



# OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN

CAHIERS  
SCIENTIFIQUES ET  
TECHNIQUES

*Le Plomb*

---

*Groupe d'experts « Sécurité Alimentaire »*

## AVANT PROPOS

Les cahiers scientifiques et techniques de l'O.I.V., créés en 1994 n'ont pas pour objet de présenter des études exhaustives mais simplement de mettre à la disposition des personnes intéressées, les études, documents et travaux des groupes d'experts qui, sans cette publication, resteraient confidentiels alors qu'ils peuvent intéresser un grand nombre de personnes.

Les travaux et documents des différents experts sont édités, après approbation par les groupes d'experts de l'O.I.V. concernés, sous forme de feuillets bleus pour le groupe "Nutrition et Santé" et sous forme de feuillets verts pour les travaux présentés devant la Sous-Commission conventionnelle d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins.

Cette publication n'implique pas un engagement de l'O.I.V. ni de ses pays membres. Seules les résolutions votées par l'Assemblée Générale ont un caractère officiel.

Le Directeur Général  
Robert TINLOT

Ont participé à la constitution du Cahier Scientifique et Technique sur le Plomb les personnes suivantes:

Madame	le professeur S. Brun	(France)
Madame	le professeur S. Buxaderas Sanchez	(Espagne)
Monsieur	le professeur J.C. Cabanis	(France)
Madame	M.T. Cabanis	(France)
Monsieur	R. Cantagrel	(France)
Monsieur	F. Champagnol	(France)
Monsieur	B. Chetaneau	(France)
Monsieur	C. Coker	(Etats-Unis)
Monsieur	le docteur R. Harding	(Royaume-Uni)
Monsieur	B. Medina	(France)
Monsieur	P.L. Teissedre	(France)
Madame	le professeur C. de la Torre	(Espagne)
Monsieur	J.P. Vidal	(France)
Monsieur	R. Woller	(Allemagne)

Coordonnateur: Docteur J.C. Ruf (O.I.V.)

Conseillers Scientifiques Mme le professeur S. Brun

Mme le professeur C. de la Torre

## TABLES DES MATIERES

	<b>Pages</b>
1. INTRODUCTION	1
2. METHODE D'ANALYSE DU PLOMB DANS LES VINS	1
2.1. Principe de la méthode	1
2.2. Appareillage	1
2.3. Réactifs	2
2.4. Mode opératoire	2
2.5. Expression des résultats	3
2.6. Références	3
3. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DU PLOMB	4
3.1. Introduction	4
3.2. Les Doses Tolérées dans le sang	4
3.3. Le métabolisme du plomb dans l'organisme	4
3.4. La toxicité du plomb	5
3.5. Contribution des experts de l'O.I.V	7
3.5.1. "La Toxicologie du Plomb"	8
3.5.2. "Exposition au Plomb et Effets sur la Santé"	18
3.5.3. "Le Plomb dans le Vin"	22
3.5.4. "Position de la F.D.A. vis à vis du Plomb"	26
4. LES RECOMMANDATIONS INTERNATIONALES O.I.V	32
4.1. Les capsules de surbouchage	32
4.2. Les limites maximales admises dans les vins	33
5. TENEUR EN PLOMB DES VINS	33
5.1. Contribution des experts de l'O.I.V	33
5.1.1. "Contribution du vin dans la consommation alimentaire du Plomb"	34
5.1.2. "Examen des résultats des enquêtes effectuées sur la Teneur en Plomb des Vins dans Différents Pays"	42

6. LES SOURCES DE CONTAMINATION	68
6.1. La pollution atmosphérique	68
6.2. La vigne et le raisin	68
6.3. Le matériel d'élaboration	68
6.4. Le conditionnement	69
6.5. Contribution des experts de l'O.I.V	69
6.5.1. "Origine du plomb dans les vins"	70
6.5.2. "Répartition du plomb dans la baie de raisin"	86
6.5.3. "Contamination des vins par le plomb : recherche des sources de pollution et moyens visant à la réduire"	96
6.5.4. "Evolution de la teneur en plomb dans du vin ou du cognac logés en bouteille de verre ou en carafe cristal"	134
7. CONCLUSION	140
8. BIBLIOGRAPHIE	140

## 1. INTRODUCTION

Depuis sa création, l'Office International de la Vigne et du Vin (O.I.V.), organisation intergouvernementale regroupant 44 pays producteurs et consommateurs de vin, travaille à préserver le caractère naturel des vins et veille à ce qu'ils ne présentent aucun défaut de composition.

A cette préoccupation de qualité, s'ajoutent des préoccupations de santé et d'hygiène. Ainsi la mission de l'O.I.V. est de limiter les produits secondaires intervenant dans le processus d'élaboration et qui peuvent avoir des effets indésirables pour la santé humaine.

Le plomb dans les vins fait l'objet d'études rigoureuses de la part des experts de l'O.I.V. et ces travaux s'inscrivent dans un programme de travail qui vise à poursuivre les études afin d'abaisser progressivement la limite en plomb des vins.

## 2. METHODE D'ANALYSE DU PLOMB DANS LES VINS

La méthode officielle du dosage du plomb dans les vins est extraite du recueil des méthodes internationales d'analyse des vins publié par l'O.I.V.

Ce recueil rassemble les différentes méthodes d'analyse qui sont le fruit du travail de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des Vins. Ces textes sont approuvés par l'Assemblée Générale des représentants des gouvernements membres de l'O.I.V. et par son aspect officiel joue un grand rôle pour l'harmonisation des méthodes d'analyse.

La méthode de dosage du plomb, publiée en 1978 a été légèrement modifiée par la résolution Oeno 3/94 approuvée par l'Assemblée Générale de l'O.I.V. en 1994.

### 2.1. Principe de la méthode

Le plomb est dosé directement dans le vin par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.

### 2.2. Appareillage

Toute la verrerie doit être lavée au préalable avec de l'acide nitrique concentré chaud (70-80 °C) et rincée à l'eau bidistillée.

2.2.1. Spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un four graphite, d'un correcteur d'absorption non spécifique et d'un enregistreur multipotentiométrique.

2.2.2. Lampe à cathode creuse au plomb.

2.2.3. Micropipette de 5 µl munies d'embouts spéciaux pour mesures d'absorption atomique.

### 2.3. Réactifs

Tous les réactifs doivent être de pureté analytique reconnue et, en particulier, être exempts de plomb. L'eau utilisée doit être de l'eau bidistillée dans un appareil en verre borosilicaté ou de l'eau de pureté équivalente

2.3.1. Acide Phosphorique à 85 p. 100 ( $\rho_{20} = 1,71 \text{ g/mL}$ )

2.3.2. Solution d'acide phosphorique obtenue par dilution de 6 mL d'acide phosphorique à 100 mL avec de l'eau

2.3.3. Acide nitrique ( $\rho_{20} = 1,38 \text{ g/mL}$ )

2.3.4. Solution de plomb à 1 g par litre.

Utiliser une solution standard du commerce. Cette solution peut être obtenue par dissolution de 1,600 g de nitrate de plomb II,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , dans de l'acide nitrique dilué à 1% (v/v) et ajustage du volume à 1 litre. Conserver la solution dans un flacon de verre borosilicaté à bouchon rodé.

2.3.5. Solution diluée d'acide nitrique à 1 p. 100 (v/v)

2.3.6 Solution obtenue en diluant la solution d'acide phosphorique à 6 p. 100 au 1/2 avec la solution d'acide nitrique à 1 p. 100.

### 2.4. Mode opératoire

2.4.1. Préparation de l'échantillon

Ajouter à la prise d'essai de vin un volume égal de la solution (3.6.) d'acides phosphorique et nitrique... Déterminer son absorbance.

Si elle est supérieure à 0,6, procéder à une dilution du vin (une dilution au 1/5 suffit dans la plupart des cas)

Préparer la solution à doser en ajoutant à la prise d'essai de vin dilué un volume égal de la solution d'acides phosphorique et nitrique.

2.4.2. Préparation des solutions de la gamme d'étalonnage

A partir de la solution de référence de plomb, préparer des dilutions contenant pour 50 p. 100 du volume final la solution (3.6.) d'acides phosphorique et nitrique. L'échelle de concentration de la gamme dépend de la sensibilité de l'appareillage. Par exemple préparer des solutions titrant 10-20-30 µg/l de plomb.

### 2.4.3. Détermination

#### 2.4.3.1. Programme du four:

ETAPE	TEMPERATURE (°C)	TEMPS (S) AZOTE (1)	L/MIN	LECTURE
1	75	2,0	3,0	
2	95	20,0	3,0	
3	140	15,0	3,0	
4	300	8,0	3,0	
5	450	7,0	3,0	
6	480	10,0	3,0	
7	900	20,0	3,0	
8	900	1,0	0,0	
9	2250	0,7	0,0	*
10	2250	1,0	0,0	*
11	2250	2,0	3,0	

(1) L'argon pourrait être substitué à l'azote sous réserve que les résultats soient semblables.

#### 2.4.3.2. Mesures

Sélectionner la longueur d'onde 283,3 nm. Régler le zéro de l'échelle des absorbances avec de l'eau bidistillée. Injecter dans le four programmé, à l'aide d'une micropipette ou au moyen d'un passeur automatique d'échantillon 3 fois 5 µl de chacune des solutions de la gamme d'étalonnage et de la solution de l'échantillon à analyser.

Enregistrer les absorbances mesurées. Calculer la valeur moyenne de l'absorbance à partir des résultats relatifs aux 3 injections

Les absorbances sont mesurées en hauteur de pics

### 2.5. Expression des résultats

#### 2.5.1. Calcul

Tracer la courbe des variations de l'absorbance en fonction des concentrations en plomb des solutions de la gamme d'étalonnage. La variation est linéaire. Reporter la valeur moyenne de l'absorbance de la solution de l'échantillon sur la droite d'étalonnage, en déduire la concentration C en plomb. La concentration en plomb exprimée en microgrammes par litre de vin est égale à:  $C \times F$

F = facteur de dilution.

2.5.2. Répétabilité  $r = 9,4 \mu\text{g/l}$

2.5.3. Reproductibilité  $R = 15 \mu\text{g/l}$

### 2.6. Références

Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. O.I.V.

Résolution Oeno 3/94. Bulletin de l'O.I.V. 1994; 67(761-762): 599-603



### 3. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DU PLOMB

#### 3.1. Introduction

Le plomb (Pb) est un métal lourd reconnu toxique. Au niveau de l'aspect toxicologique il faut distinguer les effets provoqués par une intoxication aiguë au plomb et les effets occasionnés par l'absorption régulière de faibles quantités de plomb lors de la consommation de différents aliments ou boissons et notamment de vin.

La toxicité du plomb vient du fait que cet élément, véhiculé par le sang, s'accumule sous forme minérale principalement dans les os où il peut séjourner pendant une période de plusieurs dizaines d'années et être remobilisé après 10 ans.

#### 3.2. Les Doses Tolérées dans le sang

La directive de la communauté Economique Européenne (CEE) du 29 mars 1977 concernant la surveillance biologique de la population vis-à-vis du risque saturnin fixe le taux de plomb maximal dans le sang à  $35\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang. Cette directive précise par ailleurs, que les taux de plomb suivant sont considérés comme niveau de référence:

$20\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang pour 50% de la population examinée.  
 $30\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang pour 90% de la population examinée  
 $35\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang pour 98% de la population examinée.

L'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) a récemment abaissé la dose hebdomadaire tolérable de plomb à  $25\mu\text{g}/\text{kg}$  de poids corporel.

Par ailleurs l'O.M.S. estime que l'apport de  $100\mu\text{g}$  de plomb par jour dans la ration alimentaire contribue à un accroissement de la plombémie de  $10\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang alors qu'une élévation de  $1\mu\text{g}$  de plomb/ $\text{m}^3$  d'air ne contribue à accroître la plombémie que de 1 à  $2\mu\text{g}/100\text{ml}$  de sang.

Cela montre donc la part prépondérante que représente l'apport alimentaire en plomb.

#### 3.3. Le métabolisme du plomb dans l'organisme

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme par voie pulmonaire ou par voie orale. L'absorption pulmonaire ne contribue pas à accroître de façon significative la plombémie. L'absorption digestive est, au contraire, la principale source de l'augmentation de la plombémie. Chez l'adulte 10% environ du plomb ingéré est absorbé alors que chez l'enfant ce pourcentage peut atteindre 50%.

Quel que soit le mode d'absorption, le plomb va se répartir dans 3 compartiments (figure 1). Ces différentes localisations tissulaires correspondent à des temps de rétention différents.

Dans le courant sanguin le plomb séjourne 35 jours environ. Le plomb sanguin est éliminé en partie dans les urines ou transporté par les globules rouges jusqu'aux autres compartiments représentés par les tissus et les os.

Au niveau des tissus le temps de rétention est d'environ 40 jours. Cependant à ce niveau, il existe des échanges avec le courant sanguin.

En revanche, c'est surtout au niveau des os que le plomb se fixe et s'accumule.

### 3.4. La toxicité du plomb

Le plomb est un métal lourd reconnu toxique. L'intoxication au plomb provoque une maladie appelée le saturnisme.

Le saturnisme est une maladie connue depuis très longtemps et les effets d'une intoxication aiguë au plomb sont bien connus: coliques de plomb, anémie saturnine, troubles encéphaliques, rénaux et cardio-vasculaires.

En revanche, dans le cas de l'absorption régulière de faibles quantités de plomb on observe des effets néfastes pour la santé qui portent essentiellement:

- Sur la synthèse de l'hémoglobine et plus particulièrement de l'hème, responsable des échanges gazeux entre les globules rouges et les cellules.

- Sur le système nerveux central et périphérique.

En effet une forte relation inverse a été observée entre la vitesse de conduction nerveuse des membres supérieurs et inférieurs et la plombémie. De plus chez les adultes cette intoxication au plomb peut porter sur certaines fonctions cognitives (troubles de la mémoire, psychomotrice etc.).

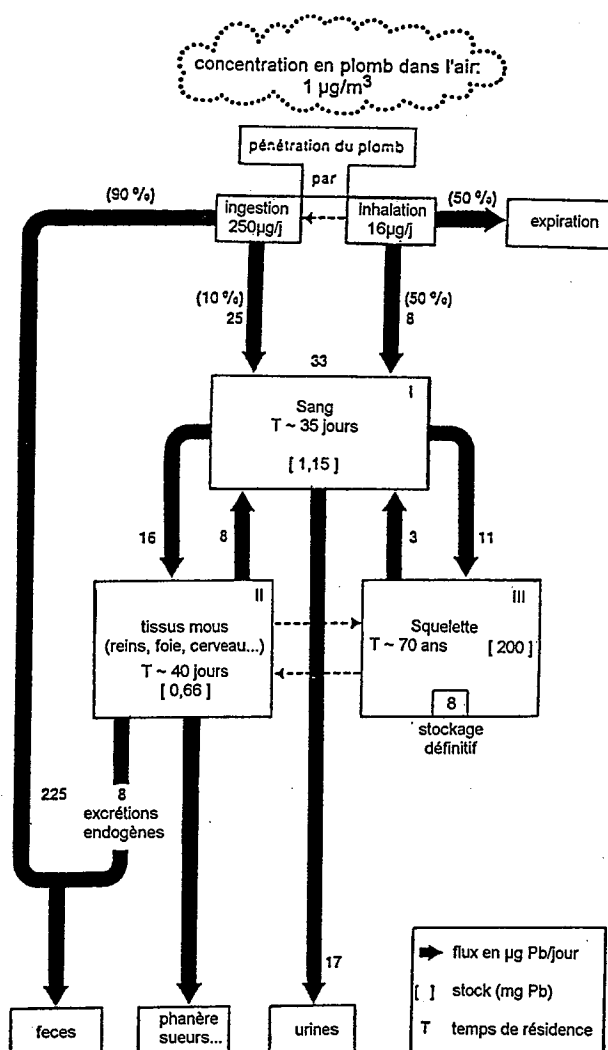
- Par ailleurs, ces phénomènes sont beaucoup plus exacerbés chez l'enfant ou l'on constate une relation dose effet pour des plombémies de 25 µg/100ml de sang. Dans ce cadre, le département de la santé aux USA recommande, chez les jeunes enfants, une plombémie inférieure à 10 µg/100 mL de sang.

- Au niveau de l'effet carcinogène du plomb, l'International Agency for Research on Cancer, en 1987, et L'Environmental Protection Agency, en 1990, ont classé le plomb et ses dérivés minéraux dans les groupes 2B et B2.

Ces groupes concernent les substances chimiques susceptibles de produire un effet cancérigène chez l'homme au vue des données convergentes chez l'animal mais insuffisantes chez l'homme.

Figure 1

LE DEVENIR DU PLOMB DANS L'ORGANISME  
MODELE METABOLIQUE



LA RECHERCHE N°152 - FEVRIER 1984 D'APRES RABINOWITZ

### **3.5. Contribution des experts de l'O.I.V.**

3.5.1. "La toxicologie du Plomb": Rapport présenté par le professeur C. de la Torre (Espagne) - Paris Décembre 1991

3.5.2. "Exposition au plomb et effet sur la santé": Rapport présenté par le docteur R. Harding (Royaume Uni) - Paris Mars 1993

3.5.3. "Le plomb dans le vin": Rapport présenté par le professeur S. Buxaderas (Espagne) - Paris, Mars 1993

3.5.4. "Position de la FDA vis à vis du plomb dans le vin": Rapport présenté par Mr E. Coker (Etats-Unis) - Paris, Décembre 1993

## LA TOXICOLOGIE DU PLOMB

Étude présentée à l'O.I.V. par le Prof C. de la Torre, (Espagne)

Paris, Mars 1991

\* \* \* \* \*

" LA TOXICOLOGIE DU PLOMB "

Dra.M.C. de la Torre Boronat  
Catedrática de Nutrición y Bromatología

Envisager le plomb comme un toxique dans le monde du vin, peut nous sembler superflu, étant donné qu'il s'agit d'un thème largement discuté depuis très longtemps. Mais, tout de même, par raisons, parmi d'autres, de marché et de santé, l'actualité du problème se maintient. Tout cela veut dire, que le plomb dans le vin, et, en général dans les aliments, intéresse toujours et préoccupe sous de très différents points de vue.

Je crois que la situation actuelle de l'information dont nous disposons, à propos de la toxicologie du plomb et des habitudes de consommation du vin, doivent nous suffire pour élaborer quelques commentaires, dans un certain sens, définitifs sur ce sujet, et par conséquent n'avoir pas à répéter, avec insistance, les mêmes topiques.

Brièvement nous ferons un rappel de quelques points pour centrer le thème.

a) Le plomb est un élément que joint au As et au Hg partage une longue histoire d'intoxications connues depuis de très longtemps et qui compose une tragique liste de faits, aussi concernant au délit, que situations liées au domaine laboral.

b) Les dernières nommées ont subi une augmentation parallèle à la croissante industrialisation et de ce fait ont dérivé, aussi, les problèmes correspondants de contamination de l'environnement.

c) Les aliments, formant partie de notre environnement peuvent, inévitablement, recevoir le plomb de leur entourage.

1.- Données toxicocinétiques.

1.1 En Toxicologie Alimentaire, la voie orale est la plus fréquente voie d'ingestion, mais nous ne pouvons pas oublier, que non seulement l'ingeste sera décisive dans un procès toxique, mais aussi la voie pulmonaire, l'inhalation, participera dans ce procès.

1.2 Par voie gastrointestinale, l'absorption du plomb est autour de 6 au 10% de la totalité ingérée.

Le rang d'absorption dépend de plusieurs facteurs:

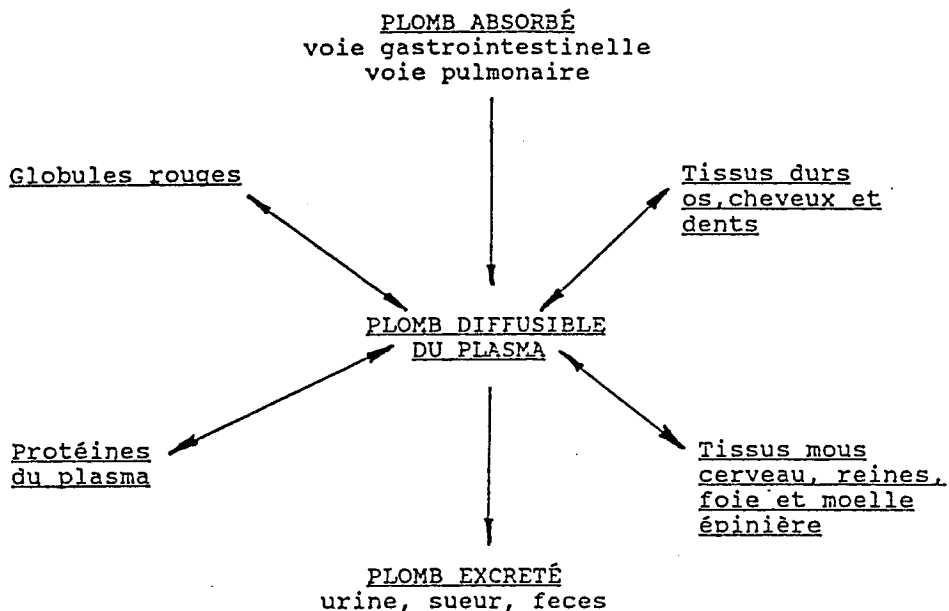
a) âge, chez les enfants l'absorption est supérieure: 40-50%.

b) coïncidence ou pas avec la consommation d'aliments: à jeun nous en absorbons davantage, d'un 30 à un 70%, avec d'aliments, seulement d'un 6 à un 10%.

1.3 Après l'absorption, soit par voie orale, soit par voie pulmonaire (dans ce cas, il aurait pu être dégluti) il arrive rapidement au sang, où il s'établit un équilibre entre le plomb lié aux protéines plasmatiques et aux hématies et celui qui est libre (plomb capable de diffuser, phosphate plumbique, lequel, en plus, par voie enzymatique peut être transformé en phosphate

plumbique, très insoluble qui se dépose en différents tissus. Cette réaction est réversible et le seul changement du pH du milieu peut le transformer à nouveau dans le sel soluble.

Le schéma du système est le suivant:



1.4 Le bilan d'absorption-excrétion est celui qui détermine l'accumulation du plomb dans l'organisme. Le plomb, une fois dans le sang, se distribue, rapidement, parmi les tissus mous, dont une partie est excrétée. Dans les durs, il est emmagasiné lentement dans les os, dents et cheveux.

Nous pouvons, donc, distinguer deux types de tissus où le plomb se dépose:

- Tissus mous: cerveau, reins, foie et moelle épinière. Le plomb accumulé dans ces organes est le responsable de nombreux effets nocifs pour l'individu.
- Tissus durs: os, cheveux et dents. Parmi ceux-ci, le plomb est stocké et ne produit pas d'effets toxiques s'il demeure en déposition. Cependant sous certaines conditions comme l'est la décalcification de l'os, le plomb est libéré et peut se localiser dans les tissus mous où il exercera sa toxicité.

1.5 D'après la OMS (1977) et l'Environmental Protection Agency (EPA, 1979) un 90% du plomb accumulé dans l'organisme humain se trouve dans les os et le reste est partagé par le sang et les tissus mous, spécialement le foie et les reins, tandis qu'aux muscles et au cerveau on ne trouve que des traces.

Les hautes valeurs du métal trouvées au foie et aux reins, paraît-il qui ont rapport avec leur fonction d'excretion.

1.6 L'accumulation du plomb dans l'organisme commence déjà au fœtus, car cet element est capable de franchir la barrière placentaire. La distribution est semblable à celle qu'on trouve chez l'adulte, mais les tenurs en plomb de les os et cerveau sont relativement supérieurs. Cela explique que, chez les enfants, les intoxications dues à ce métal concernent principalement le système nerveux central, alors que chez les adultes les organes les plus dommagés sont le foie et les reins.

1.7 La voie d'élimination principale est l'urinaire.

## 2.- Données toxodinamiques.

La toxicité du plomb, dans ses différents degres de concentration, provoque des effets connus depuis très longtemps comme le saturnisme.

Nous ne ferons rappel que de deux faits importants, toujours commentés.

2.1 Depuis 1880, son action sur le système hematopoïétique est bien connue. A cause de son action thiolprive; il agit sur deux enzymes essentielles de la biosynthèse de l'hémoglobine. Cela nous permet de disposer des indicateurs biologiques pour contrôler la progression de l'imprégnation plumbique chez les populations à plus haut risque d'exposition au métal (problèmes d'hygiène laborale).

Ainsi, ont été signalées les valeurs BLV, qui font référence à la plumbémie et à certains metabolites résultant de l'inhibition enzymatique au niveau de la synthèse du groupe hemo.

	B.L.V. (1)
plumbémie	60 $\mu\text{g}/100 \text{ ml sang}$
PPZn	84-59 $\mu\text{g}/100 \text{ ml sang}$
coproporphirine	15 $\mu\text{g}/100 \text{ ml d'urine}$
ala-urinaire	0.6 $\mu\text{g}/100 \text{ ml d'urine}$
plumbémie (2)	35 $\mu\text{g}/100 \text{ ml sang}$

2.2 Les enfants sont spécialement sensibles au niveau du SNC, et ainsi nous pouvons même postuler l'hypothèse que chez eux, de taux d'imprégnation plumbique très faibles pourrait être reliés aux changements de comportement, tels que de retards écoliers, manque d'attention, agressivité, etc., selon on a repporté à la Behavioral Toxicology.



### 3. Source des ingestes de plomb.-

Celui qui arrive chez l'homme, provient de son entourage; ses origines sont les suivants:

- pollution de l'atmosphère
- eaux
- aliments

Pour juger, avec des arguments, le danger réel que cela suppose. il est nécessaire de connaître:

3.1 La PTDI (Provisional Tolerable Daily Intake) de référence, laquelle d'après la FAO/OMS (1972) est de 0.429 mg /jour (ingeste pour un adulte 3 mg/semaine). Cette donnée coïncide avec celle proposé par la Codex Alimentarius Commission (1984) qui est référée au poids: 7.1 µg/Kg (7.1 x 60 = 0.426 mg/jour).

3.2 Données des niveaux de plomb dans la diète pour déterminer l'ingeste alimentaire et avoir une opinion sur le degré d'impregnation des populations.

Sur ce sujet nous disposons des données ci-dessous:

INGESTES COMPARATIVES DE PLOMB ENTRE DE DIFFÉRENTS PAYS (3)

PAYS	Plomb µg/jour	Année
Canada	53.8	1986
USA	60.0	1975
	95.0	1984
	82.0	1985
Allemagne Federal	130.0	1980
	55.9	1982
	61.2	1983
Belgique	280.0	1980
	96.0	1983
Suède	29.0	1983
Finlande	66.0	1983
Autriche	200.0	1977
Nouvelle Zélande	412.0	1978
France (4,5)	171.0	1982
Espagne (6)	170.0	1989

#### 4.- Le plomb dans le vin.-

Le vin, sans doute, contient du plomb et sa présence a toujours posé des problèmes de contrôle et de fixation de teneurs limites.

Nous rappelons que l'OIV au cours des années a modifié ces valeurs:

1953 . . . . .	0.6 ppm
1975 . . . . .	0.5 ppm
1987 . . . . .	0.3 ppm

Les probables origines du métal dans le vin sont bien connues, ainsi les vignes peuvent se contaminer par voisinage aux zones industrielles, aux autoroutes à trafic intense, emploi de différents types de plaguicides, tels que l'arséniate de plomb, aujourd'hui abandonné, sulfate de cuivre, etc.

En ce moment je fais référence aux opinions versées par Me.S.SRUN dans sa conférence : "Problèmes soulevés au niveau du commerce international du vin: Histamine, carbamate d'éthyle, plomb, procymidone . . ."

...Une partie plus o<sup>u</sup> moins importante du plomb du moût disparaît ensuite pendant la fermentation alcoolique sous forme de sulfure.

Les causes d'enrichissement du vin qui surviennent ensuite sont nombreuses si l'on n'y prend garde: robinets, pompes, tuyaux en bronze ou en laiton fondu, certains tuyaux de caoutchouc, peintures, émaux vitrifiés.

Cependant, une des sources les plus importantes de contamination la présentent peut-être les capsules de surbouchage métalliques (en plomb) des bouteilles. Ce point a été très bien étudié très récemment et c'est connu, qu'à l'Assemblée Générale de l'OIV célébrée à Yalta au mois de Septembre 1990, on a abouti à la Résolution Enco/Eco 1/90, où l'OIV s'adhérait aux initiatives prises pour la protection de l'environnement, s'est prononcée contre l'usage des capsules de surbouchage en plomb. Cependant, face aux problèmes techniques que cela entraîne, on a recommandé que l'interdiction ne soit effective que jusqu'au 31 Décembre 1993.

Des commentaires précédents, il est simple<sup>ment</sup> conclure que la teneur en plomb des vins sera toujours très variable, du fait qu'elle dépend de circonstances avec tant de différences comme la provenance géographique et la technologie employée. Ceci dit, nous ne devons pas nous surprendre des teneurs en plomb si différentes citées à la bibliographie.

Il est important de réfléchir un peu sur ces chiffres.

#### 4.1 Comment doit-on accepter les teneurs en plomb d'un vin?

##### 4.1.1. sous le point de vue de la santé du consommateur:

D'abord il faut dire clairement que le vin n'est pas un aliment essentiel et par conséquent il n'est pas de consommation

obligatoire. De façon que, en tirer des conclusions telles que sa consommation peut influencer d'une forme décisive sur la totalité du plomb introduit par la reste des aliments et de l'eau est totalement ARBITRAIRE.

Nous ne pouvons admettre, non plus, les commentaires sur la facile imprégnation plumbique, voie vin, chez les enfants, puisqu'ils ne sont pas consommateurs

Il est évident qu'il n'est pas l'occasion de considérer le problème des ivrognes et des alcooliques.

Bien sûr, nous devons nous intéresser aux vins, qui de façon surprenante ont des teneurs en plomb par dessus, des 300 ppb que signale l'OIV.

Acceptant que le plomb ingeré est absorbé d'un 10%, d'après les données recueillies dans le rapport de la FAO/OIV sur "Perspectives à long terme du marché mondial du vin. - Projections à l'horizon 1995 et 2000", par exemple, la consommation du vin pour 1995 en de différents pays est calculée en:

France . . . . 174 ml  
Italie . . . . 164 ml  
Espagne . . . . 108 ml

nous ferons un petit calcul pour estimer ce que le plomb de ces volumes signifie (suposant que ces vins contiennent les 300 ppb que limite l'OIV) dans le taux total de cet élément qui arrive à l'individu par jour et par capita.

	ml VIN	Apport de Pb µg	Plomb retenu	% sur la PTDI
FRANCE	174	52.2	5.2	1.21
ITALIE	164	49.2	4.9	1.15
ESPAGNE	108	32.4	3.2	0.75

PTDI d'après la FAO/OMS, 1972, 0.429 mg/jour.

Ces résultats sont du point de vue toxicologique DÉRISOIRES.

Cela ne signifie pas, que face à l'agression de l'environement, il ne faut prendre des résolutions pour l'éviter et avoir des précautions pratiques qui évitent les points critiques de contamination pendant tout le procès d'elaboration et conditionnement du vin.

A ce propos nous rappelons la note sur le plomb apparue sur "La Lettre de l'OIV", n° 43 et que nous copions ci-dessous:

"...La Sous-Commission proposera à l'Assemblée générale de Paris d'inviter les entreprises, d'ici à cinq ans, à procéder au contrôle systématique des matériels de cuve qui sont suspectés d'enrichir les vins en plomb. En effet, il est apparu utile d'exercer une pression sur la teneur en plomb, encore que l'on ne signale aucun accident dû à ce métal."

La décision prise d'interdire l'emploi des capsules de surbouchage métalliques en plomb ou en étain/plomb qui sont utilisées pour recouvrir les bouchons des bouteilles est également très louable.

#### 4.2.2 Quant aux méthodes analytiques et à l'expression des résultats:

De nos jours, l'analyse du plomb est résolue par spectrométrie d'absorption atomique en four de graphite. Bien qu'il existe beaucoup de références à la bibliographie qui détaillent suffisamment, et qui assurent l'optimité de la méthode, en revanche il ne faut accepter les résultats qu'avec beaucoup de prudence.

- Rappelons-nous que l'analyse du plomb est par soi-même un problème, du fait que la contamination des échantillons au même endroit de travail peut se présenter comme un problème irresoluble pour beaucoup d'analystes si l'on ne dispose pas d'une chambre blanche.

- En général, avec le four de graphite, on emploie des méthodes de quantification par addition, cela suppose que dans l'ordre des teneurs en plomb avec lesquelles on travaille, les ppb, nous devons nous demander face à quelles valeurs de c.v. nous nous trouvons. On peut nous donner parfois information sur la confiance qu'on peut faire à la méthode, mais couramment on ne fait pas référence à celle des résultats des échantillons.

- Il est par conséquent très discutable, même qu'il soit nécessaire, exprimer la limite acceptable avec que la valeur d'une chiffre, selon l'ordre de cette valeur. Par exemple, on ne peut faire la même confiance à une limite de 25 ppb qu'à une de 300 ppb.

- Face à la situation actuelle, crée par la possibilité que la FDA, dans une future réglementation, exprime les suivantes exigences:

<u>teneur en plomb</u>	<u>VIN</u>
- moins de 25 ppb	libre circulation
- entre 25 et 150 ppb	étiquette d'avertissement
- plus de 150 ppb	interdiction

nous devons nous rappeler que d'après l'idée de précision ou variabilité de la FDA (7), pour l'analyse interlaboratoire le c.v. est calculé par la formule:

$$c.v. = 2 \quad (1 - 0,5 \log c)$$

où c.v. = variabilité en %  
c = concentration d'analyte, exprimé en  
exponential négative de dix

Le coefficient de variabilité des résultats est fonction de la concentration de la substance à analyser et:

Le plus petite elle est, le plus grand sera le pourcentage de variabilité.

Appliquant l'antérieure formule aux concentrations limites en plomb réglées par la FDA, les coefficients de variabilité résultants seront:

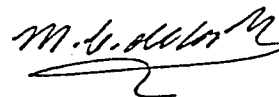
	c.v.
25 ppb	28 %
150 ppb	21 %
300 ppb	19 %

Compte rendu de ces résultats, la FDA est la première à admettre que dans un ordre de valeurs si basses on doit accepter cette variabilité; donc, s'il n'y a pas de raisons toxicologiques qui le supportent et je crois que nous avons déjà démontré qu'elles n'existent pas, la réglementation nord américaine sur les limites dangereuses en plomb du vin n'a aucun sens analytique.

#### CONCLUSION.-

Nous ne doutons pas, que le thème du plomb, dans le vin et dans les aliments en général, continuera à être un sujet toujours discuté, mais, en ce qui nous concerne, je crois que nous avons des arguments pour dire que:

- du point de vue toxicologique est INSIGNIFIANT
- du point de vue analytique est INCONSISTANT
- du point de vue commercial, il paraît qu'il est très INTERESSANT pour quelques-uns.



**CONTRIBUTION AU FEUILLET BLEU SUR LE PLOMB**

Etude présentée à l'O.I.V. par le Dr Harding, (Royaume-Uni)

Paris, Mars 1993

\* \* \* \* \*

## CONTRIBUTION AU FEUILLET BLEU SUR LE PLOMB

### Exposition au plomb

1. Dans les pays où l'essence est exempte de plomb et où il n'y a pas de source spécifique d'exposition excessive au plomb, la plombémie chez les enfants est en baisse et est maintenant de l'ordre de 4 à 6  $\mu\text{g}$  par dl.

2. Un rapport récent du Programme commun PNUE/FAO/OMS de surveillance continue et d'évaluation de la contamination des produits alimentaires (GEMS/FOOD) a mis en évidence les pays où l'ingestion alimentaire moyenne de plomb par les enfants à certains moments au cours des dix dernières années a dépassé 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de poids corporel. Toutefois, le plomb présent dans la nourriture diminue graduellement dans les parties du monde où de telles données sont disponibles. Cette diminution est particulièrement marquée dans les pays où l'on a supprimé le plomb dans l'essence. Dans les pays développés, les principales sources d'exposition au plomb sont environnementales et, là où des données dignes de foi existent, les témoignages font ressortir une baisse des doses d'ingestion de plomb contenu dans les aliments. Par exemple, les résultats d'une étude complète sur les régimes alimentaires qui a été effectuée par la FDA américaine (Organisme de surveillance des aliments et des médicaments) montrent que l'ingestion quotidienne de plomb d'origine alimentaire par les garçons âgés de 14 à 16 ans est tombée d'environ 85  $\mu\text{g}$  en 1978 à moins de 10  $\mu\text{g}$  en 1990. Les résultats d'une étude complète sur les régimes alimentaires menée au Royaume-Uni indiquent que durant la période 1982 - 1987 l'ingestion quotidienne moyenne dans l'alimentation allait de 20 à 70  $\mu\text{g}$ , non compris l'apport provenant de l'eau potable.

