ANALYSE DU ZINC, DU CUIVRE ET DU PLOMB DANS LE VIN. RAPPORT ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES ANALYSÉES PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET LES CONCENTRATIONS DES IONS LIBRES DÉTERMINÉES PAR POLAROGRAPHIE.

ZINC, COPPER AND LEAD CONTENTS OF WINES. COMPARISON BETWEEN THE TOTAL CONCENTRATIONS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY AND THE CONCENTRATIONS OF THE FREE IONS BY POLAROGRAPHY.

FOURNIER J.-B*(1), EL HOURCH M.** et MARTIN G.-J.*

*Laboratoire d'électrochimie et d'analyses isotopiques des métabolismes, C.N.R.S. UPRES-A Q6006, Université de Nantes, 2 chemin de la Houssinière, 44300 Nantes (France)
E-Mail : fournier@chimbio.univ-nantes.fr
**Laboratoire Départemental d'Hydrologie et d'Hygiène,
Cité administrative, Bat. N, 49047 Angers (France)

Abstract : In the introduction of this article, some examples of the use of trace element data in the characterisation of viticultural produce are reminded. This paper described the determination of zinc, copper and lead by two techniques based on radically different principles. The atomic absorption spectrometry, applied after the mineralisation of the samples by wet process, allows the determination of the total element contents in wine. The polarography allows the analysis of the concentrations of these elements that are under labile chemical forms, and which are dissolved under the ionic forms Zn^{++}, Cu^{++} and Pb^{++}. The wines analysed in this study were produced from three different parcels chosen in relation to their geological qualities. The vines implanted on these parcels are strictly identical, and three fermentation techniques were applied to each lots of grapes. The results obtained shows that the copper is only under ionic form and that the temperature of the fermentation influences the total copper level in the final wine. At the opposite, there is no ion Pb^{++} in the samples, but a long duration of maceration increases the lead content. Concerning zinc, only the ions Zn^{++} are present in the wine in case of a short duration of the maceration. When this duration increases, some other chemical forms of zinc are dissolved in addition to the ions Zn^{++} which are instantaneously dissociated in aqueous solutions. The problem of the contamination of grapes by the materials used, the phytosanitary treatments and the atmospheric pollution is discussed. The knowledge of the proportion of a trace element that is under ionic forms is indispensable to evaluate the bio-availability of the considered element and the toxicologic risks. The advent and the expansion of the electrochemical methods is expected as an important advance in this field of research.

Mots-clés : éléments traces, concentrations totales, ions libres en solution, influence de la fermentation alcoolique, contamination

Key words : trace elements, total concentrations, free ions in solution, influence of the alcoholic fermentation, contamination

INTRODUCTION

De nombreux auteurs ont utilisé la spectrométrie d'absorption atomique ou la spectrométrie d'émission dans un plasma pour déterminer les teneurs des éléments traces dans le vin. Ces techniques permettent la mesure des concentrations totales des éléments mais peuvent être sujettes à des interférences chimiques ou spectrales (FOURNIER et HIRSCH, 1997). Des applications importantes ont été découvertes. L'introduction des techniques statistiques multidimensionnelles telles que l'analyse linéaire discriminante ont permis d'appliquer l'analyse des éléments traces à la discrimination de l'origine des vins et à l'authentification de certains crus (SYMONDS et CANTAGREL, 1982). Les vins de Galice et de Rioja ont été caractérisés grâce à ces méthodes (HERRERO-LATORRE et MEDINA, 1990 ; GONZALES-LARRAINA *et al.*, 1987). L'utilisation simultanée des isotopes stables et des éléments traces a permis de différencier les principales zones de production françaises (MARTIN *et*

(1) correspondance

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°1, 45-50
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

