Connaissance Vigne et Vin, 1980, **14**, N° 2, 79-96.

TENEUR DES VINS EN CHROME ET EN NICKEL. CAUSES D'ENRICHISSEMENT

B. MEDINA et P. SUDRAUD

Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux
351, cours de la Libération, 33405 Talence (France)

INTRODUCTION

Peu de données sont disponibles dans la littérature au sujet des teneurs des vins en chrome et nickel. ESCHENAUER (1965) signale des teneurs en nickel comprises entre 0 et 1,1 mg/l. MERANGER et SOMERS (1968) analysant 24 vins de provenances très variées font état de teneur entre 10 et 60 µg/l pour le chrome (moyenne 30 µg/l), entre 50-170 µg/l pour le nickel (moyenne 75 µg/l). NOBLE et *al.* (1976) donnent des valeurs allant de 0 à 140 µg/l dans les vins californiens. DAVIDESCU (1977) signale pour sa part des teneurs en chrome variables pour un même cépage suivant la région où il est cultivé ainsi que d'un cépage à l'autre. HORST et BACHMANN (1977) sur 70 vins blancs secs allemands trouvent des teneurs en chrome variant entre 13 et 2570 µg/l (moyenne 178 µg/l) et utilisent ce critère (avec 8 autres métaux) pour effectuer la distinction entre cépages et aire de production.

Le chrome est un métal toxique; d'après JAULMES (1971) 300 mg de bichromate de potassium est une dose mortelle ; le chrome au degré d'oxydation III est cependant beaucoup moins toxique. Les chromates sont considérés comme cancérigènes. La limite des eaux de boisson en chrome VI a été fixée à 50 µg/l par l'OMS ; la société des experts chimistes recommande 0,1 ppm comme teneur maximale des aliments. De petites doses de chrome sont cependant nécessaires dans l'alimentation : lié à des acides aminés, il est essentiel dans le métabolisme du glucose. Le nickel est très peu toxique dans l'alimentation et nécessaire car il entre dans de nombreux processus vitaux (il n'en est pas de même pour le nickel carbonyle qui est un des produits les plus dangereux qui soit).

Le chrome et le nickel sont utilisés dans la fabrication des aciers inoxydables et entrent dans la fabrication du verre de bouteilles. Le stockage du vin dans ces récipients peut donc être éventuellement à l'origine d'une pollution par ces métaux. C'est ce que nous avons voulu vérifier après avoir mis au point une méthode de dosage par absorption atomique avec un four en graphite.

DOSAGE DU CHROME ET DU NICKEL PAR ABSORPTION ATOMIQUE SANS FLAMME AVEC UN FOUR EN GRAPHITE

La plupart des méthodes de dosage font appel à la spectrométrie d'absorption atomique avec pulvérisation de l'échantillon dans la flamme air acétylène. MERANGER et SOMERS (1968) utilisent cette méthode pour doser le chrome sur du vin désalcoolisé, et sur la solution des cendres avec ajouts dosés pour le nickel ; cependant dans les deux cas le dosage s'effectue au niveau de la limite de sensibilité. De plus en effectuant les cendres il se produit des pertes en nickel même à 500 °C (métaux carbonyles ?) et peut-être de chrome mais ce résultat a été contesté récemment (VEILLON et *al.*, 1980).

La concentration de ces éléments par extraction classique du complexe métal-ammonium pyrolidine carbodithioate (A P C D) dans un petit volume de méthyl-4-pentanone-2 (M I B C) est possible mais elle n'est valable dans le cas du chrome que pour extraire le chrome VI, l'extraction du chrome III se faisant à chaud à un pH différent (PARKER, 1972). La concentration sur résine chélatante n'est pas satisfaisante dans le cas du chrome (BAETZ, 1975). Pour toutes ces raisons nous avons préféré utiliser la technique d'absorption atomique avec four graphite qui permet d'effectuer le dosage directement sur le vin acidifié par l'acide chlorhydrique.

1. — ETUDE DU DOSAGE

Dans un travail précédent, (MEDINA, 1978) nous avons approfondi certains phénomènes intervenant dans l'absorption atomique sans flamme avec four graphite à propos du chrome et du nickel et plus particulièrement les mécanismes conduisant à la formation d'atomes libres. Cette approche théorique nous a permis de vérifier la validité des dosages. On peut dire brièvement que l'on compare le comportement du métal étudié en solution simple et dans le vin grâce essentiellement à deux grandeurs (la température d'apparition et l'énergie d'activation conduisant au métal à l'état atomique) qui doivent être identiques dans les deux cas.

La validité de notre procédé de mesure de ces paramètres a été contrôlée grâce à une propriété particulière du chrome décrite par STURGEON et *al.* (1976). Sans revenir sur cette partie théorique, ni sur les généralités de cete technique, il nous paraît intéressant de préciser les conditions opératoires de ce dosage.

a) **Programme de température**

L'absorption atomique avec four graphite procède classiquement en trois stades : séchage de l'échantillon, décomposition (minéralisation) et atomisation (avec vitesse de montée en température variable). Si le premier stade n'est pas critique (dans la mesure où on utilise un mode opératoire reproductible), les deux autres doivent être déterminés avec précision sous peine de perte de métal ou de manque de sensibilité de la

mesure. Dans le cas du chrome comme dans celui du nickel, la détermination des températures optimas de minéralisation et d'atomisation a été effectuée en fonction des courbes représentées sur les figures 1 et 2. On

