Connaissance Vigne Vin, 1987, **21**, N° 1, 23-31.

TENEURS DE CERTAINS VINS GRECS DU COMMERCE EN LITHIUM, POTASSIUM, SODIUM, MAGNESIUM, CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM, MANGANÈSE, FER ET ALUMINIUM

A. VOULGAROPOULOS* et Th. SOULIS**
* Laboratoire de Chimie Analytique
Université de Thessaloniki, Thessaloniki, Grèce
** Laboratoire de Chimie Organique Technologique
Université de Thessaloniki, Thessaloniki, Grèce

INTRODUCTION

La majeure partie des matières minérales contenues dans les vins sont des constituants naturels dont les concentrations ne doivent pas dépasser certaines limites.

Il est important de connaître les teneurs en ces éléments car leur présence est indicative des traitements effectués pendant la vinification et la conservation du vin ou de sa provenance. Certains d'entre eux sont nécessaires pour assurer une fermentation régulière, d'autres sont à l'origine des altérations de la limpidité des vins ou ils ont importants pour la nutrition de l'homme.

Dans le présent travail nous avons déterminé, pour quelques vins grecs, les teneurs en lithium, potassium, sodium, magnésium, calcium, strontium, baryum, manganèse, fer et aluminium. La détermination des métaux toxiques a été effectuée dans un travail précédent (SOULIS et *al.*, 1984).

Le potassium est le cation du vin le plus important. Il constitue, à peu près, les trois quarts des cations totaux des vins. Il joue un rôle important dans la stabilité des vins. Sa teneur varie de 100 à 1 800 mg par litre.

Les données sur la teneur en lithium des vins, peu nombreuses, montrent que cet élément se trouve à des concentrations très faibles. MEDINA et SUDRAUD (1979), sur des vins français, italiens et espagnols, trouvent des valeurs comprises entre 0,01 et 16,4 mg par litre. Le lithium est toxique mais sa toxicité est sans aucune importance aux cencentrations ci-dessus.

Le vin contient très peu de sodium. Sa teneur varie de 10 à 40 mg par litre pour les vins français (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972). Pour les vins de Californie, AMERINE (1967) a trouvé des concentrations comprises

entre 5 et 200 mg par litre. Il est connu que la teneur en sodium est plus élevée dans des vins provenant des vignobles à proximité de la mer ou après un traitement avec des produits contenant du sodium.

Le magnésium se trouve dans le vin à des concentrations supérieures à celles du calcium en raison de la solubilité de ses sels. Il joue un rôle important lors de la fermentation alcoolique et semble intervenir dans la précipitation des colloïdes et selon certaines indications, sur la stabilité des sels de l'acide tartrique. Les teneurs en magnésium des vins varient de 80 à 120 mg par litre (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972).

La teneur en calcium d'un vin est fonction du degré alcoolique et du pH et elle peut augmenter à la suite d'un traitement pendant la vinification et la conservation. Son rôle dans la précipitation des colloïdes et de l'acide tartrique en font un élément très important. La teneur des vins en calcium est comprise entre 80 et 140 mg par litre (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972) ; les vins blancs sont toujours plus riches que les vins rouges.

Les vins contiennent du manganèse à doses très faibles de 0,5 à 10 mg par litre selon RENOUIL (1962) ; les vins les plus riches en manganèse sont les vins rouges et les vins variétés hybrides ou cultivées sur sols riches en cet élément.

Les conséquences d'un excès de fer dans les vins sont très graves et bien connues et constituent une des causes principale des altérations de la limpidité (casse ferrique).

Les teneurs généralement rencontrées sont inférieures à 12-14 mg par litre ; elles ne doivent pas dépasser 20 mg (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972).

L' aluminium, constituant du vin moins important, est présent à des teneurs moyennes de 1 à 3 mg par litre (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1972). La teneur en aluminium peut augmenter par contact avec certain matériel métallique vinaire et par utilisation des produits de traitement. Les vins rouges présentent une teneur légèrement plus élevée en aluminium que les vins blancs.

Dans la bibliographie à notre disposition, nous n'avons pas trouvé d'information sur les teneurs des vins en baryum et en strontium.

MATERIEL ET METHODES

I. — VIN.

Les analyses ont porté sur vingt-deux vins grecs du commerce, quatre vins blancs, trois vins rosés et quinze vins rouges provenant principalement de la Grèce du nord.

II. — MÉTHODES ANALYTIQUES.

Le dosage des métaux — certains en très faible quantité dans le

vin — exige l'application de méthodes d'une très grande sensibilité et précision (GOLIMOWSKI et *al.*, 1980). Dans ce but, on a choisi la méthode de la spectrométrie à plasma (ICP), qui est actuellement très répandue et permet le dosage de nombreux éléments à des teneurs qu'on rencontre dans la nature.