al., 1993 ; DAY *et al.*, 1994, 1995). Les analyses élémentaires permettent également de caractériser les différents millésimes d'une même production (SEEBER *et al.*, 1991). Enfin, de nombreux auteurs ont montré que des corrélations existent entre la teneur d'un élément dans les vins et dans les sols, les éléments traces peuvent ainsi contribuer à la définition des terroirs (DAY *et al.*, 1995). Concernant les contaminants, c'est à dire les éléments présentant des risques de toxicité, bien que présents à de très faibles concentrations dans le vin, ils doivent impérativement être surveillés car ils constituent un risque pour l'alimentation humaine (CABRERA-VIQUE *et al.*, 1997). La présence des métaux lourds dans le vin est liée au développement de l'activité industrielle et à la pollution engendrée, la simple proximité d'une route influence les concentrations en chrome, en nickel et en plomb (PERTOLDI-MARLETTA *et al.*, 1989). Dans le cas des éléments présentant un risque de toxicité majeur, de nombreux auteurs s'accordent sur l'importance de la bio-disponibilité qui exige de distinguer les formes chimiques assimilables par l'organisme susceptibles d'être accumulées et les formes chimiques qui ne peuvent être assimilées et qui seront rejetées (De La TORRE, 1997 ; SCOLLARY, 1997). L'utilisation des techniques électrochimiques permet de déterminer la concentration des formes labiles, qui se dissocient en solution, par opposition aux concentrations totales mesurées par les techniques spectrométriques. Si l'on désire évaluer la toxicité d'un élément en rapport avec l'alimentation humaine, la connaissance de ces deux paramètres est indispensable.

Cet article décrit l'analyse du cuivre, du zinc et du plomb dans neuf vins du Val de Loire. Sur trois parcelles appartenant à l'Institut National de Recherche Agronomique sont cultivés des vignes de même cépage, les trois lots de raisins collectés lors des vendanges 1996 ont chacun été séparés en trois et ont fait l'objet de trois fermentations alcooliques différentes. Les analyses effectuées sur les neuf vins ainsi obtenus permettent de juger de l'influence de la durée et de la température de macération, ainsi que de l'apport spécifique de chaque parcelle en fonction de ses qualités géo-pédologiques propres, les trois parcelles ont été volontairement choisies différentes relativement à l'exposition climatique et aux couches géologiques qui composent le sol.

Les trois éléments, zinc, cuivre et plomb sont représentatifs du comportement des éléments traces. Le zinc est un constituant de l'anhydrase carbonique, il est donc physiologiquement indispensable à la vigne pour son développement et doit se trouver dans la plante sous des formes chimiques liées. Même si les teneurs normales de zinc dans le vin sont trop faibles pour pouvoir être la cause d'intoxications aiguë ou chronique (SOULIS *et al.*, 1984, 1989), cet élément est reconnu pour avoir une toxicité sur l'organisme humain (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1979). De plus, le goût d'astringence semble être en relation avec la concentration en zinc (FINOLI *et al.*, 1986). Une partie du zinc présent dans le vin peut provenir d'une contamination par le matériel en fer galvanisé et en laiton utilisé ou des traitements de la vigne. De nombreux fongicides de la famille des dithiocarbamates parmi lesquels le Mancozeb [-SC(S)NHCH$_2$CH$_2$NHCS$_2$ Mn-]$_x$Zn$_y$, le Ziram [(CH$_3$)$_2$NCS$_2$]$_2$Zn, ou encore le Zineb [-SC(S)NHCH$_2$CH$_2$NHCS$_2$Zn-]$_x$ sont couramment utilisés en viticulture et contiennent du zinc (BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, 1994). Le cuivre est cofacteur de nombreuses réactions enzymatiques en tant qu'oxydant ; comme le zinc le cuivre joue un rôle physiologique indispensable qui nécessite son absorption par la vigne. Durant la fermentation, le cuivre se fixe sur les levures et précipite sous la forme de sulfure de cuivre, il est éliminé en majeure partie dans les lies lors du premier soutirage. Dans certains cas, l'adsorption du cuivre sur les micro-organismes peut inhiber leur action. Mais le risque le plus grave est la casse cuivrique qui peut apparaître dans les vins blancs et rosés suite à la précipitation de sulfure de cuivre lorsque la teneur en cuivre dépasse 1 mg/l. Seules les espèces libres en solution peuvent être responsables de ces accidents de vinification. Les traitements cupriques opérés sur la vigne sont la principale source de contamination à laquelle est attribuée la majeure partie du cuivre dans le vin. Outre la Bouillie Bordelaise qui contient du sulfate de cuivre $CuSO_4$, l'hydroxyde de cuivre Cu(OH), l'oxychloride de cuivre $Cu_2Cl(OH)_3$ et l'oxyde de cuivre Cu_2O sont employés en viticulture pour leurs propriétés fongicides. Certains ustensiles en bronze ou en laiton peuvent également être responsables de contamination. Le plomb peut dans certains cas être responsable d'empoisonnement de la vigne, mais aucun rôle physiologique ne lui a été découvert (TEISSEDRE *et al.*, 1993). Selon une étude récente, l'essentiel du plomb contenu dans les vins semble provenir de la pollution par les gaz d'échappement (AUGAGNEUR, 1997). Dans le cas du plomb, les traitements de la vigne ne peuvent être responsables de la contamination, car aucun pesticide ne contient de plomb. Le plombate de calcium Ca_2PbO_4 est quelquefois utilisé comme anticorrosif dans la fabrication des ustensiles en fer galvanisé, mais à des doses infimes qui doivent être considérées comme négligeables au regard de la contamination du vin par ces ustensiles.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I - PARCELLES ET VINIFICATION

