

DOSAGE DU PLOMB DANS LES VINS UNE CAUSE D'ENRICHISSEMENT : LES CAPSULES DE SURBOUCHAGE

B. MEDINA, G. GUIMBERTEAU et P. SUDRAUD

Station Agronomique et Œnologique
Institut d'Œnologie - Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

Les méthodes de dosage du plomb dans les vins sont très délicates, car ce métal est normalement présent à des doses très faibles, de l'ordre de 0,1 à 0,5 mg par litre.

Les méthodes colorimétriques décrites par JAULMES (1951) et BONASTRE (1957), utilisent la dithizone comme réactif. Elles comportent une incinération et deux extractions, opérations longues et qui demandent de grandes précautions pour éviter les pertes ou les contaminations (nécessité de purifier les réactifs et de laver parfaitement la verrerie). La méthode polarographique utilisée par BONASTRE et POINTEAU (1957), malgré sa relative simplicité, a eu peu d'application. La spectrophotométrie de flamme par absorption atomique qui présente de grands avantages sur les autres méthodes quant à la rapidité et à la spécificité, est actuellement très utilisée. Différents modes opératoires sont proposés. MAVRIKOS et HELIOPOULOS (1973) pulvérisent directement le vin dans la flamme en utilisant la méthode des ajouts dosés. Cette méthode ne paraît pas suffisamment sensible pour effectuer des mesures précises dans le vin. En effet, même en utilisant des appareils très performants, les mesures de l'échantillon sans surcharge et des échantillons enrichis s'effectuent avec une erreur assez importante. La concentration préalable du vin et des ajouts plus faibles ne nous ont pas permis d'améliorer, d'une façon sensible, la précision de cette méthode. L'extraction par la méthylisobutylcétone du plomb complexé avec la pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium et pulvérisation dans la flamme de la phase organique (Feuillets Verts O.I.V., 1973), permet de doser des quantités de plomb très faibles, mais la technique décrite est critiquable à cause de la solubilité relative du solvant dans l'eau et l'éthanol. Enfin, il faut signaler la technique de HALLER et JUNGE (1973) à l'aide d'un four graphite, et celle de DELVES (1970) appliquée au vin par BONNEMAIRE (1970), qui nécessite l'utilisation de capsules en nickel.

TECHNIQUES ANALYTIQUES UTILISEES

En tenant compte des résultats obtenus par les différents auteurs et du matériel dont nous disposons, nous avons cherché à améliorer la précision et la sensibilité de la méthode proposée par l'O.I.V.

Pour éviter l'influence de la solubilité relative de la méthylisobutylcétone dans l'eau et l'alcool et la préparation d'une solution synthétique avec les mêmes réactifs que le vin, comme cela a été préconisé pour le dosage du plomb dans les eaux (KISFALUDI et *al.*, 1971), nous avons utilisé la méthode des ajouts dosés.

DOSAGE DU PLOMB DANS LE VIN

PRINCIPE

Le plomb est dosé directement dans le vin par spectrophotométrie d'absorption atomique, grâce à la méthode des ajouts dosés, après extraction du complexe plomb-ammonium pyrrolidine dithiocarbamate et extraction par la méthylisobutylcétone à pH 2,5.

APPAREILLAGE

Spectrophotomètre d'absorption atomique : *Jobin-Yvon*, modèle *Delta II*.

Condition de fonctionnement de l'appareil :

- Alimentation de la lampe à cathode creuse au plomb : 3 mA.
- Longueur d'onde : 2170 nm
- Fente : largeur : 0,5 mm
 hauteur : 14 mm
- Amortissement : 1
- Alimentation : air { pression : 2 bars
 { débit : 800 litres/heure
- { pression : 0,25 bar
 { débit : 40 litres/heure
- Hauteur du brûleur : 6 mm

SOLUTIONS

Solution étalon de plomb :

Solution à 1 g de plomb par litre (1,5984 g de nitrate de plomb). On dissout le sel dans l'eau désionisée et on complète à 1 litre.