Les analyses ont été effectuées au Département Central d'Analyses Chimiques du Centre Nucléaire de Jülich (Allemagne de l'Ouest) dans des conditions qui permettent la détermination de très faibles quantités sans aucun risque de contamination (pureté des réactifs, qualité du matériel et de l'air ambiant).

On a utilisé un spectromètre d'émission ICP, séquentiel, informatisé, du type ARL-34000, Quantovac.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

— Monochromateur : réseau à 1 080 t/mn, 1, 2, 3 ordre.

— Angle de réflexion : 600 nm, 1, ordre
300 nm, 2, ordre
200 nm, 3, ordre.

— Gamme spectrale : 400-820 nm, 1, ordre
230-400 nm, 2, ordre
170-230 nm, 3, ordre.

— Fente d'entrée : 20 µm.

— Fente de sortie : 37,5, 50 ou 100 µm suivant l'élément.

— Plasma : Ar/Ar-plasma, 1 240 W.

— Débit argon :Gaz réfrigérant, 12 l par mn
Gaz plasma, 0,8 l par mn
Gaz vecteur, 1 l par mn.

— Ordinateur : Type PDP-11/03-L de la Société Digital Equipment (DEC).

La calibration de l'appareil est faite à l'aide de solutions étalons de la Société MERCK.

Les réactifs chimiques utilisés sont des produits Merck de haute pureté, Suprapur. L'eau utilisée pour les dilutions et pour la préparation des solutions est purifiée des traces des métaux avec le système de purification milli-Q de la Société Millipore. Le matériel est nettoyé avec attention. Pour éviter les risques de pollution atmosphérique, toutes les manipulations sont conduites sous une hotte à flux d'air filtré. Les faibles quantités des acides utilisés pour la minéralisation liquide du vin rendent insignifiant

le danger de contamination par les métaux contenus dans ces réactifs. La préparation de tous les échantillons est faite de la même façon et toutes les mesures nécessaires sont prises pour travailler dans le minimum de temps.

Mode opératoire.

a) *Minéralisation.*

Dans trois capsules en quartz on place, à l'aide de trois pipettes Eppendorf 0,5 ml du même vin. Les pipettes et les capsules sont préalablement parfaitement nettoyées (MART, 1980 ; GOLIMOWSKI et *al.*, 1979).

Dans chaque capsule on ajoute 0,1 ml d'acide nitrique concentré. Les capsules sont ensuite couvertes d'un verre de montre en quartz. On chauffe jusqu'à destruction complète des matières organiques et élimination des oxydes d'azote. La minéralisation terminée, le contenu de chaque capsule est versé sans perte dans une fiole jaugée de 20 ml qui est complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée. Le produit de minéralisation est mesuré directement au moyen du spectrophotomètre ICP.

b) *Dosage des différents éléments.*

La longueur d'onde et l'ordre auquel chaque élément a été mesuré, ainsi que la limite de détection pour chaque élément, sont donnés au tableau I.

TABLEAU I

Conditions de mesure et limite de détection des éléments dosés

Élément	Longueur d'onde (nm)	Ordre	Limite de détection (µg/l)
Na	589,59	1	16
K	766,49	1	37
Mg	279,52	2	0,09
Ca	393,37	3	0,03
Fe	259,94	2	2,9
Mn	257,61	3	0,3
Sr	407,77	1	0,07
Al_1	309,27	2	13
Al_2	396,15	1	11
Ba	455,40	1	0,2

L'écart-type relatif des différents éléments varie de 2 à 5 %.

TABLEAU II

Teneurs en sodium, potassium, magnésium, calcium, fer, manganèse, strontium, aluminium, et baryum de quelques vins grecs.

(Valeurs moyennes pour n = 5 et niveau de signification 95 %).