La parcelle n°1 se situe en bordure d'une route à moyen trafic et se trouve sous les vents dominants provenant de la ville de Saumur à une quinzaine de kilomètres.

La parcelle n°2 se situe en bordure de l'agglomération de Saumur et se trouve sous les vents d'ouest dominants par rapport à cette ville.

La parcelle n°3 se situe en bordure sud de l'agglomération d'Angers à proximité d'une quatre voies, sa situation au sud de la ville ne place pas cette parcelle sous les vents d'ouest dominants.

Les lots de raisins de cépage Cabernet franc issus des trois parcelles de l'essai ont été fractionnés. Pour chaque lot, une première cuve a été mise en fermentation pendant 8 jours à 25°C, une deuxième pendant 4 jours à 30°C et une troisième à 30°C pendant 15 jours ; après la fermentation alcoolique, les autres étapes de la vinification sont rigoureusement identiques pour chaque cuve.

II - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Une prise d'essai de 5 ml d'échantillon est préparée avec 2 ml d'acide chlorhydrique Suprapur HCl 33 p. cent et 0,5 ml d'acide nitrique Suprapur HNO_3 68 p. cent. Les échantillons sont ensuite minéralisés au moyen du Micro-Digest Prolabo A-300 qui utilise le chauffage par micro-ondes focalisées, et dans lequel la minéralisation s'effectue en condition de reflux total à la pression atmosphérique (FOURNIER *et al.*, 1997). Le minéralisat obtenu est filtré sur filtre Whatman n°41 - Ashless et le volume de la prise d'essai est complété à 25 ml avec de l'eau déminéralisée Millipore. Les rendements d'extraction cette minéralisation sont 98 p. cent pour le plomb, 93 p. cent pour le zinc et 89 p. cent pour le cuivre. Ceci explique que, dans certains cas, les teneurs en zinc et cuivre à l'état ionique soient supérieures aux concentrations totales déterminées par absorption atomique.

III - ANALYSE TOTALE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Après minéralisation, le zinc et le cuivre ont été analysés en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation dans une flamme air/acétylène. Le plomb, en raison des faibles concentrations présentes, a été analysé par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation dans un four graphite muni d'une plate-forme pyrolytique et en présence d'un modificateur de matrice au palladium.

IV - ANALYSE DES IONS CU^{++}, ZN^{++} ET PB^{++} PAR REDISSOLUTION ANODIQUE COUPLÉE À LA POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE

L'appareil utilisé est un polarographe Metrohm. La préparation des échantillons consiste en une simple dilution au cinquième, de manière a obtenir une limite de détection satisfaisante sans saturer l'électrode. Dans une première étape, qui est une réduction, une préélectrolyse est effectuée pendant un temps fixé sans agitation, cette étape se déroule à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il y ait réduction des cations de type Mn^+ présents dans la solution. L'utilisation d'une électrode à goutte de mercure permet la formation d'un amalgame M(Hg), l'avantage d'une telle électrode est de pouvoir changer la goutte de mercure et de disposer ainsi d'une électrode non contaminée lors de chaque analyse. Dans une seconde étape, après la préélectrolyse, les métaux déposés sont redissous par une réoxydation consécutive à un balayage de potentiel imposé dans la solution. Le passage en solution des éléments précédemment amalgamés se traduit par des pics obtenus pour des potentiels propres à chacun des éléments analysés et dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution initiale. Les limites de détection se situent aux alentours de 10^{-10} mol.l^{-1}. Un des principaux avantages de la technique est de pouvoir analyser plusieurs éléments simultanément. Le potentiel auquel s'effectue la préélectrolyse a été réglé de manière à réduire simultanément les ions Cu^{++}, Zn^{++} et Pb^{++}. Par rapport aux techniques spectrométriques, la méthode décrite ici n'est pas sujette aux mêmes risques d'interférences, cependant son champ d'action réservé aux seuls systèmes réversibles limite malheureusement les applications.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I - ETUDE DU ZINC

