

LE PLOMB DANS LES MOÛTS ET LES VINS ALGÉRIENS

par

Ernest BREMOND

et

Jean ROUBERT

Professeur

Maître de Conférences

à la Chaire de Chimie-Œnologie
de l'ÉCOLE NATIONALE D'AGRICULTURE D'ALGER



SOMMAIRE

- A. — *BUT DE L'ÉTUDE*
- B. — *PROTOCOLE DE L'ÉTUDE*
- C. — *MÉTHODE D'ANALYSE*
 - I. - *Réactifs nécessaires*
 - II. - *Traitement préalable de l'échantillon*
 - III. - *Extraction et dosage du plomb*
 - IV. *Courbe étalon*
 - V. - *Essai à blanc*
 - VI. - *Précision et fidélité de la méthode*
- D. — *RESULTATS OBTENUS*
 - I. - *Résultats obtenus sur les moûts de raisin*
 - 1° *Résultats par région*
 - 2° *Résultats par cépages*

— 2 —

II. - Résultats obtenus sur les vins de la récolte 1953

III. - Résultats obtenus sur les vins de la récolte 1954

IV. - Action de la fermentation

V. - Causes possibles de contamination en plomb

1° Produits œnologiques

2° Matériel vinaire

E. — CONCLUSIONS

A. — BUT DE L'ETUDE

En 1953, le Gouvernement britannique propose d'interdire l'entrée en Grande-Bretagne aux vins contenant plus de 0.20 mg/l de plomb.

En mai 1950, la Commission des substances étrangères dans les aliments, constituée au sein de la Société des experts chimistes de France, avait elle-même proposé la limite de 0.30 mg/l.

Alertés aussitôt, la Confédération Générale des Vignerons d'Algérie et le Gouvernement Général de l'Algérie s'inquiètent des répercussions possibles de ces décisions sur le commerce des vins, et le Gouverneur général prescrit une enquête pour déterminer la teneur moyenne en plomb des vins et des moûts d'Algérie.

B. — PROTOCOLE DE L'ETUDE

Cette enquête est confiée au Laboratoire de Chimie-Oenologie de l'Ecole Nationale d'Agriculture d'Alger, avec le concours du Service de la Répression des Fraudes en Algérie.

Ce dernier Service est chargé de prélever un certain nombre d'échantillons de moûts dans les conditions suivantes :

48 échantillons seront prélevés, ainsi répartis :

Constantine	8 échantillons
Alger	17 —
Oran	23 —

Les prélèvements seront effectués dans des flacons en Polyéthylène, et les moûts obtenus mutés à l'aide de Benzoate de sodium, spécialement préparé en sachets qui, seuls, devront être utilisés pour cet échantillonnage.

Ces échantillons devront être répartis judicieusement, dans chaque département, entre les principales régions viticoles. Ils devront porter sur des moûts provenant de vastes vignobles, aussi homogènes que possible au point de vue de la nature du sol et des cépages — mais, *en aucun cas, sur des moûts déjà encuvés*. Un certain nombre de précautions sont prises pour éviter la contamination en plomb, soit au cours des prélèvements, soit ultérieurement. Un tiers, au maximum, des échantillons, pourront être prélevés sur les vendanges transportées en pastières, le restant devra être prélevé, soit sur ceps, soit dans des lots de raisin transportés sur bâches.

Parallèlement, notre Laboratoire analyse 12 échantillons de vins de la récolte 1953, et 56 échantillons de vins de la récolte 1954, prélevés sur le Casier Vinicole Algérien.

C. — METHODE D'ANALYSE

Etant donné que c'est une proposition de modification de la législation britannique qui est à l'origine de l'enquête, et en l'absence d'une méthode officielle internationale, nous avons demandé à la *Wine and Spirits Association of Great Britain* de nous indiquer la méthode suivie par ses experts.

La « *Dr Bernard Dyer & Partners Ltd* » nous a adressé un mémoire dont nous extrayons la partie qui a été suivie dans cette étude.

I. — REACTIFS NECESSAIRES

Tous les réactifs utilisés doivent être réellement exempts de plomb — soit que l'on puisse se procurer des produits très purs, soit, ce qui est mieux, que les produits utilisés aient subi des traitements spéciaux (distillation, purification), effectués au Laboratoire.

1° ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ

Le distiller dans un appareil en Pyrex. Ne pas utiliser de réfrigérant à eau pour condenser les vapeurs, mais un réfrigérant à air constitué par un long tube de Pyrex de 1 mètre.

