Conaissance Vigne Vin, 1984, **18**, N° 3, 177-184.

TENEURS DE CERTAINS VINS GRECS DU COMMERCE EN PLOMB, CUIVRE, CADMIUM, ZINC, NICKEL ET COBALT.

Th. SOULIS*, A. VOULGAROPOULOS** et Th. KOFIDOU.

* Laboratoire de Chimie Organique Technologique
Université de Thessaloniki, Thessaloniki, Grèce.

** Laboratoire de Chimie Analytique,
Université de Thessaloniki, Thessaloniki, Grèce.

Le vin contient un grand nombre de substances minérales soit à l'état ionisé, soit à l'état colloïdal, soit à l'état de combinaisons complexes avec certains acides organiques.

Certains des éléments minéraux n'ont aucune influence sur la qualité du vin et la santé du consommateur (ou s'ils en ont, nous l'ignorons actuellement), d'autres sont utiles ou même indispensables pour assurer des fermentations normales, et ils ont une action biologique bénéfique sur l'organisme humain. Enfin, une troisième catégorie, comprend les éléments minéraux toxiques dont la présence dans le vin est indésirable à cause des effets défavorables sur la santé et dont la concentration ne doit pas dépasser certaines limites.

Dans ce travail et dans le but de contribuer à une meilleure connaissance de la composition chimique des vins, nous avons procédé à la détermination de la teneur en métaux de la dernière catégorie comme le plomb, le cuivre, le cadmium, le zinc, le nickel et le cobalt de certains vins grecs.

La teneur des vins en plomb est d'une grande importance à cause de la toxicité de ses composés ; introduits dans l'organisme humain ils s'accumulent dans les tissus, les vaisseaux et les os et provoquent une intoxication chronique, le saturnisme (BOTTA, 1976 ; AMATI, 1975). L'office International du Vin a fixé la teneur maximale en plomb des vins à 0,5 mg par litre. D'après DANILATOS (1981) la teneur en plomb des vins grecs se situe entre 0,05 et 0,40 mg par litre, la majorité des vins ayant une teneur comprise entre 0,15 et 0,20 mg par litre. La pollution peut entraîner une augmentation des teneurs en plomb (SKAFIDA et *al.*, 1980).

Dans le vin, la concentration en plomb doit être très basse car ce métal ne peut pas être éliminé, comme le fer et le cuivre, par le ferrocyanure de potassium.

Dans les moûts de raisins on trouve des teneurs importantes en cuivre dont la majeure partie provient des traitements cupriques de la vigne. Au cours de la fermentation, le cuivre est réduit en sulfure et éliminé avec les lies au premier soutirage. Le vin nouveau ne contient que des quantités très faibles de cuivre, moins de 0,2 mg par litre ; mais, les vins peuvent ensuite s'enrichir en cuivre à la suite de contacts avec du matériel en cuivre ou en alliages contenant ce métal. La concentration du vin en cuivre ne doit pas dépasser 1 mg par litre, pas seulement parce qu'il est toxique, mais aussi à cause des altérations chimiques qu'il peut provoquer, comme la casse cuivrique et la casse blanche (il favorise l'oxydation du Fe II en Fe III). La teneur en cuivre diminue lors de l'élimination du fer par le ferrocyanure de potassium.

Les causes d'enrichissement du vin en zinc, métal toxique à l'état de traces, sont les produits de traitement de la vigne et le contact du moût et du vin avec du matériel en fer galvanisé ou avec du matériel en alliage contenant du zinc. La teneur normale en zinc du vin varie de 0,1 à 5 mg par litre, mais elle peut augmenter à cause des raisons ci-dessus (RIBEREAU-GAYON et *al.*, 1972, AMERINE, 1967).

Le cadmium n'est pas un constituant naturel du vin. Il provient soit de l'atmosphère soit du matériel métallique vinaire. A cause de sa toxicité et de sa légère solubilité dans le vin, le cadmium ne doit pas entrer dans les alliages utilisés à la fabrication des cuves métalliques, de la tuyauterie ou des récipients de conservation du vin (AMERINE, 1967).