3. La suppression presque complète des soudures en plomb dans les boîtes de conserve dans un certain nombre de pays a également contribué à la réduction de l'exposition au plomb. La FDA américaine signale que la teneur moyenne en plomb des conserves est tombée de 0,20 mg par kg en 1982 - 1983 à 0,01 mg par kg depuis 1988 - 1989. Dans l'optique de l'inquiétude suscitée par l'exposition de la population infantile au plomb, il convient de noter que la concentration de plomb dans le lait concentré en boîte a diminué, passant de 0,11 mg par kg (1982 - 1983) à des niveaux non détectables (moins de 10 parties par milliard) depuis

1985 - 1986.

4. La teneur en plomb de l'eau potable peut dépasser 100 µg par litre lorsque des canalisations en plomb ou des soudures en plomb sont présentes dans le système de distribution. La teneur en plomb de l'eau potable aux Etats-Unis et au Canada est généralement inférieure à 5 µg par litre et atteint en moyenne 1 ou 2 µg par litre. Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne le plomb dans l'eau potable fixent une teneur de 10 µg par litre. En achevant sa discussion, le Comité a reconnu que des mesures sont maintenant prises avec un certain degré de succès dans divers pays pour réduire l'exposition des enfants au plomb. Il recommande d'étendre ces efforts aux pays où de l'essence au plomb est utilisée et d'encourager d'autres activités visant à réduire l'exposition au plomb.

#### Effets sur la santé

5. Un certain nombre d'effets spécifiques sur la santé qui sont dus à l'exposition au plomb ont été observés chez les adultes à divers taux de plomb dans le sang. Une réduction de la vitesse de conduction des nerfs périphériques peut se produire à un taux de plomb sanguin aussi bas que 30 µg par dl. Des effets rénaux et des effets sur la reproduction peuvent être observés à des taux de plomb sanguin de l'ordre de 40 µg par dl. Des études épidémiologiques ont mis en évidence une corrélation chez les adultes entre l'exposition au plomb et la tension artérielle systolique et diastolique. Toute augmentation du double du taux de plomb dans le sang s'accompagne d'un accroissement moyen de 1 mm Hg de la tension artérielle systolique. La corrélation avec la tension artérielle diastolique est d'un ordre de grandeur similaire. Toutefois, rien n'indique clairement que le plomb a des effets sur la santé publique en ce qui concerne l'hypertension ou le risque de maladie cardiovasculaire.

6. L'effet le plus important du plomb sur la santé est l'association de l'exposition au plomb à une diminution du développement cognitif et des performances intellectuelles chez les enfants. D'après des études portant sur des enfants ayant une plombémie inférieure à 25 µg/dl, cet effet apparent consiste en une réduction du QI de 1 à 3 points pour chaque augmentation de 10 µg par dl dans le dosage sanguin. Cet effet a été déterminé à partir d'études de populations d'enfants et les résultats se caractérisent par d'importantes variations statistiques. Par ailleurs, les résultats ne s'appliquent à aucun enfant en particulier.

7. Les études épidémiologiques existantes ne fournissent aucune preuve de l'existence d'un seuil. Au-dessous de la gamme de 10 à 15 µg/dl, l'effet de variables complexes et des limites dont fait l'objet la précision des mesures analytiques et psychométriques accroît l'incertitude liée à toute évaluation des effets. Si un seuil existe bel et bien, il est peu probable qu'il puisse être détecté en raison de ces limites. Certaines indications mettent



toutefois en évidence une association dans la gamme de 7 à 8 µg par dl.

#### Evaluation internationale de l'innocuité

8. Les évaluations internationales les plus importantes de l'innocuité et de la toxicologie des additifs et contaminants alimentaires sont celles qui sont réalisées par le Comité mixte d'experts sur les additifs alimentaires, sous les auspices de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Ce comité mixte FAO/OMS a procédé pour la première fois à un examen de plomb à sa 16e réunion en 1972, durant laquelle une dose hebdomadaire tolérable provisoire (DHTP) de 3 mg de plomb par personne, équivalente à 50 µg par kg de poids corporel, a été fixée. Cette valeur a été confirmée à la 22e réunion en 1978. A la 30e réunion en 1987, le risque sanitaire du plomb pour les bébés et les enfants a été évalué et une DHTP de 25 µg par kg de poids corporel pour cette section de la population a alors été fixée. Il convient d'insister sur le fait que ces DHTP s'appliquent au plomb provenant de toutes les sources. Ces DHTP pour le plomb ont été confirmées par le Comité scientifique de l'alimentation humaine de la Communauté européenne en 1990.

9. En appliquant ce facteur à la DHTP actuelle de 25 µg de plomb par kg de poids corporel pour les enfants, on obtient un dosage sanguin de 5/6 µg par dl, lequel est inférieur aux concentrations de plomb dans le sang dont l'effet sur les performances intellectuelles a été mis en évidence. Le plomb est facilement transporté à travers le placenta de la mère au fœtus de sorte que la DHTP pour les femmes en âge de procréer devrait idéalement être aussi basse que celle pour les enfants. La charge corporelle de plomb chez la mère peut être mobilisée durant la grossesse si bien que le plomb provenant de l'exposition antérieure des femmes en âge de procréer peut être présent, auquel cas le fœtus y est exposé. Les taux actuels de plomb sanguin chez les adultes dans la population générale à travers le monde, y compris les femmes en âge de procréer, seraient supérieurs à ceux que présentent les enfants.

10. Le Comité mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires s'est penché de nouveau sur le plomb à sa 41e réunion en février 1993. La DHTP pour les adultes a maintenant été retirée et la dose de 25 µg/kg de poids corporel s'applique à toutes les tranches d'âge.

Mars 1993

## **LE PLOMB DANS LE VIN**

Etude présentée à l'O.I.V. par le Mme le prof. Susana Buxaderas  
(Espagne)

Paris, Mars 1993

\* \* \* \* \*

## PLOMB

### Résumé des données toxicologiques actuelles concernant le domaine du plomb dans le vin

Le plomb appartient au groupe des "métaux lourds". Par son action THIOPRIVE il peut agir sur de nombreuses enzymes essentielles du métabolisme humain en établissant des liaisons covalentes bloquantes avec les groupements - SH. A cet égard, on connaît bien son action sur deux enzymes essentielles de la biosynthèse de l'hémoglobine, l'aminolevulinate-déhydratase et la ferroquelatase, donc sur l'accumulation des métabolites, l'acide aminolevulinique et la Fe-protoporphirine

Après l'ingestion du plomb (par voie gastro-intestinale, par les aliments), l'absorption se situe autour de 6 à 10 % de la totalité ingérée. Cependant, on admet que l'absorption est plus grande, plus de 10 % chez les adultes dans le cas des sels organiques du plomb.

Le plomb absorbé arrive rapidement dans le sang, où il s'établit un équilibre entre le plomb lié aux protéines plasmatiques et aux hématies et celui qui est libre, plomb capable de diffuser, sous forme de phosphate plombeux, lequel, par voie enzymatique peut être transformé en phosphate plombique qui se dépose dans différents tissus, mous et durs.

Les tissus mous concernés sont le cerveau, les reins, le foie et la moelle épinière, où le plomb peut exercer son action nocive. Les hautes valeurs du métal trouvées dans le foie et les reins, semblent avoir un rapport avec leur fonction d'excrétion.

Cependant, les 90 % du plomb de l'organisme humain s'accumulent de préférence dans les tissus durs, os, cheveux et dents, sous forme de phosphate plombique. Pendant que le plomb demeure stocké, il ne produit pas d'effets toxiques, cependant dans certaines conditions comme la décalcification de l'os, le plomb est libéré et peut se localiser dans les tissus mous où il exercera sa toxicité.

### Le plomb dans le vin

Le vin contient du plomb et sa présence est liée aux problèmes de la pollution de l'atmosphère. Les vignes peuvent se contaminer par le voisinage de zones industrielles et d'autoroutes à trafic intense.

Dans le raisin, le plomb est distribué différemment : les pépins et la peau sont les parties les plus riches. Cela signifie que lors de la macération du moût en contact avec les parties solides du grain, l'enrichissement du moût est possible. Mais, d'autre part, on sait que pendant la vinification et les soutirages suivants on perd presque 40 % du plomb sous forme de sulfure.

Mais il y a d'autres causes de contamination, liées à des pratiques œnologiques peu soignées, telles que le contact avec des matériaux divers employés dans la technologie du vin (robinets, pompes, tuyaux en bronze ou en laiton fondu, certains tuyaux de caoutchouc, peintures, émaux vitrifiés), l'emploi d'additifs et de coadjuvants technologiques peut être aussi sources de plomb.

Compte tenu de la meilleure connaissance de ces circonstances et de la responsabilité des entreprises, aujourd'hui, on peut constater, d'une façon générale, une amélioration de la technologie du vin qui se traduit par la baisse progressive des taux de plomb.

Cependant, on doit aussi se rappeler les recommandations et les mesures réglementaires prises par divers offices internationaux, tels que la F.A.O./O.M.S. et l'O.I.V. :

1. La P.T.D.I. (Provisional Tolerable Daily Intaken) donne référence, d'après la F.A.O./O.M.S. (1972) 0,429 mg/jour (ingestion pour un adulte 3 mg/semaine). Cette donnée coïncide avec celle proposée par le "Codex Alimentarius" (1984) qui est référée au poids : 7,1 µg/Kg (7,1 x 60 = 0,426 mg/jour).

2. La résolution Eno/Eco 1/90 de l'Assemblée Générale de l'O.I.V. adoptée à Yalta (Septembre 1990), par laquelle l'O.I.V. a adhéré aux initiatives prises pour la protection de l'environnement et s'est prononcé contre l'usage des capsules de surbouchage en plomb dont l'interdiction sera effective à partir du 31 décembre 1993.

3. La résolution Eno 7/91 où l'O.I.V. rappelle la limite de la teneur en plomb fixée à 0,3 mg/l et demande que tous les pays intensifient et accélèrent les mesures nécessaires pour réduire les sources d'apport de plomb.

Par ailleurs, pour les vins qui ont été soumis à de longues périodes de vieillissement, l'O.I.V. admet qu'ils puissent contenir les teneurs en plomb qui étaient admises au moment de leur élaboration.

et souligne le grand intérêt d'

1. - encourager au niveau international les politiques de protection de l'environnement face à la pollution par le plomb,

2. - encourager le contrôle systématique des matériaux de cuve et produits œnologiques qui sont suspectés d'enrichir les vins en plomb,

3. - encourager les pays à participer aux programmes de recherche sur les quantités de plomb contenues dans les vins nationaux,

4. - encourager la réalisation des enquêtes périodiques de consommation de vin.

Finalement, d'après nos connaissances, on peut conclure qu'il n'y a, de toute évidence, pas de problème de toxicité saturnine soulevé par la consommation modérée du vin bien élaboré.

**LA POSITION DES ETATS-UNIS (F.D.A.)  
CONCERNANT LE PLOMB DANS LES VINS,  
INCLUANT LES LIMITES ET LES ASPECTS  
TOXICOLOGIQUES**

Etude présentée à l'O.I.V. par M Curtis Coker<sup>††</sup>, (Etats-Unis)

Paris, Juin 1993

\* \* \* \* \*

## INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, la FDA a fait des efforts concertés afin de limiter l'exposition de la population au plomb contenu dans les produits alimentaires en identifiant et en contrôlant le plomb contenu dans les aliments. Le succès de ces efforts est apparent, en effet on a pu observer une réduction sensible du plomb dans les aliments. Mais, à cause des observations sur les effets néfastes de l'exposition au plomb, la FDA continue ses efforts afin de limiter la teneur en plomb dans les aliments. L'action de la FDA en septembre 1991, de limiter la teneur en plomb dans les vins est un des exemples d'action que l'agence a pris pour limiter le risque d'exposition au plomb. Pour comprendre pourquoi la FDA a décidé de limiter la teneur en plomb des vins cela nécessite une approche plus générale sur les dangers du plomb.

Le plomb est un polluant de l'environnement qui est omniprésent et envahissant. Les aliments sont une des nombreuses sources par lesquelles la population est exposée au plomb. Il existe d'autres sources y compris l'air, la terre, la poussière et l'eau. La quasi totale élimination du plomb dans la fabrication des boîtes et l'utilisation d'essence sans plomb a contribué à une diminution très importante de la teneur en plomb dans les aliments aux Etats unis, une baisse d'environ 90% depuis 1984. Cependant l'alimentation reste une source majeure d'exposition au plomb pour quelques individus et une contribution totale au problème de l'exposition au plomb pour la majorité de la population.

## LES EFFETS NEFASTE DU PLOMB SUR LA SANTE

Le plomb est connu pour avoir des effets néfastes sur les processus physiologiques, biochimiques, les cellules, les tissus et les organes. Les principales cibles du plomb sont les globules rouges, les cellules de la moelle, le système nerveux central et périphérique et les reins. Depuis les 10 dernières années, le niveau d'exposition au plomb, qui était considéré sans danger, a été montré comme une cause de certains effets délétères. En effet le seuil de toxicité du plomb n'a pas encore été déterminé et peut éventuellement être considéré à un niveau assez bas comme celui présent dans le sang normalement rapporté dans la population général.

Les foetus, les nourrissons et les enfants sont les premiers concernés même par une faible exposition au plomb. Ceci est dû principalement à la sensibilité des enfants vis à vis de la toxicité du plomb.

Bien que de nombreuses conséquences à l'exposition au plomb soient identiques chez les enfants et les adultes, chez les enfants ces conséquences apparaissent avec un taux d'exposition beaucoup plus faible. Ces groupes sont beaucoup plus sensibles que les adultes car (1) ils consomment plus d'aliments par unité de masse (2) l'absorption du plomb à partir du tractus gastro-intestinal est plus facile et (3) leurs principaux organes comme le cerveau, les reins et le foie sont immatures ou encore en cours de développement.

Dans le cas du foetus, le placenta représente une faible barrière pour les mouvements de plomb entre le sang maternel et celui du foetus. Pour ces raisons les femmes enceintes ainsi que les femmes en âge de procréer sont les plus concernées parmi la population adulte en ce qui concerne l'exposition au plomb à partir du vin.

L'index d'exposition au plomb le plus fréquemment cité est celui de la plombémie qui est utilisé comme la mesure d'une exposition au plomb de courte durée. Les teneurs en plomb au niveau des dents et des os sont plus représentatives d'une exposition de longue durée. Cependant parce qu'il est beaucoup plus facile d'obtenir et d'analyser des échantillons sanguins, de nombreuses études ont entrepris à partir d'un grand nombre échantillons de retenir la teneur sanguine comme la seule mesure reflétant une exposition au plomb.

Les études sur les effets du plomb chez les enfants qui présentaient des taux entre 5 et 20 µg/dl ont démontré une forte et significative corrélation entre la plombémie et les performances aux tests mesurant les fonctions cognitives.

Elles indiquent aussi que la plombémie inférieure à 10µg/dl peut être considéré comme un niveau limite. Les "Centers for Disease Control (U.S. C.D.C., 1991)" ont estimé que chaque variation de 1µg/dl de plombémie induit chez l'enfant ou le petit enfant une variation de 0.25 point de son Q.I. D'autres effets ont été rapportés avec des taux d'exposition faibles y compris des effets sur la croissance, le comportement et le métabolisme de la vitamine D. Bien que cela peut avoir une conséquence faible en terme d'individu à partir d'une perspective sociale cela peut potentiellement entraîner de sérieuses conséquences si on ne rend pas des mesures pour contrôler l'exposition au plomb.

#### L'INGESTION DU PLOMB ET LES NIVEAUX DE PLOMBEMIE

Les nouveaux nés, les jeunes enfants et les adultes.

La relation entre l'ingestion de plomb et la plombémie a été estimée (U.S. EPA) chez les jeunes et les adultes à 0.16 et 0.04 µg Pb/dl de sang respectivement pour chaque µg de plomb ingéré / jour. Cela correspond à 40% et à 10% du plomb absorbé par le tractus gastro-intestinal. Ces facteurs de conversion sont considérés comme corrects pour prédire l'effet sur la plombémie pour de faible niveau d'ingestion Ainsi on arrive à des niveaux dans le sang de 10µg Pb/dl chez l'enfant et 30 µg Pb/dl chez l'adulte. En revanche, ces facteurs de conversion sont incorrects pour des fortes expositions mais ils sont bien appropriés dans le cas d'une exposition au plomb à partir de l'alimentation. Ces facteurs de conversion sont ainsi utilisés pour calculer la limite de plomb dans la nourriture chez les enfants, les femmes enceintes et les adultes (tableau 1).

Il faut toutefois noter de nombreux changements physiologiques lors de la grossesse et comme le plomb est connu pour être distribué, en partie, suivant les mêmes mécanismes que celui du calcium, les changements durant la grossesse qui affectent le métabolisme du calcium peuvent aussi affecter celui du plomb.

Les évidences indiquent cependant à ce jour que la plombémie chez la femme enceinte ne diffère pas par rapport à une femme non enceinte; donc le facteur de conversion de (0.04) pour les adultes apparaît approprié pour les femmes enceintes.

Tableau 1  
Taux alimentaire de plomb calculé empiriquement

Catégories	Effet sur la plombémie (µg Pb/dl)	Facteur de conversion	Niveau alimentaire calculé (µg Pb/jour)
Enfants	10	0,16	60
Femmes enceintes	10	0,04	250
Adultes	30	0,04	750

## L'INGESTION TOTALE, PROVISOIRE ET TOLERABLE DU PLOMB

L'ingestion totale, provisoire et tolérable du plomb est présentée table 2. Ces valeurs sont obtenues en divisant les valeurs calculées pour les aliments par un facteur de sécurité ou d'incertitude de 10 comme ce calcul est basé sur la relation entre l'ingestion et la plombémie, ces valeurs sont seulement applicables pour l'exposition due à l'alimentation. Les niveaux sont provisoires car les niveaux de plomb induisant aucun effet toxique ne sont pas encore définis.

Tableau 2

Niveaux d'ingestion totale, provisoire et tolérable de plomb pour différentes catégories de population.

Catégories	plombémie ( $\mu\text{g Pb/dl}$ )	Alimentation ( $\mu\text{g Pb/jour}$ )	Niveau proposé d'ingestion totale, provisoire et tolérable ( $\mu\text{g Pb/jour}$ )
Jeunes enfants (0-6 ans)	10	60	6
Enfants (7 ans et +)	10	150	15
Femmes enceintes	10	250	25
Adultes	30	750	75

En ce qui concerne la protection des nouveaux nés et des jeunes enfants l'ingestion totale, provisoire et tolérable de plomb a été déterminée à  $6\mu\text{g/j}$ . Pour la protection du fœtus, il a été calculé que la consommation maternelle ne doit pas excéder  $25\mu\text{g/j}$  certaines informations disponibles indiquent qu'une ingestion quotidienne de  $75\mu\text{g}$  peut être considéré comme sans effet pour la plupart des adultes.

Aux Etats Unis à cause des dangers pour le fœtus un avertissement contre la consommation des boissons alcooliques chez les femmes enceintes est obligatoire sur les étiquettes de toutes les boissons alcooliques y compris le vin. Pour cette raison, nous ne pouvons pas définir cette tranche de population comme une population avec un très grand risque vis à vis de l'exposition au plomb à partir du vin. Nous basons plutôt notre estimation des dangers sur les femmes en âge de procréer car il est connu que les dangers associés au plomb contenu dans le vin sont graves lorsque l'ingestion chronique se produit très tôt après le début de la grossesse.

### COMMENT RELIER CELA AU VIN

Si l'on considère le plomb, il faut discerner les différentes sources en terme d'exposition total et l'alimentation en est une. Chaque source contribue à l'augmentation de l'exposition totale et chacune d'elle doit être considéré individuellement comme un risque propre.



## EVALUATION D'UNE CONTRIBUTION ACCEPTABLE DU VIN DANS L'INGESTION TOTALE DE PLOMB

La limite de plomb approprié dans les vins dépend de la détermination de la part acceptable du vin dans l'exposition total au plomb dans l'alimentation.

Le tableau ci-dessous regroupe les niveaux d'exposition représentant 10%, 25%, 50% et 100% de l'Ingestion Totale Journalière des aliments chez les femmes enceintes ou en âge de procréer.

Tableau 3: Niveaux d'ingestion du plomb ( $\mu\text{g}/\text{jour}$ ) pour une source particulière pour différent pourcentage de la Dose Totale Journalière (DTJ).

Catégorie	DTJ =	<u>10%</u>	<u>25%</u>	<u>50%</u>	<u>100%</u>
Femmes enceintes		2,5	6	12	25
Femmes adultes		7,5	19	37	75

Sur la base du 90ème percentile de la consommation de vin, ces valeurs pourraient correspondre aux concentrations en plomb dans les vins suivantes:

Tableau 4: Concentration de plomb dans les vins (ppb) pour la consommation de vin à différents pourcentages de la Dose Totale Journalière (DTJ).

Catégorie	DTJ =	<u>10%</u>	<u>25%</u>	<u>50%</u>	<u>100%</u>
Femmes enceintes		11	27	54	108
Femmes adultes		32	81	162	323

Sur la base de la mesure des teneurs en plomb réalisé par le BATF (1991) et l'estimation de la consommation calculée par l'USDA National Food Consumption Survey, il a été estimé que la consommation moyenne de plomb à partir des vins américains pour des niveaux de consommation moyenne (113 g/jour) est de  $4\mu\text{g}$  par jour et  $30\mu\text{g}$  par jour pour des vins étrangers. Le niveau d'exposition maximum au plomb en utilisant le 90ème percentile de la valeur de consommation (232 g/jour) et le plus haut niveau de plomb consommé est estimé à  $90\mu\text{g}$  et  $459\mu\text{g}$  par jour pour des vins américains et étrangers respectivement.

Presque tous les vins, américains et étrangers dépassent ou sont inacceptable vis à vis de la DTJ pour les femmes enceintes. En plus du contenu en éthanol, le contenu en plomb représente une raison suffisante pour un avertissement contre la consommation de vin pour ce groupe de population, particulièrement les vins dont les bouteilles sont munies de capsules contenant du plomb. Quelques vins importés (ceux avec plus de 436 ppb de plomb) dépassent aussi la DTJ pour les femmes en âge de procréer au 90ème percentile du niveau de consommation. Une majorité de vins importés et quelques vins américains

(ceux dont la teneur en plomb dépasse 109 ppb) représenterait une contribution significative (25%) de la DTJ pour les femmes en âge de procréer.

## RESUME ET CONCLUSION

Le plomb contenu dans le vin représente un danger pour les foetus chez les femmes enceintes qui le consomment. Une attention particulière est justifiée pour les femmes enceintes contre la consommation de vin dont les bouteilles sont munies de capsules contenant du plomb. Cependant, comme aux Etats Unis, les femmes enceintes sont averties par l'étiquetage de la toxicité potentielle pour le foetus ce n'est pas une population adéquate pour baser notre estimation sur les dangers vis à vis des conséquences sur le foetus.

Cependant, Comme le plomb peut être stocké dans les os et les tissus mous puis libéré après la fin de l'exposition, la toxicité pour le foetus peut être nulle si les femmes en âge de procréer arrêtent leur consommation un mois avant le début de la grossesse.

La consommation journalière de la plupart des vins au 90ème percentile produit une ingestion de plomb qui dépasse la dose totale journalière. Considérant les nombreuses autres sources potentielles de plomb, nous croyons qu'une contribution à la dose totale journalière de plus de 25% peut être raisonnablement considérée comme excessive. Le niveau de contamination qui conduirait à 25% de la dose totale journalière chez la femme en âge de procréer ne devrait pas dépasser une consommation d'environ 100ppb et ceci peut être le niveau maximum qu'il devrait être permis dans les vins.

Cependant le régulateur est toujours confronté à des inconnus. Mis à part les capsules de surbouchage contenant du plomb, nous ne savons pas, quel doit être notre estimation en ce moment Pourquoi le plomb se retrouve t'il dans le vin? Jusqu'à quel niveau on peut le réduire? Quel peut être le coût à la fois pour le producteur et le consommateur? D'après ces inconnus, la FDA choisi d'établir un début de limite maximale à 300 ppb et de révisé cette limite après avoir obtenu des données supplémentaires et des informations relatives aux problèmes précités. L'industrie des Etats Unis et les pays exportateurs de vins ont été informés et alertés de ce problème et ont ainsi le temps de déterminer et d'éliminer, si possible, le plomb dans le vin.

En ce moment La FDA continue de recevoir et de réviser les données et les informations sur l'origine et l'élimination du plomb dans les vins et est en cours de préparation d'une proposition qui pourrait conduire à une norme réglementaire du plomb dans le vin.

## 4. LES RECOMMANDATIONS INTERNATIONALES O.I.V.

### 4.1. Les capsules de surbouchage

Pour mémoire, les capsules de surbouchage en plomb-étain sont interdites depuis le 1er janvier 1994. L'O.I.V. a décidé lors de son Assemblée Générale de 1990 d'interdire ce type de capsule. Ces capsules en plomb-étain étaient une source importante de contamination des vins. En effet quand le vin entre au contact de la capsule, il corrode l'étain puis le plomb qui se dissout et migre dans le vin.

#### **RESOLUTION : OENO-ECO 1/90**

##### **Capsules contenant du plomb**

*L'ASSEMBLEE GENERALE,*

*Vu l'article 5, alinéa 4 de la Convention internationale d'unification des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins du 13 octobre 1954 ;*

*- sur proposition de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins, d'une part, et de la Commission "Economie vitivinicole", d'autre part, chacune en ce qui la concerne*

*- souligne que l'O.I.V. a toujours oeuvré pour l'élaboration des vins dans le souci de la santé des consommateurs;*

*- rappelle qu'il a recommandé aux Etats-membres, lors de son Assemblée Générale de 1986, de s'en tenir à une teneur en plomb admissible, commune, de 0,3 mg/l;*

*- se prononce, dans sa volonté de s'associer aux initiatives prises dans le monde pour la protection de l'environnement, contre l'emploi des capsules contenant du plomb, pour le surbouchage des bouteilles de vins et d'autres boissons d'origine vitivinicole ;*

*- toutefois devant la nécessité de prendre en compte les contraintes techniques afférentes,*

*Recommande aux Etats-membres de n'interdire la commercialisation de bouteilles munies de celles-ci qu'à partir du 31 décembre 1993; cette disposition ne s'appliquant pas aux bouteilles capsulées avant cette date.*

Par ailleurs à la suite de cette résolution la Communauté Economique Européenne a suivi les recommandations de l'O.I.V. en la matière et a décidé d'avancer la date d'interdiction de commercialisation des bouteilles munies de capsules contenant du plomb au 1er janvier 1993.

#### 4.2. Les limites maximales admises dans les vins

Depuis de nombreuses années l'O.I.V. s'est engagé par étapes successives dans la voie de la réduction de la teneur en plomb des vins.

Depuis 1953, l'O.I.V. a adopté plusieurs résolutions visant à abaisser la teneur maximale en plomb des vins.

En 1953 la teneur limite en plomb a été portée à 600 µg/L

En 1975 teneur limite en plomb a été portée à 500 µg/L

En 1987 la teneur limite en plomb a été portée à 300 µg/L

Depuis 1993 la teneur limite maximale en plomb des vins est de 250 µg/L

**RESOLUTION : OENO 4/93**

**Teneur en plomb**

*L'ASSEMBLEE GENERALE,*

sur proposition de la Commission II "OEnologie", compte tenu des travaux de la Sous-Commission des Méthodes d'Analyse et après avis du Groupe d'Experts "Nutrition et Santé" considérant que le plomb est un élément indésirable et que le perfectionnement obtenu par la technologie du vin a conduit à une baisse nette de la teneur générale du plomb dans les vins,

DECIDE d'abaisser la teneur maximale en plomb dans les vins, figurant à l'Annexe C du Recueil des Méthodes internationales d'Analyse des Vins et des Moûts, à 250 microgrammes par litre.

### 5. TENEUR EN PLOMB DES VINS

#### 5.1. Contribution des experts de l'O.I.V.

De nombreuses études sur la teneur moyenne en plomb des vins et leur répartition en fonction de leur concentration ont été effectuées et rapportées par les différents experts de l'O.I.V.

5.1.1. "Contribution du vin dans la consommation alimentaire du plomb": Rapport présenté par le docteur R. Harding (Royaume Uni) - Paris, Mai 1987

5.1.2. "Examen des résultats des enquêtes effectuées sur la teneur en plomb des vins dans différents pays": Rapport présenté par le P.L. Teissedre (France) - Paris, Novembre 1993

**CONTRIBUTION DU VIN DANS LA CONSOMMATION  
ALIMENTAIRE DU PLOMB**

Etude présentée à l'O.I.V. par le Dr Harding, (Royaume-Uni)

Paris, Mai 1987

\* \* \* \* \*

CONTRIBUTION DU VIN DANS

LA CONSOMMATION ALIMENTAIRE DU PLOMB

Etude présentée à l'O.I.V. par le Royaume Uni, Paris, mai 1987

-----

1. Dans le cadre d'un programme de surveillance continue de toutes les substances nocives, le Ministère de l'Agriculture, de la Pêche et de l'Alimentation du Royaume-Uni entreprend régulièrement des études de la contamination par métaux lourds des produits alimentaires et des boissons en vente sur le marché britannique. Si, à la suite de ces études, on constate qu'il existe une source de contamination importante, l'industrie est alors informée et encouragée à collaborer avec le gouvernement en vue de l'éliminer, dans la mesure du possible. Ces mesures s'ajoutent à la protection offerte par les niveaux maximum de contamination des produits alimentaires, autorisés par la loi (au Royaume-Uni, le plomb et l'arsenic). D'une façon générale, on peut dire que cette méthode de contrôle s'est révélée à la fois efficace et complémentaire.

2. En 1982/83, une étude (1) a été effectuée sur les niveaux de plomb dans la bière et le vin. On a fait l'achat de cinquante-deux bouteilles de vin dans des magasins de détail. Dans cette première étude, aucun des échantillons n'a été versé. Pour cet échantillonnage, on a retiré la capsule recouvrant le bouchon, puis on a percé le bouchon avec une canule dans laquelle on a inséré un tube de téflon. L'échantillon de vin a alors été prélevé à l'aide d'une seringue à injections.

3. Les résultats des analyses qui ont fait l'objet d'un contrôle de qualité rigoureux, figurent sur le Tableau 1. Tous les vins prélevés ont indiqué des concentrations de plomb dans la fourchette de 27 à 240 µg/l. D'autres chercheurs ont également fait état de résultats similaires<sup>2-4</sup>. La concentration de plomb n'était pas associée à la présence de fermeture en plomb ou à la couleur.

4. Toutes les bouteilles de vin de cette étude ont ensuite été débouchées normalement puis on a versé le vin dans un verre. La teneur en plomb du vin a de nouveau été mesurée. La majorité des vins (44 sur 49) ne faisait pas ressortir de grande modification de la concentration du plomb. Par contre, cinq échantillons accusaient des augmentations notables. Chacun de ces vins était contenu dans une bouteille dans laquelle un dépôt visible de précipités corrosifs s'était accumulé sur la bague. Cette observation n'est pas nouvelle et a déjà fait l'objet d'un autre rapport<sup>5</sup>.

5. A la suite de ces premiers résultats, il a été décidé de poursuivre une étude plus approfondie de la contamination du plomb à partir de la source. En 1986, on a fait l'achat dans des magasins de détail de cent échantillons de vin contenus dans des bouteilles à fermeture en plomb. Les capsules et bouchons ont été retirés avec soin, mais les précipités

corrosifs sur la bague des bouteilles sont restés intacts. On a versé le vin de la bouteille dans un verre propre, puis on en a analysé la teneur en plomb. Les résultats de ces analyses sont résumés sur la figure 1. Vingt pour cent des vins versés avaient des concentrations de plomb de plus de 1000 µg/l.

Un échantillon en contenait 20.000 µg/l. En examinant les bouchons des bouteilles, on s'est aperçu que des bouchons de mauvaise qualité laissaient suinter le vin sur la fermeture en plomb, ce qui aboutissait aux précipités corrosifs sur la bague de la bouteille.

6. La consommation moyenne de plomb dans l'alimentation au Royaume-Uni, due aux boissons alcooliques s'élève à environ 25 µg par jour. Le plomb n'est pas entièrement absorbé par le corps; en général, on évalue à moins de 10% la proportion du plomb absorbé lorsqu'il est consommé au cours d'un repas. Mais on sait aussi que l'absorption du plomb lorsqu'il est apporté par la bière est supérieure à ce chiffre (environ 20%). On peut supposer que l'absorption du plomb qui se trouve dans le vin sera à peu près équivalente, car on pense qu'elle est associée à la consommation de plomb soluble plutôt qu'au plomb présent dans les aliments solides. Un consommateur de vin qui boit 1 litre de vin par semaine contenant une moyenne de 100 µg/l de plomb consommera 100 µg de plomb par semaine, soit environ 15 µg par jour. Si 20% en est absorbé, l'absorption du plomb provenant du vin sera donc de 3 µg par jour.

Plomb absorbé provenant de la nourriture:

$$0,1 \times 25 = 2,5 \text{ µg par jour}$$

Plomb absorbé provenant du vin

$$0,2 \times 15 = 3 \text{ µg par jour.}$$

L'absorption de plomb provenant du vin correspond donc à l'absorption de plomb provenant du reste de l'alimentation. Si le vin était versé d'une bouteille ayant une fermeture en plomb, en se basant sur ces chiffres, la concentration en plomb prévue serait donc de 250 µg/l (la médiane approximative). Le plomb absorbé provenant du vin serait donc de 8 µg par jour. Certaines concentrations étaient encore bien plus élevées (20% au-dessus de 100 µg/l). Diverses suppositions et approximations ont été faites pour arriver à ces résultats, mais la conclusion générale n'en reste pas moins que même pour les consommateurs de vin assez modérés, le vin constitue une source importante de plomb dans l'alimentation.

7. Le Royaume-Uni est essentiellement un pays consommateur de vins plutôt que producteur de vins, et le vin est importé dans le Royaume-Uni en provenance de tous les coins du monde, ce vin étant en majeure partie déjà mis en bouteille. Il est donc probable qu'on pourra constater des résultats similaires dans d'autres pays consommateurs de vin. Il est essentiel d'identifier les sources de contamination de façon à favoriser les efforts de l'industrie du monde entier pour les éliminer, dans la mesure où cela est possible.

8. Quelles sont donc ces sources de contamination? Il est évident que les fermetures en plomb en constituent l'une des sources principales et il ne fait aucun doute que leur remplacement par des fermetures sans plomb est extrêmement souhaitable et pourrait aboutir à une réduction immédiate et significative de la consommation alimentaire du plomb provenant du vin. En ce qui concerne la teneur en plomb du vin lui-même, les concentrations relevées dans cette étude et par d'autres chercheurs sont égales à environ dix fois celles relevées de façon typique dans la bière en bouteille (< 10 à 30 µg/l).

Il semblerait donc y avoir des possibilités de réduction. Normalement, les fruits n'absorbent pas le plomb contenu dans le sol; il est donc peu probable que la teneur en plomb intrinsèque des raisins eux-mêmes contribuent de façon importante à la teneur en plomb du vin. L'origine doit s'en trouver ailleurs, par ex. les dépôts de poussière sur les raisins et provenant des processus de vinification. Ce n'est qu'en les identifiant de façon précise que des possibilités de réduction supplémentaire deviendront apparentes.