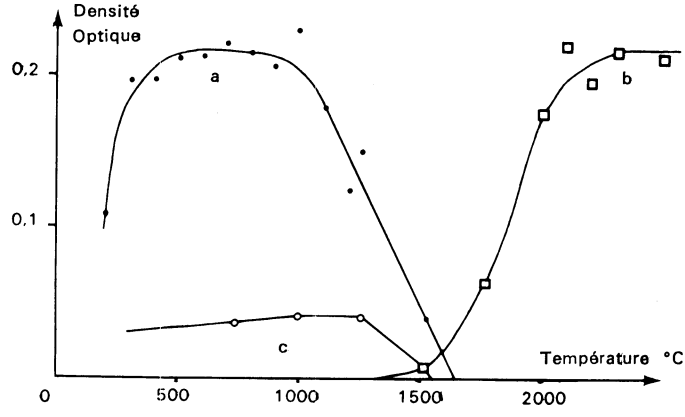


Fig. 1. — Détermination des températures optima de minéralisation et d'atomisation du chrome pour un vin blanc liquoreux (a et b) et un vin blanc sec (c).
a et c : minéralisation à température variable.
atomisation 2400 °C
c : minéralisation à 900 °C.
atomisation à température variable.

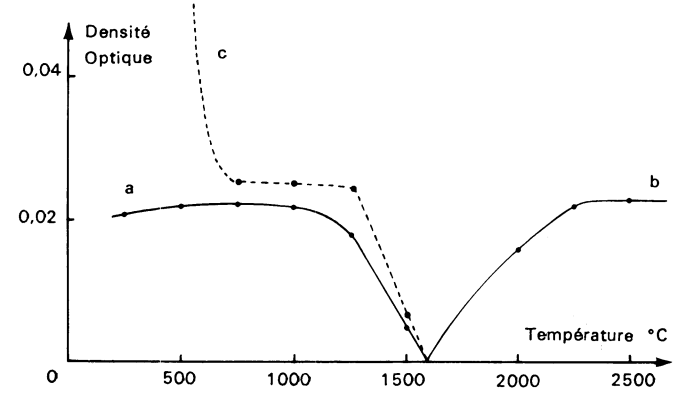


Fig. 2. — Détermination des températures optima de minéralisation et d'atomisation du nickel pour un vin rouge.
a : minéralisation à température variable
atomisation 2300 °C
b : minéralisation à 1000 °C
atomisation à température variable
c : mêmes conditions que a mais sans correction d'absorption non atomique.

effectuera la minéralisation à 900 °C pour le chrome et à 1000 °C pour le nickel, la température d'atomisation sera de 2400 °C pour les deux métaux, la vitesse de montée en température pour l'atomisation sera de 400 °C s^{-1} et 800 °C s^{-1} respectivement.

b) **Utilisation de l'hydrogène**

En ce qui concerne le chrome, les paramètres précédents semblent identiques pour des vins et des solutions simples. Cependant en effectuant l'enregistrement de courbes, à faible rampe d'atomisation de l'absorbance du chrome dans des vins et des solutions simples, on constate (fig. 3 α) que leur comportement respectif est différent (énergie d'activation et température d'apparition différentes). Par contre, en utilisant de l'hydrogène en mélange avec le gaz protecteur (N_2) on constate leur similitude de comportement (fig. 3 β). Ce phénomène ne se produit pas pour le nickel.

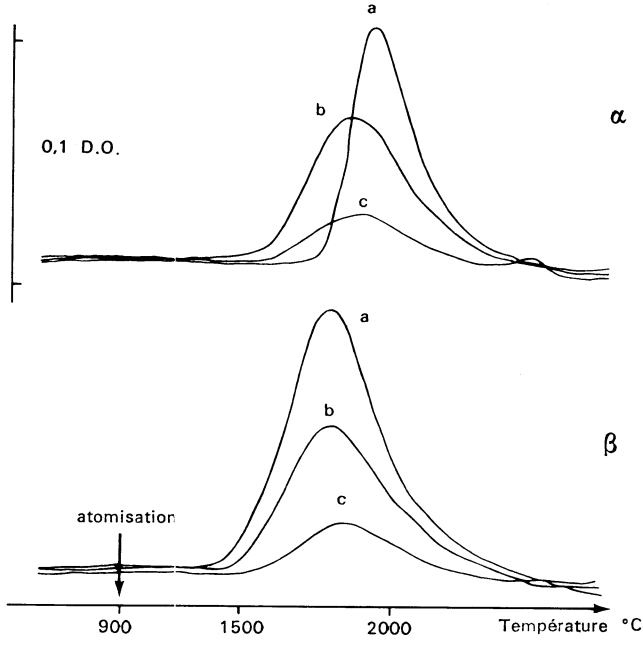


Fig. 3. — Comparaison des courbes d'absorbance du chrome sans hydrogène (α) et avec hydrogène (β) pour une solution simple à 150 µg/l de chrome (a) pour un vin blanc liquoreux (b) et pour un vin blanc sec (c).

c) **Absorption non atomique**

L'absorption non atomique ou non spécifique est corrigée par une lampe à hydrogène. Cette lampe efficace en ultraviolet (jusqu'à 200 nm) devient vite inefficace dans le visible. Pour le nickel dont la raie d'absorption se situe à 232 nm cette correction est cependant nécessaire comme on le voit sur la figure 2.