2° ACIDE PERCHLORIQUE 60 %

Le distiller dans un appareil tout verre Pyrex.

3° ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ

Mêmes précautions que précédemment.

4° ACIDE CHLORHYDRIQUE 5 N

Distiller une solution constituée par

— HI Cl pur concentré	1 partie en vol.
— Eau	1 partie »

Ajuster avec de l'eau bi-distillée.

5° AMMONIAQUE 5 N

L'ammoniaque est distillée, et reçue dans de l'eau bi-distillée. Ajuster.

6° MÉTABISULFITE DE SODIUM

On l'utilise en solution aqueuse à 1,25 %, filtrée.

Ce réactif est obtenu à partir d'un produit sec préparé au laboratoire par action de l'anhydride sulfureux pur sur un carbonate de sodium très pur, suivie de 2 recristallisations successives dans de l'eau bi-distillée. Cette solution doit être renouvelée chaque semaine. Vérifier qu'elle contient assez d'élément réducteur au moment de l'emploi.

7° CITRATE D'AMMONIUM

Il est employé en solution aqueuse à 25 %. 125 g de citrate d'ammonium sont dissous dans de l'eau bi-distillée (400 à 450 ml), puis la solution est rendue faiblement alcaline au tournesol par NH_4OH 5 N. Epuiser par le Chloroforme et des additions appropriées de Dithizone, jusqu'à extrait très faiblement vert, passer ensuite en milieu légèrement acide par ClH 5 N exempt de plomb, et poursuivre l'extraction jusqu'à obtention d'un extrait sensiblement incolore.

8° CYANURE DE POTASSIUM

On prépare une solution aqueuse à 10 %, au moins 2 jours avant l'emploi. Le Plomb est éliminé par une extraction semblable à celle du citrate d'ammonium (Cf. 7°), mais en opérant directement sur la solution, sans acidification ni alcalinisation.

9° LIQUEUR DE LAVAGE

C'est une solution de Cyanure de potassium à 0,5 %, obtenue en mélangeant 25 ml de la solution précédente et 475 ml d'eau bi-distillée. Au préalable, on aura vérifié, par 10ml de Chloroforme et une goutte de Dithizone, que tout le Plomb avait bien été éliminé dans le réactif CN K 10 % du 8°.

10° CHLOROFORME

Agiter avec 1 ml CN K 10 % et 25 ml d'eau bi-distillée contenant 1 ml NH_4OH 5 N. Décantier, laver à l'eau, filtrer sur filtre exempt de Plomb.

On peut aussi distiller lentement dans un appareil tout verre, en rejetant tête et queue de distillation.

11° SOLUTION DE DITHIZONE**a) Solution mère**

0,1 g. de Dithizone sont dissous dans 100 ml de Chloroforme. Filtrer. Conserver cette solution-mère en verre Pyrex, au réfrigérateur. (On peut conserver 1 mois).

b) Solution d'emploi

Agiter 10 ml de la solution-mère avec 9 ml d'eau + 1 ml NH_4OH 5 N. Centrifuger et prélever la couche surnageante au moment de l'emploi avec un compte-gouttes en Pyrex. Cette solution, bien bouchée, ne se conserve que 2 ou 3 jours au réfrigérateur.

12° SOLUTION D'ÉTALON PLOMB

a) Solution mère

1.60 g. de Nitrate de Plomb
 10 ml d'Acide nitrique concentré
 Compléter à 1.000 ml.

b) Solution étalon

Diluer 100 fois la solution-mère (1 ml dans 100 ml). 1 ml de solution-étalon renferme 10 γ de Plomb.

13° EAU BI-DISTILLÉE

Elle doit être préparée dans un appareil tout verre Pyrex.

II. — TRAITEMENT PREALABLE DE L'ECHANTILLON

On réalise une minéralisation par voie humide :

50 ml de moût ou de vin dans un matras Kjeldahl de 300 ml. On évapore à moitié, puis, après refroidissement, ajoute 2 ml SO_4H_2 concentré et une quantité suffisante de NO_3H , par petites fractions, jusqu'à ce que le résidu reste incolore ou jaune pâle. Cette opération doit être conduite avec précaution, surtout au début et avec les moûts, pour éviter la formation d'une mousse débordante. On complète la minéralisation par addition de 1 ml d'acide perchlorique à 60 %, et on chauffe jusqu'à dégagement de fumées blanches.

