

OS METAIS CONTAMINANTES DOS VINHOS
Origens da sua presença, teores, influência dos
factores tecnológicos e definição de limites
(Revisão bibliográfica crítica)

LES METAUX CONTAMINANTS DES VINS
Les causes de leur présence, les teneurs, l'influence des facteurs
technologiques et la définition des limites
(Révision bibliographique critique)

A. S. CURVELO-GARCIA e SOFIA CATARINO

Estação Vitivinícola Nacional. INIA - 2560 DOIS PORTOS. Portugal.
email: inia.evn@mail.telepac.pt

RESUMO

Os autores apresentam uma revisão bibliográfica crítica sobre a presença dos principais contaminantes metálicos dos vinhos, aspecto que hoje assume uma importância de primeiro plano no âmbito das transacções internacionais, em relação com a sua segurança alimentar. São especialmente analisadas as causas da presença (endógena e exógena) desses contaminantes, os níveis dessa presença, a influência dos diversos factores tecnológicos, os métodos analíticos e as vias a seguir para o eventual estabelecimento de limites.

Palavras chave: Vinhos, Contaminantes, Metais.

Mots clés: Vins, Contaminants, Métaux.

INTRODUÇÃO

Constitui presentemente objectivo da Subcomissão de Métodos de Análise do OIV a constituição de um “banco de dados mundial” sobre os teores em contaminantes metálicos dos vinhos, em associação com estudos sobre a sua origem, visando o estabelecimento de limites, mais baseados cientificamente, e a optimização das tecnologias, objectivada para a minimização desses teores.

Antes de mais há que referir que, na quase totalidade dos casos, às questões de contaminação dos vinhos por elementos metálicos (natureza exógena da sua presença) se deverá igualmente associar a sua presença endógena (constituente natural das uvas e dos cachos).

Por outro lado, os diferentes aspectos ligados a estes estudos são extremamente diversificados, conforme o metal em consideração: é muitíssimo diversificada a sua presença endógena, os níveis da sua presença exógena e das causas desta, os problemas que poderão advir dessa presença (problemas de ordem toxicológica, de estabilidade físico-química dos vinhos, entre outros), os métodos analíticos mais adequados à sua determinação.

Ao falar-se de metais de contaminação dos vinhos, considera-se normalmente o conjunto dos metais pesados, associando-lhes ainda o arsénio e outros não-metais. Em qualquer dos casos, não se considera nunca, neste sentido, os metais alcalinos e alcalino-terrosos, embora sejam estes que, pela sua expressão quantitativa, constituem a “estrutura metálica” dos vinhos, sendo a sua presença essencialmente de natureza endógena (embora não se exclua também o aspecto exógeno). É no sentido lato que abordamos a questão dos metais de contaminação, considerando-os todos (inclusivamente alguns não-metais, em geral a eles tradicionalmente associados em Química Enológica)⁽¹⁾, com excepção apenas dos alcalinos e dos alcalino-terrosos.

Ferro

A presença (endógena e exógena) de ferro em vinhos é extremamente diversificada (de 4-5 ppm a cerca de 20 ppm). Trata-se de um metal que, embora não ocasione problemas de ordem toxicológica (aos níveis em que se encontra presente), poderá ocasionar sérios problemas de estabilidade físico-química, conforme é largamente conhecido por todos os enólogos.

Por tal facto, muitos e diversificados estudos têm sido dedicados às causas da sua presença, conforme e por exemplo a revisão bibliográfica que nós próprios fizemos há algum tempo (Curvelo-Garcia, 1988):

- Como factores influentes na natureza endógena da sua presença, destacamos a natureza do solo (mais ou menos rico em ferro e em ácido

⁽¹⁾ Ver, por exemplo, Ribéreau-Gayon *et al.* (1982) e Ough e Amerine (1988).

fosfórico assimiláveis pela planta), a casta e a clarificação dos mostos (Curvelo-Garcia e Ghira, 1979b; Curvelo-Garcia e Ghira, 1982).

- De entre os factores que mais contribuem para a natureza exógena da presença de ferro em vinhos, referimos a terra que se encontra misturada e aderente às uvas na vindima (Curvelo-Garcia e Ghira, 1979a; Curvelo-Garcia, 1982), as condições de oxidação-redução durante e após a fermentação alcoólica e os diferentes equipamentos e materiais utilizados na vindima e nos processos tecnológicos de vinificação, estabilização e conservação dos vinhos, incluindo alguns aditivos e auxiliares tecnológicos.

Também diversos métodos analíticos têm sido descritos para o doseamento do ferro em mostos e vinhos (Curvelo-Garcia, 1988). Em Portugal, estão descritos dois métodos, em Normas Portuguesas - um método por AAS (CT83, 1988a) e um método colorimétrico (CT83, 1988d). Escobal *et al.* (1995) referem a determinação por AAS sem chama (câmara de grafite), com leitura a 248,3 nm. No âmbito da União Europeia (CEE, 1990) e do OIV (1990), também são descritos dois métodos - um método colorimétrico (usual) e um método por AAS (referência)⁽²⁾.

Poderá concluir-se que as importantes questões relacionadas com a presença de ferro em vinhos (origem, tecnologias envolvendo a minimização dos seus teores, aspectos relacionados com os acidentes de estabilidade de que pode ser sede, métodos analíticos) se encontram hoje solucionadas satisfatoriamente.

Cobre

Também a presença de cobre em vinhos poderá ser bastante diversificada, embora os teores raramente ultrapassem 0.2 ppm. Tal como para o ferro, também essa presença poderá ser sede de acidentes de estabilidade fisico-química; contudo, é também de considerar a sua importância sob o ponto de vista toxicológico.