A partir de cette solution, on prépare par dilutions successives des solutions à 2, 4 et 6 mg de plomb par litre.

Méthylisobutylcétone (MIBC) (Merck pour l'analyse par extraction).
extraction).

Solution d'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) à 1 p. 100 (Eastman Kodak).

Acide chlorhydrique 3 N

MODE OPERATOIRE

Dans 4 fioles jaugées de 50 ml on place :

Ballon n° 1 : 45 ml de vin + 5 ml d'eau distillée

Ballon n° 2 : 45 ml de vin + 5 ml de la solution à 2 mg par litre

Ballon n° 3 : 45 ml de vin + 5 ml de la solution à 4 mg par litre

Ballon n° 4 : 45 ml de vin + 5 ml de la solution à 6 mg par litre

Ce qui correspond à des surcharges de 0, 0,2, 0,4 et 0,6 mg de plomb par litre.

- On prélève alors successivement dans chaque ballon 40 ml de solution, qui sont acidifiés par HCl 3N, jusqu'à pH 2,5.

- On ajoute 2 ml d'APDC et on agite.

- Puis on extrait avec 5 ml de MIBC en agitant pendant 2 minutes la fiole de 50 ml bouchée avec un bouchon en rhodorsil.

- On pulvérise ensuite la phase organique en y plaçant le capillaire de nébulisation.

- On détermine l'absorbance des quatre solutions et on obtient une droite dont la rencontre avec l'axe des abscisses donne la concentration en plomb du vin dilué au 9/10.

Remarques :

1°) La solubilité de la MIBC est de 2,2 ml dans 100 ml d'eau et elle est soluble dans l'alcool, ce qui entraîne, pour des vins différents, une modification du coefficient de partage du complexe APDC-plomb, entre la phase aqueuse et la phase organique, et l'impossibilité de se référer à une gamme étalon établie à partir de solution aqueuse de plomb.

2°) Les solutions d'APDC se dégradent à la lumière et elles doivent être préparées journallement.

3°) Pour plus de précision, on peut tenir compte de la quantité de HCL 3N ajoutée, bien que celle-ci reste toujours très faible.

DOSAGE DU PLOMB DANS LES BOUCHONS DE LIEGE.

MINERALISATION

Les morceaux de bouchon placés dans un mortier sont broyés au pilon en présence d'azote liquide (le liège devient dur, cassant et il est très facile d'en faire une poudre fine). La poudre obtenue est versée dans des capsules en platine ; les capsules sont placées dans un four à moufle froid que l'on monte progressivement en température, afin d'éviter des pertes par projection. La température de calcination doit être inférieure à 500 °C afin d'éviter des pertes de plomb.

En quelques heures on obtient des cendres blanches qui sont reprises par de l'acide chlorhydrique dilué et portées à 100 ml.

DOSAGE

40 ml de la solution sont acidifiés avec HCl 3N jusqu'à pH 2,5. Puis on ajoute successivement :

— 2 ml de solution aqueuse d'APDC à 1 p. 100 et on agite.

— 5 ml de MIBC afin d'extraire le complexe. On agite pendant 2 minutes.

On pulvérise la phase organique et on reporte les absorbances à une gamme étalon de plomb préparée de la même façon que l'échantillon.

Remarques

Les quantités de plomb étant très variables d'un bouchon à un autre ou pour un même bouchon d'une tranche à une autre, avant dilution ou extraction éventuelle on procède à une pulvérisation directe de la solution (l'appareil étant réglé avec expansion d'échelle 10). Les différents échantillons sont soit directement utilisés, soit suffisamment dilués pour ramener la teneur en plomb dans une gamme comprise entre 0,1 et 0,6 mg par litre.

INFLUENCE DES CAPSULES DE SURBOUCHAGE EN PLOMB-ETAIN SUR LA TENEUR EN PLOMB DES VINS

COMPARAISON DES TENEURS EN PLOMB DES VINS CONSERVES EN BOUTEILLES CAPSULEES ET EN BOUTEILLES NON CAPSULEES.