La raie d'absorption du chrome à 357,9 nm rend très difficile l'utilisation de la lampe à hydrogène. La méthode consistant à utiliser une raie

du fer adjacente pour effectuer cete correction n'est pas valable, le fer du vin absorbant à cette longueur d'onde. Cependant l'emploi d'acide chlorhydrique (2 p. 100) permet de réduire l'absorption non atomique à un niveau négligeable.

Néanmoins si l'on effectue pour des vins déterminés des courbes d'absorbances à différentes températures de minéralisation (fig. 4) on voit apparaître trois pics. Le premier pic X disparaît totalement à partir de 700 °C ; après vérification il s'agit d'un pic d'absorption non spécifique ; par contre, le pic Y persiste à 900 °C et il s'agit de chrome, celui-ci représente cependant une fraction très faible du chrome total. Le pic Y n'existe

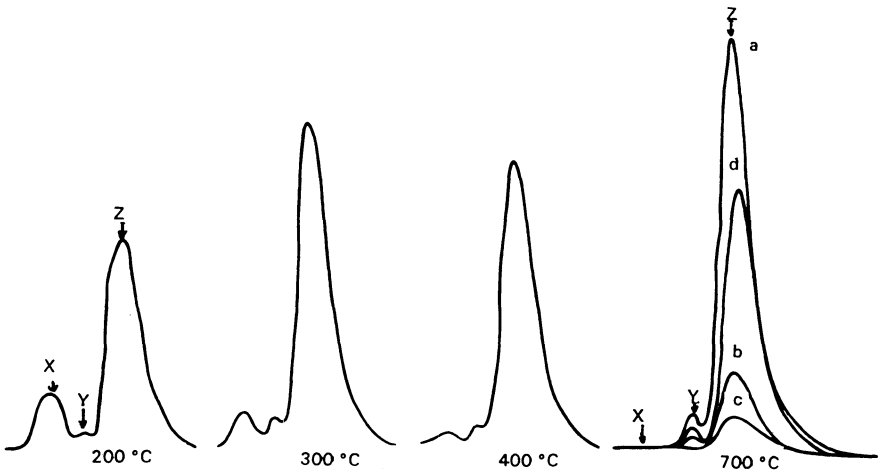


Fig. 4. — Courbes d'absorbance du chrome, pour trois vins, à différentes températures de minéralisation. a : vin blanc liquoreux ; b : vin blanc sec ; c : vin rouge ; d : solution simple à 100 µg/l de chrome.

pas pour des solutions simples (fig.4, courbe d) mais uniquement pour les vins (fig. 4, courbes a, b, c), ce pic diminue pour une même vin avec son âge ; on peut penser qu'il s'agit d'une forme de chrome liée à des composés organiques (WOLF, 1974) ou bien à du chrome VI.

d) **Interférences chimiques**

Malgré les substances signalées comme interférant dans le dosage du chrome : le sucre (WOLF et *al.*, 1974) le magnésium (KUMPULAINEN, 1977) et l'aluminium (PINTA et RIANDEY, 1975), la comparaison de la droite établie à partir d'une gamme étalon et les droites obtenues avec les ajouts dosés sur le vin en solution chlorhydrique à 2 p. 100 sont parallèles, ce qui tend à prouver que l'effet des interférences (fig. 5) est négligeable avec le mode opératoire retenu. Il en est de même pour le nickel (fig. 6).

TABLEAU I

Paramètres utilisés pour le dosage du chrome et du nickel dans les vins par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme avec un four en graphite

	CHROME	NICKEL
Préparation de l'échantillon	0.5 ml de vin + 10 µl HCl	0.5 ml de vin + 10 µl HCl
Solution mère	1 g/l 2.829 g de $K_2 Cr_2 O_7$ dissout dans 200 ml d'eau et 20 ml HNO_3 ; H_2O qsp 1 l.	1 g/l 1 g de nickel en poudre dissout dans HNO_3 ; H_2O qsp 1 l.
Gamme étalon	0 - 25 - 50 - 100 - 150 µg/l	0 - 25 - 50 - 100 - 150 µg/l
Spectrophotomètre		
Longueur d'onde	357.9 nm	232.0 nm
Bande passante	0.2 nm	0.5 nm
Intensité de la lampe à cathode creuse	5 ma	7 ma
Four Graphite		
N_2	6 l/mn	6 l/mn
H_2	0.5 l/mn.	
Séchage	30 s - 100 °C	30 s - 100 °C
Minéralisation	30 s - 900 °C	30 c - 1000°C
Atomisation	2 s - 2400 °C	2 s - 2400 °C
Rampe	400 $°s^{-1}$	800 $°s^{-1}$
Volume d'injection	5 µl injection à chaud	5 µl injection à chaud
Enregistreur	calibre 4 mV (expansion 2.5)	cablibre 1 mV (expansion 10)
Sensibilité (injection de 5 µl)	1.65 µg/l	7.5 µg/l
Limite de détection	0.2 µg/l	1 µg/l

2. — METHODE DE DOSAGE PROPOSÉE

Compte tenu des observations précédentes nous donnons ci-après les modes opératoires et les différents paramètres utilisés pour le dosage du chrome et du nickel dans les vins. Bien entendu ces paramètres sont définis pour l'appareil que nous possédons, c'est-à-dire : spectrophotomètre VARIAN TECHTRON AA 175 et four graphite CRA 90 et peuvent varier pour d'autres matériels (Tableau I).