Le nickel, sous la forme de ses composés ordinaires dans le vin, a une toxicité très faible. Sa teneur varie de 0 à 170 mg par litre (MEDINA et SUDRAUD, 1980) ; elle peut être éventuellement plus élevée dans le cas de contact prolongé avec certains aciers inoxydables et certains verres à bouteilles.

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. Ces vins proviennent principalement de la Grèce du Nord.

II. — **Méthodes analytiques**

La détermination de susbtances en très faibles quantités (oligoéléments), comme c'est le cas des métaux lourds dans le vin, exige l'application de méthodes rapides, d'une très grande sensibilité et si possible peu onéreuses (GOLIMOWSKI et *al.*, 1980). Ces conditions fondamentales sont très bien remplies par la voltampérométrie. Pour l'analyse des métaux lourds toxiques, on utilise la voltampérométrie à pulsation différentielle.

Pour la détermination du nickel et du cobalt on fait appel à la voltampérométrie de balayage à l'aide d'une électrode de travail spécialement sensibilisée après adsorption de ces deux métaux sous forme de chélates (GOLIMOWSKI et *al.*, 1980 ; PIHLAR et *al.*, 1981).

La détermination voltampérométrique comprend trois stades :

a) La déposition électrolytique cathodique d'une quantité d'oligoéléments sur l'électrode de travail (dans ce cas une électrode à goutte de mercure) pendant l'application d'un potentiel de déposition Ed, pour une durée de déposition t_d.

b) Le temps de relaxation t_r, après la fin de l'agitation magnétique de la solution.

c) Le temps t_a pendant lequel a lieu la redissolution d'une partie des métaux déposés qui, après leur oxydation de nouveau en ions métalliques, passent en solution.

Le procédé de la déposition des métaux ne dure que très peu de temps.

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de l'Institut de Chimie Physique Appliquée du Centre Nucléaire de Jülich (Allemagne de l'Ouest), dans des conditions (pureté des réactifs, qualité du matériel et de l'air ambiant), qui permettent la détermination de très faibles quantités sans aucun risque de contamination. On utilise un analyseur polarographique de type PAR (Princeton Applied Research), model 174 A, muni d'une électrode de travail à goutte de mercure PAR 303, d'une électrode de référence Ag/AgCl et d'une contre-électrode à fil de platine. L'enregistreur est de la firme Hewlett Packard 7045 A, x-y.

Les paramètres utilisés sont les suivants : amplitude de l'impulsion 50 mV, durée de l'impulsion 57 ms, vitesse de balayage 10 mV/s, durée de vie de la goutte 5 secondes. Les hauteurs de pics données par le pontentiel d'oxydoréduction des métaux sont proportionnelles à leurs concentrations en solution.

Le dosage de la teneur des vins en métaux lourds se fait selon la méthode des ajouts dosés. L'utilisation d'une courbe étalon n'est pas recommandée. En effet, pour une même concentration d'une substance donnée les hauteurs des pics varient en fonction des vins à cause de leurs teneurs en substances tensio-actives qui peuvent influencer d'une façon ou d'une autre l'action de l'électrode.

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

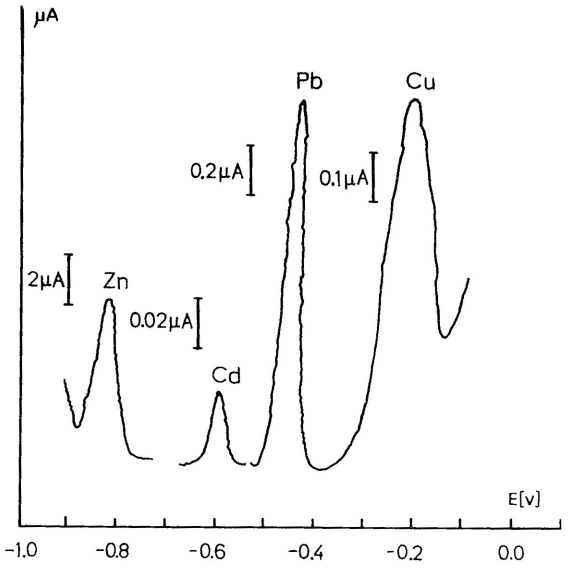


Fig. 1 — Voltampérogramme de la détermination simultanée du plomb, du cuivre, du zinc et du cadmium par la voltampérométrie à pulsation différentielle à l'aide d'une électrode à goutte de mercure.