Il a été signalé à plusieurs reprises que la capsule de surbouchage en plomb-étain pouvait être une source d'enrichissement des vins en plomb (ALMEIDA, 1974 ; BONASTRE, 1959 et JAULMES, 1960). Toutefois, les chiffres donnés par les différents auteurs sont peu nombreux et les méthodes analytiques utilisées manquaient parfois de sensibilité et de spécificité. Pour déterminer si effectivement la capsule pouvait entraîner une augmentation de la teneur en plomb des vins, nous avons à l'aide de la méthode de dosage décrite précédemment, comparé les teneurs en plomb des mêmes vins, blancs et rouges, et de différents millésimes, dont une bouteille était capsulée et l'autre non. Nous avons également dosé le plomb dans différents vins dont certains avaient été conservés en bouteilles capsulées et d'autres en bouteilles non capsulées. Les résultats analytiques sont rassemblés dans les tableaux I et II.

La comparaison de la teneur en plomb d'un même vin conservé en bouteille non capsulée et en bouteille capsulée montre que cette teneur est toujours supérieure dans le cas de la bouteille munie d'une capsule. L'augmentation de la teneur en plomb est très variable. En valeur absolue, elle augmente de 0,05 à 0,87 mg par litre et en pourcentage de 12 à 186 p. 100 ; en moyenne, les vins conservés en bouteilles capsulées ont

TABLEAU I**Comparaison des teneurs en plomb de vins conservés en bouteilles capsulées ou en bouteilles non capsulées.**

Les chiffres sont des mg par litre

	Bouteille non capsulée	Bouteille capsulée	Variations	
			mg	pourcentage
Vins blancs				
Barsac 1953	0,42	0,47	+ 0,05	+ 12
Sauternes 1955	0,22	0,63	+ 0,41	+ 186
Vins rouges				
Médoc 1950	0,18	0,28	+ 0,10	+ 55
Saint-Emilion 1955	0,50	1,20	+ 0,70	+ 140
Graves 1961	0,66	1,53	+ 0,87	+ 130
Saint-Julien 1962	0,25	0,55	+ 0,30	+ 120
Médoc 1966	0,11	0,18	+ 0,07	+ 64
Moyenne	0,33	0,70	+ 0,37	+ 112

TABLEAU II**Teneurs en plomb de différents vins conservés soit en bouteilles capsulées soit en bouteilles non capsulées**

Les chiffres sont des mg par litre

Bouteilles capsulées			
Vins blancs			
Sauternes 1921	1,73	Bordeaux sec 1971	0,18
Bordeaux sec 1962	0,35	Graves Supérieurs 1972	0,26
Bordeaux sec 1965	0,51	Bordeaux sec 1972	0,27
Bordeaux sec 1968	0,60		
Vins rouges			
Paulliac 1886	1,62	Saint-Emilion 1958	0,57
Pomerol 1928	1,74		
Bouteilles non capsulées			
Vins blancs			
Graves-de-Vayres 1971	0,11	Bordeaux sec 1973	0,14
Vins rouges			
Médoc 1970	0,39	Bordeaux 1972	0,20
Médoc 1971	0,19	Médoc 1972	0,20

des teneurs en plomb deux fois plus élevées que les mêmes vins conservés en bouteilles non capsulées.

Les teneurs moyennes en plomb des vins conservés en bouteilles capsulées sont d'autant plus élevées que les vins sont plus vieux :

- antérieur à 1930 : 1,70 mg par litre,
- de 1950 à 1958 : 0,63 mg par litre,
- de 1961 à 1973 : 0,49 mg par litre.

Toutefois, il faut souligner que pour des durées moyennes de stockage, dix à quinze ans, l'augmentation de la teneur en plomb semble plus sous la dépendance des conditions de bouchage et de stockage que de la durée de conservation.