TENEUR DES VINS EN CHROME ET NICKEL

Dans le tableau II se trouvent rassemblés les dosages effectués sur une soixantaine de vins blancs, rosés et rouges du commerce ou issus

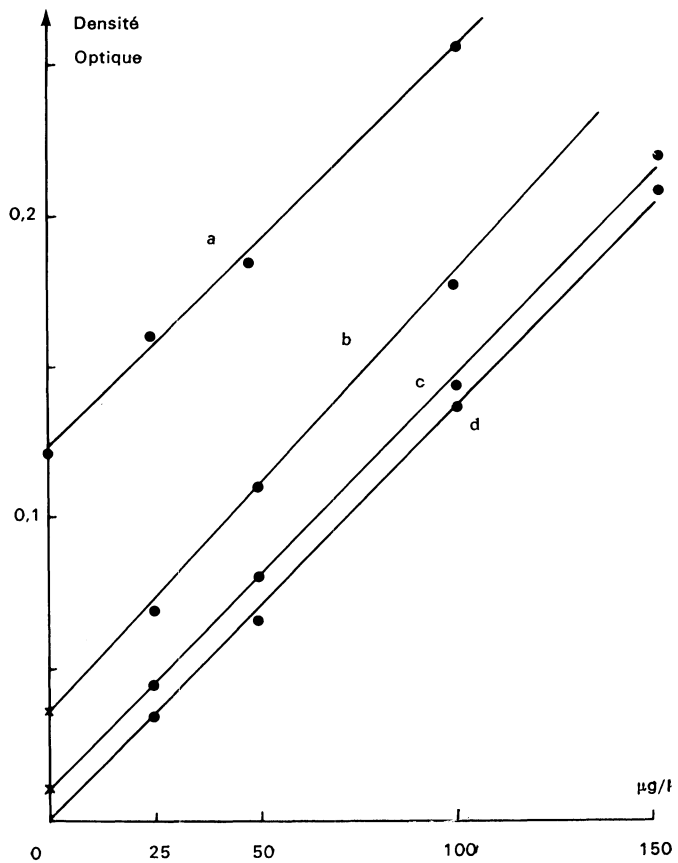


Fig. 5. — Dosage du chrome : gamme étalon et ajouts dosés.
a : vin blanc liquoreux ; b : vin blanc sec ; c : vin rouge ; d : gamme étalon.

de vinifications expérimentales de cépages différents provenant de différentes régions viticoles. Les teneurs en chrome varient de 2 à 224 µg/l et sont très variables d'une région à l'autre ; on pourrait imaginer d'utiliser

TABLEAU II

Teneur des vins en chrome et nickel (µg/l)

	Chrome			Nickel		
	minima	moyenne	maxima	minima	moyenne	maxima
Vins jeunes du commerce						
Alsace (6 vins)	46	117.3	224	33	57.6	84
Beaujolais (5 vins)	6	9.6	14	21	26.4	36
Bordelais rouge (24 vins)	5	17.1	48	12	26,3	46
Bordelais blanc (15 vins)	6	16.8	35	10	19.2	63
Côtes du Rhône (16 vins)	9	32.3	69	9	31.3	64
Vinifications expérimentales						
Angers (11 vins)	22.5	39.5	99	—	—	—
Bordeaux (20 vins)	2	5.5	8.5	—	—	—
Montpellier (11 vins)	6	37.5	149	11	38.2	104

ce critère comme le suggèrent DAVIDESCU (1977) et HORST et BACHMAN (1977) pour essayer de différencier les cépages et les aires de production. Dans le tableau III on constate des différences importantes pour le même cépage cultivé dans des régions différentes et aussi entre les cépages cultivés au même endroit (sauf à Bordeaux).

La comparaison des valeurs rencontrées dans les vins du commerce à celles obtenues lors de vinifications expérimentales ne laisse pas apparaître de contamination éventuelle par les processus industriels (cependant les vinifications n'étaient pas standardisées dans ces essais : cuvaison, récipient de stockage, etc.).

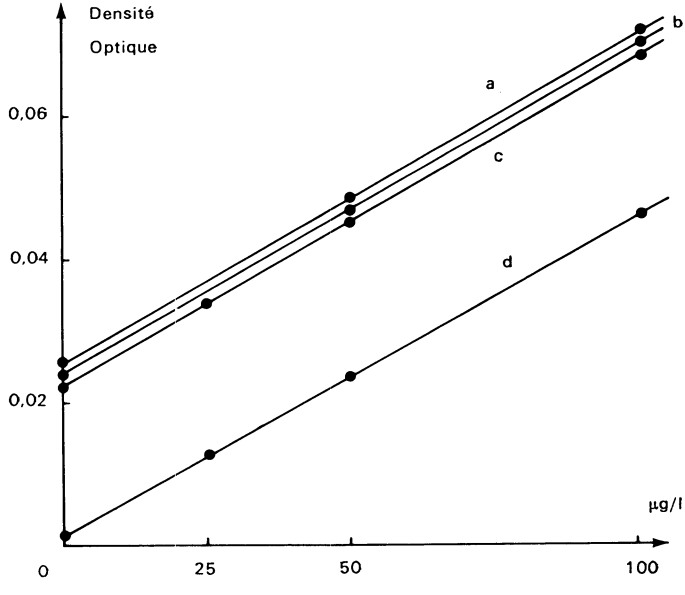


Fig. 6. — Dosage du Nickel : gamme étalon et ajouts dosés
a : vin rouge ; b : vin blanc liquoreux ; c : vin blanc sec ; d : gamme étalon

Les teneurs trouvées sont inférieures aux limites pratiquées puisqu'en utilisant la méthode décrite en introduction nous n'avons pas trouvé de chrome VI dans les vins.