Sobre este aspecto, realizámos também há algum tempo uma revisão bibliográfica do conhecimento existente (Curvelo-Garcia, 1988): de entre os principais factores influentes nos teores de cobre nos vinhos, destaca-se os tratamentos cúpricos anticriptogâmicos⁽³⁾, a pluviosidade

⁽²⁾ O ferro é doseado directamente, com chama de ar-acetileno, a 248.3 nm, após diluição adequada da amostra e eliminação do etanol.

⁽³⁾ Redl (1992) demonstrou como os tratamentos cúpricos podem aumentar

ocorrida entre a sua aplicação e a vindima, os teores de dióxido de enxofre durante o processo de vinificação (dado grande parte do cobre precipitar, durante a fermentação alcoólica, sob a forma de sulfureto), o contacto do meio com materiais de cobre ou de ligas deste metal, o potencial de oxidação-redução durante os diferentes processos tecnológicos envolvidos, para além do facto de uma parte significativa do cobre apresentar uma natureza endógena, dado encontrar-se sempre presente nas uvas, em complexos enzimáticos (Hsia *et al.*, 1975). No que respeita a vinhos licorosos há ainda que considerar o possível enriquecimento por adição de aguardente (Almeida *et al.*, 1994).

Diversos métodos analíticos têm sido propostos para o doseamento do cobre em mostos e vinhos (Curvelo-Garcia, 1988). Em Portugal, estão também descritos dois métodos, em Normas Portuguesas - um método por AAS (CT83, 1988c) e um método colorimétrico (CT83, 1988b), hoje contudo muito pouco utilizado. Almeida *et al.* (1994) descrevem a determinação por AAS com câmara de grafite, como método mais indicado para matrizes complexas, caso dos vinhos do Porto e Madeira, particularmente quando as amostras apresentam teores reduzidos deste elemento. No âmbito da União Europeia (CEE, 1990) e do OIV (1990), é apenas descrito um método por AAS⁽⁴⁾.

Manganês

Segundo a bibliografia, os teores de manganês dos vinhos são relativamente baixos e característicos dos solos, mais ou menos ricos neste metal, de onde são provenientes (Curvelo-Garcia, 1988), sendo o contributo das diferentes partes do cacho, para esses teores, bem diferenciada (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982), o que explica que a vinificação em tinto conduza a valores sensivelmente mais elevados. A natureza exógena da presença de manganês nos vinhos é associada ao emprego de produtos fitossanitários contendo sais deste metal ou à utilização de

significativamente os teores em cobre dos mostos e dos vinhos (que poderão chegar a níveis superiores a 10 ppm).

(⁴) O cobre é doseado directamente, com chama de ar-acetileno ou de protóxido de azoto-acetileno, a 324.8 nm, após uma eventual diluição da amostra. É aconselhável, sobretudo para baixos teores (a generalidade dos casos), realizar-se a análise sobre as cinzas. Neste caso, e em mostos, Puig-Deu *et al.* (1944) demonstraram recentemente ser estatisticamente indiferente que a operação de calcinação seja por via húmida ou seca.

determinados produtos enológicos, designadamente bentonites ou enzimas pectolíticas (Stella, 1974b). Refere Stella (1974a), para vinhos italianos, teores em Mn até 4.7 ppm, com valores médios inferiores a 2 ppm. Ough e Amerine (1988) apresentam uma extensa bibliografia sobre os teores de Mn em vinhos de diversos países, verificando-se uma enorme variabilidade dos valores extremos e médios. Sudraud *et al.* (1995) indicam, para diversos vinhos franceses, teores de 0.70 a 6.70 ppm. Para vinhos portugueses, os reduzidos dados disponíveis apontam para valores entre 0.40 e 2.80 ppm (Curvelo-Garcia, 1988).

Alguns métodos analíticos (colorimétricos e por AAS) para o doseamento do Mn em mostos e vinhos foram descritos (Curvelo-Garcia, 1988). Não tendo ultimamente sido considerado prioritário o estudo da presença deste metal em mostos e vinhos, comparativamente com o que se passa com outros metais, também se não tem verificado recentemente contribuições significativas visando a sua determinação analítica.

Julga-se aconselhável a determinação por AAS, a 279 nm, com chama de ar / acetileno, e recorrendo ao método das adições (Stella, 1974a).

Zinco

O zinco, constituinte natural das uvas, como resultado da sua assimilação pela videira, se bem que em reduzidas quantidades, encontra-se pois sempre presente nos vinhos; é essa presença tanto mais significativa quanto maior for o processo de maceração (dado que se encontra essencialmente localizado nas partes sólidas).

Para além desta sua natureza endógena, é também de referir, como significativa, a derivada de um enriquecimento pelo contacto com materiais à base de ligas contendo zinco ou ainda a resultante de determinados tratamentos anticriptogâmicos das vinhas e da utilização de certos produtos enológicos (Stella, 1974b; Curvelo-Garcia, 1988). Por um processo idêntico ao que se passa com o cobre (reduzida solubilidade do sulfureto respectivo), é por outro lado conhecido a eliminação natural de uma parte significativa deste metal, durante a fermentação alcoólica (Iglesias e Mariño, 1977 citado por Curvelo-Garcia, 1988).

Os seus teores nos vinhos variam entre 0.15 e 4.00 ppm, segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (1982). Em vinhos portugueses de diversas origens, nós próprios (Curvelo-Garcia e Ghira, 1981) encontrámos valores sensivelmente mais baixos (de 0.16 a 1.96 ppm). O OIV (1990) refere contudo

5 ppm, como limite máximo, o que se julga um valor relativamente elevado face às actuais possibilidades tecnológicas, tanto mais que elevados teores de zinco poderão ser sede de acidentes de estabilidade fisico-química e de poder afectar as características sápidas dos vinhos. A generalidade dos valores encontrados na bibliografia são efectivamente bastante inferiores àquele limite, embora pontualmente sejam referidos teores bastante mais elevados, mesmo superiores a 10 ppm (Testa e Sabatelli, 1973; Junge, 1975; Bieber e Wallrauch, 1975; Goranov, 1975; Garabedian, 1975; Lay e Lieb, 1988; Ough e Amerine, 1988; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994; Sudraud *et al.*, 1995).