Le tableau I récapitule les résultats obtenus concernant l'analyse du zinc. La teneur totale en zinc est plus élevée dans les cuves fermentées à 30°C, l'augmentation de température favorise la solubilisation des formes chimiques contenant du zinc. Cependant, il apparaît que lorsque la fermentation alcoolique s'effectue à 25°C au lieu de 30°C, le zinc se trouve essentiellement sous la forme Zn^{++}. Il semble donc qu'une augmentation de la température durant la vinification favorise la solubilisation de complexes organométalliques qui retiennent une partie du zinc contenu dans le vin. Les concentrations en ions zinc mesurées pour les cuves fermentées à 25°C pendant 8 jours et les cuves fermentées à 30°C pendant 4 jours sont sensiblement proches. Il est possible que les formes chimiques labiles

J. Int. Sci. Vigne Vin, 1998, **32**, n°1, 45-50
©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

TABLEAU I
Analyse du zinc dans les vins
Table I - Analysis of zinc in wines

Fermentation alcoolique Température et durée	[Zn] Total S.A.A.	[Zn^{++}] Polarographie
Lot n°1 / 25° 8 j	510 ± 23	549 ± 7
Lot n°1 / 30° 4 j	710 ± 20	574 ± 9
Lot n°1 / 30° 15 j	1060 ± 26	810 ± 7
Lot n°2 / 25° 8 j	490 ± 18	531 ± 6
Lot n°2 / 30° 4 j	980 ± 22	595 ± 8
Lot n°2 / 30° 15 j	1050 ± 25	835 ± 11
Lot n°3 / 25° 8 j	930 ± 27	884 ± 11
Lot n°3 / 30° 4 j	1280 ± 22	812 ± 7
Lot n°3 / 30° 15 j	1490 ± 30	1263 ± 10

Comparaison entre teneur totale et concentration de la forme ionique Zn^{++}. Valeurs exprimées en µg/l.
Comparison between total level of zinc and concentration of the ionic form Zn^{++}. Values in µg/l

pouvant libérer des ions Zn^{++}, contenues dans le moût soient immédiatement solubilisées en espèces libres, mais qu'une élévation de la température à 30°C permette en plus la dégradation et la solubilisation de certaines formes organiques. La présence simultanée de formes organiques et minérales du zinc dans le vin illustre bien les deux voies de contamination déjà évoquées. Une partie des formes minérales peut provenir d'une contamination par le matériel ; les traitements fongicides sont sans doute plutôt responsables d'une contamination sous forme organique ainsi que l'attestent les formules chimiques des molécules utilisées qui appartiennent à la famille des dithiocarbamates.

Il est ensuite observé une augmentation significative de la teneur totale en zinc avec l'accroissement de la durée de fermentation à 30°C. La solubilisation des éléments métalliques contenus dans la peau ou les pépins en raison des traitements ou parce qu'ils s'y trouvent à l'état naturel, est favorisée par l'accroissement de la durée de macération avant le décuvage et une première filtration. L'étude des résultats obtenus révèle une augmentation significative de la teneur en ions Zn^{++} lorsque la fermentation passe de 4 jours à 15 jours, une partie des formes organiques qui sont solubilisées à 30°C sont donc minéralisées et le zinc libéré, mais la cinétique de ce phénomène doit être relativement lente. Il est possible que le choix d'une durée de macération suffisamment longue permette de solubiliser le zinc sous forme d'ions libres. Cependant, le fait qu'au bout de 15 jours de macération, la teneur en zinc engagé chimiquement, correspondant à la différence entre la teneur en Zn^{++} et la concentration totale soit à peu près la même pour les trois cuves nous fait plutôt penser qu'une partie du zinc solubilisé demeure sous une forme complexée liée avec des constituants organiques. Enfin, la concentration totale en zinc ne paraît pas être un bon paramètre pour caractériser l'origine d'un cru. En effet, au regard des neuf vins analysés, la teneur en zinc paraît être plus influencée par la technique de vinification que par l'environnement géopédologique de chacune des parcelles. Cependant, l'étude des formes labiles peut être utile pour caractériser certains crus, si les appellations concernées incluent des vinification particulières.