L'examen visuel des capsules de surbouchage montre qu'il existe une relation entre l'état de la capsule et la teneur en plomb du vin : elle est élevée quand la capsule est attaquée. Par exemple, pour la série de Bordeaux blanc sec, les capsules des bouteilles de 1965 et de 1968 sont en mauvais état et les teneurs en plomb sont respectivement de 0,51 et 0,60 mg par litre ; les vins des millésimes 1962, 1971 et 1972, dont les capsules ne sont pas attaquées, ne présentent que des teneurs de 0,35, 0,18 et 0,27 mg par litre.

Les différentes déterminations analytiques ainsi que les observations que nous avons effectuées montrent bien que la capsule de surbouchage en plomb-étain est une des causes d'enrichissement en plomb du vin.

MECANISME D'ENRICHISSEMENT DU VIN EN PLOMB PAR LES CAPSULES DE SURBOUCHAGE.

On admet généralement que l'enrichissement en plomb du vin à partir de la capsule s'effectue par l'intermédiaire du vin qui chemine, par dilatation et contraction, entre le goulot de la bouteille et le bouchon ; le vin expulsé par dilatation attaque la capsule et il se forme des sels de plomb solubles qui sont par la suite entraînés dans le vin. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons dosé le plomb contenu dans différents bouchons et nous avons déterminé les quantités de plomb présentes dans les différentes parties d'un bouchon.

TENEUR EN PLOMB DES BOUCHONS

Nous avons comparativement dosé le plomb dans des bouchons provenant de bouteilles capsulées et de bouteilles non capsulées d'un même vin, mis en bouteilles au même moment. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III. Les teneurs en plomb des différents bouchons qui n'ont pas été en contact avec une capsule sont sensiblement les mêmes, en moyenne 49 mg par kilogramme, soit environ 0,12 mg par bouchon. Pour les bouchons provenant de bouteilles capsulées, les teneurs sont très différentes, et nettement plus élevées ; les teneurs varient de 207 à 1.234 mg

par kilogramme, soit 0,62 à 3,70 mg par bouchon. Dans un bouchon provenant d'une bouteille capsulée, la quantité totale de plomb est 6 à 30 fois plus élevée que dans un bouchon n'ayant pas eu de contact avec une capsule. Dans le tableau III, nous donnons également les teneurs totales en plomb des différents bouchons provenant de bouteilles capsulées ; les teneurs sont variées mais toujours très élevées par rapport à celles trouvées pour les bouchons provenant de bouteilles non capsulées ; nous n'avons pas observé de rapport entre la teneur en plomb et la durée de conservation.

TABLEAU III
Teneurs en plomb de différents bouchons de liège

Millésime	Bouchon sans capsule		Bouchon avec capsule	
	mg/kg	mg/bouchon	mg/kg	mg/bouchon
1943	51	0,15	665	1,99
1961	40	0,12	1234	3,70
1962	34	0,10	207	0,62
1928	—	—	684	2,05
1958 (rouge)	—	—	1230	3,69
1958 (blanc)	—	—	845	2,53
1966	—	—	115	0,34

En résumé, comparativement aux bouchons qui n'ont pas été au contact d'une capsule de surbouchage en plomb-étain, les bouchons provenant de bouteilles capsulées présentent des teneurs en plomb très supérieures. La quantité de plomb fixé est variable selon les bouchons ; elle doit être fonction des conditions du bouchage et du stockage.

TENEUR EN PLOMB DES DIFFERENTES PARTIES D'UN BOUCHON DE LIEGE

Nous venons de voir que le bouchon au contact d'une capsule de surbouchage s'enrichit en plomb. Pour connaître la voie de pénétration dans le vin du plomb solubilisé, nous avons dosé ce métal dans les différentes parties du bouchon. Les résultats sont donnés dans les figures 1, 2, et 3.

Dans le bouchon provenant d'une bouteille non capsulée, à part une teneur plus élevée dans la partie supérieure, toutes les autres parties sont pauvres en plomb et les teneurs ne présentent pas de différence significative.