-----



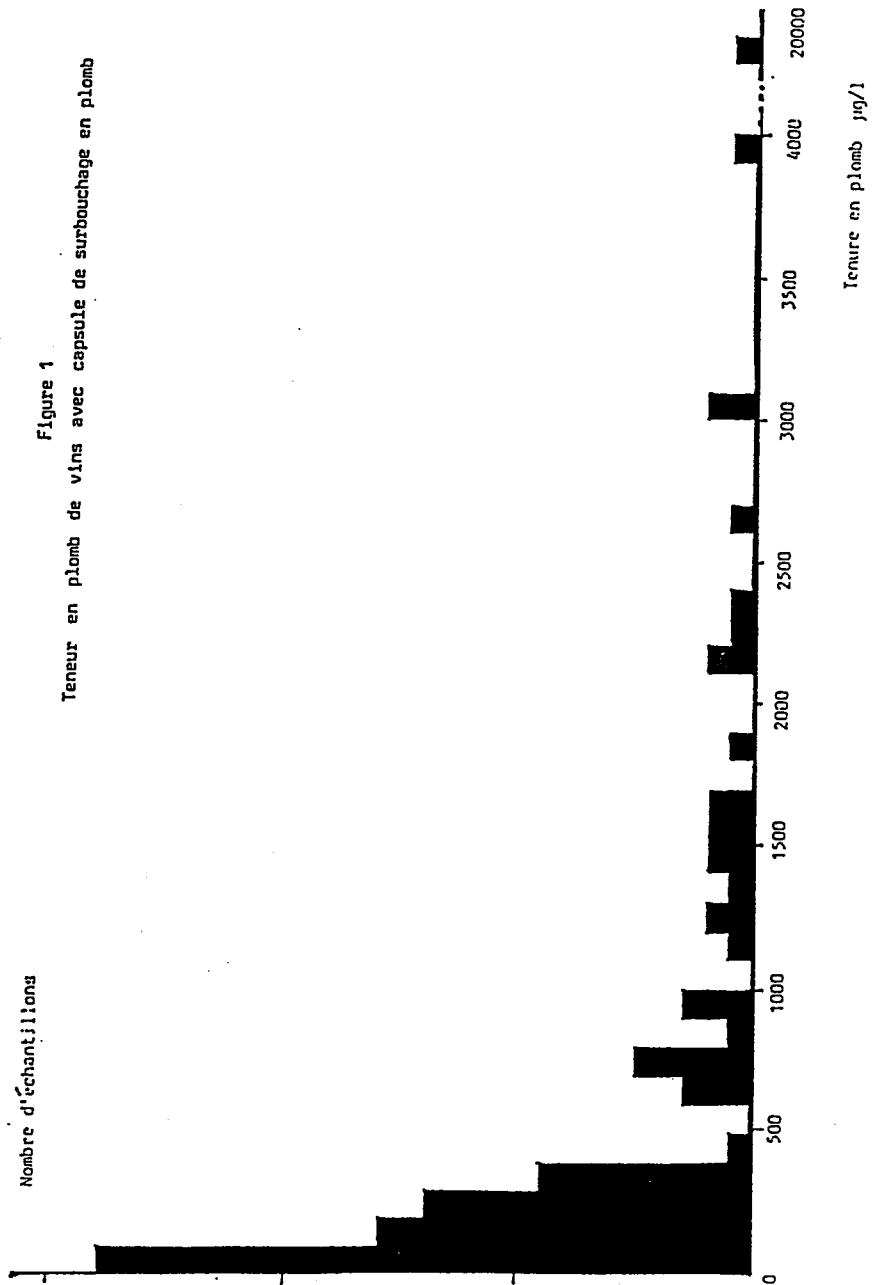
Références

1. Sherlock J.C., Pickford C.J. et Whiye G.F. Food Additives and Contaminants (Additifs et substances nocives de l'alimentation 3 (4) 347-354 (1986).
2. Golimowski J., Valenta P., Stoepler M. et Nurnberg H.W., Z. Lebensm. Unters. Forsch. 168, 439-443 (1979).
3. Bermejo F., Gonzalez A. et Baluja C., Química y Tecnología de Alimentos, 2, 575-583 (1980).
4. Cerrutt G., Mannino S. et Vecchio A., Riv. Viticol. Enol. (Congliamo) 34 (4), 145-156 (1981).
5. Wai C.M., Knowles C.R., Kealy J.F. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 21 4-6 (1979).
6. Heard M.J., Chamberlain A.C. et Sherlock J.C., Sci. Tot. Environm. 38, 245-253 (1983).

TABLEAU I  
CONCENTRATION DU PLOMB DANS LES ECHANTILLONS DE VIN  
(CES ECHANTILLONS N'ONT PAS ETE VERSES)

Vin	Nombre d'échantillons	Concentration du plomb en µg/l	
		Moyenne	Fourchette
Tous	52 <sup>(a)</sup>	88	27-240
Rouge	22	106	62-240
Blanc	28	74	27-180
Rosé	2	76	64-87
A capsule en plomb	30	93	40-240
Sans capsule en plomb	22	80	27-205

(a) Trois échantillons de vin ont été prélevés directement dans la bouteille à l'aide d'une pipette de Finn, après avoir retiré les fermetures plastiques qui empêchaient d'insérer la seringue pour prélever l'échantillon.



**EXAMEN DES RESULTATS DES ENQUETES  
EFFECTUEES SUR LA TENEUR EN PLOMB DES VINS  
DANS DIFFERENTS PAYS**

P.L. Teissedre (\*), S. Brun (\*), B. Medina (\*\*), R. Woller (\*\*\*)

Paris, Novembre 1993

\* \* \* \* \*

Les auteurs tiennent à remercier M. Defrance (O.N.I.VINS)  
et M. Schlöder (C.E.E.) pour leur collaboration dans  
l'obtention des enquêtes.

EXAMEN DES RESULTATS DES ENQUETES  
EFFECTUEES SUR LA TENEUR EN PLOMB DES VINS  
DANS DIFFERENTS PAYS

P.L. TEISSEDE (\*), S. BRUN (\*), B. MEDINA (\*\*), R. WOLLER (\*\*\*)

Les auteurs tiennent à remercier M. DEFRANCE (O.N.I.VINS)  
et M. SCHLÖDER (C.E.E.) pour leur collaboration dans l'obtention  
des enquêtes.

I - INTRODUCTION

Le plomb toxique connu depuis l'antiquité est strictement surveillé par les services d'hygiène de tous les pays industrialisés, à cause de sa bioaccumulation. Ces pays effectuent régulièrement des enquêtes ou inventaires nationaux pour évaluer sa teneur dans les aliments et les boissons. C'est ainsi que depuis la naissance de l'Office International de la Vigne et du Vin (O.I.V.) la teneur limite en plomb dans les vins a été portée à :

- 0,6 mg/l en 1953
- 0,5 mg/l en 1975
- 0,3 mg/l en 1987
- 0,25 mg/l en 1993

Il s'avère donc nécessaire d'examiner les résultats des enquêtes effectuées afin de tirer des enseignements sur la teneur en plomb des vins.

---

(\*) Université de Montpellier I - Faculté de Pharmacie - Centre de Formation et de Recherche en Œnologie - 15, Avenue Charles FLAHAUT  
34060 Montpellier Cédex

(\*\*) Direction Générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes - Laboratoire Interrégional de Bordeaux - 351, Cours de la libération - 33 405 Talence Cédex

(\*\*\*) Bundesausschuss Fuer Weingorschung - Bonhoefferstrabe 26, D-54926 Trier

## II - TENEUR EN PLOMB DES VINS

### 1) Millésimes anciens

Dans les vins vieux on peut constater parfois des teneurs en plomb extrêmement hautes. Ainsi ESCHNAUER (1992) a examiné 42 vins à partir de l'année 1747 :

---

Vins du siècle	Nombre de vins	Teneur en plomb minimum et maximum en $\mu\text{g/l}$	Teneur moyenne en Plomb en $\mu\text{g/l}$
18ème	6	234 - 5290	2680
19ème	11	180 - 11800	2610
20ème	25		500

---

En 1960 JAULMES et al ont analysé près de 477 vins des diverses régions productrices françaises (Tableau 1). La moyenne des teneurs en plomb dans les vins français à cette époque se situait à 180  $\mu\text{g/l}$  avec un maximum de fréquence entre 25 et 400  $\mu\text{g/l}$ .

WOLLER et OPFERMANN (1976) ont analysé 62 vins issus des millésimes 1921 jusqu'à 1974. Les résultats obtenus oscillaient entre 50 et 640  $\mu\text{g/l}$  avec une valeur moyenne en plomb de 130  $\mu\text{g/l}$ .

En 1974 BIEBER recherche les teneurs en plomb des vins (millésimes 1971 et 1972) provenant du vignoble de FRANCONIE pour 224 vins (tableau 2). Les teneurs en plomb varient de 10 à 240  $\mu\text{g/l}$  avec une moyenne qui se situe à 81  $\mu\text{g}$  de plomb/litre.

En 1978 GILBERT et JUNGE donnent les teneurs en plomb de vins allemands provenant de régions traversées ou pas par des routes à grande circulation pour 20 échantillons (millésime 1978) tableau (3). Les teneurs moyennes en plomb sont pratiquement identiques : 102 et 103  $\mu\text{g/l}$  pour les vins provenant des régions traversées par des routes à grande circulation et ceux provenant de régions à faible circulation routière.

2) Millésimes récents

Chercheurs	Nombre d'échantillons	Teneurs en Plomb $\mu\text{g/l}$	Remarques
HUPF (1983)	239	< 10	87 % des échantillons Valeur maximum 160 $\mu\text{g/l}$
SHERLOCK et al (1986)		Vins Français	90 $\mu\text{g/l}$ (41 - 240 $\mu\text{g/l}$ )
		Vins Italiens	120 $\mu\text{g/l}$ (85 - 204 $\mu\text{g/l}$ )
		Vins Allemands	102 $\mu\text{g/l}$ (59 - 180 $\mu\text{g/l}$ )
JORHEM et al (1988)	67	Vins Français	71 $\mu\text{g/l}$
		Vins Italiens	111 $\mu\text{g/l}$
		Vins Espagnols	54 $\mu\text{g/l}$
		Vins Allemands	72 $\mu\text{g/l}$
		Vins de Grèce	99 $\mu\text{g/l}$
LOPES et al (1991)	447	Vins du Portugal	100 $\mu\text{g/l}$
	254	Porto	197 $\mu\text{g/l}$
B.A.T.F. U.S.A. (1991)	670	Vins des Etats Unis	41 $\mu\text{g/l}$ 117 échantillons prélevés in situ* (1 à 521 $\mu\text{g/l}$ )
		Vins des Etats Unis	58 $\mu\text{g/l}$ 92 échantillons prélevés décantés** (3 à 720 $\mu\text{g/l}$ )
		Vins importés	94 $\mu\text{g/l}$ 315 échantillon prélevés in situ* (4 à 673 $\mu\text{g/l}$ )
		Vins Importés	195 $\mu\text{g/l}$ 158 échantillons prélevés décantés** (13 à 1980 $\mu\text{g/l}$ )
O.N.I.VINS FRANCE (1991)	2733	France	68 $\mu\text{g/l}$ Figure 1
	101	Alsace	56 $\mu\text{g/l}$ " 2
	101	Beaujolais	55 $\mu\text{g/l}$ " 3
	505	Bordeaux	65 $\mu\text{g/l}$ " 4
	117	Bourgogne	51 $\mu\text{g/l}$ " 5
	35	Centre	55 $\mu\text{g/l}$ " 6
	200	Champagne	76 $\mu\text{g/l}$ " 7
	47	Charentes	99 $\mu\text{g/l}$ " 8
	50	Corse	80 $\mu\text{g/l}$ " 9
	20	Jura	46 $\mu\text{g/l}$ " 10
	387	Languedoc-Roussillon	78 $\mu\text{g/l}$ " 11
	106	Provence	93 $\mu\text{g/l}$ " 12
	530	Côtes du Rhône	59 $\mu\text{g/l}$ " 13
	34	Savoie	44 $\mu\text{g/l}$ " 14
	202	Sud-Ouest	67 $\mu\text{g/l}$ " 15
	298	Val de Loire	75 $\mu\text{g/l}$ " 16

(\*) in situ : prélèvement au coeur de la bouteille (sans contact avec le goulot).

(\*\*) décanté : prélèvement du vin après transvasage (contact avec le goulot).

GULSON et al (1992)	50	Vins australiens 20 à 60 µg/l	
BREITBACH et al (1992)	76	31 à 172 µg/l	Pour 90 % des vins : moins de 100 µg/l
C.E.E.Direction Générale de L'Agriculture DG VI (1992)	1577		Tableau (5)
	1244	Europe	63,1 µg/l Figure (17)
	141	Allemagne	57 µg/l Figure (18)
	114	Espagne	63,8 µg/l Figure (19)
	321	Italie	58,4 µg/l Figure (20)
	40	Grèce	48,2 µg/l Figure (21)
	5	Luxembourg	33,2 µg/l Figure (22)
	110	Portugal	65,2 µg/l Figure (23)
	302	France	70,5 µg/l Figure (24)
	333	Importations	44,4 µg/l Tableau (6)
	40	Afrique du Sud	47,7 µg/l
	40	Australie	28,1 µg/l } Figure (25)
	119	Etats-Unis	24,1 µg/l

### III - CONCLUSION

Ces différentes enquêtes montrent des différences de teneurs en plomb des vins entre pays et Continents.

C'est ainsi que parmi les teneurs les plus basses on notera les vins en provenance d' - Australie 28,1 µg/l

- Suisse 31,1 µg/l

- U.S.A. 24,1 µg/l

La teneur en plomb des vins Européens apparaît être double par rapport aux vins en provenance d'Amérique du Nord et d'Océanie : 63,1 µg/l. La population des vins d'Afrique du Sud ressemble à celle des vins Européens.

Parmi les valeurs élevées on notera les vins en provenance de :

- Algérie (98,8 µg/l)

- Argentine (83,2 µg/l)

- Bulgarie (99,5 µg/l)

- Hongrie (80,7 µg/l)



- Roumanie (89,2 µg/l)

- Tunisie (84 µg/l)

Cependant ces enquêtes révèlent une grande amélioration dans l'évolution de la teneur en plomb des vins qui a pratiquement diminué de moitié en 30 ans, phénomène sensible en Europe.

C'est principalement au cours des étapes de son élaboration que se fait l'enrichissement du vin en plomb. Les efforts d'information des producteurs de vins sur les sources de cet enrichissement doivent être poursuivis et intensifiés. L'OIV doit s'attacher à produire un document à ce sujet.

Il reste par contre à évaluer également l'incidence de la pollution atmosphérique et surtout de la teneur édaphique en plomb des baies de raisin afin de déterminer sa variabilité : comment intervient-elle dans les différences de teneur en plomb entre régions, pays et continents ?

#### REFERENCES

-B.A.T.F., 1991, Lead in alcoholic beverages , B.A.T.F. Washington D.C. 20226.

-BIEBER, D., 1974, Teneurs en plomb et en cadmium des moûts et des vins provenant du vignoble de Franconie , Feuille Vert O.I.V. 480.

-BREITBACH, K., 1992, Blei im wein - Procès Verbal de la Conférence annuelle du Bundesausschuß für Weinforschung, 142-145.

-C.E.E. - Direction Générale de l'Agriculture DG VI, 1992, Enquête sur la teneur en plomb des vins européens et importés. (non publiée)

-ESCHNAUER, H., 1992, Zur Reinheit des Weines seit 2000 Jahren - Gesellschaft für Geschichte des Weines, Wiesbaden.

-GULSON, B.L., T.H. LEE, K.J. MIZON, M.J. KORSCH et H. ESCHNAUER, 1992, The application of lead isotope ratios to determine the contribution of the tin lead to the lead content of wine , Amer. J. of Enology and Viticulture, 43, 180-190.

-GILBERT, E., JUNGE , Ch., 1979, Teneurs en cadmium et en plomb dans les moûts de raisins et les vins, Feuille Vert O.I.V. 694.

-HUPF, H., 1983, Schwermetalle in Wein, Blei, Cadmium, Kupfer, Zink, Arsen und Zinn in der Auslandsweinkontrolle.-Procés Verbal de la conférence annuelle du Bundesausschuß für Weinforschung, 225-233.

-JAULMES , P., G. HAMELLE et J. ROCQUES , 1960, Le plomb dans les moûts et les vins- Ann. Tech. Agric.,9, 189-245.

-JORHEM , L., MATTSSON , P., SLORACH , S., 1988, Lead in tables wines on the swedish market, 5, 4, 645-649.

-LOPES, J.M.P., CHRISTO , M.A. H., BARROS ,P, MOREIRA , M.S.R.B.,SIMOES , J.T., 1991, Sondage des valeurs de plomb dans les vins portugais, Feuille Vert O.I.V. 890.

-MEDINA , B., 1978 , Application de la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme au dosage de quelques métaux dans les vins, Thèse de Doctorat en oenologie, Université de Bordeaux II.

-O.N.I.VINS et Comités Interprofessionnels de France, 1991, Cartographie de la teneur en plomb dans les vins français, Enquête Nationale (non publiée).

-SHERLOCK, J., PICKFORD, C., WHITE, G.F.,1986, Lead in alcoholic beverages, Food Additives and Contaminants, 3 ,347-354.

-TEISSEDRE , P.L., 1993 , Le plomb du raisin au vin (origines -évolution- formes-teneurs), Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier I en sciences des aliments , Université de Montpellier I.

-WOLLER , R., OPFERMANN , J.H. , 1976, Etudes sur les teneurs en plomb de vieux vins. (non publiées)

TABLEAU 1

Teneur en Pb des vins français en 1960 d'après JAULMES et al  
pour 477 échantillons

Pb en $\mu\text{g/l}$	% de vins	Nombre de vins
0 - 50	12,6	60
50 - 100	22,5	107
100 - 150	21,6	103
150 - 200	14,1	67
200 - 250	6,7	32
250 - 300	5,9	28
300 - 350	4,6	22
350 - 400	4,8	23
400 - 450	1,3	6
450 - 500	2,1	10
500 - 550	0,4	2
550 - 600	0,8	4
600 - 650	0,8	4
650 - 700	0,4	2
700 - 750	0,2	1
750 - 800		
800 - 850		
850 - 900		
900 - 950		
950 - 1000	0,6	3
> 1000	0,6	3

TABLEAU 2

Teneur en plomb en mg/l des vins provenant du vignoble de Franconie  
(Millésimes 1971 - 1972) BIEBER 1974

	Nombre d'échantillons	Teneur minimale	Moyenne	Teneur maximale
Vin de qualité	114	0,02	0,075	0,22
Kabinett	58	0,01	0,075	0,24
Vendanges tardives	45	0,01	0,10	0,23
Vins des meilleurs crus	5	0,04	0,07	0,09
Grains triés	1	0,06		
Grains triés et séchés	1	0,23		
Total	224	0,01	0,081	0,24

TABLEAU 3

Teneur en plomb de vins allemands provenant de régions à faible circulation routière ou traversées par des routes à grandes circulation - GILBERT et JUNGE (1978)

I. Vins provenant de régions à faible circulation routière ou éloignées des routes

Cépage	Plomb en mg/l
Morio-Muskat	0,088
Portugieser	0,073
Portugieser	0,096
Portugieser	0,116
Scheurebe	0,115
Riesling	0,096
Spätburgunder	0,092
Silvaner	0,090

II. Vins provenant de régions traversées par des routes à grande circulation

Cépage	Plomb en mg/l
Morio-Muskat	0.104
Portugieser	0,127
Müller-Thurgau	0,070
Müller-Thurgau	0,085
Müller-Thurgau	0,167
Gewürztraminer	0,088
Faber	-
Silvaner	0,085
Müller-Thurgau	0,088
Silvaner	0,058
Huxelrebe	0,093
Riesling	0,154

TABLEAU 4

Bilan de la cartographie du plomb dans les vins français  
Enquête nationale ONIVINS 1991 (exprimés en %)

Pb µg/l	0 - 25	25 - 50	50 - 75	75-100	100-125	125-150	150-175	175-200	200-225	225-250	250-275	275-300	> 300
France	10	38	27	13	6	3	1	1	0,5	0,2	0,1	0,2	0,7
Alsace	13	62	13	6	4	1						1	
Beaujolais	5	61	21	7	2		1	2	1				
Bordeaux	7	42	28	14	4	3	1			1			
Bourgogne	16	36	33	9	2	4							
Centre	17	48	14	6	3	6	3	3					
Champagne	2	33	37	16	7	3		1			1		
Charentes	4	22	30	4	13	8	11	4					4
Corse		42	18	10	20		6	2					
Jura	26	37	32	5									
Languedoc													
Roussillon		26	38	14	9	5	2	2	1				1
Provence	2	12	27	35	15	4	1	2			1		1
Côtes du Rhône	23	46	15	8	4	1	1	1					0,5
Savoie	21	53	15	9			2						
Sud Ouest	8	37	29	10	7	5	1	1		1			
Val de Loire	12	32	27	16	7	1		2				1	2

TABLEAU 5

Bilan de la cartographie du plomb dans les vins européens et importés  
Enquête CEE 1992 (exprimés en %)

Plomb $\mu\text{g/l}$	0 - 25	25 - 50	50 - 100	100 - 150	150 - 300	> 300
France	3,5	40,4	51,4	3,5	0,8	0,4
Allemagne	10,6	33,3	48,2	7,1	0,7	0,0
Espagne	11,4	41,2	36,8	4,4	5,3	0,9
Italie	8,0	42,7	39,6	7,8	1,6	0,3
Grèce	5,0	65,0	25,0	2,5	2,5	0,0
Luxembourg	40,0	60,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Portugal	4,8	28,6	57,1	9,5	0,0	0,0
Europe CEE	7,5	41,1	44,1	5,5	1,6	0,2
Afrique du Sud	7,5	47,5	42,5	2,5	0,0	0,0
Australie	47,5	45,0	5,0	2,5	0,0	0,0
U.S.A.	52,9	43,7	3,4	0,0	0,0	0,0