Les teneurs en nickel sont très constantes en moyenne d'une région à l'autre mais aussi d'un cépage à l'autre (tableau III). Ces teneurs varient de 9 à 84 µg/l.

CAUSES D'ENRICHISSEMENT

Parmi les causes possibles d'enrichissement nous avons étudié l'effet de l'acier inoxydable et la conservation en bouteilles.

1. — LOGEMENT EN CUVE D'ACIER INOXYDABLE

Les aciers inoxydables ont été mis au point en 1910, ce sont des alliages d'acier doux avec d'autres métaux : le chrome, le nickel et le molybdène. Le chrome s'allie au fer quand sa teneur est suffisante (17 p. 100), il se forme à la surface une couche passive résistant à l'action des oxydants (air, liquides...). C'est de cette couche très mince de l'ordre de quelques atomes, que dépendent les propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Avec du chrome seul cet alliage est magnétique. Le nickel change la structure de l'alliage à partir de 8 p. 100 : il n'est plus alors magnétique et devient facile à travailler et plus résistant à la corrosion vis-à-vis des milieux faiblement oxydants. Le molybdène renforce encore la résistance à l'oxydation vis-à-vis des agents agressifs (SO_2, produits de lavage, etc...). Tous ces métaux forment une couche d'oxyde stable et résistante qui protège l'alliage sous-jacent. D'après les théories modernes il se formerait un composé oxygéné d'adsorption par réaction entre les molécules d'eau et le métal assurant ainsi la passivité de celui-ci. (HENRY, 1976).

TABLEAU III

Teneur en chrome et nickel (µg/l) de différents cépages en fonction de leur provenance

	Cabernet franc		Cabernet Sauvignon		Chenin
	Chrome	Nickel	Chrome	Nickel	Chrome
Angers	22.5	—	15.5	—	99.0
Chinon	9.0	39.0	—	—	—
Bourgueuil	26.5	26.5	—	—	—
Bordeaux	4.0	42.5	5.0	44.5	4.5
Montpellier	—	—	149.0	47.0	—
Vouvray	—	—	—	—	36.0

Les principaux aciers inoxydables utilisés en œnologie sont du type : chrome-nickel 18-8 ou 18-10 (18 p. 100 Cr, 8 ou 10 p. 100 Ni) qui représente la plus grande partie de la production des aciers inoxydables, ou du type chrome-nickel molybdène 18-12-2. Cette dernière nuance est généralement utilisée dans les parties hautes des cuves où peuvent se produire des condensations en SO_2.

Des essais de corrosion des aciers inoxydables en présence de vin et leurs conséquences sur les teneurs en chrome et nickel ont été réalisés

au laboratoire à Bordeaux (HENRY et *al.*, 1972) mais à cette époque le dosage de ces deux éléments était assez imprécis car se situant à la limite de sensibilité de l'appareil alors utilisé. Nous avons effectué les dosages de chrome et de nickel dans un vin blanc de Montbazillac conservé 18 mois en cuve d'acier inoxydable pleine avec un témoin en cuve ciment. ainsi que sur du vin blanc sec dans lequel on a plongé des lames d'acier inox de différentes nuances. Les résultats portés dans le tableau IV, tout en confirmant ceux de 1972, précisent que l'enrichissement en chrome tout en restant faible est perceptible en cuve inoxydable et même au bout de 3 mois dans le cas des lames immergées. L'enrichissement en nickel est lui tout à fait négligeable.

TABLEAU IV

Teneur en chrome et nickel (µg/l)
de vins conservés au contact d'acier inoxydable

Vin blanc liquoreux	Chrome		Nickel	
Témoin	13.0		20.0	
Cuve $_1$ Inox 18 mois	33.5		39.0	
Cuve $_2$ Inox 18 mois	40.5		22.5	
Vin blanc sec	n° 1	n° 2	n° 1	n° 2
Témoin	9	9	19	18
Inox 1 lame immergée 3 mois	17	16	21	17
Inox 2 lame immergée 3 mois	18	20	20	22

Cette méthode que nous appliquons ici peut permettre éventuellement de trier les différents inox destinés à l'œnologie et de tester les nouvelles nuances apparaissant sur le marché. On peut également tester d'autres matériels de la même façon, par exemple une teneur anormale en chrome (par rapport à la moyenne) a été détectée dans des vins repris par une pompe neuve (vin rouge : 290 µg/l, vin blanc : 109 µg/l).

2. — CONSERVATION EN BOUTEILLE

Le verre des bouteilles est constitué essentiellement de silice à laquelle on ajoute des fondants pour abaisser son point de fusion, généralement de la soude à la dose de 15 p. 100 environ et des stabilisants pour augmenter sa résistance chimique (chaux 10 p. 100, magnésie 2 p. 100, alumine 1 p. 100).

Le verre est plus ou moins coloré par divers oxydes de fer : FeO donne une teinte bleue, $Fe_2 O_3$ une teinte jaune.