1320		
22	27	22
17	9	17
40		
23	13	23
9		

1 a

13800		
720	145	720
30		
150	45	150
44		
	130	
20		

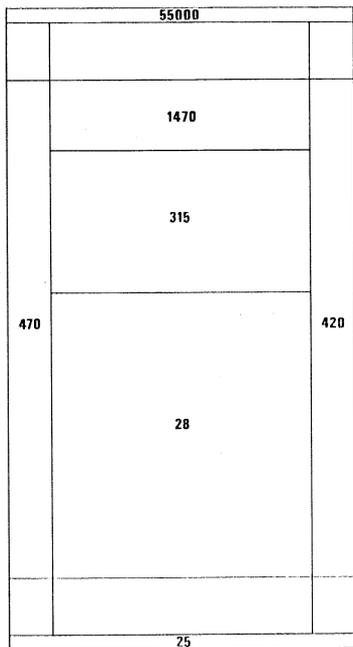
1 b

15760		
4360	340	4360
280	10	280
16		
46	28	46
50		

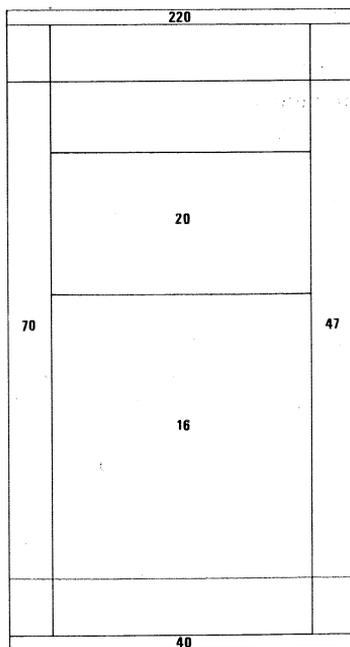
2 a

8315		
200	105	200
400	20	400
7		
125	30	125
120		

2 b



3 a



3 b

Fig. 1, 2 et 3. — Influence du capsulage sur la teneur en plomb des différentes parties d'un bouchon le liège. Les chiffres sont des mg par kg.

1 a et 1 b — Bouchons provenant de bouteilles du millésime 1953 d'un même cru :
 a) bouteille non capsulée
 b) bouteille capsulée

2 a et 2 b — Bouchons provenant de deux bouteilles capsulées du millésime 1958 .
 a) vin blanc
 b) vin rouge

3 a et 3 b — Bouchons provenant de deux bouteilles capsulées de deux millésimes différents :
 a) 1924
 b) 1972

Par contre, dans les bouchons provenant de bouteilles capsulées, à côté d'une accumulation du plomb très importante dans la partie supérieure, on note des teneurs plus élevées dans les parties latérales en contact avec le goulot que dans les parties internes ; dans la zone inférieure au contact du vin, les teneurs en plomb sont, en général, légèrement plus élevées que dans la partie médiane.

MECANISME D'ENRICHISSEMENT DU VIN EN PLOMB

L'ensemble de nos résultats montre que le passage du plomb ne se fait pas par migration à travers la masse du bouchon, mais uniquement par cheminement entre le goulot et le bouchon. Toutes les conditions qui favorisent les mouvements du vin de l'intérieur de la bouteille vers l'extérieur et de l'extérieur vers l'intérieur, sont des facteurs importants de corrosion de la capsule et par contrecoup, de l'enrichissement en plomb des vins : qualité insuffisante du liège, plissement du bouchon par les mâchoires des boucheuses, choix d'un bouchon de diamètre trop petit par rapport

au diamètre du goulot, mauvais profil de débouchage de la bouteille, bouchage ras, variations de la température de conservation, etc... De même, le moment du capsulage ne doit pas être indifférent vis-à-vis de l'enrichissement en plomb ; un capsulage sur un bouchon sec et après une durée de stockage suffisante doit limiter les risques de dissolution de ce métal.