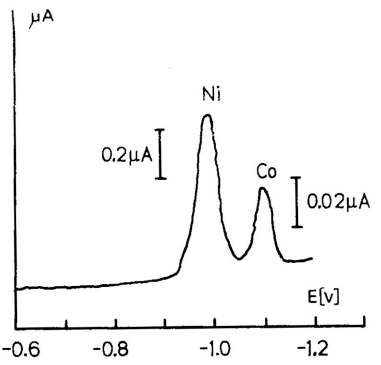


Fig. 2. — Voltampérogramme de la détermination simultanée du nickel et du cobalt par la voltampérométrie de balayage à l'aide d'une électrode à goutte de mercure sensibilisée par adsorption de ces deux métaux sous forme de complexes avec la diméthylgloxime.

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 utilisées pour la minéralisation liquide du vin rendent insignifiant le danger de contamination par les métaux lourds 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) Prise d'échantillons et 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 perchlorique concentré et 0,5 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.

b) Dosage voltampérométrique.

A l'aide d'un courant d'azote (pureté 99,999 p. 100) on chasse l'air contenu dans la cellule d'analyse et on commence par déterminer les teneurs en zinc, en cadmium, en plomb et en cuivre par voltampérométrie à pulsation différentielle. On utilise une électrode à goutte de mercure PAR 303 avec un temps de déposition (t_d) de 2 à 3 minutes à un potentiel de déposition (E_d) de -1,2 volt ; le balayage est effectué vers des potentiels positifs (figure 1). En opérant de la même façon on procède ensuite à deux dosages selon la méthode des ajouts après addition dans la solution de quantités connues des métaux à doser.

Pour doser le nickel et le cobalt on amène le contenu de la cellule à pH 8,5 par addition de 0,5 ml d'une solution tampon (NH_4OH, 2M et NH_4Cl, 1 M. La déposition est effectuée pendant 2 minutes à un potentiel de — 0,6 volt avec un balayage linéaire jusqu'à -1,4 volts et une vitesse de balayage de 50 mV/s (figure 2).

RESULTATS

L'ensemble des résultats analytiques est donné dans le tableau I. Les teneurs minimales maximales et moyennes pour les vins rouges, les vins rosés et les vins blancs sont données dans le tableau II.

TABLEAU I

Teneur en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt de quelques vins grecs

N°	Vin	Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (µg/l)	Zn (mg/l)	Ni (µg/l)	Co (µg/l)
1	rouge 1974	0,047	0,270	1,2	0,267	27	3
2	rouge 1976	0,091	0,250	1,6	0,529	46	7
3	rouge 1978	0,021	0,100	1,8	0,637	49	4
4	rouge 1979	0,038	0,070	2,8	0,518	52	7
5	rouge 1980	0,046	0,140	1,5	0,489	61	8
6	rouge 1978	0,059	0,310	1,7	0,303	53	6
7	rouge 1979	0,120	0,070	0,9	1,540	56	6
8	rouge 1978	0,035	0,200	1,1	0,663	57	8
9	rouge —	0,054	0,170	1,1	0,748	51	7
10	rouge —	0,025	0,410	0,7	0,597	62	6
11	rouge 1976	0,033	0,180	1,0	0,409	37	2
12	rouge 1977	0,057	0,340	1,6	0,592	31	4
13	rouge 1978	0,112	0,400	2,1	0,537	31	2
14	rouge 1978	0,028	0,090	8,1	0,447	15	1
15	rouge —	0,080	0,280	1,5	0,901	49	6
16	blanc —	0 023	0,300	1,6	0,532	51	4
17	blanc —	0,050	0,510	1,0	1,074	36	2
18	blanc —	0,035	0,150	1,4	0,428	23	2
19	blanc —	0,034	0,080	1,8	0,818	55	4
20	rosé —	0,035	0,420	1,2	0,468	19	2
21	rosé —	0,075	0,200	3,9	0,322	59	7
22	rosé —	0,025	0,250	1,8	0,544	42	3

TABLEAU II

Teneurs minimales, maximales et moyennes en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt de quelques vins grecs.