Figure 1

FRANCE - TOUS VINS

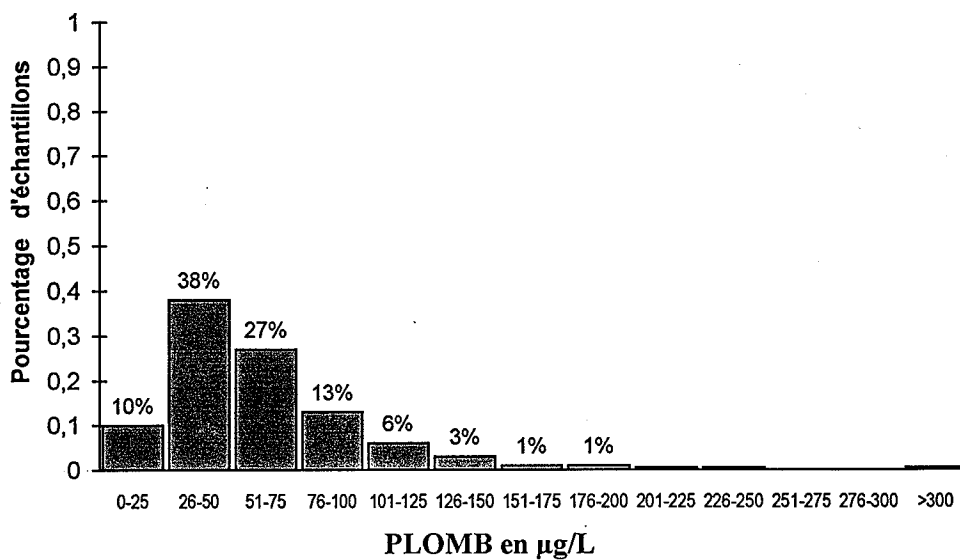


Figure 2

ALSACE - TOUS VINS

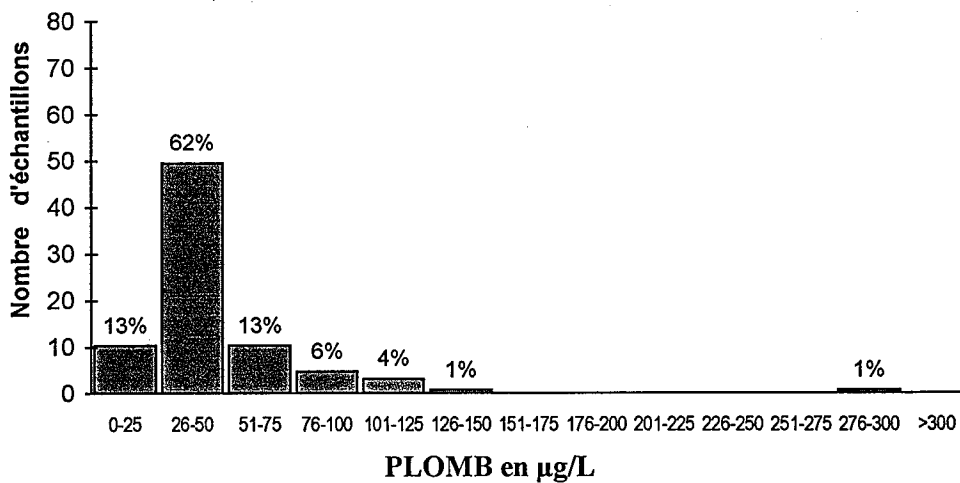




Figure 3

**BEAUJOLAIS - TOUS VINS**

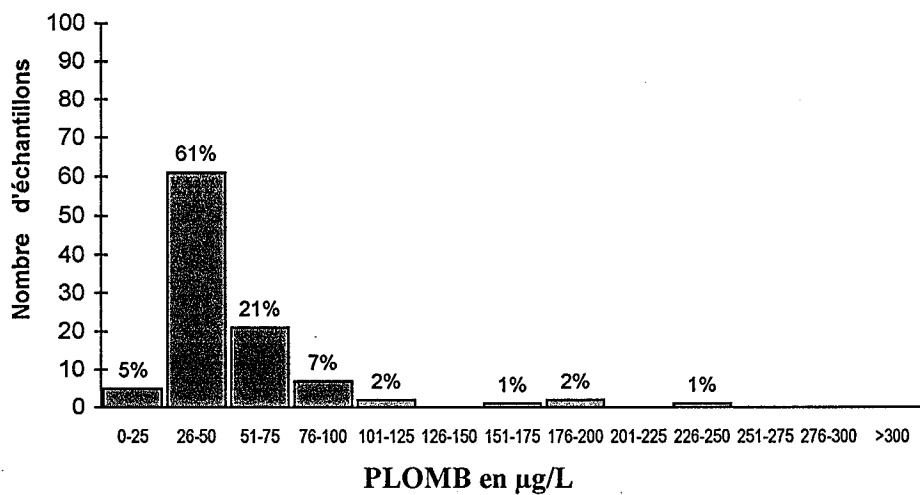


Figure 4

**BORDEAUX - TOUS VINS**

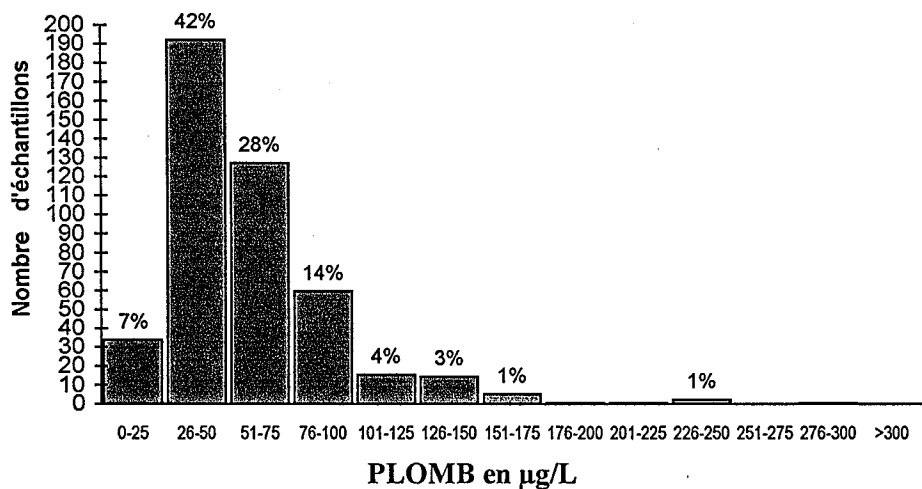


Figure 5

**BOURGOGNE - TOUS VINS**

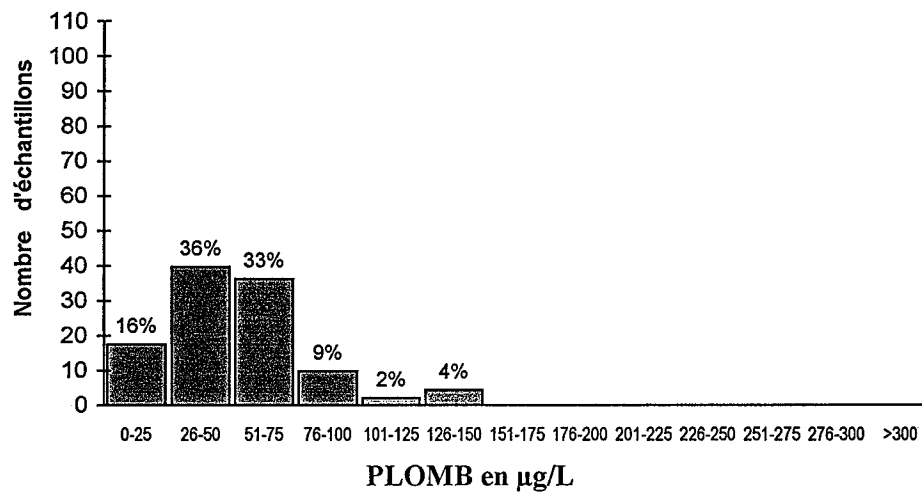


Figure 6

**CENTRE - TOUS VINS**

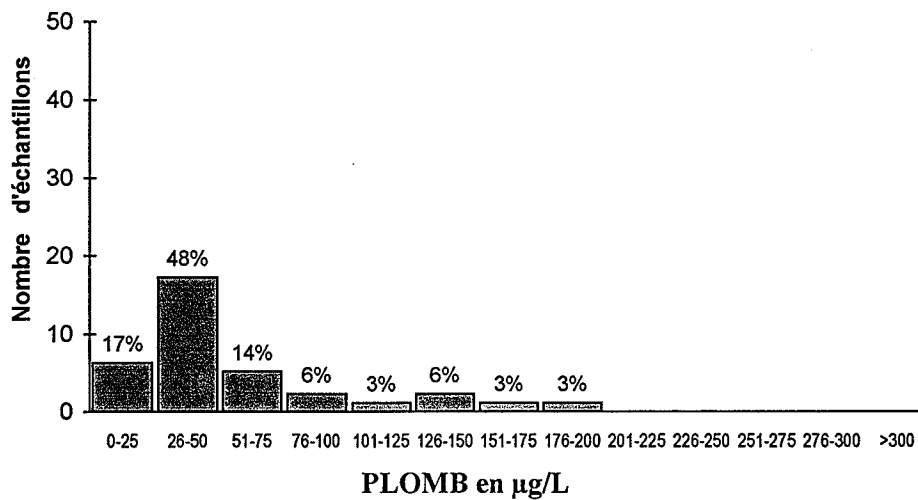


Figure 7

**CHAMPAGNE**

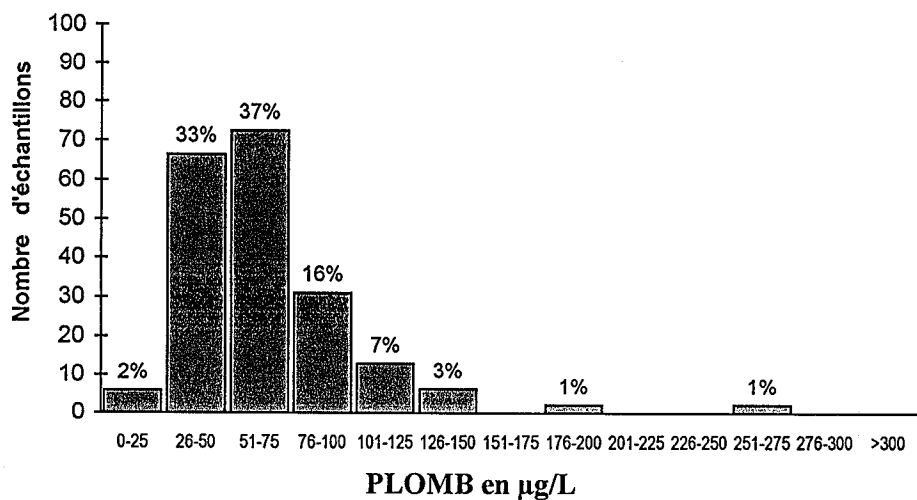


Figure 8

**CHARENTES - TOUS VINS**

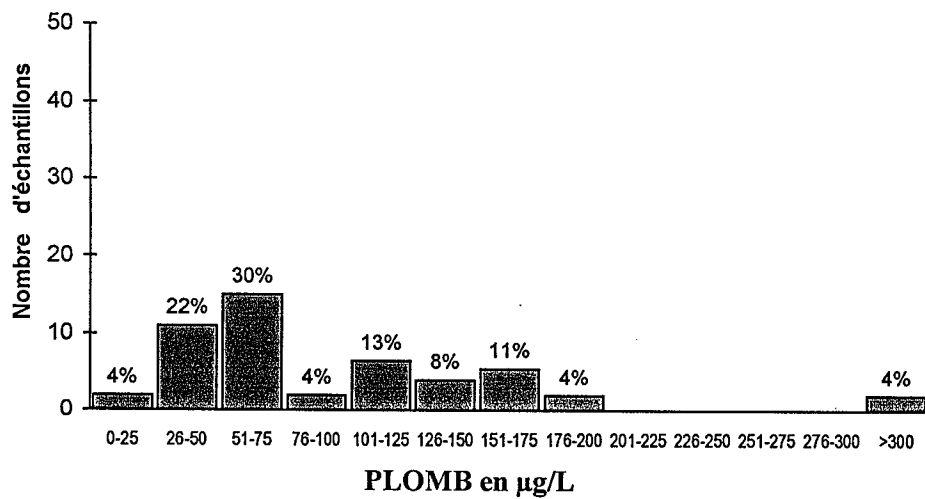


Figure 9

**CORSE - TOUS VINS**

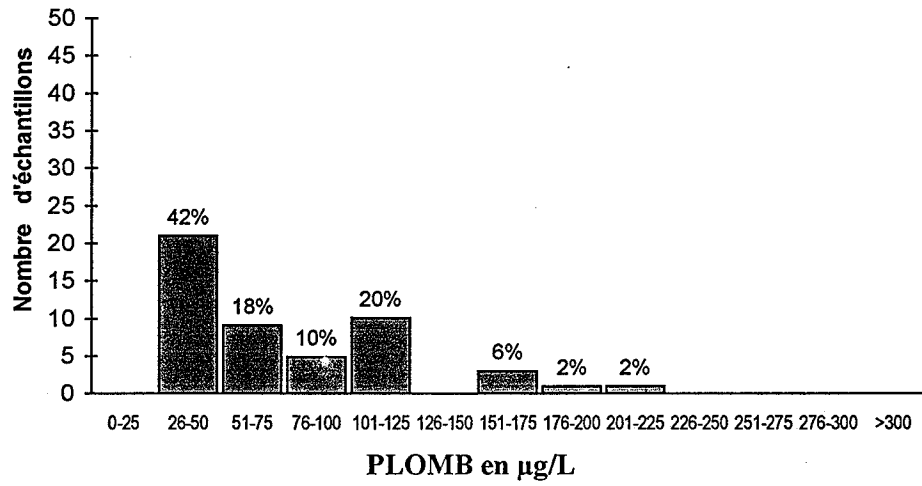


Figure 10

**JURA - TOUS VINS**

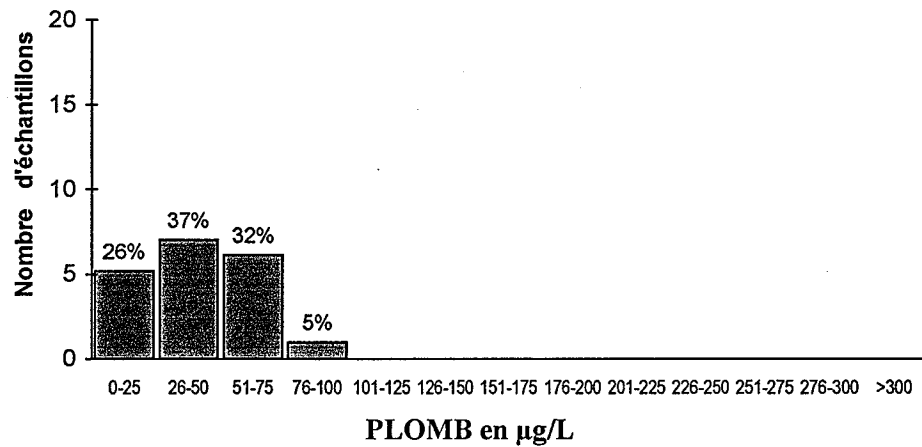


Figure 11

**LANGUEDOC ROUSSILLON - TOUS VINS**

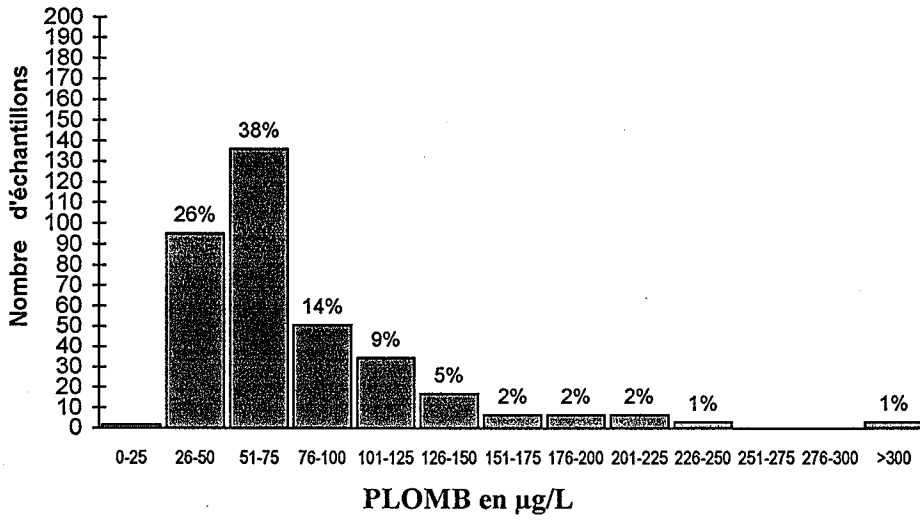


Figure 12

**PROVENCE - TOUS VINS**

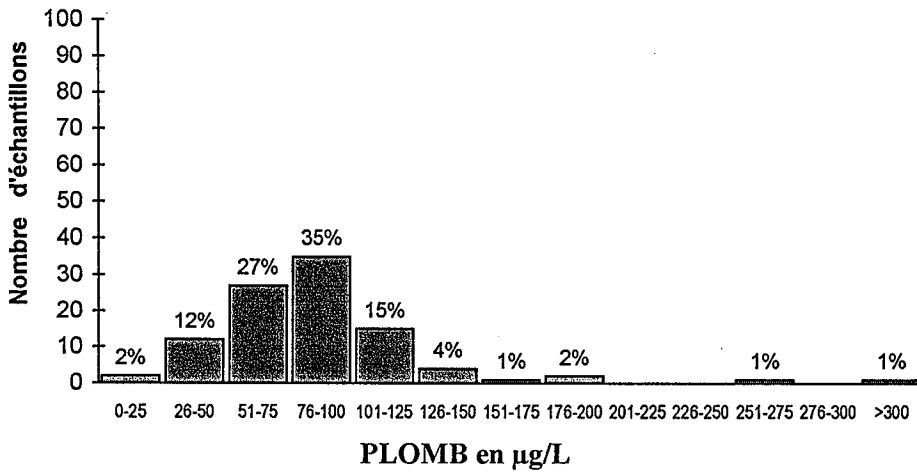


Figure 13

**RHONE - TOUS VINS**

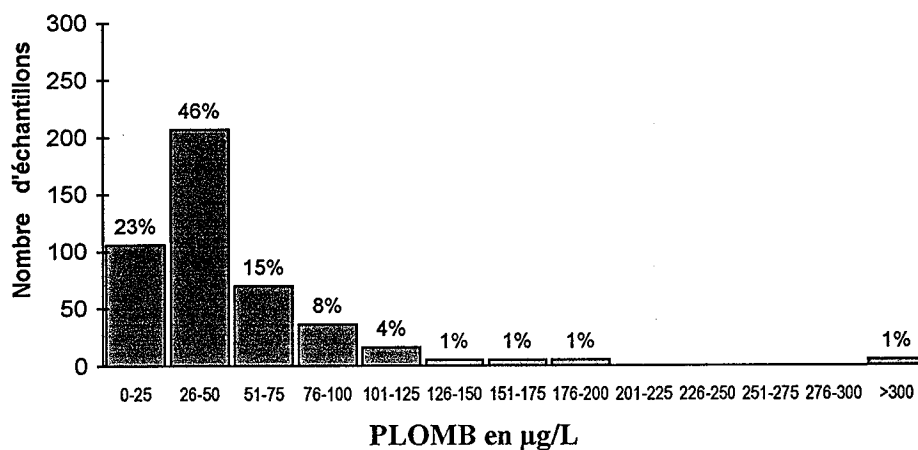


Figure 14

**SAVOIE - TOUS VINS**

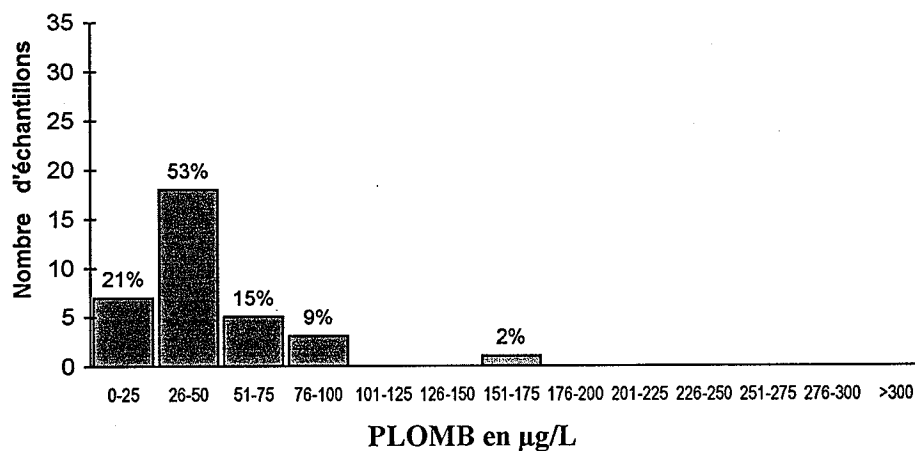


Figure 15

**SUD-OUEST - TOUS VINS**

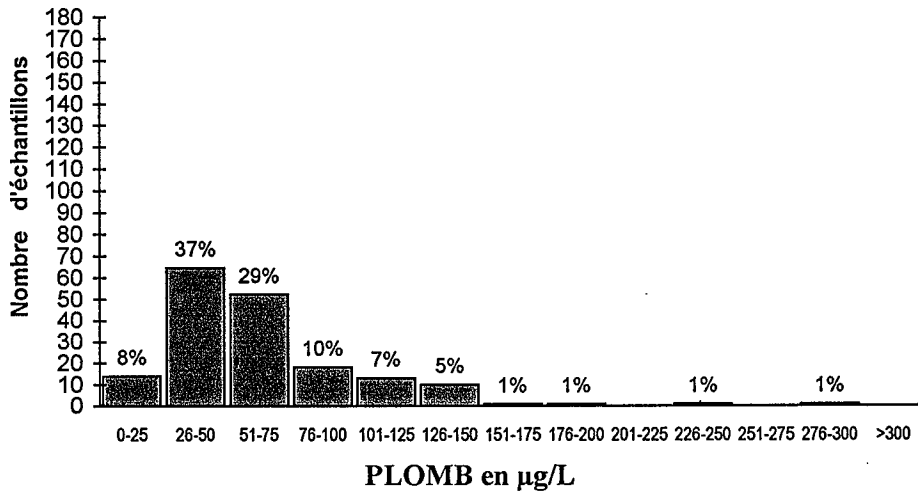
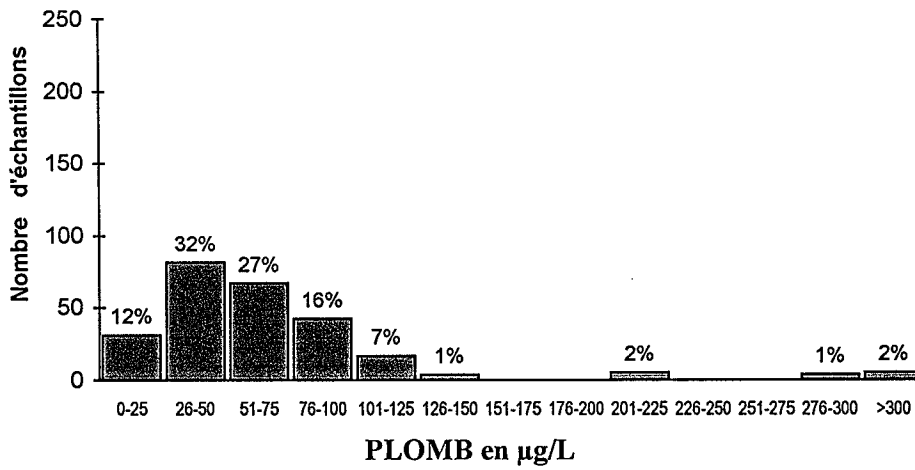


Figure 16

**VAL DE LOIRE - TOUS VINS**



**Europe**

Pb µg/l	Nombre Europe	% Europe
0-25	65	7,5
25-50	356	41,1
50-100	382	44,1
100-150	48	5,5
150-300	14	1,6
>300	2	0,2

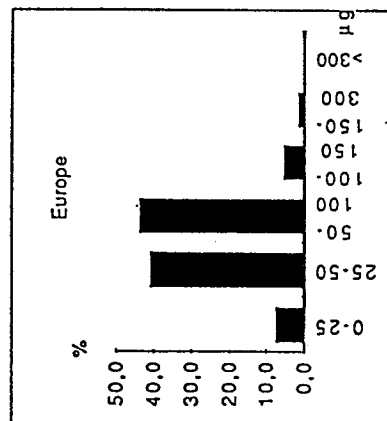


FIGURE 17

**Allemagne**

Pb µg/l	Nombre Allemagne	% Allemagne
0-25	15	10,6
25-50	47	33,3
50-100	68	48,2
100-150	10	7,1
150-300	1	0,7
>300	0	0,0

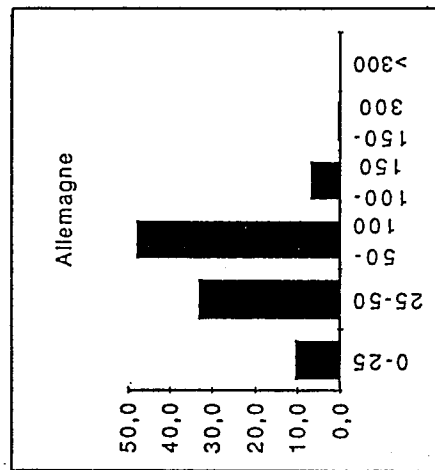


FIGURE 18

**Espagne**

Répartition	Nombre Espagne	% Espagne
0-25	13	11,4
25-50	47	41,2
50-100	42	36,8
100-150	5	4,4
150-300	6	5,3
>300	1	0,9

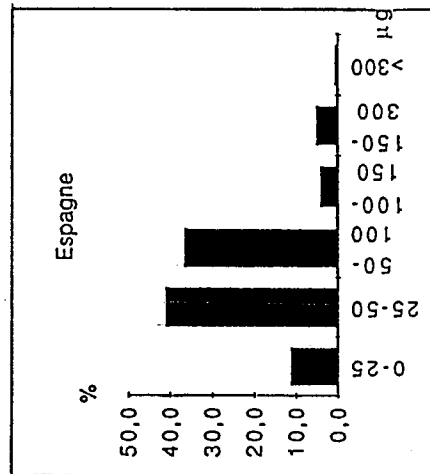


FIGURE 19



Italie

Pb µg/l	Nombre Italie	% Italie
0-25	26	8,1
25-50	137	42,7
50-100	127	39,6
100-150	25	7,8
150-300	5	1,6
>300	1	0,3

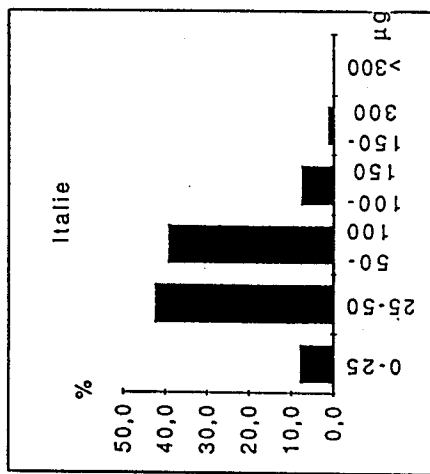


FIGURE 20

Grèce

Pb µg/l	Nombre Grèce	% Grèce
0-25	2	5,0
25-50	26	65,0
50-100	10	25,0
100-150	1	2,5
150-300	1	2,5
>300	0	0,0

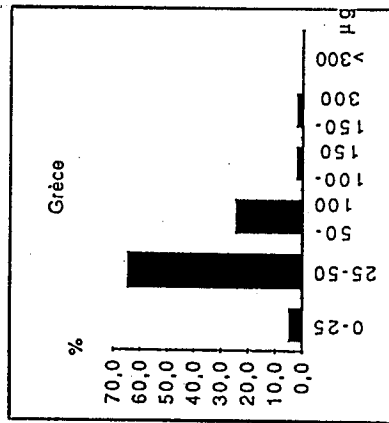


FIGURE 21

Luxembourg

Pb µg/l	Nombre		%	
	Luxembourg	Luxembourg	Luxembourg	Luxembourg
0-25	2	2	40	40
25-50	3	3	60	60
50-100	0	0	0	0
100-150	0	0	0	0
150-300	0	0	0	0
>300	0	0	0	0

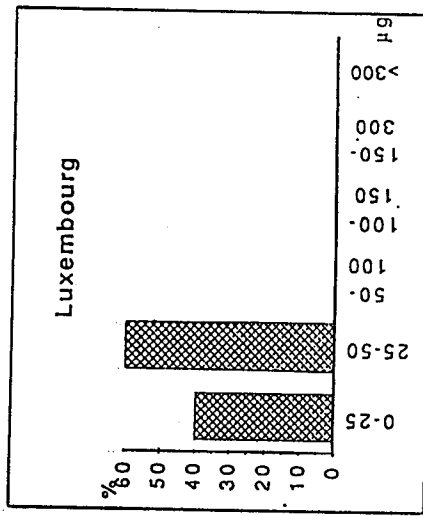


FIGURE 22

Portugal

Pb µg/l	Nombre		%
	Portugal	Portugal	
0-25	1	4,8	
25-50	6	28,6	
50-100	12	57,1	
100-150	2	9,5	
150-300	0	0,0	
>300	0	0,0	

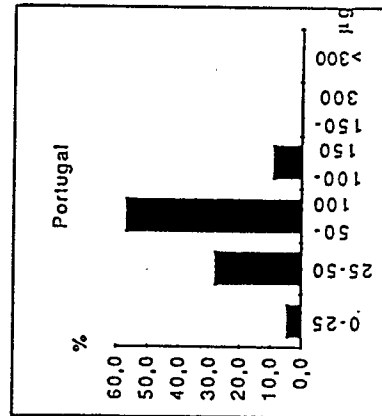


FIGURE 23

France

Répartition	Nombre		%
	France	France	
0-25	9	3,5	
25-50	103	40,4	
50-100	131	51,4	
100-150	9	3,5	
150-300	2	0,8	
>300	1	0,4	

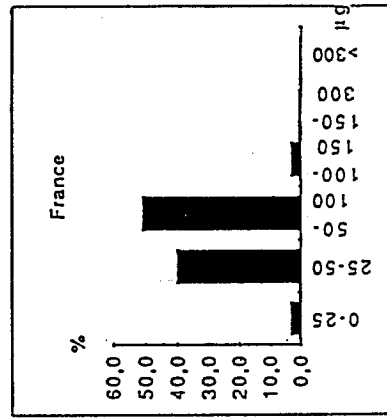
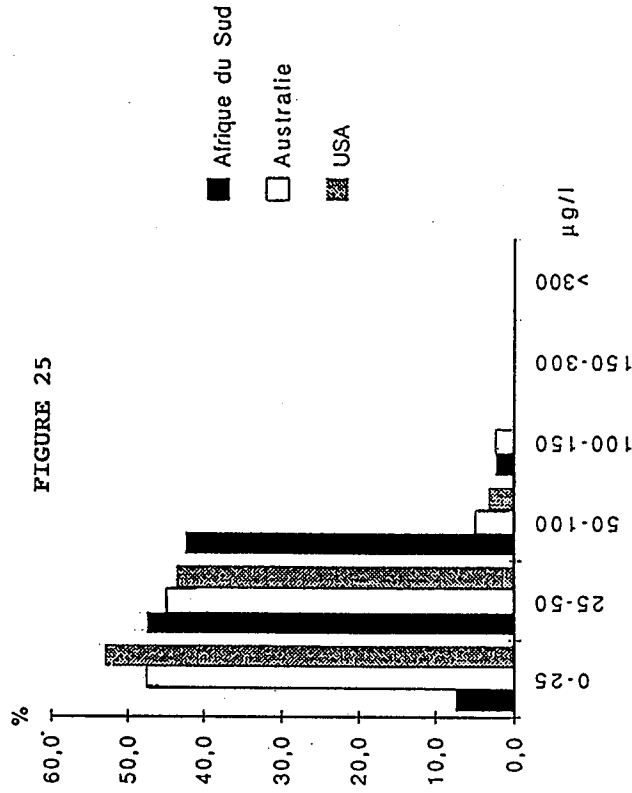


FIGURE 24

Australie / Afrique du Sud / U.S.A.

Pb µg/l	Nombre		%		Nombre		%	
	Afrique du Sud	Australie	Afrique du Sud	Australie	USA	USA		
0-25	3	19	7,5	47,5	63	52,9		
25-50	19	18	47,5	45,0	52	43,7		
50-100	17	2	42,5	5,0	4	3,4		
100-150	1	1	2,5	2,5	0	0,0		
150-300	0	0	0,0	0,0	0	0,0		
>300	0	0	0,0	0,0	0	0,0		



Importations

	Total	Afrique du Sud	Algérie	Argentine	Australie	Autriche	Bosnie H	Bulgarie
Nombre	333	40	5	8	40	10	2	12
Moyenne	44,4	47,7	98,8	83,3	28,1	66,2	48,0	99,5
Stdv	36,5	21,3	17,2	43,3	21,3	47,0	17,0	80,3
RSD	82,2	44,6	17,4	52,0	75,8	71,0	35,4	80,7
Minimum	5	17	75	41	7	20	36	53
Maximum	348	113	114	169	141	141	60	348
	Chili	Chypre	Croatie	Hongrie	Kosovo	Macédoine	Maroc	Monténégro
Nombre	10	14	12	10	3	4	5	2
Moyenne	58,8	64,6	66,1	80,7	50,3	61,8	71,2	43,0
Stdv	29,3	57,1	21,5	60,3	13,7	7,6	17,3	12,7
RSD	49,7	88,3	32,6	74,7	27,1	12,3	24,4	29,6
Minimum	16	12	39	33	38	56	59	34
Maximum	118	211	112	177	65	72	100	52
	Nouvelle Zélande	Rép Youg	Roumanie	Serbie	Suisse	Tunisie	USA	
Nombre	10	3	5	4	10	5	119	
Moyenne	23,0	72,0	89,2	56,3	31,1	84,0	24,1	
Stdv	8,2	6,2	29,1	15,2	11,1	14,1	12,5	
RSD	35,6	8,7	32,7	27,0	35,8	16,8	52,0	
Minimum	8	67	57	42	13	72	5	
Maximum	36	79	123	75	47	108	81	

TABIEAU 6

## 6. LES SOURCES DE CONTAMINATION

### 6.1. La pollution atmosphérique

Dans l'air, la concentration en plomb est très variable en fonction de l'emplacement géographique. La concentration atmosphérique en plomb au voisinage des axes routiers et de sources ponctuelles de contamination telles que les usines d'incinération ou les fonderies de plomb peut être très importante. Cependant les risques de contamination décroissent très rapidement avec l'éloignement.

Les mesures législatives engagées au niveau de la réduction des teneurs en métaux lourds dans les rejets industriels, ainsi que l'utilisation des essences sans plomb contribuent à faire baisser les quantités de plomb émises dans l'atmosphère.

### 6.2. La vigne et le raisin

- Les baies de raisin contiennent de petites quantités de plomb issu des processus métaboliques de la plante absorbant des traces de plomb du sol mais cette source est assez négligeable.
- La terre apportée avec la vendange quelle que soit sa qualité contient toujours des quantités notables de plomb et constitue une source d'apport non négligeable.
- La plupart des produits phytosanitaires ne peuvent pas être considérés comme une source importante d'apport en plomb depuis l'abandon de l'arséniate de plomb. Cependant le sulfate de cuivre ou tout autre produit phytosanitaire contenant des traces de plomb peuvent laisser des résidus de cet élément sur le raisin.

### 6.3. Le matériel d'élaboration

- Les différentes enquêtes montrent clairement que les sources de contamination des raisins, du moût et du vin sont nombreuses et surtout dues aux matériels vinicoles.
- Le plomb peut être apporté par les peintures au plomb utilisées pour protéger le matériel.
- Par ailleurs la robinetterie en bronze ou en laiton peut être une source de relargage de plomb.
- De même les cuves de fermentation en terre cuite vitrifiée ou en grès à revêtement céramiques sont des sources de contamination importantes.

Les matériaux et/ou revêtements des cuves doivent donc être le plus inerte possible par rapport au plomb. L'utilisation de tout matériau susceptible d'apporter du plomb doit être évité et l'acier inoxydable est à recommander.

#### 6.4. Le conditionnement

- Les capsules de surbouchage en plomb-étain peuvent enrichir très fortement les vins en plomb. Leur utilisation est interdite depuis le 1er janvier 1994 (Résolution O.I.V. Oeno-Eco 1/90)
- Le cristal peut être une source importante de contamination, cependant son doublage en verre ou des traitements au kaolin permettent de supprimer les relargages de plomb

#### 6.5. Contribution des experts de l'O.I.V.

6.5.1. "Origine du plomb dans les vins": Rapport présenté par le docteur R. Harding (Royaume-Uni) - Paris, Juin 1991

6.5.2. "Répartition du plomb dans la baie de raisin": Rapport présenté par P.L. Teissedre (France) - Paris, Novembre 1992

6.5.3. "Evolution de la teneur en plomb dans du vin ou du cognac logés en bouteille de verre ou en carafe cristal": Rapport présenté par le R. Cantagrel (France) - Paris, Novembre 1992

## **ORIGINE DU PLOMB DANS LE VIN**

Etude présentée à l'O.I.V. par le Dr Harding, (Royaume-Uni)

Paris, Mars 1991

\* \* \* \* \*

## ORIGINE DU PLOMB DANS LE VIN

Présenté par M. Richard HARDING - Royaume Uni

1. Les enquêtes effectuées sur les sources de plomb dans l'alimentation révèlent que pour les buveurs de vin, cette boisson sera une source majeure (et très probablement la plus importante) de plomb dans l'alimentation<sup>1,2,63</sup>. Sans doute, d'autres aliments ou boissons contiennent souvent des concentrations de plomb plus élevées, mais ils sont généralement consommés en quantités plus faibles. Par exemple, si un vin contient 100ppb de plomb, la consommation de plomb à partir de 0,3l de ce vin sera de 30µg. On devrait comparer ce chiffre à la consommation journalière de plomb à partir de l'ensemble de l'alimentation, qui est estimée à 25-60µg<sup>1,64</sup>. Ce fait justifie pleinement l'examen des diverses sources de plomb dans le vin, en vue de les éliminer. De plus, il faut également se rappeler que la biodisponibilité du plomb dans le vin est supérieure à celle du plomb dans la nourriture, et qu'une plus grande proportion est donc absorbée. Par conséquent, la boisson contribue davantage que la nourriture à la quantité de plomb dont l'organisme doit subir la présence.

2. Les quantités de plomb présentes dans le vin, d'après les documents découverts lors d'une recherche de documentation récente, sont récapitulées dans le tableau.

3. L'importance des écarts entre les diverses teneurs des vins en plomb, tant globalement que pour chaque étude individuelle, est une caractéristique marquante de ces données. Les teneurs les plus basses qui aient été observées se situent autour de 10ppb. Les plus élevées dépassent amplement 1000ppb, créant un



rapport entre la plus faible et la plus forte supérieur à 100:1. Dans une seule étude, le rapport est souvent supérieur à 10:1, et quelque-fois à 50:1. On n'observe généralement pas d'écart aussi importants dans la concentration de métaux lourds dans les aliments, et ils indiquent que le vin peut être contaminé (quelquefois extrêmement contaminé) à partir de plusieurs sources distinctes.

4. Dans ces documents, on propose six sources de contamination.

- Le plomb provenant de la vigne elle-même.
- Les dépôts formés sur le raisin, à partir de l'air à proximité des routes et des fonderies de plomb.
- Les pulvérisations de la vigne (arsénate de plomb, plomb présent dans le sulfate de cuivre).
- Citernes et machines utilisées dans les établissements vinicoles.
- Cuves à vin (en terre cuite vitrifiée ou en céramique vernie).
- Capsules de plomb des bouteilles de vin.

5. Le plomb provenant de la vigne elle-même Du plomb se retrouve en effet dans le raisin, à la suite des processus métaboliques naturels de la plante absorbant des traces de plomb du sol et les transportant jusqu'au raisin. Cependant, les fruits n'absorbent généralement pas le plomb du sol de cette façon, et en effet, les teneurs dans les fruits sont généralement très faibles. Le facteur de concentration est

estimé à 0,001 (0,1%). Cette source ne saurait être tenue responsable des teneurs substantielles en plomb présentes dans de nombreux vins.

6. Dépôts formés sur le raisin provenant de vignobles situés à proximité de routes et de fonderies de plomb<sup>5,17,19,26,50,54,55,57,58,59</sup> On a prouvé que le vin obtenu à partir de raisin provenant de vignes situées très près de routes à grande circulation avait bien des teneurs en plomb supérieures à la normale, tout comme le vin obtenu à partir de raisin récolté près de fonderies de plomb. Cependant, l'effet diminue rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la route. De plus, les vignobles ne sont généralement pas situés à proximité de routes à grande circulation, et les fonderies de plomb ne sont pas suffisamment nombreuses pour avoir un effet significatif sur les teneurs globales en plomb. Ce facteur, par conséquent, bien que significatif dans certaines circonstances, n'est probablement pas responsable de l'importance des écarts observés entre les diverses teneurs en plomb. Le plomb faisant partie des divers polluants atmosphériques aura un effet certain, et il a été constaté que la baisse de la teneur en plomb de certains aliments avait suivi la suppression progressive du plomb dans l'essence (65).

7. Pulvérisations des vignobles<sup>9,24</sup> Le plomb s'est également déposé sur le raisin à la suite de l'utilisation d'arsénate de plomb en vue de limiter les dégâts des chenilles, et à la suite de pulvérisations fongicides de sulfate de cuivre contenant des traces de plomb. Les dépôts de plomb ont peu tendance à migrer de la surface du raisin vers l'intérieur du fruit. Cependant, lors du pressurage du raisin, le plomb se retrouve dans le moût, et, après la filtration, une certaine proportion de ce plomb se retrouve dans le vin fermenté. On a découvert que ces pulvérisations avaient un effet significatif sur les teneurs

des vins en plomb; leur utilisation dans les vignobles a cependant diminué. Il est donc peu probable qu'elles soient actuellement un facteur important.

8. Citernes et machines utilisées dans les établissements vinicoles<sup>8,47,48,62</sup> Grâce à son acidité et à l'alcool qu'il contient, le vin dissout bien le plomb. Le vin peut ainsi être contaminé par contact avec des surfaces contenant du plomb, soit dans leur composition (même à des teneurs faibles), soit comme impureté. On a constaté que les robinets en bronze, les surfaces peintes, et même les bidons à lait en acier étamé étaient responsables de la contamination. Les teneurs en plomb de vin ayant subi un contact avec des matériaux contenant du plomb peuvent être très fortes. On rapporte un cas où la teneur en plomb du vin d'un tonneau réparé avec une petite plaque de plomb était si forte qu'elle fut responsable de saturnisme. Le plomb des citernes et des machines peut, sans aucun doute, expliquer les concentrations de plomb effectivement présentes dans le vin, ainsi que les écarts importants entre les valeurs figurant dans la documentation.

9. Cuves utilisées pour le stockage du vin<sup>7,5</sup> Il est bien connu que certaines cuves en terre cuite dont le vernis a été mal appliqué font partie des responsables de la contamination en plomb des boissons. Ces cuves n'étant pas généralement utilisées pour le vin, cette cause n'est pas considérée comme une responsable majeure de la contamination générale.

10. Capsules de plomb<sup>14,15,18,20,27,34,36,40,63</sup> L'O.I.V s'est récemment attaquée à l'effet des capsules de plomb sur la teneur du vin en plomb après que celui-ci ait été versé, et les mesures nécessaires pour les éliminer ont été prises par des organisations de réglementation dans le monde entier. Ce

document concerne la teneur du vin en plomb dans la bouteille, avant qu'il ne soit versé, et bien que dans certains cas, les capsules aient contaminé le vin dans la bouteille elle-même, cet effet n'est pas considéré comme important.

11. D'après cette analyse sommaire, le facteur influençant le plus la teneur du vin en plomb est son exposition, dans l'établissement vinicole, au plomb ou à des alliages contenant du plomb, dans leur composition ou comme impureté. Ceci confirme les conclusions tirées à partir de la bière. Le vin est plus acide que la bière, et contient également davantage d'alcool, et par conséquent devrait encore mieux dissoudre le plomb. Il semblerait donc que la teneur du vin en plomb puisse être réduite d'une manière très significative, en s'assurant que le vin n'entre pas en contact avec du plomb, ou avec des alliages contenant du plomb (ex. bronze), ou avec des matériaux contaminés par du plomb, ceci lors de toutes les étapes de sa production. Les conclusions tirées à partir de la bière indiquent que le passage du plomb en solution est extrêmement rapide, et que même l'exposition à de très faibles quantités de plomb peut aboutir à des concentrations significatives dans le vin.

12. Ces documents suggèrent d'autres moyens de réduire la teneur du vin en plomb. On a constaté que le lavage du raisin avant le pressurage supprimait une partie, mais pas l'intégralité, des dépôts de plomb<sup>29</sup>. La teneur du vin en plomb a également été réduite expérimentalement, par le traitement du vin à l'acide pectique pendant 24 heures<sup>12</sup>. L'acide pectique fut ensuite presque complètement retiré par filtration. Le ferrocyanure peut, lui aussi, réduire la teneur en plomb. Cependant, il est évident qu'il vaut mieux commencer par éviter la contamination. Il vaut mieux prévenir que guérir.

Note relative au point 12: Les solutions évoquées, ne peuvent pas être retenues car elles seraient contraire aux règles relatives aux pratiques oenologiques

LE PLOMB DANS LE VIN - RECAPITULATION DES TENEURS CONSTATEES

Année	No d'échantillons	Teneur en plomb (ppb)	Référence
1988	67	16 - 170	1
1979	36	37 - 467	3
1978	4	37 - 830	4
1977	161	120 - 4730	5
1987	65	Moyenne 300	8
1988	32	6 - 57	10
1986	4	37 - 53	17
1986		<250	18
1984	72	30 - 250	21
1984	22	50 - 400	22
1984	27	20 - 960	24
1983	20	90 - 300	25
1981	128	70 - 2940	26
1981		<200	27
1982	73	50 - 920	28
1980	55	<400 - 1840	29
1981		140 - 290	30
1980	239	120 - 600	31
1979	60	10 - 120	32
1979	30	100 - 400	33
1979	5	60 - 280	34
1978	357	40 - 820	35
1979	3	150 - 310	36
1979	10	65 - 230	37
1977	84	Moyenne 125	38
1977	221	96% <300	41
1976		45% >300	43
1976	220	Jusqu'à 1090	44
1976	120	30 - 680	45
1976	560	94% <400	46
1975		<640	50
1974	100	54% >300	51
1975	67	10 - 776	52
1975	48	150 - 400	54
1974		280 - 640	55
1973	92	<300	56
1973		60 - 1100	57
1968	61	36 - 500	60

REFERENCES

1. Jorhem, Mattsson and Slorach (1988). Lead in table wines on the Swedish market. Food Additives and Contaminants, 5, 645-649. Teneur en plomb de 67 vins 16-170 µg/l (moyenne 73). Absorption journalière de plomb moyenne environ 30µg. Consommation de vin moyenne de 45 ml donnant une absorption supplémentaire de 3µg. La consommation de 0,5l de vin par jour doublerait l'absorption journalière de plomb.
2. Elinder, Lind, Nilsson and Oskarsson (1988). Wine - an important source of lead exposure. Food Additives and Contaminants, 5, 641-644. Les taux de plomb dans le sang des buveurs de vin réguliers (96µg/l) étaient supérieurs à ceux rencontrés chez les buveurs plus modérés (48µg/l). Le taux était de 149µg/l chez les grands buveurs de vin, mais de seulement 68µg/l chez les grands buveurs de whisky.
3. Golimowski, Valenta, Stöppler and Nurnburg (1979). Toxic trace metals in food. 2. A comparative study of the levels of toxic trace metals in wine by differential pulse anodic stripping voltammetry and electrothermal atomic absorption spectrometry. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung, 168, 439-443. La teneur des vins en plomb se situait dans la fourchette 37-467µg/l.
4. Bruno, Caselli, Di Fano and Fragale (1978). Simultaneous determination of copper, lead and zinc in wine by differential-pulse polarography. Analyst, 103, 868-871. Teneur du vin en plomb 0,37-0,83µg/g.
5. Bertolani, Mazzalli, Barbieri and Fogliani (1977). The Lead Content of Wines. Industrie delle Bevande, 6, 75-76. Les teneurs en plomb de 161 vins provenant de vignobles proches de grandes routes et de fonderies de plomb étaient, en janvier, de 0,12-4,73ppm (moyenne 0,69), en février, de 0,16-0,73ppm (moyenne 0,37), en mars, de 0,17-1,58ppm (moyenne 0,49), et en avril, de 0,15-1,58ppm (moyenne 0,44). Moyenne globale 0,497ppm par comparaison avec la limite légale de 0,3ppm.
6. Wencker, Spiess, Laugel and Lapp (1989). Influence of hexacyanoferrate (II) based treatments upon the elimination of heavy metal traces in wine. I. The case of lead. Food Additives and Contaminants, 6, 351-357. Le traitement a fait baisser les teneurs en plomb, pas entièrement cependant.
7. Hernandez Mendez, Gimenez de Blas, Valle Gonzalez, Alonso Gutierrez (1989). Correlation between lead content in human biological fluids and the use of vitrified earthenware containers for food and beverages. Food Chemistry, 31, 205-213. Corrélation entre la teneur en plomb de vins, vinaigres et liquides de conservation et l'utilisation de cuves en terre cuite vitrifiée.

8. Botta (1987). Causes of and precautions in the case of excess lead in wine II. *Semana Vitivinicola*, 42, 1511-1513. La migration du plomb à partir des surfaces peintes en contact avec le raisin peut être considérable. L'utilisation d'une peinture adéquate pourrait réduire la teneur du vin en plomb de 0,3 à 0,11ppm.

9. Botta (1987). Causes of and precautions in the case of excess lead in wine I. *Semana Vitivinicola*, 42, 1304-1305. Effets du plomb sur le corps humain. La teneur normale du vin en plomb est de 0,002-0,02mg/l. La teneur maximum autorisée en Italie est de 0,3mg/l et par l'O.I.V. de 0,6mg/l. Suggère d'abaisser la limite imposée par l'O.I.V. Teneur du raisin de 0-0,36ppm avec, dans un seul cas, une teneur de 0,75ppm. La contamination en plomb peut également provenir du sulfate de cuivre.

10. Davies and de Mora (1988). Lead content of New Zealand wines. *Proceedings of the 2nd International Symposium for Cool Climate Viticulture and Oenology*, 230-231. La teneur moyenne en plomb était de 21,8µg/l, dans une fourchette de 5,67-56,2µg/l. Aucune tendance liée aux différentes variétés ou régions de provenance du raisin n'a été constatée.

11. Danilatos, Salaha-Moutsopoulou (1983). Amount of trace elements in Greek wines. 1. Lead - cadmium. *Hellenica Oenologica Chronica*, 3, 85-99. Les teneurs en plomb de vins de différentes régions étaient presque toujours inférieures à la limite de 0,5mg/l.