II - ÉTUDE DU CUIVRE

Les concentrations en cuivre mesurées sont présentées dans le tableau II, il apparaît immédiatement malgré les écarts statistiques que le cuivre est entièrement ionisé sous la forme Cu^{++}. Cette observation confirme le fait que l'essentiel du cuivre contenu dans le vin provient des traitements de la vigne. Dans les produits de traitements, le cuivre se trouve, en effet, sous une forme chimique simple, par suite l'apport de cuivre consécutif à ces contaminations se retrouve sous des formes labiles pouvant libérer après oxydation des ions Cu^{++}. En comparant les formules chimiques des fongicides contenant du cuivre et celles des fongicides contenant du zinc, il apparaît nettement que le vin est contaminé par des formes minérales du cuivre. Concernant le risque de casse métallique, il est justifié de prendre en compte la concentration totale de cuivre, puisque l'ensemble du cuivre contenu dans le vin est susceptible de précipiter sous forme de sulfure de cuivre. Les fermentations à 25°C conduisent à des valeurs de cuivre significativement plus élevées que les fermentations à 30°C. Il est possible de supposer qu'une élévation de la température s'accompagne d'une augmentation de l'activité des levures et des bactéries, et

TABLEAU II
Analyse du cuivre dans les vins
Table II - Analysis of cooper in wines

Fermentation alcoolique Température et durée	[Cu] Total S.A.A.	[Cu^{++}] Polarographie
Lot n°1 / 25° 8 j	1548 ± 62	1515 ± 12
Lot n°1 / 30° 4 j	621 ± 19	632 ± 9
Lot n°1 / 30° 15 j	692 ± 14	787 ± 11
Lot n°2 / 25° 8 j	1085 ± 43	1023 ± 11
Lot n°2 / 30° 4 j	783 ± 23	768 ± 9
Lot n°2 / 30° 15 j	866 ± 17	876 ± 10
Lot n°3 / 25° 8 j	876 ± 26	822 ± 8
Lot n°3 / 30° 4 j	705 ± 14	772 ± 6
Lot n°3 / 30° 15 j	621 ± 12	698 ± 7

Comparaison entre teneur totale et concentration de la forme ionique Cu^{++}. Valeurs exprimées en µg/l.
Comparison between total level of cooper and concentration of the ionic form Cu^{++}. Values in µg/l

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

sans doute d'une prolifération, ce qui expliquerait que plus de cuivre puisse être fixé par ces micro-organismes et ensuite éliminé dans les lies. La durée de la fermentation ne paraît pas avoir une influence majeure sur la solubilisation du cuivre, les ions Cu^{++} sont solubles et leur passage en solution est instantané.

III - ÉTUDE DU PLOMB

Le tableau III, dans lequel les résultats concernant l'analyse du plomb sont regroupés, montre que le plomb n'existe pas à l'état d'ions Pb^{++} dans le vin. En suivant l'idée répandue selon laquelle les espèces libres du plomb sont les plus susceptibles de provoquer une intoxication chronique, le vin présente donc peu de risques. Il faut cependant rester extrêmement prudent car rien ne démontre que les formes du plomb présentes ne peuvent pas être dégradées et stockées dans l'organisme au lieu d'être éliminées. L'hypothèse selon laquelle la majorité du plomb contenu dans le vin provient de la pollution atmosphérique par les gaz d'échappement se trouve corroborée par deux observations faites à partir des résultats obtenus. Tout d'abord, si le plomb tétraéthyle et tétraméthyle ajouté dans l'essence comme antidétonant se dépose sur les raisins, il devrait se retrouver dans le vin sous des formes organométalliques, et ceci pourrait justifier que les mesures effectuées ne révèlent pas d'ions Pb^{++}. Cependant, il convient de rester extrêmement prudent vis-à-vis de cette hypothèse, car rien ne permet d'affirmer que les formes organométalliques du plomb contenu dans l'essence sont stables durant la fermentation. Dans le cas contraire, il faudrait alors chercher une autre hypothèse qui vienne expliquer pourquoi le plomb n'est pas présent à l'état ionique dans le vin. Pour les trois lots de raisins étudiés, la teneur en plomb augmente avec la durée de macération, ce qui laisse penser que le plomb est retenu sous des formes complexes dans les parties solides comme la peau, et qu'il est dissous progressivement dans le moût en fermentation. D'autre part, la parcelle n°2 se situe en bordure de l'agglomération de Saumur et se trouve sous les vents d'ouest dominants par rapport à cette ville. La parcelle n°1 se situe en bordure d'une route à moyen trafic et se trouve quelques kilomètres plus loin que la parcelle n°1, sous les vents dominants provenant de la ville de Saumur. La parcelle n°3 ne se situe pas sous les vents dominants provenant d'une agglomération, toutefois la proximité d'une quatre voies et d'un échangeur à très fort trafic explique certainement les valeurs en plomb qui demeurent relativement élevées. Même si les résultats diffèrent suivant les durées de fermentation, ils confirment que la proximité des sources de pollution a une très forte influence sur les teneurs en plomb des vins. De plus, le degré de contamination observé en raison de la pollution atmosphérique peut être un facteur de caractérisation dans certains cas. Les vignobles bordant les agglomérations importantes ou les routes à fort trafic doivent être particulièrement surveillés.