Après refroidissement, ajouter 10 ml d'eau et 5 ml ClH 5 N, faire bouillir pendant 1 minute, refroidir.

III. — EXTRACTION ET DOSAGE DU PLOMB

L'échantillon obtenu précédemment est transvasé dans une ampoule à décantation, et lavé de façon à obtenir environ 25 ml de liquide.

Ajouter 2 ml de Métabisulfite de sodium,
 2 ml de citrate d'ammonium,
 II gouttes de Bleu de Bromothymol,
 puis Q.S. de NH_4OH 5 N, jusqu'au bleu franc.

Refroidir, et amener à environ 40 ml.

Ajouter, à la burette, exactement 10 ml de Chloroforme, puis 10 ml d'ammoniaque 5 N et quelques gouttes (I à V) de solution (b) de Dithizone en agitant vigoureusement, jusqu'à net excès, celui-ci étant observé par un virage franc au violet dans la couche inférieure, et apparition d'une teinte jaunâtre dans la couche supérieure. Agiter alors pendant 30 à 60 secondes. Laisser reposer.

Faire ensuite écouler la couche inférieure de Chloroforme dans 50 ml de solution de lavage CN K 0.5 %, contenue dans une deuxième ampoule à décantation. Agiter, laisser reposer. Le Chloroforme doit être alors d'une teinte rouge pure, exempte de traces de bleu ou de vert. Essuyer la douille du séparateur.

Filtrer sur filtre sec sans cendres, directement dans la cellule du Photomètre. Mesurer la densité optique en utilisant un filtre vert, ou bien en opérant dans la bande de 520 $\text{m}\mu$.

IV. — COURBE ETALON

Mesurer 0 - 1 - 2 - 3 ml de solution-étalon de Plomb, ajouter 2 ml SO_4H_2 1/1, diluer à environ 25 ml, extraire et doser le Plomb comme ci-dessus.

Les chiffres obtenus correspondant à 0 - 10 - 20 et 30 γ .

V. — ESSAI A BLANC

Il sera nécessaire de vérifier, au commencement des opérations et ultérieurement, la pureté des réactifs, par un essai à blanc, fait en double, dans les mêmes conditions que ci-dessus, en omettant seulement l'échantillon. Les corrections doivent être inférieures à 1 γ de Pb. ce qui, pour une prise d'essai de 50 ml, correspond à 0.02 mg/l. L'expérience a montré que cette valeur représente la limite de précision de la méthode.

VI. — PRECISION ET FIDELITE DE CETTE METHODE

Sauf dans les cas où la teneur de la prise d'essai dépasse 60 γ (extrapolation), la différence entre les résultats de deux dosages n'excède par 0.04 mg/l, avec 90 % des résultats dont l'écart est inférieur ou égal à 0.02 mg/l.

Cette méthode s'est donc révélée très fidèle, et sa précision est de l'ordre de ± 0.02 mg/l.

D. — RESULTATS OBTENUS

Les résultats sont résumés dans les tableaux qui suivent, en tenant compte des trois limites ci-après :

- 0.20 mg/l, limite proposée par la Législation britannique ; (depuis 1953, cette limite a été reportée à 1 mg/l).
- 0.30 mg/l, limite proposée par la Commission d'Etude des Substances Etrangères dans les Aliments, de la Société des Experts Chimistes de France (Mai 1950).
- 0.60mg/l, limite proposée par les Experts Œnologues de l'Office International du Vin (Rome, 1954).

I. — RESULTATS OBTENUS SUR LES MOUTS DE RAISIN (48 échantillons)

1° RÉSULTATS PAR RÉGIONS

	Moins de 0.20 mg/l	Moins de 0.30 mg/l	Moins de 0.60 mg/l	Plus de 0.60 mg/l (max. 0.90)
Constantine	75 %	75 %	87.5 %	12.5 %
Alger	82 %	88 %	94 %	6 %
Oran	83 %	83 %	96 %	4 %
Ensemble de l'Algérie	81 %	83 %	94 %	6 %

2° RÉSULTATS PAR CÉPAGES

Le tableau suivant indique les résultats obtenus par cépages :

Carignan, 16 échantillons, 81 %, 88 %, 94 %, 6 %.

0.04 mg/l	0.095	0.16 mg/l	
0.045	0.10	0.195	
0.045	0.13	0.205	
0.05	0.155	0.50	
0.06	0.16	0.81	(Philippeville)
0.065			

Cinsault, 10 échantillons, 80 %, 80 %, 100 %, 0 %.