12. Schlemmer (1986). Reduction of lead content and of other metals in wine by means of pectic acid. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 183, 339-343. L'acide pectique a été utilisé pour réduire la teneur des vins en plomb, en 24h maximum, de 0,88mg/l à 0,28mg/l (Auslese) et de 0,83mg/l à 0,06mg/l (Spätlese). L'acide pectique a ensuite été presque entièrement éliminé par filtration.

13. Pallota and Galassi (1985). The content of heavy metals in wines of the 19th and 20th centuries. *Atti, Accademia Italiana della Vite e del Vino*, Siena, 37, 449-465. Corrélation significative entre l'année de production et la concentration en oligoéléments. Certains très vieux vins ont des teneurs très élevées en métaux lourds.

14. Eschnauer (1986). Lead in wine from tin foil capsules. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 82, 320-325. Confirmation que la migration du plomb des capsules vers le vin, en passant par le bouchon, peut faire augmenter la teneur en plomb jusqu'à dépasser la limite légale de 0,3mg/l.

15. Anon (1987). Capsules - is there any risk? *Grapepress*, No 54, 25-28. Propos au sujet des dangers pour la santé.

16. Eschnauer (1986). Lead in wine, derived from capsules. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 82, 320-325. La teneur en plomb des vins affectés peut dépasser considérablement la tolérance de 0,3mg/l.

17. Favretto, Maraspin and Vojnovic (1986). Cadmium and lead pollution in grapes and wine. Revista della Societa Italiana di Scienza dell'Alimentazione, 15, 63-68. Teneurs en plomb détectées dans le raisin à différentes distances de la route. Teneur en plomb la plus élevée dans la peau, la plus basse dans les résidus de pressurage. Niveau le plus haut ayant été enregistré 0,80µg/g matière sèche. Teneur du vin en plomb 0,037-0,053mg/l.

18. Sherlock, Pickford and White (1986). Lead in alcoholic beverages. Food Additives and Contaminants, 3, 347-354. Les échantillons de vin prélevés sans verser le vin contenaient moins de 250pg/l. Les vins versés de bouteilles à capsules de plomb contenaient bien plus de plomb, jusqu'à 1890µg/l.

19. Cerutti (1985). Transfer of lead from exhaust pipe of cars to grapes and wine. Vignevini, 12, 47-49. Les gaz d'échappement d'une Alfa Romeo furent utilisés pour contaminer le raisin; on obtint ensuite des teneurs de 0,7ppm dans le vin, de 47ppm dans la peau du raisin, et de 57ppm dans la lie.

20. Eschnauer (1986). Lead in wine from tin foil capsules. American Journal of Enology and Viticulture, 37, 158-162. Les vins produits sans contamination par les capsules contenaient 10-30µg/l, les vins américains 60µg/l. Les vins vieux allemands contaminés par les capsules à travers les bouchons contenaient respectivement 0,243, 0,512 et 0,439g/l et les bouchons 3,25, 14,2 et 57,6mg/bouchon. Pour les 9 vins blancs dont les bouteilles avaient des capsules, les teneurs étaient de 0,169-0,780mg/l (moyenne 0,406). Dans les bouteilles sans capsules, la moyenne était de 0,115mg/l. La moyenne pour les 6 vins rouges était de 0,732mg (fourchette 0,290-1,020mg/l).

21. Gavioli, Beneventi, Sala and Barbieri (1984). Analytical research into the lead content of DOC Lambrusco di Modena wines using stripping anodic voltammetry. Revista di Viticoltura e di Enologia, Conegliano, 37, 596-604. La teneur des vins en plomb était inférieure à 0,3ppm, avec une exception (6,19ppm).

22. Soulis, Voulgaropoulos and Kofidou (1984). Lead, copper and cobalt contents of certain commercial Greek wines. Connaissance de la Vigne et du Vin, 18, 177-184. Teneur des vins en plomb 0,05-0,40mg/l. Vins rouges 0,056mg/l, vins rosés 0,045mg/l, vins blancs 0,035 mg/l.

23. Gavioli, Beneventi, Sala and Barbieri (1984). Determination of lead in Modena DOC Lambruschi wines by anodic stripping voltammetry. Revista di Viticoltura e di enologia, 37, 596-605. Les teneurs en plomb de vins provenant de trois



emplacements différents étaient de 0,04-0,17ppm (moyenne 0,12), 0,03-0,16ppm (moyenne 0,12) et de 0,10-6,19ppm (moyenne 0,16). Tolérance italienne de 0,3ppm.

24. Handson (1984). Lead and arsenic levels in wines produced from vineyards where lead arsenate sprays are used for caterpillar control. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35, 215-218. 13 vins de vignobles traités furent comparés avec 14 vins de vignobles non traités. Les teneurs en plomb étaient de: blanc, traité 0,02-0,96mg/l (moyenne 0,40), rouge, traité 0,06-0,44mg/l (moyenne 0,25), blanc, non traité 0,01-0,06mg/l (moyenne 0,03), rouge, non traité 0,01-0,06mg/l (moyenne 0,02).

25. Gargano and Renon (1983). Determination of lead in wine by anodic stripping voltammetry. *Industrie delle Bevande*, 12, 161-162. Teneur des vins 0,09-0,3mg/l.

26. Bernau (1981). Lead contamination of wine in the neighbourhood of lead works. *Lebensmittelchem. u. Gerichtl. Chem. (Weinheim)*, 35, 124-125. Les teneurs en plomb de 128 vins de 1972-1979 étaient de 0,07-2,94mg/l (moyenne 0,47). La teneur en plomb a tendance à être plus élevée dans les vins de meilleure qualité. Plus les vignobles sont près des fonderies, plus la teneur est élevée. Teneur en plomb la plus forte à la surface du raisin.

27. McDonald (1981). The lead contamination problem with emphasis on the lead content of wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 219-222. La plupart des vins californiens ont une teneur en plomb inférieure à 0,2mg/l. Les vins plus vieux, qui ont attaqué les capsules de plomb peuvent poser un problème si les dépôts de corrosion ne sont pas enlevés avant de verser le vin.

28. Torazzo, Cere, Percivale and Marchese (1982). pb, cu, zn and fe contents in Piedmontese wines of certified origin. *Ressegna Chimica*, 34, 205-209. Analyse de la teneur en plomb de 73 vins. Teneurs <0,05-0,92mg/l (moyenne 0,25). Les teneurs étaient inférieures aux limites légales pour la plupart des vins.

29. Danilatos (1980). Natural content of lead in wines and degree of pollution from various sources. *Georgike Ereuna*, 5, 83-94. 46 vins produits expérimentalement. Tous avaient une teneur <0,4mg/l et 76% se situaient dans la fourchette 0,05-0,24mg/l. Sur les 55 vins commerciaux grecs, 42% contenaient moins de 0,4mg/l, et 11 se situaient dans la fourchette 0,65-1,84 mg/l. Les vins produits à partir de raisin récolté près de grandes routes contenaient jusqu'à 0,54mg/l, par comparaison avec 0,39mg/l lorsque les vignes se trouvaient à 50m des routes. L'anhydride sulfureux n'a pas influencé la teneur en plomb, mais le lavage du raisin avant la vinification a réduit les teneurs de 0,07-0,51mg/l jusqu'à

0,00-0,28mg/l. On a assumé que les teneurs élevées étaient dues à la contamination durant la vinification et la mise en bouteilles. La réduction de la limite grecque de 0,5mg/l n'est pas recommandée.

30. Colagrande and Silva (1981). Lead in wines and other alcoholic beverages. *Industrie delle Bevande*, 56, 451-459. L'étude a montré que la teneur en plomb des vins se situait entre 0,05-1,41mg/l. Pour les vins italiens de 1974-1978, la fourchette était de 0,14-0,29mg/l.

31. Piracci, Spera and Castino (1980). Lead in Lazio wines. *Vini d'Italia*, 22, 153-158. Après les avoir réduits en cendres, analyse de la teneur en plomb de 239 vins. Echantillons de Frascati 0,16-0,60mg/l (moyenne 0,221). Echantillons de Marino 0,16-0,25mg/l (moyenne 0,184). Echantillons de Castelli Romani bianco 0,12-0,49mg/l (moyenne 0,240). Echantillons de Castelli Romani Rosso 0,18-0,36mg/l (moyenne 0,238). Le nombre des vins dépassant la limite légale (0,3mg/l) était de 6 (14%), 0, 19 (16%), et 8 (21%), respectivement.

32. Perez-Saenz, Farre Rovina and Pijol Forn (1979). Determination of lead in wine, must and grape juice from Rioja. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*, 19, 417-422. Les teneurs en plomb de 60 vins de 1971-1977, de 4 jus de raisin et de 17 moûts n'ont fait apparaître qu'un seul vin de teneur supérieure à la limite FAO/WHO de 0,3ppm. 80 autres échantillons contenaient 0,01-0,12ppm, avec seulement 4 échantillons >0,10ppm.

33. Bolasco, Gallo, Memoli and Rodriguez Eiras (1979). Lead contamination of wines produced in the province of Rome. *Farmaco, Edizione Pratica*, 34, 95-106. Plomb dans les feuilles 1,8-5,4ppm, dans le raisin 0,32-0,60ppm, dans les vins maison 0,07-0,20ppm, dans les vins de faible production 0,08-0,72ppm (4 échantillons sur 60 >0,3ppm) et dans 30 vins industriels 0,10-0,40ppm (un seulement au-dessus de 0,3ppm).

34. Weger (1979). Can tinfoil caps influence the lead content in wines? *Wein-Wissenschaft*, 34, 61-67. Capsules en papier d'étain (Stanniol) destinées à boucher les bouteilles de vin contenant 93-99,2% de plomb. Le vin (PH 3,5) a causé la dissolution des capsules, la concentration de plomb augmentant de 0,22ppm jusqu'à 0,99ppm (10 jours) et jusqu'à 2,49ppm (20 jours). L'examen de vins de 1959-1966 du sud du Tyrol dans des bouteilles munies de bouchons et de papier d'étain, a révélé des teneurs en plomb de 0,06-0,28mg/l. Absorption de plomb seulement en cas de bouchon défectueux.

35. Stefani (1978). Lead content of Trentino-Alto Adige wines. *Vini d'Italia*, 20, 343-345. Teneur en plomb due à l'absorption atomique, pour 302 vins Trentino 0,040-0,0481mg/l (moyenne 0,133) par comparaison avec 0,061-0,820 (moyenne 0,208) pour 55

autres vins italiens. Seulement 3,3% des Trentino et 18,5% des autres vins dépassaient la limite légale.

36. Wai, Knowles and Keely (1979). Lead caps in wine bottles and their potential problems. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 21, 4-6. Le dépôt blanchâtre à l'intérieur des capsules de plomb est formé d'un complexe de carbonate de plomb/hydroxyde de plomb. Prélevés à la pipette ou versés, le vin rouge, le vin blanc, et des vins rouges libres de toute corrosion contenaient respectivement 0,31 et 1,6ppm, 0,23 et 1,7ppm, 0,15 et 0,4ppm de plomb.

37. Oehme and Lund (1979). Determination of cadmium, lead and copper in wine by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 294, 391-397. Les teneurs en plomb de 10 vins étaient en-dessous de la limite, à 0,065-0,230ppm.

38. Edwards and Amerine (1977). Lead contents of wines determined by atomic absorption spectrometry using flameless atomization. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 239-240. Un groupe de 110 vins californiens formé de 8 vins sous capsules de plomb, 18 vins expérimentaux et de 84 échantillons commerciaux contenait des valeurs moyennes de 0,175, 0,063 et 0,125mg/l.

39. Charlesworth and Jephcott (1977). Survey of lead levels in alcoholic beverages and vinegars packed in PVC containers. *Food Technology in Australia*, 29, 501-502. Teneurs en plomb de deux vins, (0,29, 0,21mg/kg) au-dessus du niveau maximum recommandé de 0,2mg/kg.

40. Medina, Guimberteau and Sudraud (1977). Determination of lead in wines. One cause of increase: capsules. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 11, 183-193. La teneur moyenne en plomb des vins sous capsules était de 0,70mg/l, contre 0,33 sans capsules de plomb. Plus le vin est vieux, plus la quantité augmente (les bouteilles datant d'avant 1930 avaient une teneur moyenne de 1,7mg/l, les bouteilles de 1961-1973 une teneur moyenne de 0,49mg/l).

41. Ramusino et al (1976). The lead content of red Tuscan wines, and methods for its analysis. *Rivista della Società Italiana di Scienza dell'Alimentazione*, 5, 307-313. Cinq méthodes d'analyse du plomb ont été comparées. 221 vins rouges de Toscane ont été analysés. La teneur la plus élevée était de 2,43mg/l.

42. Kozub, Balanutse, Plachinte and Babich (1976). Determination of pb content in wine. *Moldavian wine journal*, 31, 21-24. Teneur en plomb se situant dans la fourchette 0,00-0,19mg/l.

43. Mammi, Manfredini and Tognoni (1976). Lead and fluorine contents of agricultural products grown near a ceramic factory. *Bollettino dei Laboratori Chimici Provinciali*, 27, 190-204. Mis à part deux échantillons à concentration élevée (2,20 et 1,05ppm), les teneurs n'étaient que légèrement supérieures à celles normalement signalées, avec une moyenne de 0,345ppm et 44,7% des échantillons au-dessus de la tolérance de 0,3ppm (par comparaison avec 0,21ppm et 18,7% pour une zone plus grande).
44. Modi, Guerrini and Signorelli (1976). Oligoelements in domestic and foreign wines. *Bollettino dei Laboratori Provinciali*, 27, 28-48. Mesure de la teneur en plomb de 220 vins nationaux et étrangers. Teneur maximum 1,09ppm, moyenne 0,264ppm. Teneur supérieure à 0,3ppm dans 39 échantillons.
45. Amati, Minguzzi and Rastelli (1976). Determination of lead in musts, wines and vinegars. *Scienza e Tecnologia degli Alimenti*, 6, 39-41. Les teneurs en plomb de 65 vins blancs et de 55 vins rouges italiens étaient de 0,06-0,68mg/l (moyenne 0,26) et de 0,03-0,55 mg/l (moyenne 0,21) respectivement.
46. Nagy, Posta and Papp (1976). Lead content of Hungarian wines. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 160, 141-142. Les teneurs en plomb de 560 vins hongrois produits entre 1969 et 1973 étaient <0,4ppm (94%), 0,4-0,6ppm (2,7%), >0,6ppm (3,2% = 18 samples).
47. Petrino, Cas and Estienne (1976). Application of physico-chemical methods for the determination of lead in wine. *Annales des Falsifications et de l'Expertise Chimique*, 69, 87-99. Saturnisme, sur des bateaux dans lesquels le vin est stocké dans des cuves, dû à des robinets en bronze contenant 3-5% de plomb. Le réservoir (60ml) de vin en contact avec les robinets pendant 22 jours a atteint une teneur en plomb de 22-65ppm. Le vin en contact avec des robinets de bronze neufs pendant 22 jours a atteint 460ppm. Suggestion de l'utilisation de robinets de meilleure qualité contenant moins de bronze (0,37-0,50%), émaillés.
48. Hamelle (1976). A source of lead contamination of wines. *Annales des Falsifications et de l'Expertise Chimique*, 69, 101-105. Les bandes de plomb utilisées pour la réparation des fûts de bois ont abouti à la contamination du vin, avec des teneurs de 800-900mg/l. Accent mis sur l'importance de l'élimination des contacts du vin avec le plomb.
49. Mattyasovszky and Nagy (1975). Lead content in Hungarian wines. *Borgazdasag*, 23, 110-112. La moyenne des teneurs en plomb présentes variait de 0,18mg/l (région du Balaton) à 0,42mg/l (région du Tokaj). La moyenne globale était de 0,24mg/l.
50. Mack (1975). Lead and cadmium contents of wines, musts and grapes in the vicinity of a source of contamination. *Deutsche*

Lebensmittel-Rundschau, 71, 431-432. La teneur en plomb du vin provenant des environs d'une usine produisant du plomb ou des pigments contenant du plomb, pour 1969-1974, était de 0,64ppm ou moins. La teneur dans le raisin diminuait au fur et à mesure que l'on s'éloignait de l'usine. Plomb à la surface du fruit, mais cadmium dans les tissus.

51. Biscardi, Fusco and Parrella (1974). Lead in wines. Nuovi Annali d'Igiene e Microbiologia, 25, 381-389. 100 vins italiens analysés, blanc 1,23ppm ou moins, rouge 1,10ppm ou moins. Les vins blancs produits dans des établissements à l'échelle industrielle avaient tendance à présenter des teneurs plus élevées. 54% dépassaient le maximum légal de 0,3ppm.

52. Mauro (1975). Lead and copper in Ciro wines and wines of the Lametino Region. Industrie delle Bevande, 4, 81-84. 37 vins Ciro contenaient 0,02-0,776ppm, alors que 30 vins Lamezia contenaient 0,01-0,2ppm.

53. Gegiou and Botsivali (1975). AAS determination of lead in beverages and fruit juices and of lead extracted by their action on glazed ceramic surfaces. Analyst, 100, 234-237. On laissa du vin, pendant 30 minutes, dans des réservoirs en céramique ayant préalablement subi un contrôle de plomb lessivable, par l'utilisation d'acide acétique à 4%. La teneur en plomb était de 1,5ppm alors que la limite FDA pour le plomb lessivable dans les céramiques était de 7ppm, et la limite de British Standards pour la teneur des vins en plomb était de 1ppm.

54. Mack (1975). Determination of lead in wines and juices by flameless atomic absorption. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 71, 71-72. 41 vins, allemands pour la plupart, contenaient 0,15ppm ou moins (moyenne 0,09). 7 vins italiens contenaient 0,2-0,4ppm. Dans la pulpe de raisin provenant de vignes situées à 200m de la fonderie de plomb, la teneur en plomb était de 0,25ppm. et seulement de 0,05ppm à 700m de l'usine.

55. Basile and Tarallo (1974). Effect of motor traffic on lead content of wine. Bollettino dei Laboratori Chimici Provinciali, 25, 185-188. On a découvert des quantités de plomb très élevées (0,28-0,64mg/l) dans les vins provenant de vignobles situés le long de l'autoroute Naples-Pompéi, où passent 35 000 voitures par jour.

56. Martina, Caravella and Barbagallo (1973). Copper, zinc and lead in wine from the province of Lecce destined for export. Revista di Viticoltura e di Enologia, 26, 509-512. Aucun des vins de l'échantillon de 92 vins rouges de 1970-1972 ne contenait plus de 0,3mg/l.

57. Enkelmann and Bayerlander (1973). Studies of lead content on grapes and in must and wine. Wein-Wissenschaft, 28, 322-327. Les teneurs en plomb du raisin pressé, des moûts et

des vins diminuaient au fur et à mesure que l'on s'éloignait de la route. Teneur du vin 1,10-0,06ppm.

58. Mack and Berg (1972). Determination of lead in vegetables and fruit, including wine grapes, by AAS. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, 58, 262-263. Teneur en plomb des vins provenant de vignes poussant près des routes 0,1-0,8mg/kg.

59. Mosandl and Schmitt (1972). Lead determination in grapes, must and wine. Mitteilungen: Rebe, Wein, Obstbau und Fruchteverwertung, 22, 165-168. La teneur en plomb de sept échantillons de raisin provenant de vignes proches d'une route à grande circulation était de 0,425-0,650mg/kg (au-dessus de la limite de tolérance de 0,4mg/l). 10 échantillons de vins récents provenant de raisin similaire contenaient <0,1mg/l, alors que les moûts contenaient 0,38mg/l.

60. Torres Montalketti (1968). Concentrations of lead, fluorine and arsenic in Chilean and French wines. Anales de la Facultad de Química y Farmacia, Universidad de Chile, 20, 169-171. Les teneurs en plomb de 30 vins chiliens et de 31 vins français étaient de 36-500µg/l.

61. Polo, Garrido, Llaguno and Garrido (1969). Determination of lead, zinc, copper, iron, calcium and magnesium in grapes musts and wines by AAS. Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 9, 600-605. Les teneurs en plomb de 21 échantillons de moûts de raisin, de vins d'Andalousie en bouteilles, et de vins rouges Rioja étaient respectivement de 0-0,35, 1-2 et <0,5ppm pour 38%.

62. Sivkov and Privalova (1968). Some sources of lead contamination of foods. Gigena i Sanitaria, 33, 98-99. Les vins que la population locale a l'habitude de conserver dans des bidons à lait en acier étamé contenaient 2,66mg/l de plomb ou moins.

63. Smart, Pickford and Sherlock (1990). Lead in alcoholic beverages: a second survey. Food Additives and Contaminants, 7, 93-99. Les estimations effectuées sur la base d'une consommation de vin modeste indiquent que la consommation de plomb à partir du vin est plus importante que celle provenant du reste de l'alimentation.

64. Food Surveillance Paper No.27. Lead in Food: Progress Report. 27th Report of the Steering Group on Food surveillance. The Working Party on Inorganic Contaminants in Food. Third Supplementary Report on Lead. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London. Disponible à l'Imprimerie Nationale (Her Majesty's Stationery Office). ISBN 0-11-242886-X.

65. Food Monitoring in Denmark. Nutrients and Contaminants 1983-1987. National Food Agency of Denmark, page 89.

## REPARTITION DU PLOMB DANS LA BAIE DE RAISIN

Etude présentée à l'O.I.V. par  
P.L. Teissedre (\*,\*\*), M.T. Cabanis (\*), F. Champagnol  
(\*\*\*), J.C. Cabanis (\*)

Paris Novembre 1991

\* \* \* \* \*

## REPARTITION DU PLOMB DANS LA BAIE DE RAISIN

P.L. TEISSEDDRE (\*, \*\*), M.T. CABANIS (\*), P. CHAMPAGNOL (\*\*\*), J.C. CABANIS (\*)

### INTRODUCTION

Le plomb contenu dans les vins peut avoir trois origines possibles: édaphique, atmosphérique et technologique JAULMES et al (1960), BRUN (1980), MEDINA (1978). La répartition du plomb dans la baie n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Seul FAVRETTO (1986) s'est intéressé à la répartition de cet élément pour des baies prélevées au bord d'axes routiers.

Il nous a paru intéressant de connaître cette répartition dans les 3 parties principales de la baie (pellicule, pulpe, pépins) pour comprendre le passage du plomb de la vendange au vin TEISSEDDRE et al (1993).

Cette étude a été réalisée dans trois zones géologiques différentes : zone 1 à sols acides, zone 2 à sols uranifères, zone 3 à sols calcaires.

### MATERIEL ET METHODES :

#### - Matériel et réactifs :

Digesteur micro-ondes Maxidigest MX 350 de Prolabo, Spectrophotomètre d'absorption atomique VARIAN Spectra AA 20 avec correcteur au Deutérium, passeur d'échantillons et imprimante EPSON LX 80, Lampe à cathode creuse au Plomb, Four graphite standard. Azote U comme gaz de balayage.

Réactifs de pureté analytique reconnus exempts de plomb (suprapur Merck et Prolabo) : acide phosphorique à 85 %, acide nitrique à 65 %, acide acétique à 96 % ; eau oxygénée concentrée à 35 %. Solution de plomb  $Pb(NO_3)_2$  à  $1 \text{ g.l}^{-1}$ , eau bidistillée.

Tout le matériel utilisé (verrerie, flacons en polyéthylène) est nettoyé à l'acide nitrique technique concentré à chaud et rincé à l'eau bidistillée.

---

(\*) CENTRE DE FORMATION ET DE RECHERCHE EN OENOLOGIE, UNIVERSITE DE MONTPELLIER I, FACULTE DE PHARMACIE, Avenue Charles Flahault, 34060 MONTPELLIER Cédex 1

(\*\*) COMITE INTERPROFESSIONNEL DES VINS D'A.O.C. COTES DU RHONE ET DE LA VALLEE DU RHONE, 2A, rue Henri FABRE 84 000 AVIGNON

(\*\*\*) ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'AGRONOMIE DE MONTPELLIER, LABORATOIRE DE VITICULTURE, 9, Place Viala, 34060 MONTPELLIER



- Traitement des baies :

Chaque échantillon de baies prélevées est scindé en 2 lots. Dans chacun de ces lots 20 g de baies saines et intactes sont prélevés et introduits respectivement dans des flacons en polyéthylène. Chaque flacon est additionné de 70 ml d'acide acétique à 4 % de manière à ce que le liquide recouvre les baies.

On agite modérément les flacons et on attend 1 heure. Un prélèvement de la solution acétique en vue du dosage du plomb est effectué. Après élimination de la solution acétique, on rince les baies à l'aide d'eau bidistillée. Pour les baies du premier flacon, à l'aide d'une pince en inox, on sépare pellicules, pulpe et pépins dont on détermine le poids dans des capsules en platine. On procède ensuite à la minéralisation des pellicules, pulpes et pépins et des baies entières du deuxième flacon.

- Procédé de minéralisation et dosage du plomb :

La technique de minéralisation est simple et rapide à l'aide du digesteur microondes. Le plomb est ensuite dosé directement pour les solutions simples et les minéralisats à l'aide d'un modificateur de matrice à 283,3 nm par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ces techniques sont décrites par TEISSEDE et al (1993), F.V.n°928 (1993) et F.V.n°929 (1993).

## RESULTATS

Dans nos essais (tableau 1) nous avons déterminé le plomb externe des baies dans la solution acétique de lavage (issu des poussières et autres souillures atmosphériques) et le plomb interne d'origine édaphique des baies (fig. 1) obtenu après minéralisation. La somme de ces deux teneurs représente le plomb total (fig. 2) des baies de raisins lavés.

On constate que 19 échantillons sont dépourvus de plomb externe. Celui-ci n'apparaît que dans 14 cas sur 33 soit 42 % des prélèvements avec une moyenne de 12,5 µg/kg de baies. La teneur en plomb interne oscille entre 27 et 127 µg par kg de baies pour une moyenne générale de 58,2 µg/kg de baies.

La moyenne de la teneur en plomb interne varie en fonction des zones géologiques choisies:

zone uranifère	80 µg/kg
zone à sol acide	62 µg/kg
zone à sol calcaire	38 µg/kg

Parallèlement à ces résultats nous donnons dans la fig. 3 l'histogramme de fréquence des teneurs en plomb des différentes parties (pellicules, pulpes, pépins) des baies de raisins lavées à l'acide acétique.

Nous constatons tout d'abord une forte différence de concentration en plomb entre les divers territoires de la baie. Cette observation est particulièrement nette lorsque l'on classe ces teneurs en fonction de la zone géologique (Tableau 2).

A partir des données ayant servi à établir l'histogramme de la figure 3, nous avons évalué le pourcentage de plomb interne dans chacune des parties de la baie de raisin pour chacune des zones (Tableau 3) et par cépage (Tableau 4).

La répartition du plomb dans la baie montre que celui-ci se partage de façon équivalente entre pulpe, pellicule et pépins. Les pépins et pellicules représentent 65 % du plomb pour 20 % du poids de la baie alors que la pulpe contient 35 % du plomb pour 80 % du poids de la baie.

Pour la répartition en fonction du cépage si celle-ci est à peu près équivalente pour la syrah, le grenache et le mourvèdre, les pourcentages de plomb pour le cinsault et le carignan divergent en particulier pour les pépins.

## CONCLUSION

Ces résultats permettent de mieux cerner le devenir du plomb de la baie de raisin lors de sa transformation en vin et nous conduisent à des enseignements oenologiques :

- Le plomb externe quel que soit le mode de vinification est solubilisé dans le milieu.
- L'extraction du plomb interne de la pellicule et des pépins reste liée à des paramètres technologiques (respect de l'intégrité de la vendange), chimique (concentration en alcool, acidité du moût), physique (température).
- Le trituration de la vendange est à éviter car il provoque la mise en solution du plomb interne des pellicules et des pépins.
- Les longues macérations alliées à des températures trop élevées doivent entraîner une extraction poussée du plomb des pellicules et des pépins.
- Les vins de presse doivent contenir davantage de plomb que les vins de goutte d'où la nécessité de proscrire tout pressurage excessif.

**BIBLIOGRAPHIE :**

BRUN, S. Pollution du vin par le bouchon et le dispositif de surbouchage.

Revue Française d'Oenologie, 77 : 53-58 (1980)

FAVRETTO, L.G., M. MARASPIN et D. VOJNOVIC, Indagine sull'inquinamento da cadmio e piombo dei chicchi d'uva del vino. Riv. Soc. Ital. Sc. Aliment, 15 (1-2) : 63-68 (1986).

JAULMES P.G., HAMELLE et J. ROCQUES. Le plomb dans les moûts et les vins. Ann. Tech. Agri., 9 (3) : 189-245 (1960).

MEDINA B., Application de la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme au dosage de quelques métaux dans les vins, Thèse de Doctorat en Oenologie, Université de Bordeaux II (1978).

TEISSEDRE P.L., M.T. CABANIS et J.C. CABANIS. 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, *Analisis* (1993) "in press".

TEISSEDRE P.L., BRUN S., MEDINA B., Dosage du plomb dans les vins. Proposition de modifications à la méthode du recueil, O.I.V., F.V. n°928 (1993)

TEISSEDRE P.L., M.T. CABANIS et J.C. CABANIS., Comparaison de deux modes de minéralisation en vue du dosage d'éléments métalliques pour différentes matrices issues des produits de l'environnement de la vigne et du vin, O.I.V., F.V. n°929 (1993)

TEISSEDRE P.L., M.T. CABANIS, F. CHAMPAGNOL et J.C. CABANIS, Lead repartition in grape berry, *American Journal of Enology* (1993) "in press".

FIGURE (1) : Teneur en plomb interne en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de raisins

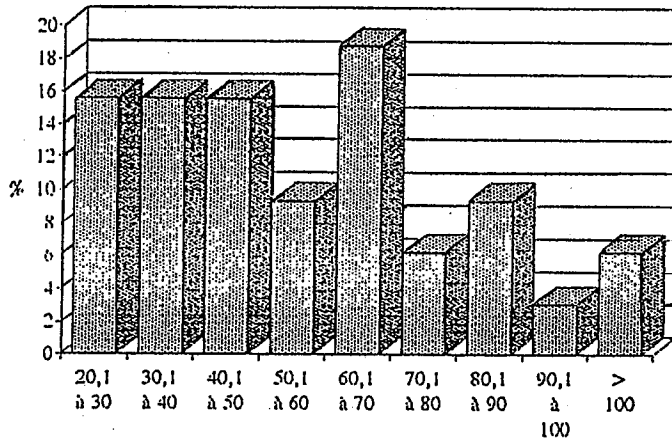


FIGURE (2) : Teneur en plomb total en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de raisins

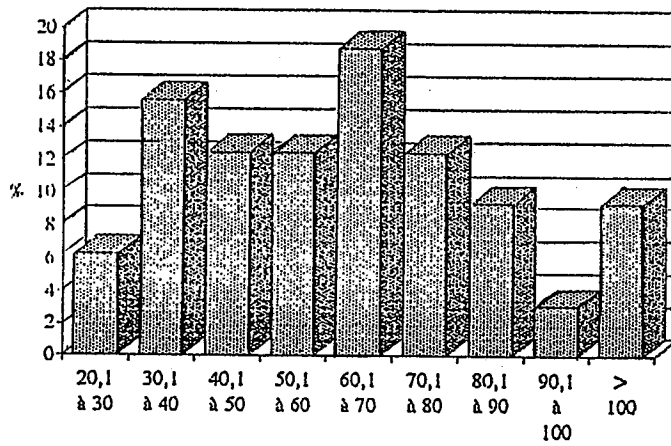


TABLEAU (2):  
Teneur en plomb moyenne par zone pour chacun des composants  
de la baie en µg/kg de composants

zone	pépins	pellicules	pulpe
1	362,9	90,3	32,7
2	485,7	177,9	39,3
3	252,0	35,3	22,8

TABLEAU (3):  
répartition du plomb dans la baie en % du plomb interne pour chaque zone

zone	pépins(%)	pellicules(%)	pulpe(%)
1	34,1	29,9	36
2	26,9	38,1	35
3	38,3	26,2	35,5

TABLEAU (4):  
répartition du plomb dans la baie en % par cépages

cépages	pépins(%)	pellicules(%)	pulpe(%)
syrah	36,8	27,6	35,6
grenache	32,8	32,1	35,1
cinsault	41	24,4	34,6
carignan	22,2	36,2	41,6
mourvèdre	41	32,8	26,8

FIGURE (3) : Comparaison de la teneur en plomb en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de masse fraîche des différentes parties de la baie

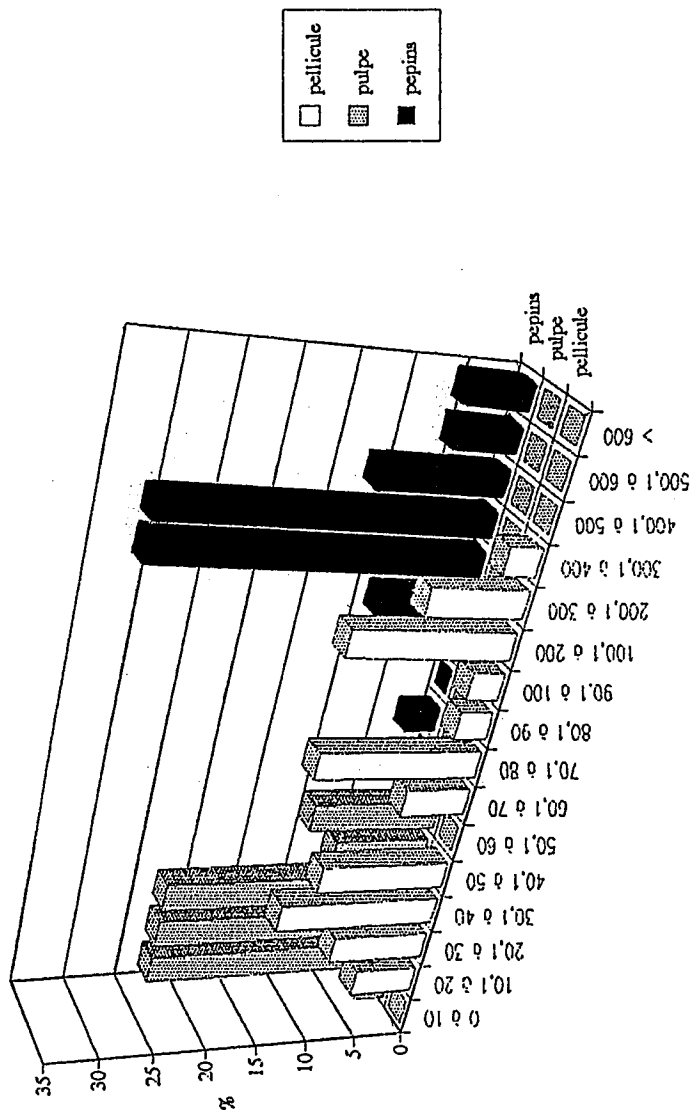


TABLEAU (1):  
teneurs en plomb externe, plomb interne et plomb total des baies de raisins  
sur les 33 échantillons prélevés

numéro de prélèvement	plomb externe µg/kg	plomb interne µg/kg	plomb total µg/kg
1 cinsault	5,5	36,3	41,8
2 mourvèdre	2,1	55	57,1
3 carignan	9,7	45,8	55,5
4 syrah	6	28,2	34,2
5 grenache	17,2	38,1	55,3
6 syrah	0	45,2	45,2
7 cinsault	12,2	66,8	79
8 grenache	14,6	55,2	69,8
9 grenache	0	70	70
10 syrah	0	82,3	82,3
11 mourvèdre	0	68,4	68,4
12 carignan	20,4	70	90,4
13 carignan	11	51,8	62,8
14 mourvèdre	0	75	75
15 cinsault	11,4	104,6	116
16 grenache	13,5	98,2	111,7
17 syrah	0	63,2	63,2
18 syrah	0	66,5	66,5
19 grenache	0	76	76
20 carignan	0	83,5	83,5
21 grenache	3,2	127	130,2
22 cinsault	35,2	44,7	79,9
23 carignan	0	80,5	80,5
24 grenache	0	35,4	35,4
25 carignan	6	48	54
26 syrah	0	44	44
27 cinsault	0	30,4	30,4
28 syrah	0	44	44
29 carignan	7	29,1	36,1
30 cabernet	0	27	27
31 grenache	0	30	30
32 syrah	0	61,5	61,5
33 grenache	0	39,7	39,7
moyenne	5,1	58,2	63,3
écart-type	8,1	24	47,2
coefficient de variation	158,8	41,2	74,6