			Sodium (mg/l)	Potassium (mg/l)	Magnésium (mg/l)	Calcium (mg/l)	Fer (mg/l)	Manganèse (mg/l)	Strontium (mg/l)	Aluminium (mg/l)	Baryum (mg/l)
1	Rouge	1974	9 ± 0,4	849 ± 16	95 ± 3	68 ± 2	1,76 ± 0,04	1,12 ± 0,02	0,27 ± 0,01	0,25 ± 0,01	21 ± 0,3
2	»	1976	16 ± 0,3	872 ± 15	104 ± 3	77 ± 2	1,54 ± 0,03	1,28 ± 0,03	0,31 ± 0,01	0,38 ± 0,01	15 ± 0,2
3	»	1978	26 ± 0,4	1139 ± 23	105 ± 4	80 ± 3	4,95 ± 0,03	1,20 ± 0,03	0,49 ± 0,01	0,29 ± 0,01	6 ± 0,2
4	»	1979	19 ± 0,3	989 ± 17	111 ± 4	80 ± 2	3,10 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,20 ± 0,01	3 ± 0,1
5		1980	11 ± 0,4	932 ± 16	76 ± 2	38 ± 1	0,80 ± 0,01	0,80 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,15 ± 0,00	2 ± 0,1
6	»	1978	10 ± 0,4	898 ± 18	90 ± 2	72 ± 1	4,05 ± 0,02	0,73 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,31 ± 0,01	3 ± 0,1
7	»	1979	14 ± 0,4	863 ± 17	115 ± 3	72 ± 2	7,12 ± 0,04	1,00 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,30 ± 0,01	8 ± 0,1
8	»	1978	27 ± 0,4	935 ± 18	92 ± 3	84 ± 3	7,11 ± 0,05	0,86 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,10 ± 0,00	2 ± 0,1
9	»	—	25 ± 0,4	1084 ± 18	110 ± 4	86 ± 2	3,72 ± 0,02	0,79 ± 0,01	0,49 ± 0,02	0,40 ± 0,01	17 ± 0,2
10	»	—	27 ± 0,3	878 ± 16	90 ± 3	83 ± 1	7,38 ± 0,04	0,78 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,45 ± 0,01	3 ± 0,1
11	»	1976	3 ± 0,1	712 ± 16	102 ± 3	67 ± 1	1,10 ± 0,01	1,02 ± 0,03	0,20 ± 0,01	0,16 ± 0,00	3 ± 0,1
12	»	1977	7 ± 0,2	746 ± 17	98 ± 2	73 ± 1	4,40 ± 0,02	0,65 ± 0,00	0,26 ± 0,01	0,20 ± 0,01	2 ± 0,1
13	»	1978	23 ± 0,3	671 ± 17	82 ± 2	85 ± 2	1,62 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,12 ± 0,00	3 ± 0,1
14	»	1978	28 ± 0,4	838 ± 17	81 ± 3	87 ± 3	13,15 ± 0,05	0,62 ± 0,02	0,47 ± 0,01	1,47 ± 0,02	21 ± 0,3
15	»	—	12 ± 0,3	483 ± 16	75 ± 2	71 ± 1	1,44 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,32 ± 0,01	2 ± 0,1
16	Rosé	—	9 ± 0,3	1043 ± 19	95 ± 2	84 ± 3	5,85 ± 0,04	1,45 ± 0,03	0,61 ± 0,02	0,54 ± 0,01	36 ± 0,3
17	»	—	19 ± 0,4	1056 ± 20	101 ± 3	86 ± 3	2,84 ± 0,03	1,31 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,17 ± 0,00	56 ± 0,4
18	»	—	12 ± 0,4	903 ± 18	93 ± 3	60 ± 1	4,23 ± 0,04	0,72 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,26 ± 0,01	2 ± 0,1
19	Blanc	—	23 ± 0,3	375 ± 15	71 ± 2	75 ± 2	2,95 ± 0,03	0,32 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,28 ± 0,01	2 ± 0,1
20	»	—	19 ± 0,3	1086 ± 22	102 ± 4	68 ± 2	0,19 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,45 ± 0,01	0,36 ± 0,01	3 ± 0,1
21	»	—	18 ± 0,3	1192 ± 25	96 ± 3	52 ± 1	0,10 ± 0,00	0,51 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,13 ± 0,00	2 ± 0,1
22	»	—	16 ± 0,3	1151 ± 21	110 ± 4	51 ± 1	0,09 ± 0,00	0,90 ± 0,02	0,49 ± 0,02	0,37 ± 0,01	3 ± 0,1

TABLEAU III

Teneurs minimales, maximales et moyennes en potassium, calcium, magnésium, sodium, fer, manganèse, strontium, aluminium et baryum de quelques vins grecs.

		Potassium (mg/l)	Calcium (mg/l)	Magnésium (mg/l)	Sodium (mg/l)	Fer (mg/l)	Manganèse (mg/l)	Strontium (mg/l)	Aluminium (mg/l)	Baryum (mg/l)
Vins rouges (15 échantillons)	Minimum	483	38	75	3	0,80	0,24	0,20	0,10	2
	Maximum	1139	87	115	28	13,15	1,28	0,49	1,47	21
	Moyenne	859	75	95	17	4,22	0,83	0,35	0,34	7,4
Vins rosés (3 échantillons)	Minimum	903	60	93	9	2,84	0,72	0,37	0,17	2
	Maximum	1056	86	101	19	5,85	1,45	0,61	0,54	56
	Moyenne	1000	77	96	13	4,30	1,16	0,47	0,32	31,3
Vins blancs (4 échantillons)	Minimum	375	51	71	16	0,09	0,32	0,29	0,13	2
	Maximum	1192	75	110	23	2,95	0,90	0,49	0,37	3
	Moyenne	951	61	95	19	0,83	0,61	0,39	0,28	2,5

RESULTATS ET DISCUSSION

Pour tous les vins analysés les teneurs en lithium sont inférieures à 36 µg par litre.