TABLEAU III
Analyse du plomb dans les vins
Table II - Analysis of lead in wines

Fermentation alcoolique Température et durée	[Pb] Total S.A.A.	[Pb^{++}] Polarographie
Lot n°1 / 25° 8 j	11,8 ± 0,5	< 0,25
Lot n°1 / 30° 4 j	10,1 ± 0,3	< 0,25
Lot n°1 / 30° 15 j	12,9 ± 0,4	< 0,25
Lot n°2 / 25° 8 j	13,4 ± 0,5	< 0,25
Lot n°2 / 30° 4 j	11,0 ± 0,3	< 0,25
Lot n°2 / 30° 15 j	15,6 ± 0,3	< 0,25
Lot n°3 / 25° 8 j	8,6 ± 0,2	< 0,25
Lot n°3 / 30° 4 j	8,0 ± 0,2	< 0,25
Lot n°3 / 30° 15 j	10,5 ± 0,2	< 0,25

Comparaison entre teneur totale et concentration de la forme ionique Pb^{++}. Valeurs exprimées en µg/l.
Comparison between total level of lead and concentration of the ionic form Pb^{++}. Values in µg/l

CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent des répartitions différentes concernant les proportions entre les formes chimiques libres et complexes. Le choix du cuivre, du zinc et du plomb était guidé par l'hypothèse que la présence de ces éléments dans le vin est due à trois origines connues et distinctes. Le cuivre provient essentiellement de la contamination par les traitements de la vigne qui s'effectuent sous des formes chimiques simples. Le plomb provient de la contamination par la pollution atmosphérique sous la forme de complexes organométalliques. Le zinc possède une origine naturelle puisqu'il est indispensable à la vigne et qu'il joue un rôle dans la physiologie de celle-ci, et provient également de contaminations par les matériels utilisés et par certains fongicides où il se trouve sous des formes organiques complexes. Il est manifeste que chacune de ces origines est responsable de la répartition des formes chimiques sous lesquelles ces éléments se retrouvent dans le vin. Le plomb est essentiellement sous la forme de complexes, le cuivre est sous la forme d'ions en solution, et le zinc est partagé entre les différentes formes. Même si ces éléments ne sont pas représentatifs de l'ensemble des éléments métalliques présents dans le vin, les comportements observés donnent des indications pour l'étude des autres constituants minéraux du vin. Cette étude montre également l'influence de la fermentation alcoolique sur la teneur du vin en éléments minéraux, une durée de macération raccourcie limite manifestement la dissolution des com-

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

plexes organométalliques dans le vin. Ceci est à prendre en compte pour diminuer les concentrations en métaux toxiques. La température à laquelle s'effectue la vinification paraît également avoir une influence. Une température plus élevée favorise l'élimination du cuivre et limite le risque de précipitation de sulfure de cuivre. L'augmentation de la température peut, dans le cas du zinc, favoriser la dissolution des complexes organométalliques, et accroître d'autant la concentration globale en zinc. Ces facteurs ne doivent pas être négligés lorsque les métaux considérés ont une toxicité reconnue sur l'homme. Il faut espérer que les chercheurs, les producteurs et les organismes de conseil sauront coopérer pour apporter les réponses adéquates aux problèmes posés par la nécessité de réduire les seuils des éléments toxiques dans le vin.

Remerciements : Les auteurs remercient pour la fourniture des échantillons contrôlés et d'utiles suggestions, C. Asselin Directeur de Recherche et M. Cosneau Maître de Chais, I.N.R.A. Angers - Unité de Recherche Vigne Vin, 42 rue G. Morel, 49071 Beaucouzé.