Antes da generalização das técnicas de espectrofotometria de absorção atómica, a sua determinação analítica era normalmente realizada por colorimetria a 530 nm, sob a forma de ditizonato de zinco, após extracção por tetracloreto de carbono a partir da amostra tamponizada a pH=4.75 e adicionada de bis (2-hidroxietil-ditiocarbamato) para complexação de outros metais (Bonnemaire e Brun, 1974); foi o método do OIV antes da actual edição do seu *Recueil* (OIV, 1990).

Hoje, a determinação analítica do zinco em mostos e vinhos, mais generalizada, é certamente a que recorre a AAS com chama. Embora o zinco possa ser determinado por AAS com forno de grafite, os teores em que surge são suficientemente elevados para a determinação por atomização por chama (Soares *et al.*, 1995). É método oficial na União Europeia (CEE, 1990), no âmbito do OIV (1990), sendo ainda o único método descrito em Norma Portuguesa (CT83, 1988e); a determinação é realizada directamente sobre a amostra desalcoholizada, a 213.9 nm, com chama de ar-acetileno.

Chumbo

Embora seja sempre de considerar a presença endógena de chumbo nos vinhos (Ough e Amerine, 1988; Teissèdre *et al.*, 1992c), é normalmente a sua natureza exógena a responsável por grande parte dos teores encontrados.

Contudo, relativamente à natureza endógena dessa presença, algum trabalho foi realizado: Teissèdre *et al.* (1992b), Teissèdre (1994) e Teissèdre *et al.* (1994a) estudaram a distribuição de chumbo nos bagos de uva (exterior da película, película, polpa e grainhas), procurando obser-

var qual a expressão quantitativa do chumbo proveniente da poluição atmosférica e da assimilação pela planta; verificaram ser a polpa a parte menos rica em chumbo, o que justifica que os vinhos obtidos com curtimenta apresentem teores mais elevados. O teor em chumbo endógeno, nos vinhos, dependerá de parâmetros tecnológicos (respeito pela integridade dos cachos na vindima), químicos (teor em álcool e acidez do meio) e físicos (designadamente temperatura). Será ainda de considerar a eventualidade de um enriquecimento em chumbo (designadamente em chumbo como constituinte de compostos orgânicos, de muito elevada toxicidade) resultante de um processo de bio-metilação, a partir do solo ou do processo fermentativo (Lobinski *et al.*, 1992).

Conforme a revisão bibliográfica até ao final da década de 80, que nós próprios realizámos (Curvelo-Garcia, 1988), são referidas como causas responsáveis pela presença exógena de chumbo em vinhos: o emprego de cápsulas de chumbo-estanho⁽⁵⁾ entretanto interditas, o contacto dos mostos e vinhos com materiais de ligas de chumbo ou contendo simplesmente chumbo como impureza⁽⁶⁾, ou ainda com determinados tipos de mangueiras de borracha, o emprego de arseniato de chumbo e de determinados fungicidas cúpricos⁽⁷⁾ e de aditivos ou auxiliares tecnológicos contendo chumbo como impureza e a operação de aguardentação⁽⁸⁾. Alguns autores referem ainda o enriquecimento em chumbo verificado em mostos provenientes de vinhas atravessadas por vias rodoviárias de grande circulação ou próximas de incineradoras e indústrias de fundição, o que Fernandez *et al.* (1993) e Teissèdre *et al.* (1994) vieram confirmar. Estudos desenvolvidos na Dinamarca (Terwell, 1990) referem mesmo que a diminuição dos teores em chumbo dos vinhos, verificada entre 1978 e 1990, será uma consequência da diminuição do uso de carburantes com chumbo na Europa, embora seja uma hipótese

⁽⁵⁾ Posteriormente, diversos estudos vieram demonstrar a importância deste factor de enriquecimento dos vinhos em chumbo (Terwell, 1990; Harding, 1991).

⁽⁶⁾ Talvez hoje uma das causas de maior importância para a contaminação dos vinhos em chumbo (Harding, 1991; Lee, 1994).

⁽⁷⁾ Segundo Harding (1991), essencialmente com base nos estudos de Handson (1984), poderá ter constituído um factor importante de contaminação em chumbo; hoje terá contudo uma importância relativamente reduzida.

⁽⁸⁾ De grande importância para o caso dos vinhos licorosos (cf. Lopes *et al.*, 1991).

sem qualquer sustentação científica⁽⁹⁾. Recentemente, Augagneur *et al.* (1997) viriam a obter resultados algo diferentes: com base na caracterização isotópica do chumbo, que permite distinguir chumbo de origem natural de chumbo utilizado como aditivo, estes investigadores analisaram uma série de vinhos da região de Bordéus, tendo observado que a composição isotópica do chumbo dos vinhos posteriores a 1950 reflectia a dominância da poluição atmosférica.

Muito recentemente, Pellerin *et al.* (1997) relançaram a questão das implicações toxicológicas do chumbo, ao confirmar a existência de complexos estáveis (não degradáveis durante a fermentação e apresentando grande estabilidade ao longo do tempo) formados por chumbo e ramnogalacturona II, um polissacárido péctico das paredes celulares da uva e presente no vinho sob a forma de dímeros. Estudos realizados com vinhos de origens diferentes, vinificados em diferentes anos e segundo diversas tecnologias permitiram observar que se trata de um fenómeno generalizado, encontrando-se nesta forma 85% do chumbo total.