CONCLUSIONS

A l'aide d'une méthode relativement simple de dosage du plomb, nous avons pu montrer que l'enrichissement des vins en ce métal par les capsules de surbouchage est souvent important. De même l'attaque de ces capsules provoque une élévation très notable de la teneur en plomb du liège. Enfin, par la détermination des teneurs en plomb des différentes zones du bouchon, nous avons montré que l'attaque des capsules se produit essentiellement par le passage du vin entre le liège et le verre du col de la bouteille, le plomb solubilisé revenant dans le vin par le même chemin.

Manuscrit reçu le 16 décembre 1976

RESUMÉ

Dans ce travail on décrit une technique de dosage du plomb par spectrophotométrie d'absorption atomique après extraction par la méthylisobutylcétone du plomb complexé avec la pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium et en utilisant la méthode des ajouts dosés.

On chiffre l'augmentation de la teneur en plomb par les capsules de surbouchage et on précise le mécanisme d'enrichissement en ce métal.

SUMMARY

A technique of lead determination by atomic absorption spectrophotometry for extraction in lead methylisobutylketone complexed with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate using the measured additions method, is described.

The increase in lead content due to bottle capsules is detailed. The mechanism of this lead enrichment is specified.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit beschreibt man eine Technik um den Bleizudosieren durch Spektrobelichtungsmessung von Atomabsorbierung nach Ausziehung in der methylisobutylketone vom Blei Komplexiert mit der pyrrolidine dithiocarbamate d'ammonium und bei Verwendung der Methode des dosierten Zusatzes.

Man chiffriert die Vermehrung des Bleigehaltes der Bleikapsel und man bestimmt genau den Mechanismus der Bereicherung dieses Metalls.

RESUMEN

En este trabajo se describe una técnica de dosage de plomo por espectrofotometría de absorción atómica después de extracción en la metil-isobutil-cetona del plomo complejo con la pirrolidina ditiocarbamate de amonio y utilizando el « método de adiciones conocidas ».

Se enumera el aumento de tenor en plomo por las « capsulas » y se precisa el mecanismo de enriquecimiento en este metal.

RIASSUNTO

In questo lavoro si descrive una tecnica di dosaggio del piombo per lo spettrofotometro di assorbimento atomico dopo l'estrazione nella metil-iso-butil-acetone del piombo complesso con la pirrolidina ditiocarbammato di ammonio e utilizzando il metodo dei campioni dosati.

Si calcola l'aumento del tenore in piombo, con le capsule di turamento e si precisa il meccanismo di accumulo in questo metallo.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BONASTRE J., 1957. Méthode colorimétrique de microdosage du plomb dans les aliments. *Chim. Anal.*, **39**, N° 3, 104-105.

BONASTRE J et POINTEAU R., 1957. Dosage polarographique des cations lourds dans les vins. *Chim. Anal.*, **39**, N° 5, 193-196.

BONNEMAIRE J.P., TEP A., BRUN S. et TEP Y., 1973. Dosage du plomb dans les vins par spectrophotométrie d'absorption atomique. *Trav. Pharm. Montpellier*, **33**, N° 1, 57.

DELVES H.T., 1970. *Analyst.*, **95**, 431.

HALLER H.E. et JUNGE Ch., 1973. Feuillet vert O.I.V., **433**.

JAULMES P., 1951. *Analyse des vins*, 2^e édit., Poulain, Montpellier.

JAULMES P., HAMELLE G. et ROQUES J., 1960. Le plomb dans les moûts et les vins. *Ann. Technol. agric.*, **9**, N° 3, 189-245.

KISFALUDI G., HENRY C. et JOURDAIN J.L., 1971. Dosage du plomb dans les eaux par photométrie de flamme à absorption atomique. *Chim. Anal.*, **53**, N° 6, 388-390.

MAVRIKOS P. et HELIOPOULOS G., 1973. Feuillet vert O.I.V. **424**.