— Pour obtenir un verre blanc (mi-blanc) il faut neutraliser cette teinte, car les matières utilisées ne sont jamais exemptes de fer. Pour cela on peut procéder à une décoloration chimique : l'intensité de coloration de l'ion Fe^{+3} étant beaucoup plus faible que celle de l'ion Fe^{+2} on rajoute MnO_2 qui maintient le fer à l'état oxydé, on peut aussi utiliser CeO_2. On peut également réaliser une décoloration physique pour laquelle on ajoute au verre une substance qui absorbe dans la teinte complémentaire (rose ou violette). Ce sont les oxydes de cobalt, de nickel, de sélénium (SCHOLZE, 1974).

— La teinte champagne (claire ou foncée) est obtenue avec différents pourcentages d'oxyde de fer ferreux (0,8 à 2,5 p. 100) ou de chrome. Afin d'obtenir une teine stable et moins verte, on ajoute du manganèse, qui oxyde le fer en cours de fusion, donnant ainsi une teinte jaune. De même dans le cas des verres colorés par le chrome, la couleur émeraude crue résultante est masquée par le nickel qui donne une nuance grise produisant l'opacité et le soutien de la teinte.

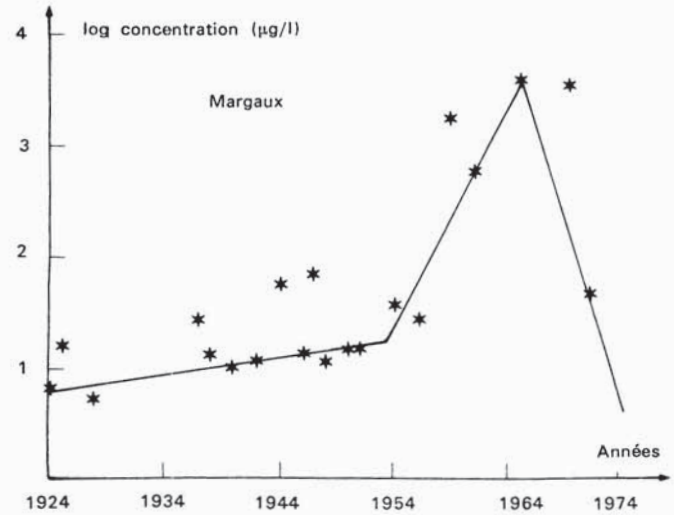
— La teinte feuille morte est produite à partir de fer ferrique et de polysulfures (laitier) par addition de chrome, de nickel, de sulfate de baryum.

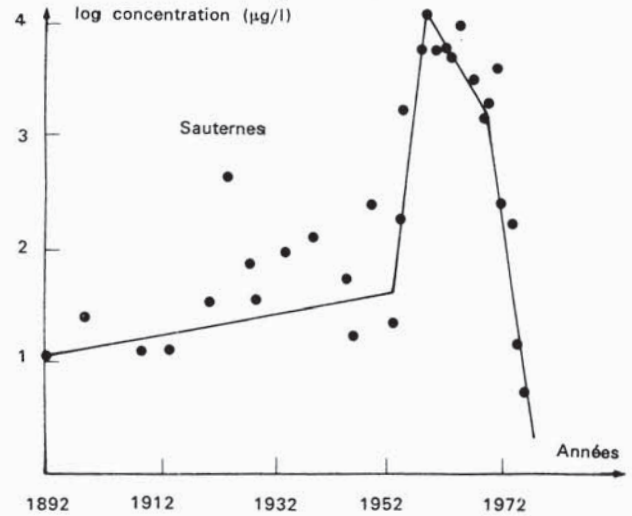
— La teinte rouge (bière, apéritifs, etc...) s'obtient en rajoutant de l'oxyde de fer et du charbon.

A ces nombreux métaux utilisés dans la fabrication du verre, il faut ajouter ceux utilisés dans les traitement de surface : oxyde d'étain, de titane, qui augmentent de dureté et facilitent la glisse (RAIEVSKI, 1977 et 1978). Un bon nombre de ces métaux sont potentiellement susceptibles de se retrouver dans le vin.

Sur la figure 7 nous avons porté le logarithme de la concentration en chrome en fonction de l'année du vin s'échelonnant sur 50 ans pour un cru de Margaux, deux de Graves et sur 100 ans pour un cru de Sauternes. On constate un enrichissement exponentiel en chrome du vin au cours des premières années de conservation en bouteilles ; qui peut conduire à des valeurs très élevées en chrome, et même dépasser 5 mg/l (teneur maximale trouvée 12,5 mg/l) au bout de 10 à 15 ans.

Cet enrichissement se produit aussi bien pour du verre de teinte champagne (qui est celles des vins rouges de Margaux et de Graves) que pour du verre mi-blanc (ce qui est plus difficilement explicable). Dans tous les cas il semble qu'un « accident » se produise vers 1955 et que la composition du verre ait changé : le manganèse aurait été remplacé par le chrome à ce moment-là (OTT, 1977). Le décalage observé par rapport à





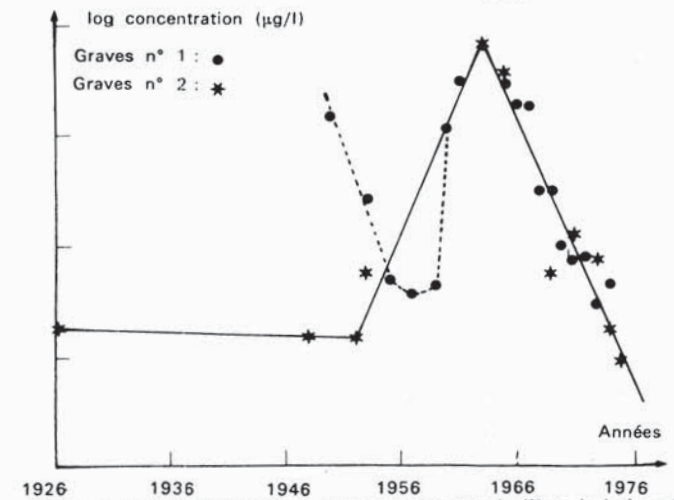


Fig. 7. — Evolution de la teneur en chrome en fonction de l'âge de la bouteille pour différents vins blancs (Sauternes) et rouges (Graves 1 et 2, Margaux) provenant d'un même cru.