Segundo Lobinski *et al.* (1992) será ainda de considerar a possibilidade de um enriquecimento em chumbo (designadamente em chumbo como constituinte de compostos orgânicos, de muita elevada toxicidade) resultante de um processo de bio-metilação, durante o ciclo vegetativo da planta ou do processo fermentativo.

Por outro lado, e à semelhança do que se passa com outros metais, parte do chumbo precipita durante a fermentação, normalmente sob a forma de sulfureto (Gilbert, 1979; Lay e Lieb, 1990; Teissèdre *et al.*, 1992c), havendo ainda a considerar a eliminação parcial deste metal nos vinhos, ocorrida conjuntamente com precipitados de natureza proteica (Curvelo-Garcia e Ghira, 1981; Henick-Kling e Stoewsand, 1993).

As rolhas de cortiça constituíram objecto de atenção por parte de Soares *et al.* (1993), que analisaram o seu teor em chumbo, após digestão prévia das amostras visando a extracção e dissolução do elemento contaminante.

A natureza da embalagem utilizada no acondicionamento do vinho foi também alvo de atenção por parte de Cantagrel *et al.* (1992). O trabalho consistiu na análise da evolução do teor em chumbo de vinho do Porto e

⁽⁹⁾ A cartografia dos teores em chumbo dos vinhos franceses (ONIVINS, 1993) indica não ter este factor qualquer significado. Harding (1991) considera também ser um factor com reduzida importância.

Cognac em garrafas de vidro e de cristal, não se confirmando contribuição significativa destes materiais para o seu aumento. Por outro lado, Henick-Kling e Stoewsand (1993) obtiveram resultados diferentes, observando um aumento do teor de chumbo de 10 para 306 ppb em uma semana, em vinho do Porto acondicionado em garrafas de cristal.

Devido aos importantes aspectos de saúde pública envolvidos com a presença de chumbo nos produtos alimentares, e portanto também nos vinhos⁽¹⁰⁾, todos estes aspectos têm estado frequentemente em primeiro plano nas prioridades das instâncias com responsabilidades na matéria, designadamente do OIV, sobretudo desde a segunda metade da década de 80. Esta problemática encontra-se bastante bem apresentada e caracterizada num volume publicado por este organismo em 1995, reunindo artigos de especialistas em segurança alimentar da Subcomissão de Nutrição e Saúde, em colaboração com a Subcomissão de Métodos de Análise (OIV, 1995).

Também no mesmo ano, Medina (1995) apresentou ao OIV um estudo sobre o conhecimento actual existente relativo às principais causas de contaminação dos vinhos pelo chumbo e aos meios a desenvolver visando a sua diminuição.

Face ao desenvolvimento dos conhecimentos sobre a matéria, tem gradualmente o OIV vindo a baixar os limites máximos de Pb nos vinhos: hoje, esse limite é de 0.20 ppm⁽¹¹⁾, enquanto que antes da última edição do *Recueil* (OIV, 1990) era ainda de 0,5 ppm, não sendo de excluir a hipótese de redução para 0,1 ppm numa data próxima (Pellerin *et al.*, 1997). É um facto que a evolução tecnológica tem vindo a permitir que seja legítimo admitir uma gradual redução desse limite (Anónimo, 1990; Eschnauer, 1992; ONIVINS, 1993; Teissèdre *et al.*, 1992c; Silva *et al.*, 1993; Teissèdre e Cabanis, 1993; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994). Contudo, se há cerca de 7 anos, duas revisões gerais sobre os teores de chumbo de vinhos de diferentes proveniências (Curvelo-Garcia, 1988; Ough e Amerine, 1988) concluíam que estava o limite então adoptado

⁽¹⁰⁾ Harding (1991), citando diversos autores, considera mesmo que o consumo humano de chumbo, a partir do vinho, é superior ao do resto da alimentação.

⁽¹¹⁾ Com excepção dos vinhos submetidos a longos períodos de envelhecimento, sofrendo assim numerosas operações tecnológicas de Adega (como é o caso de determinados Vinhos do Porto), sendo nestes casos considerado, como limite, o que estava definido na altura da sua elaboração.

em conformidade com as realidades, já hoje começa a ser frequente o aparecimento de um número de casos significativo superior ao limite actual, sobretudo em vinhos tintos (Lopes *et al.*, 1991; Fernandez *et al.*, 1993; Silva *et al.*, 1993; Simões *et al.*, 1995b; Sudraud *et al.*, 1995).

A questão reveste-se de alguma polémica, defendendo alguns autores que a vontade de impôr neste domínio teores cada vez mais restritivos, manifestada por diversos países produtores, mas sobretudo por países importadores, não corresponde à situação real. Atendendo a que a taxa de absorção gastro-intestinal é de apenas 5% da quantidade total ingerida, os teores de chumbo ingeridos através do vinho não contribuem significativamente para o seu aumento no sangue (Henick-Kling e Stoewsand, 1993).

Hoje, que uma das principais causas da presença de chumbo em vinhos (cápsulas) tende a desaparecer, face à interdição do seu emprego⁽¹²⁾, propõe-se a generalização do uso de aço inox e de materiais plásticos como principais meios de contribuição para a redução dessa presença (Eschbauer, 1992; Anónimo, 1993).

No que se refere à determinação analítica do chumbo, em mostos e vinhos, o método colorimétrico (desenvolvido por Tep e Tep, 1972)⁽¹³⁾ é hoje já muito pouco utilizado, comparativamente com o uso generalizado de AAS.

