 100 cm³ d'eau puis on évapore pour chasser alcool et *Benzène*.

Après acidification par NO³H, on dose les *Chlorures* formés.

RESULTAT : 752 mg. exprimé en DDT

Essai N° 10 :

660 cm³ du vin simplement filtré sont collés à la *Bentonite* (0,50 g/L).

Après clarification, on décante et on recherche le DDT dans 500 cm³ de vin collé.

RESULTAT NEGATIF

Essai N° 11 :

La *Bentonite*, débarrassée du vin, est séchée et traitée comme en N° 9.

On trouve 5,3 mg. DDT pour 660 cm³ de vin collés.

Le vin filtré contenait donc $\frac{5,3}{0,66} = 8$ mg./Litre de DDT et celui-ci était en suspension et non en dissolution.

Sur 978 mg. de « DDT pur » mis en œuvre, on a donc trouvé :
772 mg. dans le dépôt
16 mg. dans le vin filtré sous forme de suspension

Au total : 788 mg.

$\frac{788}{978} \times 100 = 80,5$ % de la quantité mise en œuvre.

b) ESSAI SUR DES MOÛTS :

Méthode d'extraction.

Avec les moûts, la méthode d'extraction précédente est impossible — le sucre de raisin (lévulose en particulier) empêche la fabrication de « poudre ».

Nous avons procédé de la manière suivante : nous avons « desséché » jusqu'à consistance sirupeuse un volume donné de moût à une température inférieure à 75° C. Ce moût, qui a perdu la presque totalité de son eau, est introduit dans un tube long de 30 cm., d'un diamètre de 3 cm., monté sur deux excentriques décalés de 180° et roulant sur deux rubans sans fin.