TABLEAU V

Teneurs en nickel (µg/l) de vins blanc et rouge en fonction de l'âge de la bouteille

Années	Sauternes	Margaux	Graves (rouge)		
			n° 1	n° 2	n° 3
1976	30	—	—	—	—
1975	25	—	—	26	46
1974	40	—	82	34	29
1973	—	—	82	41	32
1972	—	—	68	—	30
1971	—	43	97	44	25
1970	31	—	70	—	29
1969	38	30	100	32	29
1968	—	—	71	—	—
1967	36	—	82	—	—
1966	—	—	68	—	27
1965	44	30	59	61	—
1964	—	—	—	—	46
1963	44	—	—	—	70
1962	—	—	—	—	91
1961	—	64	125	—	—
1960	—	—	75	—	—
1959	44	87	59	—	—
1958	39	—	—	—	—
1957	—	—	52	—	—
1956	—	58	—	—	—
1955	78	—	81	—	—
1954	—	33	—	—	—
1953	46	—	97	73	—
1952	—	—	—	96	—
1951	—	38	—	—	—
1950	—	44	53	—	—
1949	43	—	—	—	—
1948	—	49	—	51	—
1947	—	54	—	—	—
1946	48	55	—	—	—
1945	42	—	—	—	—
1944	—	42	—	—	—
1942	—	50	—	—	—
1940	—	86	—	—	—
1938	—	106	—	—	—
1937	—	103	—	—	—
1934	116	—	—	—	—
1928	60	101	—	—	—
1926	—	—	77	—	—
1925	—	120	—	—	—
1924	—	69	—	—	—
1909	41	—	—	—	—
1899	37	—	—	—	—
1892	33	—	—	—	—

cette date peut s'expliquer par le fait que la mise en bouteilles s'effectue deux ou trois ans après la vinification ou bien au contraire par l'existence d'un stock de bouteilles fabriquées antérieurement.

En ce qui concerne le nickel cet enrichissement est toujours très faible et irrégulier dans les verres verts seulement après 15 ans de conservation et pratiquement nul dans le verre mi-blanc (tableau V).

Une autre expérience nous a permis de vérifier au moins partiellement l'hypothèse de migration précédente. Elle consiste à placer de la poudre de verre au contact du vin ; les résultats après deux ans de macération (tableau VI) ont confirmé la migration du chrome mais uniquement pour les teintes feuille morte et surtout champagne et montrent que l'enrichissement en nickel n'est notable que pour la teinte champagne.

TABLEAU IV

Evolution de la teneur en chrome et nickel (µg/l) après deux ans de macération du vin et de poudre de verre de différentes teintes (10 g dans 750 ml, $\varnothing < 100$ µ)

	Vin blanc		Vin rouge	
	Chrome	Nickel	Chrome	Nickel
Témoin	14,0	26	13,0	20
TEINTE				
Mi-blanc	10,5	39	8,5	16
Champagne	66,0	67	108,0	31
Cognac	8,5	29	16,5	24
Feuille morte	38,0	—	36,5	18
Bière	7,5	21	32,5	18

Il faut rappeler qu'une migration du lithium du verre dans le vin avait déjà été signalée par nous (SUDRAUD et MEDINA, 1979).

Cette étude laisse la porte ouverte à une étude plus vaste de la migration des ions du verre dans le vin.

CONCLUSION

Après avoir déterminé les différents paramètres intervenant dans le dosage du chrome et du nickel (programmation de température, absorption non atomique, interférences) par absorption atomique sans flamme avec un four en graphite, nous avons fixé les conditions du dosage à partir de l'injection directe du vin acidifié par l'acide chloridrique.

Les très bonnes sensibilités observées dans ces conditions nous ont permis de suivre des phénomènes très fins, tel l'enrichissement en chrome pendant la conservation du vin au contact d'acier inoxydable, mais aussi par le verre de bouteille ce qui à notre connaissance est signalé ici pour la première fois. Cette dernière cause d'enrichissement explique pourquoi HORST et BACHMAN en utilisant le Cr comme paramètre de classement des vins en fonction de la zone de production et du cépage n'ont pas trouvé de corrélation positive avec la teneur en chrome du sol. La teneur en chrome des vins peut être représentative du lieu de production dans la mesure où la fabrication des bouteilles varie d'une verrerie à l'autre mais étant donné la complexité des circuits économiques, cette hypothèse ne peut être envisagée. Par contre, il apparaît possible d'utiliser ce critère pour déterminer le temps de séjour du vin en bouteille au moins pour les 10 premières années.

Dans les mêmes conditions les enrichissements en nickel sont toujours négligeables ou très faibles.

Manuscrit reçu le 4 avri 1980.