**RESULTATS DE L'ETUDE DE LA  
COMMUNAUTE EUROPEENNE:**

**CONTAMINATION DES VINS PAR LE PLOMB :  
RECHERCHE DES SOURCES DE POLLUTION ET  
MOYENS VISANT A LA REDUIRE**

Etude présentée à l'O.I.V. par  
B. Médina (D.G.C.C.R.F. Bordeaux)

Paris, Juin 1995

\* \* \* \* \*



Contamination des vins par le plomb: recherche des sources de pollution et moyens visant à la réduire	1
I. Motivation	1
1. Résultats de l'étude communautaire sur la teneur en plomb des vins produits et importés dans la CEE	1
2. Position du Comité Scientifique pour l'alimentation	1
3. Déclaration commune entre la CEE et les USA du 12/01/93	1
II. Étude	2
A. Recherche fondamentale	2
1. Amélioration des techniques de dosage du plomb dans les vins	2
2. Les formes du plomb dans les vins	2
a) Organoplomb provenant de l'essence	3
b) Complexes dans les vins	4
3. Rapports Isotopiques du plomb	4
a) Rapports isotopiques du plomb: procédé de discrimination des différentes origines du plomb	4
(1) capsules	5
(2) matériel vinaire	5
b) Résultats annexes découlant de l'étude des rapports isotopiques	5
(1) Caractérisation de l'année de production des vins	5
(2) Origine géographique	6
(3) Conclusion pour les rapports isotopiques du plomb	6
B. Application: Recherche des causes d'enrichissement en plomb au cours du processus technologique	6
I. Pollution atmosphérique	7
A. plomb du carburant	7
B. Pollution par les usines	7
II. La vigne	7
A. Méthodes et Validité des résultats	7
B. Sol cépages et porte-greffes	8
C. Distribution du plomb dans les différents organes de la vigne	9
D. Absorption par la vigne	10
Remarques	10
III. Le vin	10
A. Validité des résultats	11
B. Passage du plomb du raisin au vin	11
1. Vinification	11
2. Pressurage foulage	11
3. Macération, fermentation, soutirage, collage, filtration, embouteillage	12
IV. Influence du matériel vinaire	12
A. Cuves de fermentation, conservation, élevage	12
B. Matériel de cave	13
1. Tuyaux	13

2. Pompes . . . . .	13
3. Robinets en laiton . . . . .	14
4. Conclusion pour le matériel . . . . .	14
C. Suivi pendant la vinification . . . . .	15
D. Traitements phyto-sanitaires . . . . .	15
E. Adjuvants technologiques . . . . .	15
Conclusion pour les adjuvants . . . . .	17
C. Traitements visant à réduire la teneur en plomb des vins . . . . .	17
1. Filtration . . . . .	17
2. Adjuvants technologiques . . . . .	17
3. Nouveaux produits. . . . .	17
4. Résines échangeuses d'ions. . . . .	18
a) Essais de différentes résines échangeuses d'ions: résines de classe alimentaire. . . . .	19
b) Conclusion pour le traitement avec les résines . . . . .	20
iii. Conclusion . . . . .	20
V. Annexe I . . . . .	21
A. PREPARATION DES ECHANTILLONS . . . . .	21
1. Précautions vis à vis du matériel . . . . .	21
2. Minéralisation par voie humide . . . . .	21
a) Protocole : . . . . .	22
3. Préparation des baies . . . . .	22
a) Solution de lavage . . . . .	22
b) Prélèvements. . . . .	22
c) Mode opératoire . . . . .	22
B. METHODE DE DOSAGE . . . . .	23
1. Généralités . . . . .	23
2. Conditions opératoires . . . . .	23
C. ANALYSE D'ECHANTILLONS SOLIDES EN SUSPENSION: APPLICATION A LA TERRE . . . . .	24
1. Généralités . . . . .	25
2. Procédure de préparation des échantillons . . . . .	25
a) . Optimisation des conditions du four . . . . .	25
b) Détermination du plomb dans la terre . . . . .	27
(1) Plomb total . . . . .	27
(2) Teneur en plomb des terres et échange avec la vigne. . . . .	27
c) Répétabilité et reproductibilité des mesures . . . . .	28
V. Annexe II . . . . .	29
A. PRELEVEMENTS . . . . .	29
B. PARTIE EXPERIMENTALE . . . . .	29
C. METHODE DE MINERALISATION ET DE DOSAGE . . . . .	30
1. Matériel et Méthodes . . . . .	30
2. Minéralisation par voie sèche . . . . .	30

3. Minéralisation par voie humide . . . . .	31
4. Dosage du plomb . . . . .	31
VI. Coordonnées des Participants à l'étude	32
VII. Bibliographie	33

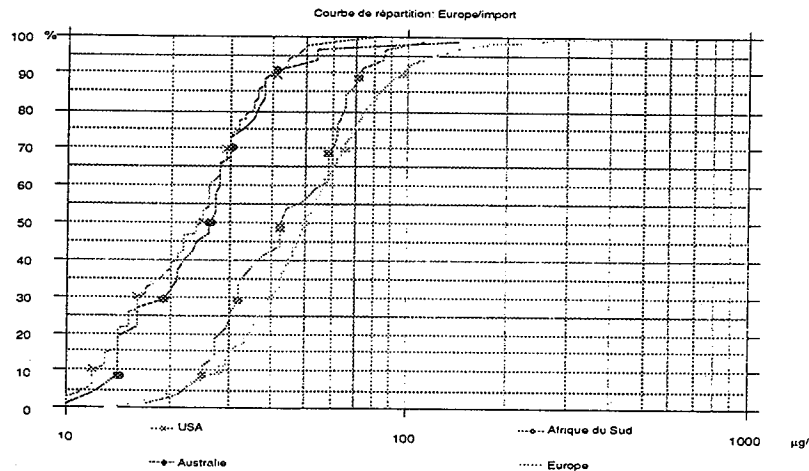
## Contamination des vins par le plomb: recherche des sources de pollution et moyens visant à la réduire

### I. Motivation

Il apparaît nécessaire de réduire les teneurs en plomb dans l'alimentation et particulièrement dans les vins où sont constatées des valeurs s'écartant parfois très fortement de la moyenne. Sans refaire l'ensemble de l'historique des motivations et des décisions ou prises de position récentes sur ce sujet qui ont concourus à l'élaboration de ce projet, on peut citer cependant trois faits marquants:

#### 1. Résultats de l'étude communautaire sur la teneur en plomb des vins produits et importés dans la CEE

Cette étude conduite en 1992 sur 2000 vins, montre que les vins de la CEE contiennent de façon significative, davantage de plomb que les vins issus de pays à tradition viticole plus récente (schémas ci-dessous).



Les résultats montrent également que le mode d'élaboration et le type du vin n'est pas indifférent vis à vis des teneurs en plomb.

#### 2. Position du Comité Scientifique pour l'alimentation

Cette opinion exprimée le 12 juin 1992, citant les résultats de l'étude précédente, encourage la Commission à entreprendre des études pour établir les causes des anomalies observées. Des actions à plus long terme devront suivre.

#### 3. Déclaration commune entre la CEE et les USA du 12/01/93

Une réunion réunissant conjointement les services de la CEE et ceux correspondants des USA (BATF et FDA) tenue le 12 janvier 1993 a conduit à un engagement de la Communauté à entreprendre une étude pour identifier les sources de contamination par le plomb en vue de réduire sa teneur dans les vins. Les services américains ont réitérés à cette occasion leur attachement à un programme similaire pour les vins de leur pays.

Un "joint statement" a été prononcé à l'issue de cette réunion. La FDA pense fixer à terme une limite du plomb dans les vins plus basse que celle de l'OIV (250µg/l).

## II. Étude

Cette étude a comporté deux parties, l'une fondamentale et l'autre appliquée. Elle a été réalisée sur une durée très courte d'un an (fin 93/fin 94) et a fait intervenir les laboratoires de:

- Allemagne: Forschungsanstalt Geisenheim
- Espagne: Institut Catala de la Vinya i el vi (INCAVI), Barcelona
- Italie: Istituto sperimentale per l'Enologia, Asti
- France: laboratoire de chimie analytique de la faculté de pharmacie, Montpellier
- France: laboratoire de la DGCCRF, Bordeaux

Des parties de ce travail ont été publiées et des travaux approfondis de trois thèses de doctorat ont été initiés (deux sont encore en cours).

### A. Recherche fondamentale

#### 1. Amélioration des techniques de dosage du plomb dans les vins

La méthode officielle CEE du dosage du plomb dans les vins montre actuellement son âge (mise au point en 1978 sur un appareillage obsolète), elle a été dans le cadre de ces travaux modifiée légèrement et proposée à l'OIV qui l'a acceptée (la modification porte sur l'utilisation de la longueur d'onde: 283,3nm au lieu de 217); d'autres méthodes de pointe ont été utilisées dans le cadre de cette étude et permettront dans le futur de proposer une méthode plus moderne (dosages par ICP/MS).

Lors de l'intercomparaison des méthodes réalisées au cours de l'étude sur la "cartographie" du plomb, nous avons constaté que bien qu'utilisant l'absorption atomique, pratiquement aucun laboratoire n'utilisait la même méthode: il est en effet très facile de modifier les procédures quand on a affaire à une méthode essentiellement instrumentale. Par contre les résultats confrontés à des vins de référence à teneurs certifiées en plomb (valeurs obtenues par des techniques instrumentales variées) ont été bons. Les laboratoires de contrôle effectuant ces déterminations en routine avec des méthodes variables n'ont pas montré de différences par rapport à leur collègues des USA et du Canada.

La possibilité d'utiliser la dilution isotopique avec un appareil d'ICP/MS (Plasma à couplage Inductif et Spectrométrie de Masse) permet de proposer une méthode de référence dans le cas des dosages de plomb dans les vins (les méthodes de dilution isotopique sont les méthodes les plus fines de la chimie analytique).

Différents auteurs ont mis en œuvre cette technique ces dernières années et lors de l'intercomparaison de méthodes de dosage du plomb dans les vins.

#### 2. Les formes du plomb dans les vins

Les métaux indésirables se trouvent très souvent sous forme organique (mercure, arsenic, étain etc.). La toxicité de ces complexes est plus grande en général que le métal seul (méthyl mercure, l'arsénobétaïne des produits de la mer par contre n'est pas toxique). Les études concernant la détermination du plomb dans les aliments et les boissons ont été essentiellement axées sur le plomb total sans se préoccuper de ses formes chimiques.

Les composés organiques du plomb ont tendance à se concentrer dans le cerveau humain (liposolubilité) et peuvent être responsables d'une neuro-toxicité pour les sujets exposés à long terme. Une fraction faible du plomb minéral ingéré se retrouve

dans le sang (10%), par contre c'est pratiquement tout le plomb organique qui se retrouve dans l'organisme, d'où l'importance de la spéciation de ce métal.

a) Organoplomb provenant de l'essence

La présence de ces composés dans le vin n'avait jamais été signalée.

Le dosage mis au point à l'Université de Anvers dans le laboratoire du Pr Adams par en particulier R.Lobinsky fait intervenir la technique du GC/MIP/AES (couplage GC émission atomique par plasma d'Hélium induit par micro-ondes).

Les essais sur du vin, montrent l'existence de tels composés organiques du plomb, dérivés éthylés, mais surtout méthylés. Ces dérivés méthylés ont pour origine, le plomb tétraéthyl et tétraméthyl ajoutés dans l'essence comme agent anti-détonnant qui donnent le plomb triéthyl et triméthyl respectivement; ces composés sont dispersés par les gaz d'échappement des véhicules puis décomposés dans l'atmosphère par les rayons UV, l'ozone, etc..

Des teneurs extrêmement faibles ont été trouvées dans une plage de 10-500 ng/l pour le triméthyl plomb, 0-50 ng/l pour le triéthyl plomb. Les maxima trouvés se rapportent à des vignobles proche de deux grands axes de circulation européens. Le triméthyl plomb a une concentration inférieure à 25ng/l dans les zones rurales et supérieures pour les zones proches des voies de circulation. Les composés triéthylés ne se retrouvent pas dans les vins issus de zones rurales mais augmentent pour les zones de production proches des voies de circulation et des villes.

Par suite de l'abandon progressif de l'essence "plombée" dans la CEE, les teneurs en ces composés a diminuée sensiblement. Pour une longue série de millésimes (1950-1991), on constate une augmentation depuis leur introduction en 1960, un maximum vers 1978 puis une décroissance nette depuis 1980 jusqu'à nos jours. Le triéthyl est déjà présent en 1950 mais décroît également depuis 1980; Il n'y avait pas jusqu'à une date récente de vin européen sans composés alkylés du plomb. Les USA et l'Australie ayant abandonné depuis plus longtemps l'essence sans plomb on ne constate pas actuellement la présence de plomb organique dans les vins issus de ces pays, par contre pour les vieux millésimes (antérieurs à 1987) on retrouve des teneurs importantes.

Une autre voie biologique peut cependant être envisagée par analogie avec les biotransformations qui se produisent dans les fonds marins sous l'action des bactéries comme cela est bien connu pour le mercure.

Les études conduites : suivi du plomb organique sur la vendange et sur le vin, essai en milieu synthétique, dosages dans les bourbes et les lies, montrent que la part des dérivés méthylés du plomb d'origine exogène (atmosphère) est prépondérante et que celle d'origine endogène (voies des biotransformations) est négligeable.

Les seules variations mineures trouvées concernent le triéthylplomb qui diminue pendant la fermentation et le diéthyl augmente.

Il est fortement improbable que la succession de micro-organismes lors des fermentations puisse modifier les différentes formes de ce métal.

La présence de très faibles quantités de plomb méthylé ou éthylé a permis de préciser que le vin est un reflet de la pollution ambiante et constitue une archive

vivante de ce phénomène, mais aussi de mieux cerner la toxicité de ce métal dans les vins.

Un travail ultérieur consistera à étudier sur site des piègeurs (coton) afin d'évaluer la part du plomb atmosphérique et ses différentes formes.

#### b) Complexes dans les vins

Le plomb dans les vins ne se trouve pas probablement directement sous forme ionique, mais engagé dans des complexes; il n'est que de se rappeler l'ancienne méthode de Carez qui consiste à précipiter les polyphénols du vin par l'acétate de plomb afin de rendre possible un dosage colorimétrique des sucres.

Des expériences technologiques avec filtration sur filtre à charbon actif, ont montré qu'une diminution concomitante des phénols totaux des vins blancs et du plomb se produit et d'un façon tout a fait remarquable .

Le plomb peut être engagé dans des combinaisons facilement notamment avec les flavonoïdes tels la quercétine (fonction cétone en position 4 et OH en 5) les vins blancs ont 2mg/l de quercétine et les vins rouges jusqu'à 200mg/l. Des combinaisons peuvent être également engagées avec les procyanidines (dimères ou plus) les vins blancs en possédant de 20 à 100 mg/l.

Il est paradoxal que les résines anioniques soient les plus efficaces pour retenir le plomb (voir paragraphe : résines échangeuses); de ce fait on peut supposer que le plomb peut être engagé également avec les acides organiques (tartrique, malique, lactique).

Des recherches se poursuivent pour préciser ces liaisons avec des techniques telles que l'HPLC et couplage HPLC/ICP/MS.

### 3. Rapports Isotopiques du plomb

Cette partie d'étude fait appel à la mise au point de techniques sophistiquées qui nécessiteront un temps supplémentaire pour leur complète réalisation.

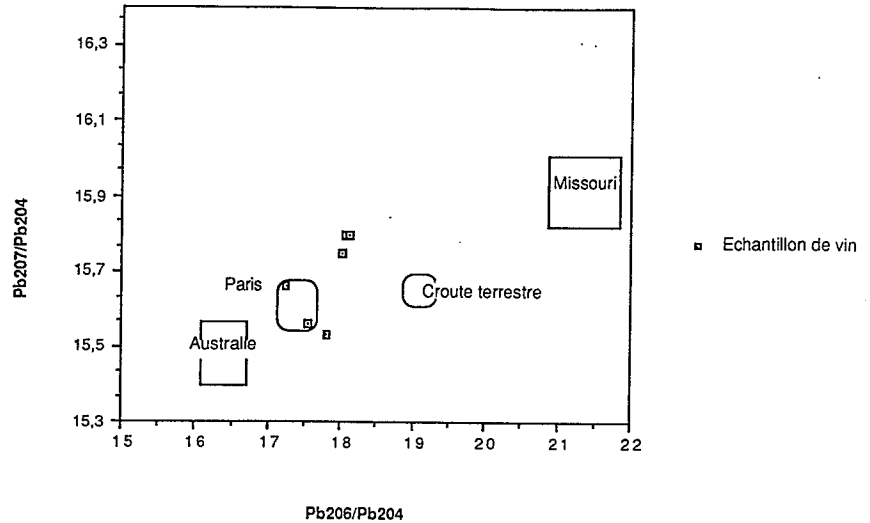
#### a) Rapports isotopiques du plomb: procédé de discrimination des différentes origines du plomb

Il est apparu qu'il était difficile de quantifier avec précision les contributions des sources de contamination en plomb par les techniques classiques d'où l'intérêt de l'étude des rapports isotopiques du plomb.

Si la source de pollution essentielle des vins s'effectue par le matériel, outre la présence en quantité notable de métaux accompagnant le plomb tels que fer, cuivre, zinc, certains rapports isotopiques doivent être modifiés par rapport à la moyenne des vins non pollués (teneur inférieure à 60µg/l).

Les rapports isotopiques du plomb sont caractéristiques de l'origine du minerai dont le métal est issu :

### Rapports isotopiques du Plomb dans le vins



Celui contenu dans les différents constituants du matériel d'élaboration des vins (bronze, laiton) n'a, à priori, pas la même origine que le plomb du vin non pollué (atmosphérique ou du sol).

Cette approche a déjà été mise en place dans le domaine biomédical (origine du plomb dans le sang).

La détermination des rapports isotopiques s'effectue à l'aide d'un ICP/MS (plasma à couplage inductif /spectromètre de masse). La validité des rapports est contrôlée à l'aide d'étalons certifiés tels NBS SRM 981. L'étude sur matériaux solides s'effectue à l'aide de la photo-ablation laser directement sur les échantillons. Ce dispositif associe un laser qui permet d'effectuer la vaporisation de la matière et de transporter l'aérosol formé directement dans un ICP/MS sans aucune préparation préalable.

#### (1) capsules

La migration du plomb de la capsule dans le vin a toujours été controversée. Ces capsules ont été interdites en 1992, pour être remplacées par de l'étain ou de l'aluminium ou du plastique; il en reste cependant sur les goulots des vieux millésimes. La mise en évidence de la migration du plomb de la capsule le long du bouchon et pour les très vieux millésimes, pour lesquels le bouchon ayant perdu toute élasticité ne joue plus son rôle d'obturateur, s'effectue par l'étude des rapports isotopiques grâce à la photo-ablation laser directement sur le bouchon.

#### (2) matériel vinaire

L'étude des rapports est effectuée pour les différents alliages entrant dans la composition des matériaux au contact avec le vin, étude des carreaux faïences et céramiques (et des joints) des cuves.

#### b) Résultats annexes découlant de l'étude des rapports isotopiques

##### (1) Caractérisation de l'année de production des vins



Certains rapports isotopiques varient pour les produits à teneur "naturelle" en plomb (dont le vin) avec l'évolution des rejets de plomb par les véhicules automobiles, c'est là un moyen théorique de datation pour les années récentes, depuis la mise en œuvre de l'essence non-plombée. De même en ce qui concerne les variations du plomb organique.

On constate que les rapports Pb 206/204 des vins non pollués par le matériel (inférieur à 60 µg/l) varient en fonction de l'année, ce rapport augmentant vers une teneur naturelle.

## (2) Origine géographique

Les rapports isotopiques du Plomb sont différents selon la source de pollution c'est à dire selon l'origine géographique. Les rapports isotopiques des échantillons de vins français déterminés par ICP/MS, se situent entre les valeurs de certains rapports isotopiques du plomb d'Australie et des USA .

Des travaux récents de K.Mac Kay (IAEA) sur un grand nombre de vins européens confirment cette hypothèse.

La méthode d'ICP/MS permet une détermination simultanée de nombreux éléments. Des travaux déjà anciens du laboratoire ont montré l'importance des métaux dans une classification géographique (Li, Mn, Rb ). Les sols sont représentatifs en composition minérale des roches mères qui leur ont donné naissance. Les végétaux poussant sur ces sols sont le reflet des sols et à leur tour les produits dérivés de ces plantes doivent avoir une composition en micro-éléments caractéristique. Cette étude venant en complément de l'étude des rapports isotopiques, permet à partir d'échantillons d'origine connue d'ébaucher une banque de données sur les éléments minéraux des vins .

## (3) Conclusion pour les rapports isotopiques du plomb

Une conséquence importante est que cette évolution traduit un phénomène plus profond que ne le laisse paraître les très faibles teneurs en plomb organique trouvés. En effet cela traduit la marque notable de la pollution atmosphérique pour des valeurs moyennes de 60µg/l. La différence quantitative constatée avec les vins des USA et d'Australie pourrait s'expliquer en partie de cette façon.

## B. Application: Recherche des causes d'enrichissement en plomb au cours du processus technologique

Il est nécessaire de connaître les teneurs du raisin en plomb en l'absence de facteurs de pollution autre que le sol et l'atmosphère. Le protocole expérimental a été très rigoureux pour éviter toute contamination (utilisation de flacons en polyéthylène rincés et lavés à l'acide nitrique).

Les méthodes de préparation et de dosage ont été mises au point et les protocoles distribués aux différents laboratoires.

Le plomb des vins a trois sources possibles : la technologie, l'atmosphère et le sol. Le plomb est naturellement présent dans le sol; son abondance géochimique se situe aux environs de 16 mg/kg.

Cette étude fondamentale est d'une importance primordiale: elle laisse penser que pour la teneur en plomb des raisins , en dehors de la pollution atmosphérique il existe une teneur minimale naturelle, fonction de divers paramètres , une teneur minimale naturelle dans le moût en dehors de toute pollution par contact avec le matériel de cave.

## I. Pollution atmosphérique

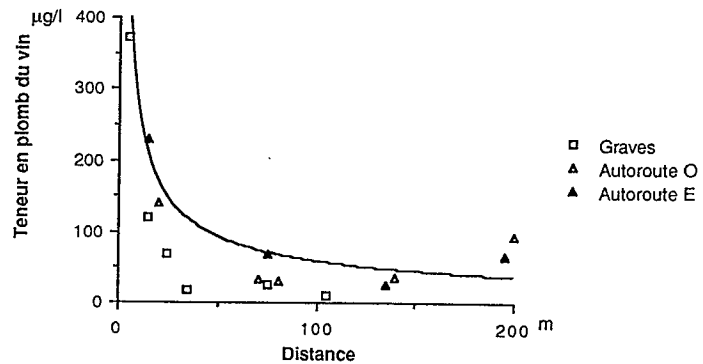
Le plomb issu de la pollution atmosphérique se dépose non seulement sur les fruits et les feuilles mais aussi sur le sol et doit être mobilisable par la plante. Les sols urbains peuvent contenir jusqu'à 360 ppm de plomb qui provient de la pollution atmosphérique.

### A. plomb du carburant

Les teneurs en plomb de la pulpe de parcelles expérimentales situées en bordure des voies de circulation donne actuellement des valeurs faibles: 50-60 $\mu\text{g/l}$  dans les 5m les plus proches, pour un pays utilisant l'essence sans plomb à 50% (Espagne). Pour un pays où des mesures ont été prises dès 1984 comme en Allemagne des valeurs peu élevées de 20 $\mu\text{g/l}$  se trouvent dès 50m.

Le phénomène a évolué considérablement puisque des valeurs de 400  $\mu\text{g/l}$  étaient trouvées en bordure de voies de circulation en 1978:

Pollution en Plomb et voies de circulation (Médina 1978)



Ce facteur n'est donc plus un facteur essentiel

### B. Pollution par les usines

Les usines produisant des batteries notamment peuvent être la source de pollution importante des sols et des vins qui y sont produits. Des teneurs dépassant largement les limites de l'OIV ont été trouvées dans ces vins (600 $\mu\text{g/l}$ ).

## II. La vigne

Une étude a été menée sur des parcelles expérimentales ou dans le vignoble. Le protocole expérimental suivi pour le prélèvement des échantillons a été défini précisément. (voir Annexes)

### A. Méthodes et Validité des résultats

La minéralisation s'effectue très rapidement avec la technique micro-ondes ou bien simplement avec l'acide nitrique seul en tubes propres fermés avec 0,5 à 1g de matière.

Le dosage du plomb sur les échantillons minéralisés peuvent s'effectuer selon deux

procédés (voir Annexes).

Les méthodes ont été affinées et les protocoles distribués aux participants (voir Annexes)

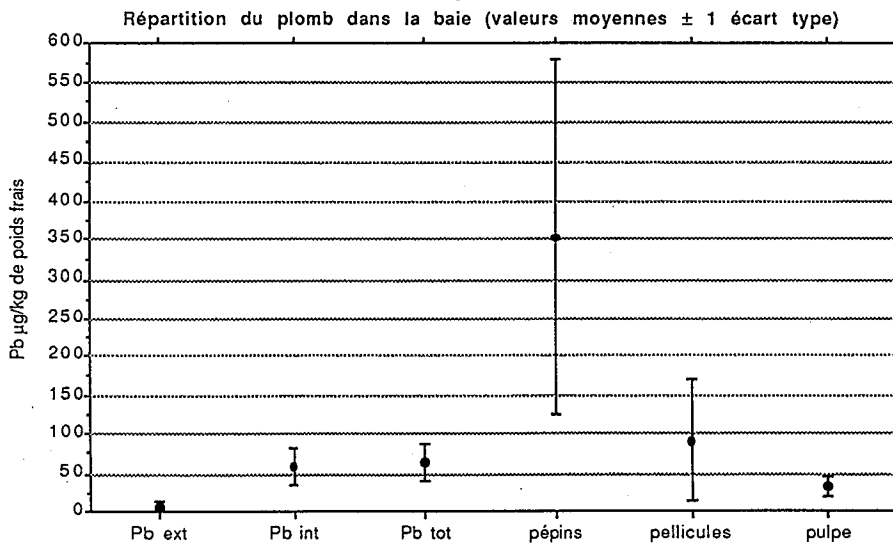
Un ensemble de produits de la vigne: baies, bois,feuilles et un échantillon de sol ont été distribués aux participants qui ont pu ainsi tester la validité de leur méthodologie. L'ensemble des résultats est assez cohérents et les résultats sur la pulpe, les pépins, et la pellicule ont été satisfaisants.

Les méthodes de préparation des échantillons ont été affinées (lavages par l'acide acétique), et à toutes les étapes de grandes précautions ont été prises pour éviter une contamination( ciseaux en acier inox, gants de latex,réipients de polyéthylène lavés).

## B. Sol cépages et porte-greffes

Le premier protocole expérimental met en œuvre des vignes cultivées en dehors des voies de circulation, sur trois types de sols: acides plombifères, uranifères et non-acides. Différents cépages ont été étudiés: Syrah, Grenache, Carignan, Cinsault. Pour chaque "cellule" on a étudié le plomb externe, interne (plomb total de la baie - plomb externe, total, des pépins, des pellicules et de la pulpe.

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes de cette étude:



L'analyse statistique des résultats (analyse de variance à deux facteurs) montre une influence nette du sol (6-14 µg/kg) et du cépage (1-13 µg/kg) sur le plomb externe, qui s'explique par les teneurs différentes en plomb des poussières du sol piégées de façon différente sur la baie en fonction du cépage (végétation, forme de la grappe, surface de la baie). Le plomb total (40-85 µg/kg) n'est influencé que par le type de sol de même que le plomb interne (= Pb total de la baie - Pb externe) (40-80 µg/kg) - ce qui montre la faible influence du plomb externe sur la teneur en plomb total et suppose un mécanisme interne de circulation du plomb; ce fait n'est pas confirmé par l'étude

expérimentale en serre avec apport de teneurs croissantes en plomb au sol. Les pépins ont des teneurs importantes en plomb ( moyenne 300 ppb) avec de grandes variations (80-1200 µg/kg) mais sans rapport avec le sol ni le cépage. Les pellicules ont des teneurs en plomb influencées par le sol (35-180) et par les cépages (Syrah: 60, Grenache: 130); on peut donc supposer une pénétration du plomb externe au travers des pellicules puisque pépins et pellicules sont alimentés de façon préférentielle par la sève élaborée et que donc la même influence devrait être observée pour ces deux éléments.

Le plomb de la pulpe n'est influencé ni par le sol ni par le cépage (30 µg/kg). Le faible poids des pépins et des pellicules (20%) par rapport au poids total de la baie (80%) mais avec des teneurs importantes de plomb, influe sur la teneur totale moyenne (60 ppb). Cependant ce n'est pas la totalité du plomb qui est extrait lors de la vinification et potentiellement les teneurs peuvent varier en moyenne entre 30ppb (moyenne de la pulpe) et 60 ppb (moyenne de la baie) en fonction de la trituration de la vendange et du mode de vinification.

La vinification en rouge apportera plus de plomb puisqu'elle laisse en contact plus longtemps les parties solides (pépins, pellicules) plus riches en plomb avec le liquide et dans des conditions favorables à la solubilisation (température, alcool, brassage); les pressées sont réalisées sur un milieu plus favorable à céder du plomb.

Un deuxième protocole expérimental réalise une étude statistique fine sur deux années de parcelles expérimentales plantées de différents cépages et porte-greffe. Le modèle expérimental est celui des blocs complets distribués au hasard Pour 6 porte-greffes (1103, 110R, 161-49, 140R, 41B, SO4) et un même cépage (Xarelo), les faibles différences d'absorption de plomb dans la pulpe ne sont pas significatives (ANOVA, Newman Keuls).

Bien que situées proche d'une route les valeurs retrouvées sont faibles (8-30µg/l). Pour 9 variétés de vitis vinifera greffées sur le même porte-greffe d'une autre parcelle expérimentale et sur deux années ( 1992-93 ), on constate statistiquement des différences de teneur de la pulpe en fonction du cépage et en fonction de l'année. Parmi les cépages étudiés le Parellada, le Grenache et le Cabernet Sauvignon semblent concentrer préférentiellement le plomb.

Cependant les teneurs sont extrêmement faibles (2-22 µg/l) et proches de l'erreur expérimentale.

### C. Distribution du plomb dans les différents organes de la vigne

Le dosage dans les différentes parties du raisin et de la plante est un élément intéressant pour suivre l'absorption éventuelle du plomb par la vigne.

Sur les feuilles on trouve du plomb provenant des poussières et piégé par le duvet (300 µg/kg), il n'y a pas cependant de différences significatives entre les différents types de sol et de cépages, de même pour le plomb total des feuilles (1000 µg/kg); le plomb interne est influencé par le cépage (600-1200) et par le sol où a poussé la vigne (400-800).

En ce qui concerne les différents organes de la vigne on constate que les racines sont un lieu de stockage du plomb (4000 µg/kg) le tronc ayant une teneur bien moindre (500µg/kg). La sève contient très peu de plomb: 5µg/kg.

Organes de la vigne	Teneur en Pb
sève	5
apex	300
inflorescence	330
feuilles de la base	450
rameau vert	300
sarment	520
tronc	480
racines	4200
Vieux cep base	20000
milieu	7000

#### D. Absorption par la vigne

Une étude en milieu ambiant propre (sans plomb) a permis de suivre exclusivement le passage du plomb du sol à la baie de raisin.

Les observations précédentes sont confirmées par des études modèles où la plante en pots est alimentée par des teneurs croissantes en plomb: la teneur en plomb interne des feuilles augmentant rapidement sans palier.

Les feuilles les plus vieilles (les plus basses) sur la plante sont plus riches en plomb que les feuilles jeunes (les plus hautes).

Les baies de ces plantes ne montrent aucune augmentation notable en fonction de la dose: il existe donc une barrière interne à la pénétration du plomb dans la baie à partir du sol.

#### Remarques

- La rémanence de l'arséniate de plomb dans le sol qui a été un traitement longtemps utilisé n'est pas connue, de plus les teneurs en plomb des sols de vignobles sont aussi peu connues.
- Certains sols acides sont considérés "plombifères". On a trouvé des valeurs de 17 à 20ppm dans les sols de vignoble acides (Médoc) dont 80% sont potentiellement extractibles par la plante.
- Relativement peu de sol peut contaminer la vendange: 1g de terre par kg donnera potentiellement 20ppb d'enrichissement. On doit mentionner ici que les essais conduits ont été réalisés sur des baies isolées mais que l'intérieur de la grappe à maturité est cependant très favorable à piéger de la poussière. Cela doit expliquer les enrichissements plus importants constatés lors des dosages effectués sur les jus de goutte en vinification en blanc, par rapport aux valeurs de plomb externe trouvées sur les baies. On remarquera également que la poussière doit être contaminée préférentiellement par la pollution atmosphérique (ou par les produits de traitement si ceux-ci sont riches en plomb).

#### III. Le vin

L'étude "cartographie du plomb" ayant montré que le type de vin n'est pas indifférent vis à vis de la teneur en plomb et notamment la différence existant entre vin de Table et VQPRD, conduit à s'intéresser à l'effet de la taille de l'exploitation. De plus cette étude ne concernait à priori que les vins exportés. Une étude fine est donc

rendue nécessaire pour rendre compte d'un éventuel effet au niveau des petites exploitations où des accidents, passés inaperçus jusqu'à présent, peuvent se produire

#### A. Validité des résultats

Trois échantillons de référence (blanc sec, rouge, doux) ont été distribués afin que chaque participant puisse réaliser un contrôle de qualité interne et vérifier la validité de ses propres méthodes de dosage. Ces échantillons ont été préparés pour l'intercomparaison des méthodes de dosage du plomb dans une phase précédente de l'étude. La stabilité de ces échantillons est suivie régulièrement.

#### B. Passage du plomb du moût de raisin au vin

Le passage du plomb du moût de raisin au vin est la résultante des phénomènes de solubilisation, élimination (adsorption par les levures et bactéries, précipitation sous forme de sulfures), cession lors des modifications chimiques du milieu et du contact avec le matériel.

##### 1. Vinification

D'une façon générale, en l'absence de recontamination les vins obtenus à partir de vinification en blanc des raisins, où la séparation du moût s'effectue rapidement des parties solides, ont des teneurs plus basses que les moûts de départ. Les sulfures précipitent les métaux lourds; cependant même en l'absence de sulfitage on constate une baisse du plomb et il semble donc plus probable que les levures en retiennent une partie.

Par contre en vinification en rouge, le liquide restant en contact plus longtemps avec les parties solides plus riches en plomb, les vins obtenus ont des teneurs au moins égales au moûts de départ; le pressurage s'effectue également dans ce cas sur un milieu plus favorable à la cession de plomb et donne des teneurs en plomb augmentant au cours du pressurage.

##### 2. Pressurage foulage

Le jus de goutte contient toujours plus de plomb que les jus des pressées suivantes qui en contiennent de moins en moins. Cet effet est dû au lavage des baies par le jus qui solubilise le plomb externe des baies. Ce phénomène se retrouve quelles que soient les conditions de pressurage: après foulage ou en raisins entiers et quelque soit le type de pressoir (pneumatique ou à vis) et de pression appliquée; on ne peut donc à ce stade parler d'effet matériel mais de lessivage du plomb externe.

Pressoir	Cépage	jus d'égouttage	1ère pressée	2ème pressée
Willmes	Riesling	37,3	4,7	1,5
Willmes	Riesling	24,9	13,5	
Bellmer	Neuzucht	9,9	4,1	
Bellmer	Neuzucht	29,9	8,1	
Bellmer	Riesling	21,6	10,3	
Bellmer	Riesling	34	10,4	
Willmes	Silvaner	35,4	14,1	5,1
Bellmer	Silvaner	50,7	21,2	
Willmes	Riesling	37,3	4,7	1,5
Bellmer	Riesling	24,9	13,5	
Vaslin		33	13	19

Dans d'autres conditions ne faisant pas partie de cette étude on a constaté des augmentations bien supérieures pour le jus d'égouttage: jusqu'à 50ppb. Cet effet étant accompagné d'une très forte augmentation de la teneur en cuivre (+10mg/l) en fer (+5mg/l) et dans une moindre mesure en zinc (+0,2mg/l) l'hypothèse d'un effet matériel avait été retenu.

### 3. Macération, fermentation, soutirage, collage, filtration, embouteillage

Les différents essais de fermentation conduits en cuves ouvertes, fermées, méthode de Klenk (dégazage brutal), chauffage de la vendange, ne conduisent pas à des variations sensibles de plomb.