0.02 mg/l	0.08 mg/l	0.13 mg/l
0.065	0.10	0.36
0.07	0.12	0.42
0.07		

Alicante Bouschet, 10 échantillons, 70 %, 70 %, 90 %, 10 %.

0.05 mg/l	0.14 mg/l	0.425 mg/l
(Hamman-Bou-Hadjar)	0.17	(Trois-Marabouts)
0.085	0.195	0.81
0.105	0.34	(Aïn-Témouchent)
0.12		

Grenache, 4 échantillons.

0.04 mg/l	0.12 mg/l
0.09	0.15

Aramon, 4 échantillons.

0.07 mg/l	0.10 mg/l
0.095	0.115

Clairette égréneuse, 1 échantillon : 0.11 mg/l.

Faranah, 1 échantillon : 0.90 mg/l (Duperré).

Merseguera, 1 échantillon : 0.16.

Morrastel, 1 échantillon : 0.175.

Il ne semble donc pas que le cépage intervienne d'une façon déterminante dans la teneur en Plomb des moûts.

II. — RESULTATS OBTENUS SUR LES VINS DE LA RECOLTE 1953

Vins prélevés dans le Casier Vinicole Algérien.

12 échantillons : 2 vins blancs

2 vins rosés

8 vins rouges

dont 7 V.D.Q.S. et 2 vins fins (ces derniers étant des vins à appellation simple, élevés et vendus directement en bouteilles par le producteur, mais qui n'ont pas droit à l'appellation V.D.Q.S. de par leur lieu de production).

Dans l'ensemble de ces vins, 5 seulement, soit 41 %, dont 1 blanc, 1 rosé et 3 rouges, contiennent moins de 0.20 mg/l de Plomb, et 9, soit 75 %, dont 2 blancs, 2 rosés et 5 rouges, ont une teneur inférieure à 0.30 mg/l.

Tous renferment moins de 0.60 mg/l.

Les 3 vins renfermant plus de 0.30 mg/l sont :

1 Mascara V.D.Q.S. :	0.48 mg/l
1 Miliana V.D.Q.S. :	0.41
1 V.C.C. Oranie :	0.55

III. — RESULTATS OBTENUS SUR LES VINS DE LA RECOLTE 1954

Vins prélevés sur le Casier Vinicole Algérien.

55 échantillons, dont :

	Blanc	Rosé	Rouge	Total
Constantine	1	2	5	8
Alger	5	1	19	25
Oran	»	5	17	22
Totaux	6	8	41	55

Les teneurs en Plomb se répartissent ainsi :

	Moins de 0.20 mg/l	Moins de 0.30 mg/l	Moins de 0.60 mg/l	Plus de 0.60 mg/l
Constantine	88 %	100 %	100 %	0 %
Alger	88 %	92 %	96 %	4 %
Oran	61 %	74 %	83 %	17 %
Ensemble de l'Algérie	78 %	86 %	91 %	9 %

D'autre part, d'après le tableau qui suit, il ne semble pas que le mode de vinification intervienne :

	Moins de 0.20 mg/l	Moins de 0.30 mg/l	Moins de 0.60 mg/l	Plus de 0.60 mg/l
Vinification en rouge	78 %	86 %	93 %	7 %
Vinification en blanc ou en rosé	78 %	86 %	86 %	14 %

IV. — ACTION DE LA FERMENTATION

On a fait fermenter un moût naturel, enrichi artificiellement en Plomb (environ 2 mg/l de Plomb total).

-- Au début de la fermentation,	D ₁₅ ₄ = 1072	Pb : 1.88 mg/l ± 0.08
-- Au cours de la fermentation,	D ₁₅ ₄ = 1018	1.37 --- ± 0.06
-- En fin de fermentation,	D ₁₅ ₄ = 1001	1.15 --- ± 0.04

-- 8 jours après la fin de la fermentation :

Vin décanté	1.14
Vin sur bourbes, centrifugé	1.00

Ainsi, la teneur en plomb diminue proportionnellement à la chute de la densité pendant la fermentation, puis se stabilise une fois la fermentation achevée. Il faut penser qu'il s'agit là d'une action chimique due à l'hydrogène sulfuré se formant toujours au cours de la fermentation.

D'autre part, les vins qui baignent les bourbes sont moins riches en plomb que les vins décantés. Là encore, il faut voir l'action probable de H_2S , et aussi, peut-être, des phénomènes d'adsorption.