Les résultats des teneurs en potassium, calcium, magnésium, sodium, fer, manganèse, strontium, aluminium et baryum sont données dans le tableau II. Les teneurs minimales, maximales et moyennes pour les vins rouges, les vins rosés et les vins blancs sont données dans le tableau III.

Les résultats montrent :

— les teneurs en lithium, sodium, potassium, magnésium, calcium, manganèse, fer et aluminium des vins grecs analysés sont du même ordre de grandeur que celles des autres vins européens (GOLIMOWSKI et *al.*, 1980). Pour le strontium et le baryum nous n'avons pas trouvé de données dans la bibliographie ;

— contrairement aux données bibliographiques, les teneurs moyennes de certains éléments (tels que le sodium) sont plus élevées dans les vins blancs que dans les vins rouges. De même, la teneur en manganèse du vin rosé est plus élevée que dans le vin rouge ;

— les teneurs en fer sont particulièrement faibles. La plupart des vins analysés sont certainement traités en ferrocyanure de potassium sans chercher à éliminer le fer dangereux pour la stabilité du vin mais en éliminant le plus de fer possible. Vu l'influence de plusieurs facteurs sur la composition des vins en ces diverses substances (techniques de vinification, utilisation de produits de traitements, contact avec le matériel, etc.), il est difficile de tirer des conclusions définitives sur les teneurs « naturelles » des vins grecs en ces éléments ;

— les différences des teneurs trouvées sont beaucoup plus importantes entre les divers échantillons d'un même type de vin (rouge, rosé blanc) qu'entre les teneurs moyennes observées pour chaque type ; il faut toutefois souligner le nombre peu élevé de vins rosés et de vins blancs.

Manuscirt reçu le 9 juin 1986 ; accepté pour publication le 15 décembre 1986.

RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé, dans quelques vins grecs, les teneurs en lithium, potassium, sodium, magnésium, calcium, strontium, baryum, manganèse, fer et aluminium par spectrométrie d'émission à plasma (ICP). Les valeurs trouvées sont de même ordre de grandeur que celles données pour d'autres vins européens.

SUMMARY

The content of 22 commercial greek wines in Lithium, Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, Iron, Manganese, Strontium, Aluminium and Barium has been determineed using ICP, after acid digestion in quartz crucibles. The concentrations of the above metals were varied in levels similar to those of other European wines.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Bestimmung von Li, Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Sr, Al und Ba in 22 verschiedenen griechischen Flaschenweinen wurde mit den Prizip der ICP erfolgt. Die Veraschung der Proben wurde in Quartzgefässen gemacht.

Die Konzentrationen der bestimmten Elemente liegen im gleichen Niveau im Vergleich mit anderen europäischen Flachenweinen.

RESUMEN

Se han dosificado en unos vinos griegos, por spectrometría de emissíon de plasma (ICP), los metales siguientes : litio, potasio, sodio, calcio, magnesio, estroncio, bario, manganeso, hierro y aluminio. Los datos corresponden a los que proceden de otros vinos europeos.

RIASSUNTO

Gli autori hanno determinato in alcuni, vini greci, i contenuti in litio, potassio, sodio, calcio, magnesio, strondio, bario, manganese, ferro ed alluminio con spettrometria di emissione a plasma (ICP). I valori constati sono dello stesso ordine di grandezza di quelli dati per altri vini europei.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMERINE M.-A., 1974. The present status of methods for wine analysis and possible futur trends, in "Chemistry of Winemaking". Webb A.-D., éd. *Am. Chem. Soc.,* Washington DC, USA, 138.

AMERINE M.-A., BERG H.-W. et CRUESS W.-V., 1976. The Technology of Wine Making, AVI Publ. Co. Westport Conn.

GOLIMOWSKI J., VALENTA P. et NURNBERG H.-W., 1979. Toxic trace metals in food. I. New voltametric procedure for toxic-trace-metals control of wines. *z. Lebensm. Unters. Forsch.,* N° 168, 353-359.

GOLIMOWSKI J., NURNBERG H.-W. et VALENTA P., 1980. Die voltametrische Bestimmung toxicher Spurenmetalle im Wein. *Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie,* **34,** 116-120.

MART L., 1980. Prevention of contamination and other accuracy risks in voltametric trace metal analysis of natural waters. *Fresenius z. Anal. Chem.,* N° 296, 350-362.

MEDINA B. et SUDRAUD P., 1979. Teneurs des vins en lithium. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **72**, N° 772, 65-71.

RENOUIL Y., 1962. Dictionnaire du vin. Feret et Fils, Bordeaux.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P. et RIBÉREAU-GAYON P., 1972. Sciences et Techniques du Vin. Tome I. Dunod, éd., Paris.

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