## IV. Influence du matériel vinicole

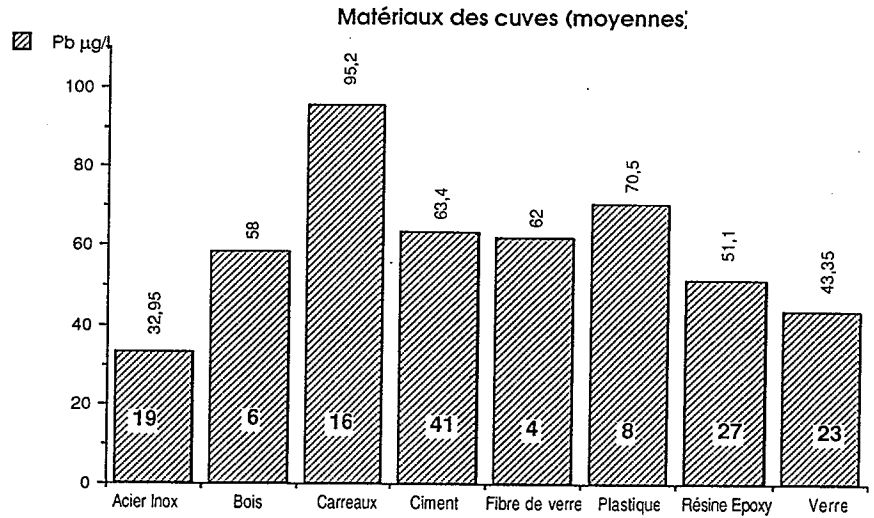
### A. Cuves de fermentation, conservation, élevage

Les matériaux suivants ont été étudiés et leur influence contrôlée par des prélèvements effectués tous les mois:

- Polyester
- Béton revêtu d'un matériau synthétique
- Acier émaillé
- Acier Inoxydable

On ne constate pas d'évolution au cours du temps dans les cuves mais certaines ont des teneurs plus du double que d'autres (40-80 ppb).

Ces essais rejoignent les résultats d'une étude (DGCCRF 1991) montrant les teneurs en plomb pour un échantillonnage représentatif de vins en fonction du type de cuves: les cuves en acier inox étaient celles donnant le moins de plomb (30ppb) celles avec des carreaux de faïence donnant des vins plus riches en plomb d'un facteur 3 (90ppb).



## B. Matériel de cave

Des essais ont été réalisés sur :

- les tuyauteries
- les pompes
- les filtres
- le petit matériel

### 1. Tuyaux

Les tuyaux en caoutchouc qui répondent aux normes actuelles ne cèdent pas de plomb au vin en 24h. Ce n'est qu'au bout d'un temps très long de 15 jours que l'on observe un enrichissement important (passage de 20 à 50ppb). Par contre s'ils sont usagés ils cèdent du plomb en 24h (passage de 15 à 40 ppb). Les tuyaux de PVC sont très inertes.

Il est très recommandé de veiller au bon état des tuyaux (bon état, propreté).

### 2. Pompes

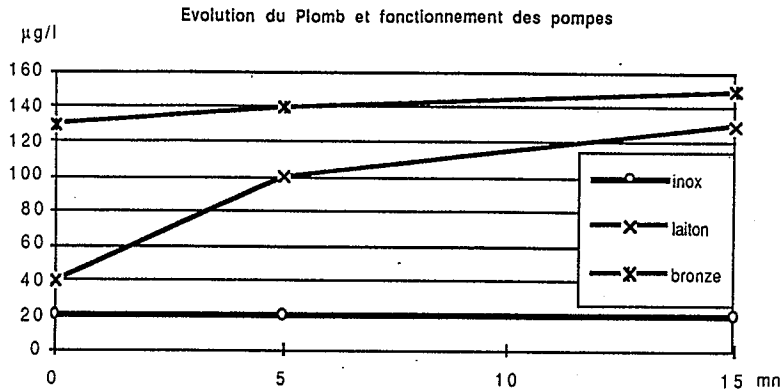
6 types de pompes en matériaux variés et au principe de fonctionnement différent ont été testées en fonctionnement:

Type de Pompe	Matériau	Débit (l/h)	0	5mn	15mn
Palette	inox	5000	20	20	20
Centrifuge	inox	25000	20	20	20
Tubulaire	caoutchouc	4000	20	20	20
Vis excentrique	inox+caoutchouc	5000	30	30	30
Palette	laiton	10000	40	100	130
Piston	bronze	5000	130	140	150

On remarquera la forte teneur initiale du vin dans la pompe en bronze qui cède du plomb au vin avant même son fonctionnement.

Celles possédant des parties en bronze et en laiton en contact avec le vin ont cédé très rapidement du plomb au vin (5mn) entraînant une forte contamination:





### 3. Robinets en laiton

6 cuves en acier émaillé équipées de robinets de soutirage en laiton datant d'avant la seconde guerre mondiale ont été étudiées. On effectue un dosage sur les 0,5 premiers litres écoulés, puis après 20l:

Cuve	0,5 litres	20 litres
1	166	55
2	104	57
3	2550	98
4	3485	112
5	742	86
6	1471	80

Le potentiel de pollution de ces appareils est évident et certainement sous-estimé par la majorité des professionnels. L'utilisation de ce type de matériel nécessite d'éliminer au moins les dix premiers litres à chaque utilisation.

### 4. Conclusion pour le matériel

Des teneurs très basses peuvent être obtenues avec de grandes précautions dans le cadre de micro-vinification comme le montre le tableau suivant (vins N°1-3). Une exploitation normale peut cependant atteindre des niveaux bas également à condition de n'employer que des matériaux ne contenant pas de plomb. Dès que des matériels en bronze et le laiton apparaissent les teneurs en plomb sont plus importantes.

Origine	Cépage	Région	Année	Vinification	Matériel	Plomb µg/l
Geisenheim			1991	Micro-vinif, bentonite, filtration	Inox et verre	6,1
Geisenheim			1991	idem+50 mg/l FeCN6K4	Inox et verre	7,1
Geisenheim			1991	idem + 3ml TP207	Inox et verre	1,7
Geisenheimer	Chardonnay	Rheingau	1992	Institut Kellerwirtschaft	barrique	33,4
Geisenheimer	Chardonnay	Rheingau	1992	Institut Kellerwirtschaft	inox	36,5
Oppenheimer Kreuz	Riesling Spätlese	Rheinhesse	1990	grande échelle	?	143,5
Kreuznacher Kronenberg	mild	Nahe	1992	Traditionnelle, barriques	cuivre, laiton	147,5
Kreuznacher Hirtenhain	Riesling trocken	Nahe	1991	Traditionnelle, barriques	cuivre, laiton	114,1
Braubacher Muhlbberg	Kerner Kabinett	Mittelrhein	1989		Contamination: usine Pb	601,7
Braubacher Muhlbberg	Kerner Kabinett	Mittelrhein	1989		Contamination: usine Pb	596,7

Des teneurs importantes en plomb sont presque toujours corrélées à d'autres métaux comme on peut le voir dans le tableau suivant issus de travaux antérieurs:

Vin	Plomb µg/l	Fer mg/l	Cuivre mg/l	Zinc mg/l	Commentaire
rouge de table	450	19,4	0,1	9,4	égouttoir nombreuses pièces en bronze
Blanc de distillation Armagnac	118	7,1	0,13	8,9	
Musacdet de Sèvre et Maine	93	2,45	0,23	6,6	
Table rouge	166	6	1,05	4,25	
Rouge Buzet	200	3,5	2,96	5,1	300m autoroute
Rouge Buzet	20	3,6	0,16	0,9	400m autoroute
Rouge Médoc	113	4,25	1,18	4	
Saumur Champigny	140	4,1	0,27	1,5	Cuve émaillée, robinetterie en cuivre
Moût	100	-	3,6	2,6	
Vin de table	172	-	0,1	0,66	porte en bronze
Vin de table	300	-	1,05	6,4	ancien modèle de foulo-pompe en bronze

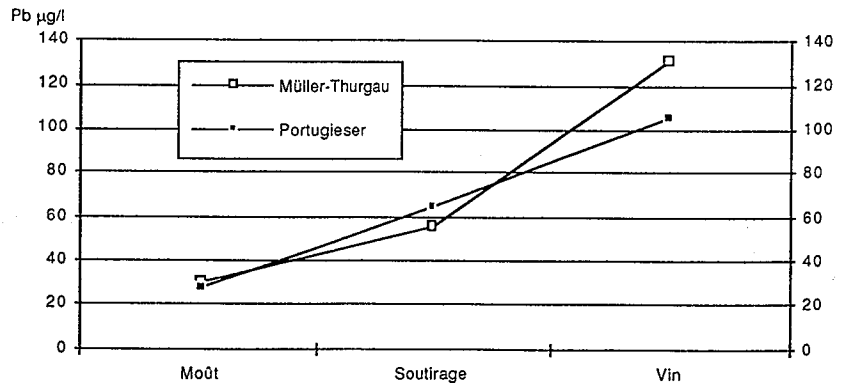
en caractère gras: valeur élevée ou très élevée

Des dosages de métaux associés au plomb (Fer, Cuivre, Zinc, Etain, Antimoine, Arsenic) sont en cours pour les vins de l'Union Européenne ayant des teneurs supérieures à 100 µg/l (ces dosages sont effectués sur la deuxième bouteille prélevée lors de l'étude "cartographique" de la répartition du plomb).

Cette partie de l'étude permettra lors de son aboutissement de confirmer au niveau européen la part prépondérante prise par le matériel vinaire dans la pollution par le plomb, de souligner l'importance de la prévention et de montrer que des progrès sont possibles rapidement dans ce domaine.

### C. Suivi pendant la vinification

Une relation directe est observée entre la composition du matériel de cave et la teneur en plomb. L'étude d'une cave qui n'est équipée qu'avec du matériel en bronze en laiton ou en cuivre (robinets, tuyaux, carter de pompes, sorties de fûts, pressoir, filtres) montre un enrichissement régulier à chaque étape de la vinification pour deux cépages:



### D. Traitements phyto-sanitaires

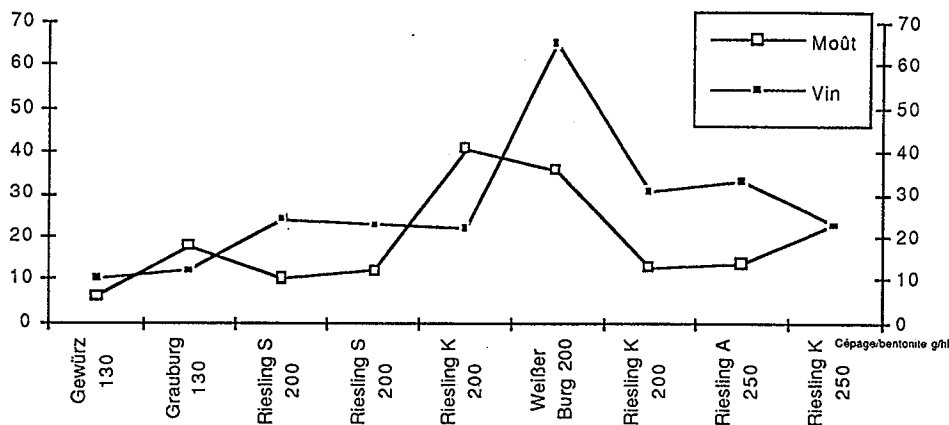
Il n'y a pas de relation directe entre les derniers traitements effectués à la vigne et la teneur des moûts en plomb (17 échantillons). Les teneurs en plomb directement dans ces produits n'a pas été mesurée et il subsiste un doute en ce qui concerne le sulfate de cuivre.

### E. Adjuvants technologiques

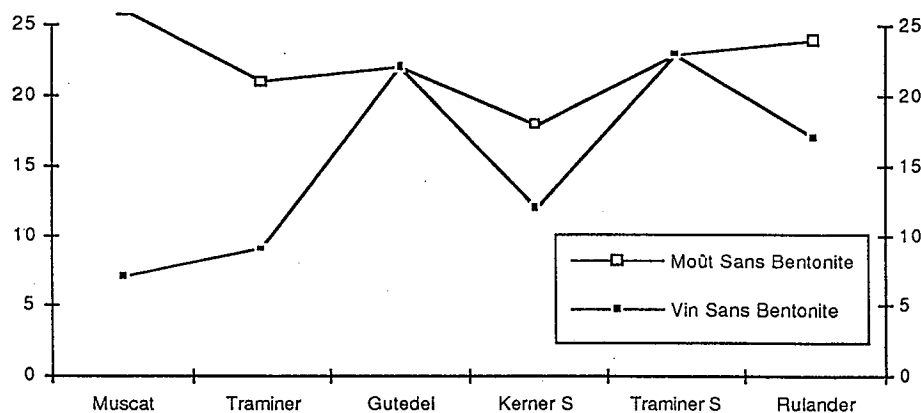
**Bentonite:**

Les bentonites étudiées cèdent du plomb à une solution à 1% d'acide tartrique : 0,4 à 0,8 mg/100g. La bentonite reste longtemps en contact avec le liquide et pour des quantités importantes quelquefois nécessaires pour la clarification ( 400g/hl), la contamination peut atteindre potentiellement 30 µg/l.

En pratique même pour des doses normales de 100 à 200g/hl on peut constater des enrichissements non négligeables. Une fermentation en présence de bentonite conduit généralement à une teneur en plomb du vin supérieure au moût de départ.



On constate systématiquement une baisse si on n'utilise pas de bentonite:



-les charbons actifs ne cèdent que peu de plomb à une solution à 20% d'acide nitrique: de 0,5 à 2,5 mg /100g. Leur utilisation à 10g/hl ne peut donner qu'un très faible enrichissement.

-le Kiesselgur et la Perlite utilisés en filtration sont des produits très purs qui ne donnent pas de plomb au vin.

### Conclusion pour les adjuvants

Le tableau suivant résume les pollutions potentielles par les adjuvants technologiques. Au vu de ce tableau il convient de rester vigilant (des charbons d'importation ont été signalés comme étant riches en métaux lourds).

Produit œnologique	ppm	utilisation	Teneur dans le vin µg/l
CuSO <sub>4</sub>	2725	3mg/l	8
Bentonite	4 8	100mg/l	4 8
Bentonite	4 8	400mg/l	15 30
Charbon	5 25	10mg/l	0,5 2,5
Perlite	0,2-1	300mg/l	0,5 3
Kieselgur	0,1-0,5	300mg/l	0,3 1,5

### C. Traitements visant à réduire la teneur en plomb des vins

Le vin contient du plomb, d'où la nécessité de trouver un (ou des) procédés permettant d'en diminuer les teneurs excessives dans les cas accidentels sans entraîner de modifications trop profondes du vin.

#### 1. Filtration

Bien qu'étudiée sous l'angle de la cession de plomb au vin à partir des couches filtrantes, des résultats intéressants ont été obtenus:

Les essais ont porté sur des vins blancs.

Sur 7 types de plaques filtrantes qui ont été utilisés, tous retiennent un peu de plomb au début de la filtration sauf celui contenant du PVPP qui n'en retient pas du tout et un filtre à charbon qui fait diminuer le plomb très fortement avant de perdre lentement sa capacité après 20l et tout à fait après 60l environ dans les conditions expérimentales de l'essai.

La teneur en phénols totaux est diminuée de façon concomitante.

Le plomb est donc lié à une fraction phénolique du vin, celle-ci étant adsorbée par le charbon actif.

	Avant Filtration	Après filtration
Pb µg/l	450	120
Phénols totaux	400	120

#### 2. Adjuvants technologiques

Un certain nombre de traitements autorisés par le règlement CEE 822/87 ont été utilisés pour vérifier leur éventuelle action sur le plomb.

Les bentonites cèdent plutôt du plomb comme nous l'avons vu précédemment; cependant pour des vins très contaminés (500µg/l), il a été observé dans cette étude que l'on obtient une légère baisse (10%) du plomb lors de leur utilisation (à 50g/hl). Le même résultat est obtenu avec l'utilisation du gel de silice (30ml/l) utilisé conjointement avec la gélatine.

Le PVPP est inefficace utilisé seul ou avec la silice ou la caséine ainsi que le charbon décolorant (tel quel, activé Zn, activé à la vapeur).

Le ferrocyanure de potassium est inefficace pour enlever le plomb des vins.

#### 3. Nouveaux produits

-Le TP 207 (Bayer) est utilisé industriellement pour récupérer les ions de métaux lourds de nombreux produits (eaux usées etc.).

Son groupe fonctionnel imino-diacétate est greffé sur un squelette polystyrène divinyl benzène macroporeux.

Ce produit est efficace en traitement batch pour diminuer la teneur en plomb d'un vin

pollué mais pour des concentrations en TP207 supérieures à 20ml/l et une durée de contact supérieure à 8h.

Ce procédé n'est pas efficace pour tous les vins, ce qui montre la présence de formes différentes de plomb dans les vins; il s'est montré performant pour des vins issus de vignes cultivées à proximité d'une usine fabriquant des batteries.

-Divergan HM (Popcorn)

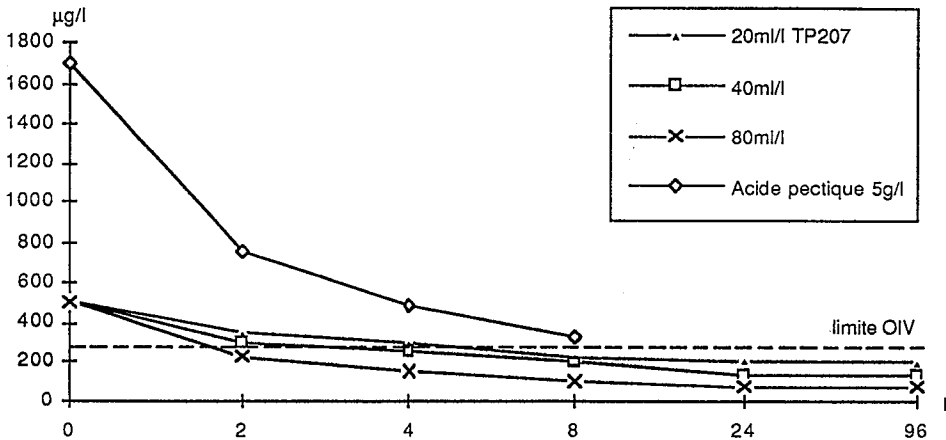
Ce produit est un polymère de vinylimidazole et de vinylpyrrolidone.

Pour une teneur en plomb d'un vin semblable au cas précédent ce produit est inefficace.

-Acide pectique

Ce produit dérivé de substances naturelles, a été proposé pour remplacer le traitement au ferrocyanure car il est très efficace pour réduire les teneurs en cuivre et en fer.

Ce produit s'est montré également très efficace dans cette étude pour réduire les teneurs en plomb de vins fortement pollués. C'est un produit relativement onéreux dont la mise en œuvre est assez difficile, conditions qui en limiteraient automatiquement l'utilisation.



#### 4. Résines échangeuses d'ions

L'OIV a admis le principe du traitement des vins au moyen de résines échangeuses de cations sous forme Hydrogène. Les résines échangeuses ne sont pas autorisées dans l'Union Européenne pour le traitement des vins. Cependant certaines résines ont été admises (Conseil Scientifique de l'Alimentation Humaine) dans le traitement de certains vins importés (Australie et USA); il s'agit des résines dont la structure est la suivante:

cationique:

-Copolymère de styrène et divinylbenzène sulfoné

anionique:

-Copolymères de l'acide métacrylique et du divinylbenzène

-Crosslinked phenol-formaldehyde activated w/triethylene tetramine and/or tetraethylenepentamine.

Des premiers essais -sur des résines cationiques dont celle mentionnée plus

haut- ont fourni des résultats prometteurs pour la diminution du plomb (LEGRAND 1991) mais uniquement avec des résines sous forme sodique. L'intérêt de résines sous forme magnésienne est évident par rapport au sodium d'un point de vue nutritionnel. Des passages doubles sont également intéressants: un passage sur résine en forme sodique dénaturant fortement le vin (grande quantité de sodium), un autre cycle sur résine cationique en forme H<sup>+</sup> permet de rétablir l'équilibre.

a) Essais de différentes résines échangeuses d'ions: résines de classe alimentaire

Huit résines ont été étudiées ( appartenant aux différentes catégories définies par le US Federal Register de a1,a3,a4,a5,a7)

Les vins ont été artificiellement contaminés par une solution de nitrate de plomb. Les analyses ont porté sur les principaux cations du vin (K,Ca,Mg,Na), l'acidité totale, l'acidité volatile, le pH, la conductivité, l'indice de Folin et pour certains essais les principaux acides organiques (tartrique, malique, lactique) et les chlorures. Différents régénérants ont été utilisés (H<sup>+</sup>,Na<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>,OH<sup>-</sup>,Cl<sup>-</sup>).

Les tableaux suivants donnent les valeurs pour le pourcentage de vin ayant subi le traitement.

Les résines cationiques ne sont pas efficaces pour réaliser l'extraction sélective du plomb; par contre de façon inattendue, les résines anioniques -bien qu'augmentant beaucoup le pH- retiennent bien le plomb.

Vin Rouge						
Type de Résine	Type d'échange	code CFR	Charge	0	50%	100%
Lewatit S100	cationique	a1	H <sup>+</sup>	288	285	222
"	"	"	Na <sup>+</sup>	242	243	233
"	"	"	Mg <sup>2+</sup>	242	244	247
Amberlite IRC50	cationique	a4	H <sup>+</sup>	288	273	234
Lewatit CNP-LF	cationique	a3	H <sup>+</sup>	288	244	226
Duolite A7	anionique	a7	OH <sup>-</sup>	166	143	104
Amberlite IRA-93	anionique	a5	OH <sup>-</sup>	314	239	171
Duolite S-761	adsorbante	a7	H <sup>+</sup>	232	235	240
Lewatit MP500A	adsorbante	a7	Cl <sup>-</sup>	256	219	187
Vin Rosé						
Lewatit TP207	chelante		H <sup>+</sup>	181	157	145

Seul les vins blancs sont affectés significativement:

Vin Blanc						
Type de Résine	Type d'échange	code CFR	Charge	0	50%	100%
Lewatit S100	cationique	a1	H <sup>+</sup>	320	253	225
"	"	"	Na <sup>+</sup>	279	195	163
"	"	"	Mg <sup>2+</sup>	279	224	186
Amberlite IRC50	cationique	a4	H <sup>+</sup>	256	243	235
Lewatit CNP-LF	cationique	a3	H <sup>+</sup>	242	248	239
Duolite A7	anionique	a7	OH <sup>-</sup>	322	186	25
Amberlite IRA-93	anionique	a5	OH <sup>-</sup>	232	124	8
Duolite S-761	adsorbante	a7	H <sup>+</sup>	405	395	404
Lewatit MP500A	adsorbante	a7	Cl <sup>-</sup>	350	211	45

Ceci conduit à penser que le plomb est dans ce cas lié aux acides tartriques, maliques ou lactiques (fonction hydroxyles). Certaines résines adsorbantes montrent une affinité pour le plomb mais cèdent des ions chlorures de façon excessives.

Des essais sur résines cationiques faibles (a4: amberlite IRC 50 ou a3: Lewatit CNP-F) chargées avec du potassium (le chargement pourrait être réalisé avec le vin lui même), ont montré un échange de cet ion avec les ions divalents (Ca, Mg) et aussi avec le plomb -diminution de 600 à 400 µg/l et 750 à 115 µg/l respectivement- mais au prix d'un très grand enrichissement en K (teneur multipliée par 5).

Un autre échange est ensuite nécessaire sur résine cationique forte pour diminuer le potassium ce qui complique beaucoup l'opération.

b) Conclusion pour le traitement avec les résines

Malgré un grand nombre d'essais couvrant l'ensemble des résines utilisées en œnologie, celles-ci sont inefficaces pour diminuer sélectivement le plomb; elles modifient de façon excessive la structure des vins.

III. Conclusion

L'utilisation de l'essence sans plomb depuis les années 80, a permis de diminuer les teneurs des vins en plomb. Les faibles teneurs en plomb organique retrouvées actuellement et l'évolution des rapports isotopiques, montrent que ce phénomène s'accroît.

Les teneurs naturelles en fonction du type de sol et du cépage pourraient se situer alors aux alentours de 60 µg/l.

Il faut rester vigilant sur la pureté des additifs technologiques (bentonites, charbon) mais aussi sur les produits phyto-sanitaires qui peuvent parfois être source de contamination (cuivre).

De la spéciation du plomb découlera peut être une façon élégante de réduire les teneurs en plomb, en ajoutant du tanin œnologique, (traitement autorisé par le règlement 822/87) spécifique d'un traitement curatif (molécules spécifiques), formant un complexe avec celui-ci puis éliminé (charbon, adsorbants). Les complexes que forme le plomb avec les acides organiques est également une voie intéressante.

Un produit spécifique comme l'acide pectique pourrait être plus facilement admis comme traitement curatif. Son prix et sa difficulté de mise en œuvre, en limiteraient automatiquement l'usage.

Les autres traitements curatifs ne sont pas assez efficaces ou beaucoup trop difficiles à mettre en œuvre pour un résultat trop aléatoire.

Le seul vrai remède reste la prévention: Il y a un consensus des participants à cette étude pour dire qu'un "accident", c'est à dire un vin à teneur en plomb dépassant ou approchant la limite de l'OIV (250µg/l) est essentiellement dû au contact avec du matériel contenant du plomb, notamment le matériel en bronze et en laiton (pompes, robinets, etc.), et peut être également avec les carreaux de faïence de certaines cuves. En tout état de causes, il ne devrait pas y avoir d'augmentation supérieure à 10% de la teneur en plomb du vin à partir de la teneur initiale du moût.

#### IV. Annexe I

De nombreuses méthodes existent pour réaliser le dosage du plomb dans divers milieux. Les premières utilisées furent les réactions colorées à la dithizone, méthodes sensibles mais longues à mettre en oeuvre. Si la polarographie (redissolution anodique), la CLHP sont utilisées, actuellement ce sont les techniques de l'absorption atomique à flamme ou à four, qui s'imposent pour l'analyse du plomb.

BOITEAU et al. (1978), WEBSTER et al. (1984), STRATTON (1980) dosent le plomb par absorption atomique en four graphite dans des matrices aussi diverses que l'eau, les particules atmosphériques, les milieux biologiques. MEDINA (1978) utilise cette technique pour doser directement le plomb dans les vins, les produits associés et les produits de la vigne.

La minéralisation est une étape nécessaire pour un certain nombre d'analysats, soit pour les dissoudre, soit pour limiter les interférences lors de l'atomisation. Toutefois les manipulations qu'elle exige ont pu être allégées par l'utilisation des fours à micro-ondes.

##### A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

###### 1. Précautions vis à vis du matériel

Le plomb est un élément répandu universellement, notamment dans l'atmosphère. L'analyse de cet élément à l'état de traces nécessite donc des précautions particulières pour éviter les contaminations entre le moment de l'échantillonnage et le dosage.

-PATTERSON et al (1974) répertorient les précautions à prendre pour connaître et limiter les apports en plomb lors de l'échantillonnage et des diverses manipulations nécessaires.

-MONTIEL et al. (1981) mettent l'accent sur les risques de contamination par la vaisselle. Ils préconisent un lavage du matériel à l'acide nitrique M/2 à M afin d'éviter les pollutions.

Procédure: La verrerie est nettoyée, placée pendant plus de vingt-quatre heures dans de l'acide nitrique 5% puis rincée plusieurs fois à l'eau milli-Q, l'emploi d'eau ultra pure (18 M $\Omega$ ) étant de rigueur dans ce genre d'étude. Des mesures effectuées sur des solutions d'acide nitrique laissées pendant au moins douze heures dans des matras afin de vérifier cette méthode de lavage. Dans aucun essai du plomb n'a été détecté. Ce traitement apparaît donc efficace pour éliminer les contaminations ambiantes (particules atmosphériques,...). Les solutions, d'échantillons ou de standards, placées dans des fioles pour des dilutions sont sujet aux phénomènes d'adsorption par le verre. Pour limiter ce phénomène les échantillons, une fois préparés, sont analysés rapidement et les solutions étalons régulièrement renouvelées.

Remarque : tout le matériel ayant servi à l'échantillonnage doit subir le même traitement que la verrerie.

###### 2. Minéralisation par voie humide

RANKINE (1957), et JAULMES et al. (1960) utilisent une attaque sulfonitrique pour le matériel biologique FU et al. (1989) minéralisent leurs échantillons (de l'herbe) par un mélange d'HNO<sub>3</sub> et d'HClO<sub>4</sub>.

La méthode préconisée pour les milieux végétaux par HOENIG (1990) et PROLABO™ est une digestion sulfonitrique/eau-oxygénée. C'est cette attaque que nous avons employée en raison de son efficacité dans la destruction des matières



organiques. Elle a été préférée à l'utilisation du mélange  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , d'un emploi dangereux. L'appareil ayant servi à notre étude est un Microdigest 300 Prolabo. Il se compose d'un magnétron qui génère les micro-ondes, d'un guide d'onde pour les diriger et les focaliser et d'une cavité destinée à contenir le matra. Une charge d'eau à l'extrémité opposée au magnétron évite la formation d'ondes stationnaires. Au matra contenant l'échantillon est adaptée, d'une part, une colonne de Vigreux qui assure le chauffage à reflux, d'autre part un système d'aspiration par trompe à vide qui permet l'élimination des vapeurs toxiques.

La minéralisation par ce système se réalise à pression atmosphérique.

Un dispositif de commande permet la programmation de la puissance et du temps de chauffe d'où une semi-automatisation de la manipulation.

a) Protocole :

-Pesage de l'échantillon. Les prises d'essais ont été comprises en moyenne entre 0,5 et 5 grammes selon le type d'échantillon

-Introduction en présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (catalyseur) d'un mélange d' $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  concentré (proportion variable de 1/3 à 1/5 selon l'échantillon).

-Chauffage assuré par le four à micro-ondes avec une puissance comprise entre 20 et 40% .

-Introduction d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% puis chauffage.

-Refroidissement puis dilution. Les quantités de réactifs utilisées ont été variables selon la nature de la matrice mais ont toujours été telles que la dissolution des échantillons soit complète (obtention d'une solution limpide).

- Cette méthode de minéralisation est appliquée à l'ensemble des échantillons excepté les ceps de vigne pour lesquels une attaque  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$  est suffisante.

Pour toutes les minéralisations un essai à blanc est réalisé.

Les qualités de réactifs utilisées sont les suivants :  $\text{HNO}_3$  suprapur Merck,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pro analysi Merck,  $\text{H}_2\text{O}_2$  Fluka.

3. Préparation des baies

a) Solution de lavage

RANKINE (1957) utilise de l' $\text{HCl}$  (10%) pour laver les baies. Cette solution entraîne bien du plomb mais n'a pas été applicable à notre analyse à cause des risques de pertes de plomb par formation de  $\text{PbCl}_2$ .

PERTOLDI et al. (1973) essaient de laver les grains par de l'eau mais n'enregistrent aucune diminution notable des teneurs en plomb.

Le plomb se dissolvant bien en milieu acide, on lave les baies par une solution d'acide nitrique 5%, solution de mise en solution des standards. On obtient une dissolution du plomb, mais non de la praline, le nitrate de plomb formé étant très soluble.

b) Prélèvements

Les baies avec leur pédicelle sont prélevées au hasard sur des grappes échantillonnées, soit au milieu, soit en bordure de la parcelle. Le protocole est appliqué sur une baie et sur dix baies.

Les grains sont lavés afin d'essayer de dissocier les teneurs en plomb à l'extérieur et à l'intérieur des baies, représentant respectivement les quantités intrinsèques à la plante et les quantités dues à un apport atmosphérique dont l'origine est essentiellement anthropogénique.

c) Mode opératoire

Les baies sont introduites dans des tubes à essais et lavées pendant une heure dans 1 ml d'une solution d' $\text{HNO}_3$  (Merck suprapur) à 5% (10 ml pour 10 baies). A

l'expiration du temps de lavage, 50 µl de la solution sont prélevés et analysés. Les baies sont écrasées, les pépins et la pellicule ôtés. Le moût est ensuite pesé, minéralisé par 1 ml d'HNO<sub>3</sub> concentré puis ramené au poids initial par de l'eau ultrapure. La solution minéralisée est alors dosée.

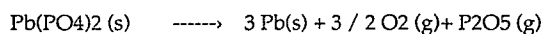
## B. METHODE DE DOSAGE

### 1. Généralités

L'échantillon introduit dans le four peut se trouver sous forme d'oxyde ou parfois d'halogénure ou même de composés stables avant l'atomisation. La formation d'atomes à l'état gazeux pendant l'atomisation peut passer par divers mécanismes : décomposition des oxydes, carbo-réduction des oxydes, dissociation directe des halogénures ou des composés stables.

Selon la forme sous laquelle se trouve le plomb les mécanismes d'atomisation sont différents. A partir du nitrate il y a passage par l'oxyde de plomb. Il est parfois nécessaire de modifier l'échantillon par addition d'un modificateur, soit dans le but d'augmenter la stabilité de l'analyte et donc de permettre ainsi l'application d'une plus haute température de minéralisation, soit dans le but d'augmenter la sensibilité analytique en assurant un seul pic d'atomisation par le déplacement de l'analyte sous une seule espèce chimique.

Pour le plomb l'utilisation de dihydrogénophosphate d'ammonium comme modificateur de matrice permet d'augmenter la température d'atomisation et donc de pyrolyse (élimination des composés donnant l'absorption non-spécifique) qui ne pourrait sinon excéder 400°C en milieu acide sans entraîner de pertes. En effet, l'ajout de ce modificateur entraîne la formation de PbPO<sub>4</sub> (Teb = 900°C), en son absence il y a formation de PbO (Teb = 500°C). Il provoque de plus une exaltation du signal. L'addition de dihydrogénophosphate d'ammonium entraîne la formation de phosphate de plomb qui se décompose thermiquement pour former le plomb élémentaire.



Principale amélioration de ces dernières années en absorption atomique, la plate-forme est positionnée à l'intérieur de l'atomiseur ; l'échantillon n'est plus déposé sur la surface du tube mais dans une cavité de la partie supérieure de la plate-forme. Son utilisation est préconisée pour réduire certaines interférences pouvant avoir lieu en phase vapeur lors de l'atomisation. La plate-forme est chauffée principalement par rayonnement. Le délai occasionné par le transfert de chaleur entraîne un retard de température entre la plate-forme d'une part, et le tube et la phase gazeuse d'autre part, d'où une approche de conditions isothermes. L'absorption non spécifique est alors généralement réduite ou décalée du signal analytique. Usinées en graphite, les plates-formes que nous avons utilisées ont été recouvertes d'une couche de carbure de tantale selon le procédé de ZATKA (1978) assurant ainsi leur protection contre l'oxydation à haute température et garantissant des propriétés identiques, même après de nombreux cycles thermiques.

### 2. Conditions opératoires

Les conditions instrumentales sont les suivantes :

- Appareil Varian Spectra AA10, four graphite GTA 96
- Longueur d'onde : 283,3 nm
- Bande passante : 0,5 nm

- Intensité de la lampe à cathode creuse : 5 mA
- Temps de mesure : 1 s
- Correction d'absorption non spécifique: Deutérium

Deux programmes différents sont utilisés selon la nature de l'échantillon et le traitement qu'il a subi :

Le programme avec minéralisation est employé pour toutes les solutions ayant été minéralisée avec H2SO4 et les échantillons à matrice complexe:

STEP NO.	TEMPERATURE (C)	FURNACE TIME (SEC)	PARAMETER GAS FLOW (L/min)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	150	20.0	3.0	NORMAL	NO
2	150	35.0	3.0	NORMAL	NO
3	800	15.0	3.0	NORMAL	NO
4	800	30.0	0.5	NORMAL	NO
5	500	2.0	0.0	NORMAL	NO
6	2000	0.7	0.0	NORMAL	NO
7	2000	1.0	0.0	NORMAL	NO
8	2500	1.0	1.5	NORMAL	YES
9	1200	9.0	3.0	NORMAL	NO
10	75	10.0	3.0	NORMAL	NO

Programme électrothermique avec étape de minéralisation

Le programme sans minéralisation est appliqué entre autre au dosage direct du vin:

STEP NO.	TEMPERATURE (C)	FURNACE TIME (SEC)	PARAMETER GAS FLOW (L/min)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	150	10.0	7.0	NORMAL	NO
2	150	35.0	1.5	NORMAL	NO
3	150	2.0	0.0	NORMAL	NO
4	2250	1.1	0.0	NORMAL	NO
5	2250	1.5	0.0	NORMAL	YES
6	2250	1.0	1.5	NORMAL	NO
7	1250	10.0	3.0	NORMAL	NO
8	75	10.0	3.0	NORMAL	NO

Programme électrothermique sans étape de minéralisation

Le gaz utilisé pour le balayage du four est l'azote. Le support d'atomisation est la plate-forme en graphite recouverte de TaC placée dans un tube en graphite pyrolytique.