Em Portugal, está publicada uma Norma Portuguesa (CT83, 1989a) para a determinação do chumbo por AAS com chama e um projecto de Norma Portuguesa (CT83, 1989b) para a determinação por AAS sem chama. O método oficial da União Europeia (CEE, 1990) e do OIV (OIV, 1990) é também a determinação directa por AAS sem chama (a 217 nm), a partir do vinho acidificado com ácido fosfórico (Medina e Sudraud, 1979a) o qual apresenta uma repetibilidade e uma reprodutibilidade bastante melhores que o método de AAS com chama, hoje já proscrito em laboratórios de controlo. Entretanto, foram propostas à Subcomissão

⁽¹²⁾ As cápsulas de chumbo-estanho, protegidas interiormente por um filme de polietileno, parece não originarem aumentos significativos do teor em chumbo dos vinhos (Sudraud *et al.*, 1989).

⁽¹³⁾ Princípio - Após mineralização da amostra pelo peridrol, o chumbo é extraído pela ditionona em solução clorofórmica a pH=9.0 / 9.5, na presença de citrato de amónio, hexametáfosfato de sódio, cianeto de potássio e hidroxilamina; o complexo chumbo-ditionona é determinado colorimetricamente a 530 nm.

de Métodos de Análise do OIV (Anónimo, 1994) algumas modificações ao método, designadamente sobre a composição do modificador de matriz, as condições de atomização e o comprimento de onda (283.3 nm) (Teissèdre *et al.*, 1992 a)⁽¹⁴⁾, algumas das quais já Portala (1991) indicava. Para o caso de vinhos licorosos, Simões *et al.* (1995d) propuseram recentemente uma modificação do método oficial, visando a sua melhor aplicabilidade.

Para a determinação por AAS sem chama, é frequentemente necessário proceder previamente à mineralização da amostra (caso por exemplo dos mostos); neste caso, a técnica de mineralização por via húmida (por intermédio de um digestor de micro-ondas) é muito mais rápida, prática e apresenta uma maior repetibilidade (Teissèdre *et al.*, 1992d; Teissèdre *et al.*, 1993). Por outro lado, a qualidade dos resultados melhora significativamente com o recurso à correcção Zeeman e com o emprego de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificador de matriz (Portala, 1991; Matthews e Parsons, 1993; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994).

Cádmio

A elevada toxicidade do cádmio tem igualmente originado diversos estudos, em vinhos, sobre as causas da sua presença, sobre as acções tecnológicas visando a minimização dos seus teores e sobre os métodos analíticos mais adequados. O limite máximo actualmente definido para a sua presença em vinhos é de 10 ppb (OIV, 1990). Segundo a revisão bibliográfica que realizámos nos finais da década de 80 (Curvelo-Garcia, 1988), tal como a revisão bibliográfica realizada por Ough e Amerine (1988), verifica-se a existência de um significativo número de vinhos que ultrapassam este limite, o que significará a necessidade do desenvolvimento de estudos visando avanços tecnológicos objectivados nesse sentido, embora alguns autores refiram estar este limite nitidamente acima dos valores encontrados recentemente (Lay e Lieb, 1988; Danilatos e Salaha-Moutsopoulou, 1991; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994; Sudraud *et al.*, 1995; Eschnauer *et al.*, 1996). Simões *et al.* (1995a) encontraram teores de cádmio em vinhos licorosos portugueses muito inferiores a esse

⁽¹⁴⁾ Estas modificações do método conduzem a melhores resultados: $r=9.4$ ppb e $R=15$ ppb (Teissèdre *et al.*, 1992a).

limite (teores máximos encontrados de 2.1 e de 5.1 ppb, para vinhos do Porto e da Madeira, respectivamente).

Eschnauer *et al.* (1996), determinaram o teor de cádmio em 215 vinhos provenientes de seis regiões vitícolas da Alemanha. Os teores encontrados variaram entre 0,003 e 0,98 ppb, não se verificando diferenças significativas entre os valores médios de cada região ou relação directa com o ano, casta, processo de vinificação aplicado e qualidade do vinho (branco ou tinto).

Teissèdre *et al.* (1996) desenvolveram um trabalho bastante abrangente visando acompanhar a evolução dos teores deste elemento ao longo de toda a cadeia vitivinícola. A análise de amostras de terras, folhas, uvas, mostos e vinhos originários de 21 parcelas vitivinícolas conduziu aos seguintes resultados (teores médios): 0,3 mg/kg de peso seco de terra; 26,8 mg/kg de peso seco de folhas; 8,4 mg/kg de peso fresco de uvas; 9,3 ppb nos mostos. De salientar que 90% dos vinhos apresentaram teores de cádmio compreendidos entre 0 e 1 ppb, denotando uma melhoria das condições de elaboração.

Parte do cádmio presente nos vinhos é de natureza endógena, sendo absorvido pelas raízes da videira, muito lentamente. A sua presença exógena está sobretudo associada ao contacto com materiais à base de zinco (sempre ricos em cádmio) e com aços inoxidáveis (Curvelo-Garcia, 1988). Gilbert (1979) e Medina e Sudraud (1979 a) referem ainda a importância de um eventual enriquecimento em cádmio dos mostos provenientes de vinhas atravessadas por vias rodoviárias de grande circulação. Durante a fermentação alcoólica, verifica-se uma sensível diminuição do seu teor (Ough e Amerine, 1988; Teissèdre *et al.*, 1994b; Eschnauer *et al.*, 1996, Teissèdre *et al.*, 1996), essencialmente por precipitação sob a forma de sulfureto, à semelhança do que se verifica com outros metais (Curvelo-Garcia, 1988). Segundo Eschnauer *et al.* (1996), os fenómenos de cristalização por aplicação de frio e as colagens azuis podem conduzir a perdas de 50% e 80%, respectivamente.

No âmbito do OIV (OIV, 1990) e da União Europeia (CEE, 1990), o cádmio é doseado directamente na amostra, por AAS sem chama (a 228.8 nm)⁽¹⁵⁾; a esta data, não existe ainda Norma Portuguesa para esta determinação analítica. Deverá também ser considerada a correcção

⁽¹⁵⁾ Medina e Sudraud, 1979.