BIBLIOGRAPHIE

AUGAGNEUR S., 1997. Lead isotope ratios in wine : Contribution to wine authenticity. *Actes Symp. In Vino Analytica Scientia,* Bordeaux 12-14 juin 1997, 204-207.

BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, Royal Society of Chemistry, 1994. *The Pesticide Manual*, tenth edition, (incorporating The Agrochemical Handbook), Clive Tomlin Editor / Crop Protection Publication, Bath.

CABRERA-VIQUE C., TEISSEDRE P.L., CABANIS M.T. and CABANIS J.C., 1997. Determination and levels of chromium in French wine and grapes by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1808-1811.

DAY M., ZHANG B. and MARTIN G.J., 1994. The use of trace element data to complement stable isotope methods in the characterization of grape musts. *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**, 1, 79-85.

DAY M., ZHANG B. and MARTIN G.J., 1995. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II - Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 113-123.

DAY M., ZHANG B., MARTIN G.J., ASSELIN C. et MORLAT R., 1995. Analyse des facteurs naturels du fractionnement isotopique des éléments légers et de la distribution des éléments minéraux dans les vins. III - Terroir et année de production : Essai de caractérisation du millésime et de la zone de production des vins à l'aide des traceurs métalliques et isotopiques, *J. Inter. Sci. Vigne Vin,* **29**, 88.

DE LA TORRE C., 1997. Les contaminants du vin, aspects toxicologiques et de sécurité alimentaire. *Analusis*, **25**, 3, M21-M26.

FINOLI C., GALKINA BENELLI T. e VECCHIO A., 1986. Microelementi del vino. *Technologie alimentari-Imbotigliamento*, **11**, 39-42.

FOURNIER J.B. and HIRSCH O., 1997. The use of trace element data in the characterization of wines. *Actes Symp. In Vino Analytica Scientia*, Bordeaux 12-14 juin 1997, 532-535.

FOURNIER J.B., VIGNIER V., RENAUD P. and MARTIN G.J., 1997. Element analysis carried out on reference samples - Comparison between five digestion techniques using wet and dry processes. *Analusis*, **25**, 196-201.

GONZALES-LARRAINA M., GONZALES A. et MEDINA B., 1987. Les ions métalliques dans la différentiation des vins rouges des trois régions d'appellation d'origine Rioja. *Connaissance Vigne Vin*, **21**, 2, 127-140.

HERRERO-LATORRE C. et MEDINA B., 1990. Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différentiation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne, *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, **24**, 4, 147-156.

MARTIN G.J., ZHANG B., DAY M. et LEES M., 1993. Authentification des vins et des produits de la vigne par utilisation conjointe des analyses élémentaire et isotopique. *Bull. O.I.V.*, **917**, 1953-220792.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (US), 1979. Subcommitee on zinc (medical and biology effects of environmental pollutants), University Park Press, Baltimore.

PERTOLDI-MARLETTA G. GABRIELLI-FAVRETTO L. and FAVRETTO L., 1989. Chromium and nickel in roadside grapes. *Food Add. Cont.*, **6**, 2, 219-225.

SCOLLARY G., 1997. Metal in wine : contamination, spoilage and toxicity. *Analusis*, **25**, 3, M26-M30.

SEEBER R., SFERLAZZO G., LEARDI R., DALLA SERRA A. and VERSINI G., 1991. Multivariate data analysis in classification of musts and wines of the same variety according to vintage year. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1764-1769.

SOULIS T., VOULGAROPOULOS A. et KOFIDOU T., 1984. Teneur de certains vins grecs du commerce en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, 3, 177-184.

SOULIS T., ARVANITOYYANNIS I. and KAVLENTIS E., 1989. Iron, copper, manganese and zinc contents of some bottled and non-bottled greek wines. *Sci. Alim.*, **9**, 799-803.

SYMONDS P. et CANTAGREL R.,1982. Application de l'analyse discriminante à la différenciation des vins, *Ann. Fais. Exp. Chim.*, **75**, 805, 63-74.

TEISSEDRE P.L., CABANIS M.T. et CABANIS J.C., 1993. Comparaison de deux méthodes de minéralisation en vue du dosage du plomb par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Application à des échantillons de sols, feuilles de vignes, raisins, moûts, marcs et lies. *Analusis*, **21**, 249-254.

Manuscrit reçu le 12 août 1997 ;
Accepté pour publication le 12 février 1998.

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)