Le modificateur employé est du NH4H2PO4 6% (m/v) (Fluka).

Le volume d'injection est de 6 µl, dont 5 µl d'échantillon et 1 µl de modifieur.

La gamme étalon : la solution à 0,1 mg/l, préparée dans HNO3 0,5% suprapur, a été établie à partir d'une solution à 10 mg/l provenant d'une solution mère à 1 g/l., une solution de blanc a également été préparée dans HNO3 0,5%. Les quantités injectées de la solution à 0,1mg / l sont telles que l'on obtienne la gamme de concentrations suivantes : 0, 20, 40, 60, 80 µg / l. La lecture se fait en hauteur de pic.

La limite de détermination est de 25 pg

Dans ces conditions aucune interaction n'est constatée. Le plomb de l'échantillon se comporte comme celui de la gamme étalon : même température d'apparition, pentes des ajouts dosés et de la gamme étalon identiques.

### C. ANALYSE D'ECHANTILLONS SOLIDES EN SUSPENSION:

## APPLICATION A LA TERRE

### 1. Généralités

L'absorption atomique est une méthode d'analyse de solutions. Cependant certains auteurs ont cherché à introduire directement des échantillons solides évitant ainsi le passage par la digestion. Cette technique est de plus un bon compromis entre l'analyse directe de solide, difficile à mettre en oeuvre (pesée de quelques dixième de milligrammes de poudre) mais très sensible (pas de dilution) et la minéralisation qui impose des délais importants à l'analyse, introduit des interférents, éventuellement des pollutions, ainsi qu'une dilution parfois gênante au niveau de seuil de quantification.

En 1974, BRADY et al. (in STEPHEN et al) obtiennent des résultats satisfaisants en mettant en suspension des échantillons de végétaux dans de l'eau. Plus tard cette idée est reprise mais le liquide de dispersion modifié: HOENIG et al. (1986) utilisent de la glycérine.

STEPHEN et al. (1985) se servent de viscalex HV30TM pour constituer le milieu de dispersion, celui-ci produisant un gel en milieu basique. C'est cet agent qui a été choisi pour réaliser le liquide de dispersion car il allie une viscosité élevée, assurant une homogénéité de la suspension dans le temps, et une fluidité suffisante pour permettre des prélèvements reproductibles du capillaire.

### 2. Procédure de préparation des échantillons

Une masse de terre a été pesée (0,5 g), homogénéisée avec 10 ml d'eau milli-Q. On a ajouté 15 ml d'ammoniaque à 1/100, puis 2,5 ml de viscalex HV30 sous agitation magnétique.

La solution d'ammoniaque permet de se placer en pH basique (6-10) et ainsi d'obtenir le viscalex sous forme d'un gel visqueux.

L'échantillon, passé quelques minutes aux ultra-sons, a ensuite été complété à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau milli-Q.

Les solutions standards et d'addition ont été préparées dans le même milieu.

Des solutions à 0, 20, 40, 60, 80 µg / l ont été élaborées à partir d'une solution à 1 mg/l de plomb, la solution d'ajouts dosés à 0,7 mg/l à partir d'une solution à 10 mg/l. Remarques :

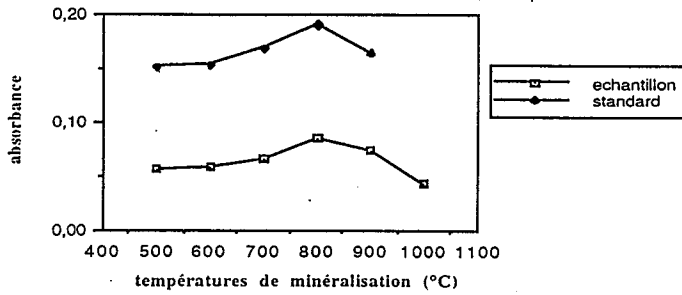
-les analysats versés dans les godets ont été passés aux ultra-sons juste avant dosage afin d'obtenir une bonne homogénéité des solutions.

-les solutions de viscalex, de part leur viscosité adhèrent aux parois externes du capillaire ce qui peut entraîner des erreurs sur la mesure. Ce problème a été résolu en ajustant (avec précaution) la position de prélèvement du capillaire (juste en surface).

#### a) . Optimisation des conditions du four

L'effet de la variation de la température de minéralisation sur le signal du plomb dans un échantillon contenant 0,5% (m/v) de terre et une solution à 60 µg/l de plomb a été étudié :

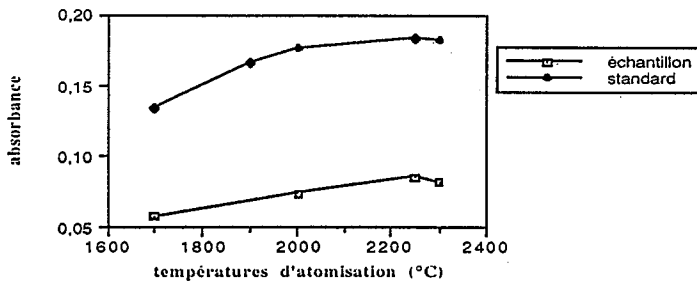
Températures critiques de minéralisation pour la solution de terre et la solution étalon (température d'atomisation : 2250°C)



et a permis de déterminer la température optimale de minéralisation à 800°C. La durée de minéralisation, fixée à 40 secondes dont 15 secondes sans apport d'azote, a été sélectionnée comme les conditions donnant la meilleure sensibilité pour les solutions étudiées. L'arrêt du flux d'azote à la fin de l'étape de minéralisation a assuré une destruction plus complète de la matrice.

L'effet de la variation de la température d'atomisation sur le signal du plomb pour les suspensions de terre et les standards est montré dans la figure suivante:

Températures critiques d'atomisation pour la solution de terre et la solution étalon (température de minéralisation : 800°C)



la température de minéralisation appliquée étant celle déterminée préalablement comme optimale, soit 800°C. D'après ce graphique, la température optimale d'atomisation a été fixée à 2250°C.

Les deux figures précédentes montrent également que les paramètres optima de températures des solutions standards et des terres sont identiques. Le programme électrothermique utilisé pour ces solutions est donné ci-dessous:

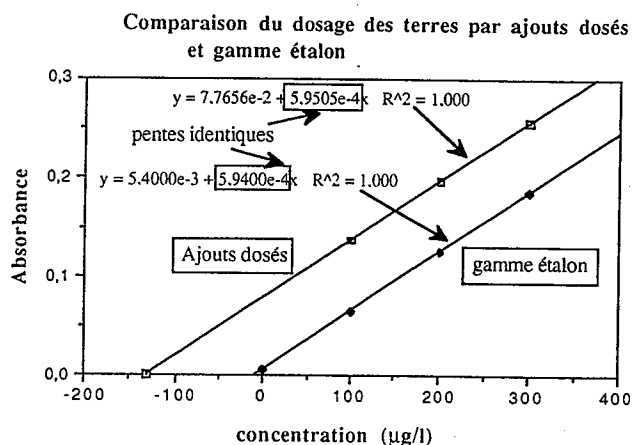
STEP NO.	TEMPERATURE (C)	TIME (sec)	GAS FLOW (L/min)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	150	10,0	3,0	NORMAL	NO
2	150	25,0	3,0	NORMAL	NO
3	800	10,0	3,0	NORMAL	NO
4	800	25,0	1,5	NORMAL	NO
5	900	15,0	0,0	NORMAL	NO
6	2250	0,5	0,0	NORMAL	NO
7	2250	1,0	0,0	NORMAL	YES
8	2600	1,5	1,5	NORMAL	NO
9	1250	10,0	3,0	NORMAL	NO
10	75	10,0	3,0	NORMAL	NO

Le volume d'injection a été de 6 µl avec 2 µl d'échantillon, 3 µl de blanc, 1µl de NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> à 6%

b) Détermination du plomb dans la terre

(1) Plomb total

La méthode des ajouts dosés sur des suspensions de 0,5% (m/v) de terre dans du viscalex donne des droites de pentes identiques à la gamme étalon (cf. figure suivante)



De la terre a été dosée par les deux procédés, les ajouts dosés et la gamme étalon. Pour une concentration en terre de 0,5% m/v, la moyenne de 5 mesures donne :

ajouts dosés	gamme étalon
12,8 ppm	13,6 ppm

Ces résultats sont cohérents entre eux. Ils ne diffèrent que d'environ 6%, variation qui est similaire à la précision de la méthode. Dans ces conditions la teneur en plomb des terres peut être évaluée directement par comparaison de l'absorbance des terres en suspension dans le viscalex à une gamme étalon préparée dans le même milieu.

(2) Teneur en plomb des terres et échange avec la vigne

Afin d'évaluer la quantité de plomb, extraite de la terre par la vigne nous avons utilisé la méthode proposée par ARSAUT (1983) qu'il utilise pour extraire les oligo-éléments. La solution de base d'extraction employée est celle mise au point par LAKANEN et ERVIO (1971).

**Protocole :** la solution tampon d'acétate d'ammonium, destinée à l'extraction, contient 0,5 M d'acétate d'ammonium, 0,5 M d'acide acétique, et 0,02 M d'E.D.T.A. Elle a été ajustée au pH du sol, soit à pH 6, par de l'ammoniaque concentrée.

Le plomb a alors été extrait par agitation pendant deux heures de 10 g de terre dans 250 ml de cette solution. La solution a ensuite été dosée directement par absorption atomique avec le programme décrit dans le tableau.III.8. Un blanc du

tampon a également été dosé dans les mêmes conditions.

Ce protocole appliqué à la terre de deux parcelles nous a conduit à une extraction de 88 et 76% du plomb contenu dans ces terres. Le plomb semble donc pouvoir être facilement mobilisé par la plante ce qui expliquerait son accumulation dans le cep.

c) Répétabilité et reproductibilité des mesures

La répétabilité a été testée en effectuant dix déterminations successives d'une solution de terre à 0,5% (m / v). Les résultats, exprimés en pictogrammes, sont les suivants :

$$x = 126,1 \quad s = 4,3 \quad CV\% = 3,4$$

La méthode donne donc une répétabilité satisfaisante. Ces résultats permettent également de conclure à une bonne stabilité (sur plus d'une heure : durée des mesures) et à une bonne homogénéité des suspensions. La viscosité du viscalex freine la sédimentation ce qui assure la conservation des particules en suspension pendant plusieurs heures. La reproductibilité a été étudiée en réalisant des dosages à plusieurs jours d'intervalles. Deux terres ont été analysées, les mesures figurent ci-dessous :

Date	Teneur en plomb (ppm)	
03/07/91	14,2	17,6
05/07/91	14,1	17,8
09/07/91	14,9	16,4
12/07/91	12,1	17,1
Moyenne	13,8	17,2
CV%	8,7	3,6

## V. Annexe II

### A. PRELEVEMENTS

Les prélèvements de raisins et de feuilles sont effectués sur des vignes plantées sur des sols bien définis (et choisis si possible par un géologue) :

- sur des sols acides supposés plombifères situés dans différentes zones dont l'une à proximité d'un site d'extraction d'uranium
- sur des sols non acides, calcaires dans lesquels le plomb supposé mobilisable est faible ou nul.

Pour étudier comparativement l'effet "cépage" sur ces différents sols, on cherche à effectuer les prélèvements de baies et de feuilles sur les mêmes cépages.

Le prélèvement des fruits et des feuilles est fait sur les deux diagonales de chaque parcelle. Les prélèvements portent sur une fraction de grappe (bouquets de grains), l'opérateur étant muni de gants en latex et de ciseaux inox. Les feuilles sont prélevées une à une. Les prélèvements sont stockés dans des sacs de congélation.

### B. PARTIE EXPERIMENTALE

Pour chaque prélèvement correspondant à une parcelle, les bouquets prélevés sont étalés sur papier filtre, et toujours muni de gants les baies sont séparées des fragments de grappe. On prélève ensuite au hasard 40 à 50 baies intactes représentant environ 70 grammes de poids frais.

Cet échantillon est séparé en 2 parties notées 1 et 2 dont les poids frais sont déterminés et placés dans des flacons en polyéthylène.

Chaque partie pour des raisons de commodité est lavée séparément par immersion dans de l'acide acétique à 4 % dont le volume est connu pendant 4 heures. L'acide acétique à 4 % est ensuite séparé et mis en flacon de polyéthylène. Les baies sont rincées avec de l'eau ; l'expérience montre qu'il n'y a plus de plomb cédé.

On procède alors :

- sur le flacon 1 à la minéralisation de la totalité des baies (30 à 35 grammes environ, leur poids a été déterminé précédemment), par voie humide dans le Maxidigest M x 350 de Prolabo (destruction par chauffage par micro-ondes en présence d'acide nitrique et d'eau oxygénée). Le plomb est dosé sur cette liqueur de minéralisation diluée convenablement selon la technique utilisée pour doser le plomb dans le vin (technique jointe).

- sur le flacon 2, à partir de chaque baie, on sépare : peau, pépin et pulpe rassemblés ensuite pour l'ensemble des baies du lot ; on pratique sur chacune de ces parties la technique de minéralisation et le plomb est dosé sur la liqueur de minéralisation après dilution convenable.

- sur les eaux acétiques de lavage dont on connaît exactement le volume, le plomb est dosé par la technique habituelle. La connaissance du plomb déposé sur les baies permet de calculer la teneur totale en plomb (endogène et exogène) des baies.

Dans le cas des feuilles un prélèvement de fragments de feuilles représentant 4 à 5



grammes est effectué ; il est pesé exactement ; le lavage est effectué par un volume connu d'acide acétique à 4 % pendant 2 heures.

On procède ensuite à la séparation du liquide de lavage sur lequel le plomb sera dosé. Les fragments de feuilles récupérés sont soumis à la minéralisation dans le Maxidigest en vue du dosage du plomb.

## C. METHODE DE MINERALISATION ET DE DOSAGE

### 1. Matériel et Méthodes

Digesteur micro-ondes Maxidigest MX 350. Four chopin à température régulée et capsules de platine. Spectrophotomètre d'absorption atomique Varian Spectra AA 20, avec correcteur au deutérium, passeur d'échantillons et imprimante Epson L x 80. Lampe à cathode creuse au plomb et four graphite standard. Azote U comme gaz de balayage.

. Acides et réactifs de pureté analytique reconnue exempt de plomb (suprapur Merck et Prolabo) : acide phosphorique à 85 %, acide nitrique à 65 % eau oxygénée concentrée à 35 %.

. Solution de  $Pb(NO_3)_2$  à 1 g.l-1, eau bidistillée.

. Tout le matériel utilisé (verrerie, capsules) est nettoyé à l'acide nitrique concentré à chaud et rincé à l'eau bidistillée. Des gants en polyéthylène sont employés pour prélever les échantillons.

. Deux échantillons de référence sont issus du National Institute of standard and technology (NIST) : SRM 1549 Non fat Milk Powder et SRM 1575 Pine Needles. Un échantillon le CRM 145 Sewâge sludge provient du Bureau of Community Reference (BCR).

### 2. Minéralisation par voie sèche

Les échantillons proviennent de lots homogènes prélevés dans des zones proches ou éloignées de trafic autoroutier et routier. Ceux-ci sont prélevés dans des capsules en platine (la valeur de la prise d'essai est indiquée dans le tableau I et déterminé en fonction de la nature, l'hétérogénéité (raisins, marcs) ainsi que la richesse potentielle en plomb de l'échantillon) et placés dans une étuve à  $103 \pm 1^\circ C$  et ceci pour une période de 10 heures environ. Pour les moûts de raisins l'eau est éliminée au préalable au bain-marie. Après refroidissement dans un dessiccateur, les capsules sont pesées et précalciniées à l'aide d'un appareil muni d'une résistance infrarouge.

Après l'obtention d'un résidu sec, on porte les capsules dans le four à température régulée à  $450^\circ C$  pendant 7 heures environ. Les cendres obtenues sont reprises par l'eau bidistillée et placées au four à  $450^\circ$ . Après refroidissement dans un dessiccateur, les cendres sont solubilisées par 1 ml d'acide nitrique suprapur et par de l'eau bidistillée. Le minéralisat obtenu est transféré quantitativement dans des fioles jaugées de 50 ml et le volume est ajusté à l'aide d'eau bidistillée. Ce mode de minéralisation est assez long et nécessite un temps moyen de 20 heures.

### 3. Minéralisation par voie humide

Les échantillons sont pesés dans des capsules en platine ou pipetés (moût de raisin) et introduits directement dans les matras (les valeurs des prises d'essais sont indiquées en fonction de la nature des échantillons, tableau I).

Tableau I

Echantillon	Voie Sèche	Voie Humide
Terre en g	1	1
Feuilles en g	5	5
Raisins en g	10	10
Marc en g	10	10
Lies en g	10	10
Moût en ml	20	20

On leur ajoute à l'aide d'une pipette, 20 ml d'acide nitrique suprapur puis on fixe le collecteur de fumées. Les ajouts d'oxydants nécessaires se font automatiquement à l'aide de pompes péristaltiques couplées au digesteur. Le choix et la quantité des réactifs : HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la puissance du chauffage micro-ondes, le nombre et la durée des étapes sont mentionnés dans le tableau II.

Tableau II

Étapes du programme	Réactif	Quantité en ml	Puissance micro-ondes	Durée mn
1	HNO <sub>3</sub>	20	60	1
2		0	30	10
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9	15	3
4		0	40	15

Après minéralisation, la solution obtenue est récupérée dans une fiole jaugée de 50 ml et ajustée avec de l'eau bidistillée après refroidissement.

### 4. Dosage du plomb

Les déterminations sont obtenues à partir de solutions standards à 0, 10, 20, 30 µg/l de plomb contenant pour 50 % de leur volume la solution de modificateur de matrice. L'échantillon ou minéralisat étant injecté dans les proportions indiquées dans le tableau III.

Tableau III  
Quantités en µl

Gamme étalon Pb en µg/l		Solution de plomb à 100 µg/L	Eau bidistillée	Modificateur de matrice H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 6%
Blanc		0	10	10
Standard 1	10µg/l	2	8	10
Standard 2	20µg/l	4	6	10
Standard 3	30µg/l	6	4	10
Echantillon		4	6	10

Les conditions instrumentales étant données dans le tableau IV.

**VI. Coordonnées des Participants à l'étude**

Mme le prof S.Brun,

M le prof J.C Cabanis : Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie Université de Montpellier I, 11 Avenue Charles Flahaut, 34060 Montpellier Cédex France tél (33) 67 63 54 32 fax (33) 67 54 75 33

M B.Médina : DGCCRF/Œnologie, 351 cours de la libération, 33405 Talence France cédex, tél (33) 56 84 64 57 , fax (33) 56 84 64 57

Prof.Dr.H Dietrich, Forschungsanstalt Geisenheim, Von-Lade-Straße 1 Postfach 1154 D-6222 Geisenheim Germany, tél (49) 6722/502254, fax (49) 6722/502212

Prof L.Usseglio Tomasset,Istituto Sperimentale per l'enologia, Via Pietro Micca, 85 , Asti, Italy, tél 56 205

Dr S.Minguez, Institut Català de la vinya i el Vi, Estació de Viticultura i Enologia, Amàlia Soler 27-29, 08720 Vilafranca del Penedès (Barcelona) Spain, tél (93) 890 00 78, fax (93) 890 03 54

## VII. Bibliographie

Analytical methods for graphite tube atomizers. VARIAN TECHTRON

ARSAUT R., Recherches sur quelques oligo-éléments se trouvant dans les sols viticoles sous forme de cations. Thèse Doct.ès Sc., Bordeaux, n°47, 1983

BOITEAU H.L., METAYER C., Microdosage du plomb, cadmium, zinc et de l'étain dans les milieux biologiques par spectrométrie d'absorption atomique, après minéralisation et extraction. *Analisis*, Vol. 6, n°8, 350-358, 1978

BONASTRE J., Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux, 1959

DGCCRF Direction Générale Concurrence Consommation et Répression des Fraudes, Contamination des vins par le plomb : Enquête en zone polluée, TP 834 BP 1991

Digesteur à micro-ondes. Notice d'emploi. PROLABO

GRILLO A.C., Microwave digestion by means of focused open vessel system. *Spectroscopy International*, Vol. 1, n°7, 16-20, 1989

HOENIG, KERSABIEC, L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Masson, 1990

HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P., Alternative to solide sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry : direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium. *Anal. Chem.*, Vol. 58, 2614-2617, 1986

HOENIG M., VAN HOEYWEGHEN P., DE KERSABIEC A.-M., Plateformes et modificateurs en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, *Analisis*, Vol.16, n°1, 18-26, 1988

JAULMES P., HAMELLE G., ROCQUES J., Le plomb dans les mouts et les vins. *Ann. Tech.*, 3, 1960

LAKANEN, ERVIO, A comparaison of eight extractats for the determination of plant available micronutriments in soils. *Acta. Agr. Ferm.*, 123, 223-232

LEGRAND V., Suivi de la Contamination en Plomb dans un Vignoble de Cru. Mémoire DEA., Université de Bordeaux, 1991.

MEDINA B., Application de la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme au dosage de quelques métaux dans les vins. Thèse doct. ès. Sc., Bordeaux n° 47, 1978

MONTIEL A., WELTE B., CARRE J., Contribution à l'étude des interférences et pollutions lors du dosage par absorption atomique des éléments minéraux à l'état de trace dans les eaux au niveau de quelques microgrammes., *Analisis*, Vol. 9, n°1-2, 1-13, 1981

PATTERSON C.C., SETTLE D.M., The reduction of orders of magnitude errors in lead analyses of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the

extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting, handling, and analysis. National Bureau of Standards Special Publication 422, 1974

PERTOLDI G.M., FAVRETTO L.G., FAVRETTO L., Lead in grapes exposed to automobile exhaust gases. J. Sci.Fd. Agric, vol.24, 249-252, 1973.

RANKINE B. C., Factors influencing the lead content of wine. J. Sci. Food Agric., 8, August, 1957

STEPHEN S.C., LITTLEJOHN D., OTTAWAY J.M., Evaluation of a slurry technique for the determination of lead spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry. Analyst, Vol. 110, 1985

STRATTON A.J., Determination of airborne lead for industrial hygiene purposes. Varian, Number AA 5, 1980

WEBSTER J., WOOD A., Evaluation of an electrothermal atomisation procedure for the determination of lead in potable water. Analyst, Vol. 109, 1255-1258, 1984

ZATKA V.J., Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., Vol. 50, n°3, 538-541, 1978

**EVOLUTION DE LA TENEUR EN PLOMB DANS DU  
VIN OU DU COGNAC LOGES EN BOUTEILLE DE  
VERRE OU EN CARAFE DE CRISTAL**

Etude présentée à l'O.I.V. par  
R. Cantagrel, J.P. Vidal, B. Chetaneau

Paris, Novembre 1992

Station viticole du bureau national interprofessionnel du cognac, 69 rue  
de Bellefonds - 16100 Cognac - France

\* \* \* \* \*

## EVOLUTION DE LA TENEUR EN PLOMB DANS DU VIN OU DU COGNAC LOGES EN BOUTEILLE DE VERRE OU EN CARAFE CRISTAL

R. CANTAGREL, J.P. VIDAL, B. CHETANEAU

Station Viticole du Bureau National Interprofessionnel du Cognac  
69 rue de Bellefonds 16100 COGNAC - FRANCE

### I - Introduction

Dans la Communauté Européenne, les carafes en cristal doivent contenir au moins 24 % d'oxyde de plomb pour avoir droit à l'appellation cristal.

La conservation des vins et spiritueux, dans ce type de contenant conduit à l'extraction du plomb par suite de l'acidité importante de ces boissons alcoolisées.

F. FALCONE (1) a publié récemment des résultats d'expérimentations mettant en jeu l'extraction du plomb de carafes en cristal par des spiritueux. Pour 3 échantillons de Cognac, après une période de 60 semaines, les concentrations en plomb atteignent des valeurs de 169, 239 et 689 µg/l respectivement. Pour deux d'entre eux les valeurs sont supérieures au maximum toléré au Canada (2) qui est de 200 µg/l et la concentration obtenue pour le 3ème est au-dessus de la limite préconisée par l'Office International de la Vigne et du Vin (3).

L'objectif de ce travail a été de tester l'efficacité des traitements permettant de limiter l'extraction du plomb dans les carafes en cristal sur une période de plusieurs mois.

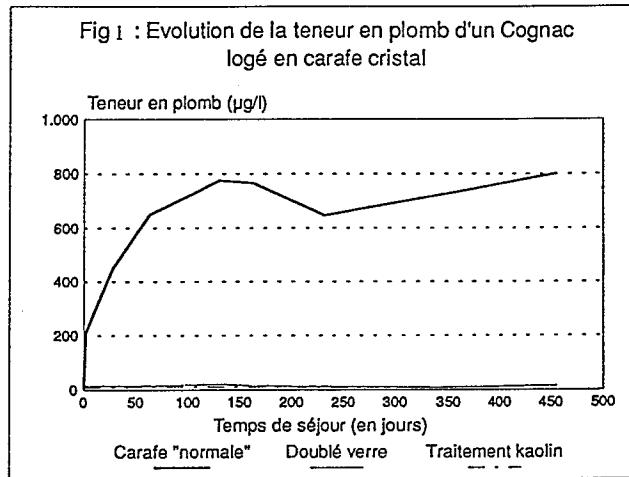
### II - Matériel et méthodes

Nous avons utilisé des carafes en cristal contenant au moins 24 % de PbO, des carafes protégées intérieurement par une feuille de verre de quelques microns ou des carafes traitées à chaud par échange d'ions. Dans ce dernier cas, une carafe en cristal "normale" est remplie avec un mélange thixotrope d'eau et de Kaolin puis vidée. Une mince couche de barbotine est laissée sur les parois internes. Après 4 à 6 heures à 400-440°C, les ions Pb<sup>++</sup> et K<sup>+</sup> du cristal sont échangés avec des ions Al<sup>3+</sup> du kaolin sur une profondeur d'environ 100 nm (4). Ces carafes sont nettoyées avant utilisation.

Après remplissage avec 0,7 l de Cognac à 40 % vol., les échantillons sont stockés à température ambiante. Un aliquot de 0,1 ml est prélevé à différents intervalles de temps pour suivre l'évolution de la teneur en plomb. L'analyse est réalisée par absorption atomique avec atomisation électrothermique sur un appareil Perkin Elmer 560 équipé d'un four HGA 500. Les conditions utilisées sont celles décrites par VIDAL et al (5).

### III - Suivi de l'évolution de la teneur en plomb du Cognac logé dans des carafes en cristal

Le tableau 1 regroupe les différents résultats obtenus après plus de 15 mois d'expérimentation pour certaines carafes. Il est clair, d'après ces résultats que si les teneurs en plomb dans les carafes en cristal utilisées en l'état (n°1) atteignent très rapidement des valeurs supérieures aux recommandations de l'OIV (0,25 mg/l), les deux types de protections testées ici : doublage verre et traitement à chaud par échange d'ions (Baccarat, European Patent 91440036.1,1991) semblent parfaitement efficaces après 15 et 9 mois d'expérimentation respectivement. La carafe sans plomb n°6, qui provient de Scandinavie, ne cède effectivement pas de plomb au Cognac, par contre on ne peut parler de cristal en absence d'oxyde plomb. La figure 1 regroupe les trois résultats les plus significatifs.



D'autre part, nous avons simulé des variations de conditions de stockage pour quelques uns de ces échantillons. C'est à dire qu'ils ont subi pendant une semaine 8 heures à 50°C suivies de 8 heures à 10°C.

Nous n'avons pas noté de différences significatives dans l'extraction du plomb des carafes en cristal par rapport aux conditions habituelles.

### IV - Suivi de l'évolution de la teneur en plomb de vins et spiritueux logés dans des bouteilles en verre

Après enquête, la teneur en plomb du verre utilisé pour fabriquer les bouteilles est d'environ 25 mg/kg de verre. Cette valeur est bien sûr très faible par rapport aux 24 % de PbO utilisés pour le cristal, mais une éventuelle extraction du plomb pouvait être envisagé.



Tableau 1 : Evolution de la teneur en plomb du Cognac contenu dans différentes carafes en cristal (en µg/l)  
(Chaque résultat est la moyenne de 3 déterminations)

N°	Types de contenant	Temps de séjour en jours													
		0	2	21	27	54	63	130	163	198	231	278	280	339	455
1	Cristal	6	210	--	450	--	650	775	--	--	645	--	--	--	800
2	Cristal doublé intérieur verre	6	6	--	6	--	6	6	5	6	--	--	6	6	
3	Cristal doublé intérieur verre	19	14	--	14	--	15	20	14	--	--	--	--	7	15
4	Cristal doublé intérieur verre	15	--	33	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5	Cristal traité échange d'ions	9	--	9	--	10	--	--	10	--	--	12	--	--	--
6	"Cristal" sans plomb Scandinavie	6	6	--	6	--	6	5	5	6	--	--	7	--	--

Tableau 2 : Evolution de la teneur en plomb du Cognac logé en bouteilles de verre (en µg/l)  
(Chaque résultat est la moyenne de 3 déterminations)

N°	Types de bouteille	Volume bouteille (cl)	Temps de séjour en jours										
			0	18	48	75	108	136	167	207	240	297	
1	Givrée	70	9	9	10	9	11	10	12	9	9	9	9
2	Claire ronde	70	9	10	9	8	11	9	9	10	10	10	10
3	Feuille morte	70	9	7	8	9	9	8	8	8	8	8	9
4	Givrée octogonale	70	9	9	10	10	10	9	11	9	9	9	9
5	Blanche octogonale	70	9	8	9	10	11	10	12	10	8	9	9
6	Feuille morte, flask	35	9	9	9	8	9	8	8	10	9	9	9
7	Foncée, flask	35	9	10	9	8	9	8	8	10	10	10	10
8	Claire, flask	35	9	11	10	9	8	8	7	10	11	11	11
9	Givrée, flask	37,5	9	10	9	8	9	7	9	10	12	10	10
10	Claire, flask	37,5	9	11	10	9	10	8	8	11	11	11	11
11	Mignonette givrée	5	9	11	7	8	9	7	7	10	10	12	12
12	Mignonette feuille morte	5	9	9	8	7	9	7	6	9	9	9	9
13	Mignonette verre blanc	5	9	12	11	9	10	8	9	12	12	12	12
14	Miniature foncée	3	9	11	10	8	9	11	6	11	11	11	11
15	Miniature claire	3	9	11	9	10	7	9	6	10	11	11	11

Tableau 3 : Evolution de la teneur en plomb des vins ou de la solution hydroalcoolique à 10 % logés dans des bouteilles en verre (en µg/l)  
(Deux bouteilles de chaque type sont testées, les résultats sont la moyenne de 2 x 3 déterminations)

N°	Types de bouteille	Nature du liquide *	Temps de séjour en jours									
			0	53	68	88	118	138	158	190	220	253
1	Feuille morte, 77 cl	VB	30	28	30	32	30	34	35	29	33	32
		VR	37	41	38	40	38	34	32	40	37	37
		SH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2	Teinte jaune, 77 cl	VB	30	35	33	37	31	34	37	34	34	30
		VR	37	39	38	37	35	34	35	38	36	37
		SH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3	Champenoise, 77 cl	VB	30	27	32	28	30	34	36	28	33	33
		VR	37	40	35	33	38	35	33	38	36	36
		SH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
4	Bordelaise, 77 cl	VB	30	30	32	38	38	36	37	32	31	37
		VR	37	39	35	33	30	35	33	36	34	30
		SH	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

\* VB : vin blanc, VR : vin rouge, SH : solution hydroalcoolique

Nous avons logé du Cognac, du vin blanc, du vin rouge et une solution hydroalcoolique à 10 % dans différentes bouteilles utilisées pour loger habituellement ces produits.

Les teneurs en plomb ont été suivies au cours du stockage.

Les tableaux 2 et 3 regroupent les différents résultats obtenus quelque soit le produit et la nature du contenant. Aucune des bouteilles testées ne cède de plomb au liquide logé à l'intérieur.

## VI - Conclusion

En ce qui concerne le Cognac, l'utilisation de carafes en cristal doublées en verre à l'intérieur ou traitées par échange d'ions au kaolin donne toute satisfaction.

Si le logement des spiritueux dans du verre ou en carafe cristal ne semble pas poser de problèmes, il est nécessaire d'éliminer dans la chaîne d'élaboration des produits toutes les sources potentielles d'enrichissement en plomb (pompes à tête en bronze, tuyauteries anciennes et robinets présentant des soudures au plomb, capsules en plomb-étain...). Il convient de rappeler que les capsules en plomb-étain sont interdites en France depuis le 1er janvier 1993.

## VII - Bibliographie

- 1 - FALCONE F., 1991. Migration of lead into alcoholic beverages during storage in lead crystal decanters. *J. Food Prot.*, 54, 378-380.
- 2 - Canadian Food and Drug Regulations. Schedule n° 692.
- 3 - Office International de la Vigne et du Vin, 1991. OIV Resolutions, 71th General Assembly. *Bull. de l'OIV*, 64, 746-797.
- 4 - BACCARAT, 1991. Procédé pour minimiser la migration du plomb provenant d'un flacon en cristal vers un liquide contenu dans ce flacon. European Patent 91440036.1.
- 5 - VIDAL J.P., CANTAGREL R., CHETANEAU B., 1990. Optimisation du dosage par absorption atomique avec atomisation électrothermique du plomb, du cadmium et de l'arsenic dans les spiritueux. p 456-461. Institut d'Oenologie Bordeaux II (ed), Actualités oenologiques. 89, Bordas, Paris.

## 7. CONCLUSION

La teneur en plomb des vins est aujourd'hui essentiellement liée à des problèmes d'ordre technologique.

L'O.I.V. dans un souci de préserver le caractère naturel des vins et de limiter les produits secondaires qui peuvent avoir un effet indésirable sur la santé s'est engagé dans la voie d'une réduction progressive de la teneur en plomb des vins.

Cette préoccupation s'est traduite par différentes résolutions approuvées par les états membres lors de ces dernières années.

Si l'on considère la teneur moyenne des vins, il n'y a pas de problème de toxicité saturnine soulevé par la consommation modérée de vin.

Cependant, selon la teneur en plomb du vin, sa consommation peut contribuer de façon non négligeable à l'absorption de plomb par l'organisme.

Il est donc important de limiter le plus possible les risques de contamination des vins en plomb. L'origine de ces contaminations est maintenant bien connue. Un choix judicieux des matériaux et une meilleure pureté de ceux ci permettent de réduire considérablement les risques de contamination.

## 8. BIBLIOGRAPHIE

- Teissedre P.L.: Le plomb du raisin au vin (origines-évolution-formes-teneurs)  
Thèse de doctorat Avril 1993, N° Discipline: 50, N° de section: 39-03 du CNU

Ce document a été préparé par  
le groupe d'expert "Sécurité Alimentaire"  
de la sous commission "Nutrition & Santé" de l'O.I.V.  
en étroite collaboration avec la Sous-Commission des méthodes d'analyse  
de l'O.I.V et la cellule permanente "Nutrition & Santé" de l'O.I.V. à Paris

Edition 1995



Office International de la Vigne et du Vin  
18, rue d'Aguesseau - F - 75008 Paris - FRANCE  
Tél: (33) 1 44 94 80 80 - Fax: (33) 1 42 66 90 63

---

*Les Cahiers Scientifiques et Techniques de l'O.I.V.: Le Plomb*

Conformément à la jurisprudence (Cour de Toulouse 14/01/87), l'O.I.V. décline toute responsabilité pouvant résulter des erreurs ou des omissions involontaires qui, malgré les soins apportés à la rédaction de l'ouvrage, auraient pu se produire. La reproduction des textes publiés dans cet ouvrage sont la propriété de l'O.I.V. qui se réserve le droit de reproduction et de traduction dans le monde entier. La loi interdit les copies ou reproductions destinées à une utilisation collective. Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite par quelque procédé que ce soit sans le consentement de l'O.I.V., est illicite et constitue une contrefaçon.

---

*Les Cahiers Scientifiques et Techniques de l'O.I.V.: Le Plomb*