Zeeman (Martin de la Hinojosa, 1994). Simões *et al.* (1995c) apresentaram recentemente uma modificação do método, aplicável aos vinhos licorosos.

Sendo necessário proceder-se à mineralização da amostra (caso por exemplo dos mostos), deverá recorrer-se à técnica de mineralização por via húmida (por intermédio de um digestor de micro-ondas), mais prática, rápida e de maior repetibilidade (Teissèdre *et al.*, 1992d).

Cobalto

Segundo a revisão bibliográfica que realizámos, no final da década de 80 (Curvelo-Garcia, 1988), os teores máximos em cobalto, de mostos e vinhos, são respectivamente da ordem de 5 e 15 ppb (com algumas excepções, muito acima destes valores), o que de imediato deixa antever a importância da sua natureza exógena. Os resultados obtidos indicam mesmo que os teores mais elevados se reportam a vinhos conservados em depósitos de aço inoxidável (Cabanis e Cabanis, 1979). Relativamente à presença endógena de cobalto em vinhos, muito pouco se conhece sobre a assimilação deste metal pela videira: os reduzidos dados disponíveis apontam contudo para essa certeza, embora a níveis relativamente reduzidos.

Soares *et al.* (1995) quantificaram este elemento em 20 amostras de vinho do Porto, encontrando teores de 2,8 a 15,2 ppb e um valor médio de 9,9 ppb.

Oficialmente, não existe descrito qualquer método para o doseamento de cobalto em mostos e vinhos, nem a nível nacional, nem a nível comunitário, nem sequer no âmbito do OIV. Refere-se contudo um método descrito por Cabanis e Cabanis (1979) e aplicado por Soares *et al.* (1995), dando resultados aceitáveis, por AAS sem chama (a 240.7 nm), com recurso ao método das adições.

Mercúrio

Segundo Cayrol e Bury (1975) e Ribéreau-Gayon *et al.* (1982), o teor em mercúrio dos vinhos é normalmente inferior a 5 ppb. Dados mais recentes (Ough e Amerine, 1988; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994; Sudraud *et al.*, 1995) indicam contudo valores mais baixos, em muitos dos casos inferiores a 2 ppb, facto que, de certa forma, poderá ser explicado pela evolução da instrumentação analítica disponível. Todavia, o teor em mostos é um pouco superior (Ough e Amerine, 1988).

Hoje, a técnica analítica mais aconselhável parece ser AAS com gerador de hidretos, após mineralização da amostra num forno de micro-ondas (Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994).

Alumínio

Segundo revisões bibliográficas realizadas no final da década de 80 (Curvelo-Garcia, 1988; Ough e Amerine, 1988) e trabalhos mais recentes (Eschnauer e Scollary, 1995), a natureza da presença de alumínio nos vinhos é essencialmente exógena⁽¹⁶⁾ (podendo atingir 8 a 10 ppm)⁽¹⁷⁾, embora se trate também de um constituinte normal dos cachos (1 mg/g de cinzas).

Eschnauer e Scollary (1995) estudaram 267 vinhos australianos e 163 vinhos alemães, tendo encontrado teores médios em alumínio de 0,91 ppm e 1,12 ppm, respectivamente. Os mesmos autores observaram a evolução quantitativa deste elemento em vinhos elaborados em condições controladas, visando minimizar possíveis contaminações durante a colheita das uvas, vinificação e engarrafamento: 0,72 ppm em 1957; 0,56 ppm em 1986 e 0,35 ppm em 1992.

O alumínio apresenta como especificidade enológica a capacidade de se combinar com o ácido tartárico, assim como outros ácidos orgânicos, o que explica a sua biodisponibilidade, podendo provocar determinados acidentes de estabilidade fisico-química.

O doseamento é realizado por AAS sem chama, a 309.3 nm (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Ough e Amerine, 1988; Larroque, 1992).

Estanho

É bastante reduzida a informação sobre a presença de estanho em vinhos (Cordonnier, 1965; Ough e Amerine, 1988; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994): parece ser praticamente de natureza exógena (provocada pelo contacto com materiais), bem como ser sede de acidentes de estabilidade fisico-química, com teores que poderão, embora excepcionalmente, atingir 50 ppb. A sua determinação analítica poderá ser

⁽¹⁶⁾ Fundamentalmente devido ao contacto com materiais constituídos por ligas leves e ao emprego enológico de bentonites.

⁽¹⁷⁾ Trabalho recente (Larroque, 1992) indica 2 ppm como valor máximo encontrado.

realizada por AAS sem chama e com lâmpada de descarga sem eléctrodo (EDL), segundo Martin de la Hinojosa *et al.* (1994).

Crómio e níquel

O teor em crómio e em níquel, em vinhos novos, é normalmente da ordem de 20 ppb, podendo o teor em crómio aumentar significativamente durante a sua conservação e envelhecimento em garrafas de vidro (Medina e Sudraud. 1980). Ough e Amerine (1988) referem diversos casos onde esses teores são sensivelmente mais elevados.

Medina e Sudraud (1979b) propuseram à Subcomissão de Métodos de Análise do OIV os métodos para a determinação analítica destes metais, por AAS com forno de grafite, directamente a partir da amostra acidificada com ácido clorídrico.

Prata

A principal causa da eventual presença de prata em vinhos decorre da possibilidade do emprego enológico de cloreto de prata, como desodorizante; neste sentido, estabelece a União Europeia, como limite máximo, 100 ppb. Os teores disponíveis na bibliografia estão compreendidos entre 0.43 e 270 ppb (Curvelo-Garcia, 1988; Ough e Amerine, 1988; Soares *et al.*, 1995).