		Pb (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (µg/l)	Zn (mg/l)	Ni (µg/l)	Co (µg/l)
vins rouges (15 échantillons)	minimum	0,021	0,070	0,7	0,267	15	1
	maximum	0,120	0,410	8,1	1,540	62	8
	moyenne	0,056	0,218	1,9	0,610	45	5
vins rosés (3 échantillons)	minimum	0,025	0,200	1,2	0,322	19	2
	maximum	0,075	0,420	3,9	0,544	59	7
	moyenne	0,045	0,290	2,3	0,444	40	4
vins blancs (4 échantillons)	minimum	0,023	0,080	1,0	0,428	23	2
	maximum	0,050	0,510	1,8	1,074	55	4
	moyenne	0,035	0,260	1,4	0,713	41	3

Les chiffres obtenus montrent :

— les différences des teneurs en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt 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.

— les teneurs en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt des vins grecs analysés se trouvent aux mêmes niveaux que les autres vins européens (GOLIMOWSKI et *al.*, 1980).

Remerciements

Nous exprimons nos plus vifs remerciements au Dr H.W. NÜRNBERG, Directeur de l'Institut de Chimie Physique Appliquée du Centre Nucléaire de Jülich ainsi qu'à M. P. OSTAPCZUCK qui nous ont aidé à la réalisation de ce travail.

Manuscrit reçu le 5 juin 1984 ; accepté pour publication le 19 juillet 1984.

RÉSUMÉ

Par voltampérométrie à pulsation différentielle et par voltampérométrie de balayage les auteurs ont déterminé les teneurs en plomb, cuivre, cadmium, zinc, nickel et cobalt dans vingt deux vins grecs du commerce. Les valeurs trouvées sont de même ordre de grandeur que celles données pour d'autres vins européens.

SUMMARY

Pb, Cu Cd, Zn, Ni and Co contents of two grecian wines were determined by differential pulsation voltamprometry and scanning voltamperometric. The values are the same ordre of magnitude as others eupopean wines.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Differentialschwingungvoltampermesstechnik und durch Abtastvoltampermesstechnik haben die Verfasser die Blei-, Kupfer-, Kadmium-, Zink-, Nickel- und Kobaltgehälte in zweiundzwanzig griechischen Weinen bestimmt. Die erfundenen Werte sind den für andere europäischen Weine angegebenen Werten ähnlich.

RESUMEN

Utilizando técnicas analíticas como la voltampetometría de pulsación diferencial a la voltamperometría llamada « scan voltamperometry » se ha logrado dosificar cationes de varios metales : plomo, cobre, cadmio, cinc, níquel y colbato. La experiencia se ha practicado con una muestra de veintidós vinos griegos. Las cantidades encontradas son aproximadamente las mismas de aquellas previamente notadas en otros vinos europeos.

RIASSUNTO

Per voltamperometria a pulsazione differenziale e per voltamperometria di esplorazione, gli autori hanno determinato i tenori in piombo, rame, cadmio, zinco, nichel e cobalto in vintidue vini grechi del commercio. I valori trovati sono dello stesso ordine di grandezza che quelli dati per altri vini europei.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMATI A., 1975. Il piombo nel vino. *Vignevini,* N° 5, V/31.

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

BOTTA G., 1967. Cause e precazioni in caso du eccessi di piombo nei vini. *Vignevini,* N° 9, IX/75.

DANILATOS N., 1981. Teneur naturelle des vins en plomb et degré de pollution par diverses contaminations. *Recherche Agricole,* V, 83-94.

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

GOLIMOWSKI J., VALENTA P. et NÜRNBERG 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.

MEDINA B. et SUDRAUD P.. 1980. Teneur des vins en chrome et nickel. Causes d'enrichissement. *Connaissance Vigne Vin., 14,* N° 2, 79-96.

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.

PIHLAR B., VALENTA P. et NÜRNBERG H.W., 1981. New high-performance analytical procedure for the voltametric determination of nickel in routine analysis of waters, biological materials and food. *Fresenius z. Anal. Chem.,* N° 307, 337-346.

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

SKAFIDA E., VOULOUVOUTIS N. et SOULIS T., 1980. Teneurs en plomb des feuilles et des baies de vigne croissant en bordure d'une autoroute. *Connaissance Vigne Vin, 14,* N° 4, 239-246.