V. — CAUSES POSSIBLES DE CONTAMINATION EN PLOMB

On a vu :

1° que ni le cépage, ni le mode de vinification, ne semblaient intervenir dans la teneur en Plomb des moûts et des vins ;

2° que cette teneur devrait normalement s'abaisser en cours de fermentation.

Or, l'examen des tableaux de la répartition des moûts et des vins selon leurs teneurs en Plomb fait ressortir une tendance de ces derniers à posséder un taux de Plomb plus élevé que celui des moûts. Il semble donc qu'une cause d'enrichissement en Plomb intervienne entre le cep et la bouteille.

1° PRODUITS ŒNOLOGIQUES

On a accusé de cet enrichissement les produits œnologiques, en particulier l'acide tartrique. Nous ne pensons pas que ce dernier en soit le grand responsable, car son emploi n'est pas constant.

L'anhydride sulfureux, lui-même, ne semble pas apporter une quantité appréciable de Plomb :

— Cave à EL BORDJ (Oran) :

On utilise SO_2 en solution aqueuse à 30 g/l. Dans cette solution, $Pb = 0,030$ mg/l — soit 1 mg par kilog. de SO_2 pur. Dans ces conditions, la dose de 50 g de SO_2 par hectolitre. (dose extrême pour un vin rouge, moyenne pour un blanc ou un rosé), n'apporterait que 0,050 mg Pb pour 100 litres de vin, soit 0,0005 mg/l — quantité indosable.

2° MATÉRIEL VINAIRE

En revanche, nous avons soupçonné le *ciment* et le *matériel vinaire* d'être susceptibles d'enrichir les vins en Plomb. Ainsi :

a - Essai effectué à la Cave Expérimentale, à Maison-Carrée :

— Vin vinifié en bac de Chlorure de polyvinyle :	0,12 mg/l	}	0,125
			0,118
— Vin vinifié en cuve et amphore de ciment affranchies depuis 5 ans (12 jours de contact) :	0,265 mg/l	}	0,27
			0,26

b - Essai effectué à la Cave X..., El-Bordj (Oran) :

— Vin vinifié en bac de Chlorure de polyvinyle :	0,035 mg/l	}	0,04
			0,03
— Vin vinifié en cuves et amphores de ciment affranchies depuis 15 ans (10 jours de contact) :	0,065 mg/l		0,07
			0,06

Il faut penser que cet enrichissement possible par le ciment sera variable selon l'origine du matériau et les traitements reçus par les parois des vaisseaux vinaïres.

De même, le caoutchouc est susceptible de céder du Plomb, comme le montre l'essai suivant, réalisé à la Cave Expérimentale :

— Des échantillons de 2 litres de vin sont conservés dans des tronçons de tuyau de cave en caoutchouc. La durée de contact est de 24 heures :

Témoin	0,295 mg/l	0,29 0,30
Caoutchouc noir neuf	0,275 mg/l	0,26 0,29
Caoutchouc noir vieux, en usage depuis 5 ans	0,35 mg/l	0,33 0,37
Caoutchouc rouge neuf	0,36 mg/l	0,34 0,38

Ainsi :

— L'emploi du caoutchouc rouge serait à rejeter dans les caves.

— Le caoutchouc noir neuf n'enrichit pas les vins en Plomb, (lequel serait insolubilisé par le soufre), mais le caoutchouc noir vieux, (dans lequel le soufre a été plus ou moins oxydé), cède du Plomb aux vins.

E. — CONCLUSIONS

Le Plomb se trouve naturellement dans les moûts de raisin et les vins, en quantités très variables.

On estime que la teneur limite de 0,20 mg/l, préconisée par la Grande-Bretagne, (et d'ailleurs abandonnée depuis), est trop faible, et qu'elle est très souvent dépassée dans les produits naturels.

Il en est de même pour la dose de 0,30 mg/l, proposée par la Commission des substances étrangères dans les aliments (Société des Experts-Chimistes de France).

Au contraire, la position adoptée par les experts-œnologues de l'Office International du Vin semble être plus judicieuse (limite de 0,60 mg/l). 90 % des moûts et des vins d'Algérie sont en deçà de cette limite.

Une cause d'enrichissement, assez variable, semble résider dans l'usage des cuves et amphores en ciment, et du matériel vinaire, en particulier certains caoutchoucs.

La méthode de dosage utilisée (méthode anglaise) a donné de bons résultats, et pourrait être prise en considération pour l'adoption d'une méthode internationale.

★
★ ★