O método analítico do OIV (1990) e da União Europeia (CEE, 1990) é por AAS com chama de ar - acetileno (a 324.8 nm) sobre uma solução nítrica das cinzas, método que é criticado por Ribéreau-Gayon *et al.* (1982) para o doseamento de pequenas quantidades, propondo a AAS sem chama.

Arsénio

O limite máximo admitido pelo OIV (1990) para o teor em arsénio⁽¹⁸⁾ dos vinhos é de 0.2 ppm⁽¹⁹⁾, valor significativamente superior

⁽¹⁸⁾ Em Química Enológica, o arsénio (não-metal) é considerado tradicionalmente associado aos metais pesados, nos estudos sobre contaminantes.

⁽¹⁹⁾ Valor bastante inferior ao considerado como limite de perigosidade, em termos de segurança alimentar (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Ough e Amerine, 1988).

aos encontrados na bibliografia (Ough e Amerine, 1988; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994; Sudraud *et al.*, 1995). Segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (1982), 0.01 a 0.02 ppm do arsénio presente nos vinhos é de natureza endógena, podendo o tratamento das vinhas com sais arseniosos constituir um significativo factor de enriquecimento. O contacto com materiais contendo As poderá também contribuir significativamente para a natureza exógena da sua presença (Ough e Amerine, 1988).

No que se refere à sua determinação analítica, o OIV (1990) descreve dois métodos analíticos: um método de referência e um método usual.

O método de referência é um método por AAS em que, após mineralização sulfo-nítrica, o As (V) é reduzido em As (III) pelo iodeto de potássio em meio clorídrico, sendo seguidamente o arsénio transformado em hidreto arsenioso (H_3As) por acção do borohidreto de sódio ($NaBH_4$); o H_3As formado é arrastado por uma corrente de azoto, sendo dissociado a alta temperatura e doseado por AAS (a 193.7 nm).

Segundo o método usual do OIV (1990), após mineralização sulfo-nítrica, o As (V) é reduzido em As (III) pelo cloreto de estanho (II), sendo seguidamente o arsénio transformado em H_3As pelo hidrogénio libertado, sendo detectado por reacção com o brometo de mercúrio (II) (ensaio limite). O doseamento do arsénio é realizado por intermédio da determinação colorimétrica (a 520 nm) do complexo formado pela reacção de H_3As com o dietilditiocarbamato de prata.

Como processo alternativo a estes métodos, é de referir a AAS sem chama e correcção Zeeman, com atomização de uma suspensão das cinzas tratadas com $Mg(NO_3)_2$, empregando o ácido ascórbico e o níquel como modificador da matriz (Medina e Sudraud, 1983; Martin de la Hinojosa *et al.*, 1994).

Outros contaminantes

De acordo com algumas das revisões bibliográficas realizadas sobre a presença de elementos contaminantes em vinhos (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1982; Curvelo-Garcia, 1988; Ough e Amerine, 1988), há ainda a referir os seguintes: antimónio, bário, berílio, molibdénio, selénio, tálio, titânio, urânio e vanádio. Trata-se contudo de elementos que, conforme a reduzida bibliografia existente, se encontram eventualmente presentes

em quantidades extremamente reduzidas (tendo em consideração a importância, designadamente toxicológica, dessa presença), por forma a adquirirem uma prioridade de estudo equivalente à dos elementos que acabámos de referir.

RÉSUMÉ

Les métaux contaminants des vins. Les causes de leur présence, les teneurs, l'influence des facteurs technologiques et la définition des limites
(Révision bibliographique critique)

Les auteurs présentent une révision bibliographique critique sur la présence des principaux contaminants métalliques des vins, sujet aujourd'hui d'une importance première dans ce qui concerne les transactions internationales, par rapport à leur sécurité alimentaire. Il est surtout analysé les causes de la présence (endogène et exogène) de ces contaminants, les niveaux de cette présence, l'influence des divers facteurs technologiques, les méthodes analytiques et les voies à suivre pour l'éventuel établissement de limites.

SUMMARY

The metals of contamination in wines. Causes and levels of their presence, influence of the technological factors and limits
(A critical bibliographic review)

It's presented a critical bibliographic review about the main metals of contamination in wines, subject presenting in our days a big interest concerning the international trade to connecting with the food security. It's specially analysed the causes and levels of their presence, the influence of some technological factors, the analytical methods and the means to reach the limits establishment.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida A.A., Cardoso M.I., Lima J.L.F.C., 1994. Determination of copper in Port wine and Madeira wine by Electrothermal Atomization AAS, *Atomic Spectroscopy*, **15** (2): 73-77.
- Anónimo, 1987. Contribution du vin dans la consommation alimentaire du plomb, *Feuille Vert de l'OIV*, 820.
- Anónimo, 1990. Plomb dans le vin (Etude effectuée sur les vins du marché suédois), *Feuille Vert de l'OIV*, 873.
- Anónimo, 1994. Compte-rendu de 34ème Session de la Sous-Commission

Conventionnelle d'Unification des Méthodes d'Analyse et d'Appréciation des Vins, Doc. OIV 2150 /94 (dactil.).

Augagneur S., Medina B., Grousset F., 1997. Mise en évidence de la pollution par le plomb d'origine atmosphérique dans les vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 873.

Bieber H., Wallrauch S., 1975. Teneur en zinc des moûts et des vins de Franconie. Influence du collage au bleu sur la teneur en zinc des vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 552.

Bonnemaire J.-P., Brun S., 1974. Dosage du zinc dans le vin, *Feuillet Vert de l'OIV*, 525.

Bouvier J.C., 1994. *Guide d'évaluation et de validation d'une méthode d'analyse chimique*, 18 p., dactil., INRA, Narbonne.