RÉSUMÉ

La mise au point du dosage du chrome et du nickel dans les vins par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme avec un four en graphite a été réalisée. On a montré que si de très faibles enrichissements en chrome se produisent pour les vins conservés en cuves d'acier inoxydable, par contre le verre des bouteilles peut en céder des quantités importantes en quelques années. L'augmentation de la teneur en nickel reste toujours très faible dans ces conditions.

SUMMARY

A method for the determination of chromium and nickel in wines has been established using flameless atomic absorption spectrometry with graphite furnace, which allowed us to show that thereis a very low level of contamination by chromium in wines stocked in stainless steel tanks. To the contrary wines stored in glass bottles mac extract exceptionally high quantities of chromium within a few years. Changes in nickel content under the same conditions remain very slight.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Richtigstellung der Bestimmung des chroms und des Nickels in den weinen ist von spectometrie mit atomischer Aufsaugung ohme Flamme mit einen ofen aus graphit ausgeführt worden. Mau hat gezeigt, dass die in den Kufen aus rostfreiem Stahl Konservierten Weine sich von chrom nur wenig bereichern, und dass das Glas der Flaschen in mehreren Jahren viel Chrom dagegen geben kann. Die Erhöhung des Nickelsgehalts bleibt immer unter diesen Umständen klein.

RESUMEN

Una técnica de dosificacíon del cromo y del niquel en los vinos por medio de la spectrometria de absorcíon atómica utilisando un horno de gráfito, ha sido optimisada. Asi se ha podido comprobar que muy pequeños enriquecimientos de cromo ocurren en los vinos conservados en cuvas de acero inoxydable, al contrario el vidrio de los botellas puede ceder cantidades importantes en pocos años. La aumentacíon del contenido en niquel bajo las mismas condiciones es siempre de muy poca importancia.

RIASSUNTO

La precisazione della dosatura del cromo e del nichel nei vini con spettrometria di assorbimento atomico senza fiamma con un forno in grafite é stata attuata. Abbiamo mostrato che se molto deboli arrichimenti in cromo si producono per i vini conservati in tini d'acciaio inossidabile, in contrario il vetro delle bottiglie puo cederne quantità importanti in parecchi anni. L'aumento del contenuto di nichel rimane sempre molto debole in queste condizioni.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BAETZ R.A., KENNER C.T., 1975. Determination of Trace Metals in Foods Using Chelating Ion Exchange Concentration. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, N° 1, 41-45.

DAVIDESCU D., 1977. Teneur en oligo-éléments des vins roumains en relation avec les zones écologiques. *In* « III[e] Symposium International d'Œnologie, Bordeaux ». *Ann. Techn. Agric.*, 1978, **27**, 53-54.

ESCHENAUER H., 1965. *Z. Lebensm. Unters. Forch.*, **127**, N° 5, 268.

HENRY P., 1976. La cuverie vinicole en acier inoxydable. Conférence, Société Ugine-Gueugnon.

HENRY P., BLOUIN J., FOURTON S., GUIMBERTEAU G., PEYNAUD E., 1972. Sur l'utilisation des aciers inoxydables dans les installations vinicoles. *Conn. Vigne Vin*, **6**, N° 2, 177.

HORST S., BACHMANN K., 1977. Die Lagezuornung von Weinen durch Bestimmung des Spurenelementmusters. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 164, 1-7.

KUMPALAINEN J., 1977. *Anal. Chim. Acta.*, **91**, 402-406.

MEDINA B., 1978. Application de la Spectrométrie d'Absorption atomique sans flamme au dosagge de quelques métaux dans les vins. *Thèse* 3[e] cycle, Bordeaux, N° 47.

MERANGER J.C., SOMERS E., 1968. Determination of Heavy Metals in Wines by Atomic Absorption Spectrometry. *J. A. O. A. C.*, **51**, N° 4, 922-925.

NOBLE A.C., ORR B.H., COOK W.B., CAMPBELL J.L., 1976. Trace Elements analysis of Wine by Proton Induced X-ray Fluorescence Spectrometry. *J. Agric. Food. Chem.*, **24**, N° 3, 532-535.

OTT J.G., 1977. Quelle peut-être l'influence de la teinte du verre sur l'évolution du vins en bouteille. *Rev. Française Œnologie*, N° 65.

PARKER C.R., 1972. Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. *Varian Techtron Australia*, 46-47.

PINTA M., RIANDEY C., 1975. Etude physicochimique du mécanisme de l'atomisation thermo-électrique et de ses perturbations. *Analusis*, **3**, N° 2, 86-93.

RAIEVSKI L., 1977. La fabrication des bouteilles en verre. *Bios*, **8**, N° 10, 11-18.

RAIEVSKI L., 1978. Les contrôles dans la fabrication des bouteilles. *Bios*, **9**, N° 1.

SCHOLZE H., 1974. *in* « Le Verre » (Institut du verre), p. 216, SOFIAC, Paris.

STURGEON R.E., CHAKRABARTI C.L., LANGFORD C.H., 1976. Studies on the mecanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **48**, N° 12, 1792-1807.

SUDRAUD P., MEDINA B., 1979. Teneurs des vins en lithium. *Ann., Fals., Exp. Chim.*, **772**, p. 65.

VEILLON C., GUTHRIE B.E., WOLF W.F., 1980. Retention of chromium by graphite furnace tubes. *Anal. Chem.*, **52**, N° 3, 457.

WOLF W., MERTZ W., MASIRONI, R., 1974. Determination of Chromium in Refined and Unrefined Sugars by Oxygen Plasma Ashing, Flameless Atomic Absorption. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, N° 6, 1037-1042.