Cabanis J.C., Cabanis M.T., 1979. Le cobalt dans les vins et les moûts du Midi de la France, *Feuillet Vert de l'OIV*, 693.

Cantagrel R., Vidal J.P., Chetaneau B., 1992. Evolution de la teneur en plomb dans du vin ou du cognac logés en bouteille de verre ou en carafe cristal, *Feuillet Vert de l'OIV*, 938.

Cayrol M., Bury J., 1975. Dosage du mercure dans les vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 545.

CEE, 1990. Regulamento (CEE) n° 2676/90 de 1990-09-17, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, 3 de Outubro de 1990.

Cordonnier R., 1965. Les métaux du vin, *Bulletin Technique d'Information*, 196: 107-112.

CT83, 1988a. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de ferro por espectrofotometria de absorção atómica, *Norma Portuguesa NP 2280*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

CT83, 1988b. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de cobre. Método colorimétrico. Processo corrente, *Norma Portuguesa NP 2441*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

CT83, 1988c. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de cobre por espectrofotometria de absorção atómica. Processo de referência, *Norma Portuguesa NP 2442*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

CT83, 1988d. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de ferro. Método colorimétrico. Processo corrente, *Norma Portuguesa NP 2443*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

CT83, 1988e. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de zinco por espectrofotometria de absorção atómica, *Norma Portuguesa NP2444*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

CT83, 1989a. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Determinação do teor de chumbo por espectrofotometria de absorção atómica, *Norma Portuguesa NP 2445*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa.

- CT83, 1989b. Bebidas alcoólicas e espirituosas. Vinhos. Determinação do teor de chumbo. Método espectrofotométrico de absorção atómica sem chama (câmara de grafite), *Projecto de Norma Portuguesa* prNP 3972, IQA, Lisboa.
- Curvelo-Garcia A.S., 1988. *Controlo de Qualidade dos Vinhos. Química Enológica. Métodos Analíticos*, 420 p., Instituto da Vinha e do Vinho, Lisboa.
- Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1979a. Uma causa da presença de ferro em vinhos brancos. A incorporação de terra no mosto, *De Vinea et Vno Portugaliae Documenta*, II, **9**: 1-8.
- Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1979b. O ferro em vinhos brancos - influência da defecação dos mostos, *De Vinea et Vno Portugaliae Documenta*, II, **9**: 1-8.
- Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1981. *Considerações sobre a presença de zinco e chumbo em vinhos*, policop., Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.
- Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1982. O ferro em vinhos brancos. Causas da sua presença, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **1**: 19-27.
- Curvelo-Garcia A.S., Lima M.B., Spranger-Garcia M.I., Coelho D., 1987. Caracterização analítica de vinhos rosados por aplicação da técnicas de taxonomia numérica, *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **6**: 79-97.
- Danilatos N., Salaha-Moutsopoulou M.J., 1991. Le cadmium dans les vins grecs, *Feuillet Vert de l'OIV*, 891.
- Garabedian K., 1975. Teneurs en zinc des vins algériens, *Feuillet Vert de l'OIV*, 575.
- Eschnauer H.R., 1992. Zur herkunft von blei in wein, *Wein-Wissenschaft, Wiesbaden*, **47**: 210-215.
- Eschnauer H.R., Scollary G.R., 1995. Aluminium in wein, *Die Wein-Wissenschaft*, **1**: 24-30.
- Eschnauer H.R., Ostapczuk J., Scollary G.R., 1996. Cadmium, toxisches schwermetall, *Das Deutsche Weinmagazin*, **14**: 29-30.
- Escobal A., Iriondo C., Laborra C., Ulibarrena E., 1995. Application of FAAS and GFAAS to the control of lead in Txakoli wine, *Atomic Spectroscopy*, **16** (4): 162-164.
- Fernandez C.P., Panella E.R., Guzman J., 1993. Teneur en plomb des moûts et des vins de Mendoza, Argentine, *Feuillet Vert de l'OIV*, 955.
- Gilbert E., 1979. Teneurs en cadmium et en plomb dans les moûts de raisin et les vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 694.
- Goranov N., 1975. Teneur en zinc dans les divers types de vins bulgares, *Feuillet Vert de l'OIV*, 566.
- 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.
- Harding R., 1991. Origine du plomb dans le vin, *Feuillet Vert de l'OIV*, 899.

- Henick-Kling T., Stoewsand G.S., 1993. Lead in wine, *American Journal of Enology and Viticulture*, **44**: 459-463.
- Hsia C., Planck R., Nagel C., 1975. Influence of must processing on iron and copper contents of experimental wines, *American Journal of Enology and Viticulture*, **26**: 57-61.
- Junge C., 1975. Teneur en zinc des vins allemands, *Feuille Vert de l'OIV*, 531.
- Larroque M., 1992. Dosage de l'aluminium, *Feuille Vert de l'OIV*, 920.
- Lay H., Lieb W., 1988. The contents of zinc, cadmium, lead and copper in the must, wine and by-products of wine-making, *Die Weinwissenschaft*, **43**: 107-115.
- Lee T., 1994. Comunicação pessoal.
- Lobinski R., Teissèdre P.L., Cabanis J.C., 1992. Analyse du plomb organique dans le vin par chromatographie gazeuse capillaire couplée avec la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par micro-ondes, *Feuille Vert de l'OIV*, 933.
- Lopes J.M., Christo M.A., Barros P., Moreira M.S., Simões J.T., 1991. Sondage des valeurs de plomb dans les vins portugais, *Feuille Vert de l'OIV*, 890.
- Martin de la Hinojosa I., Dapena P., Cerezo M.J., Hitos P., 1994. Etude de la présence de certains contaminants dans les vins espagnols, *Feuille Vert de l'OIV*, 965.
- Matthews M.R., Parsons P.J., 1993. A simple method for the determination of lead in wine using Zeeman electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, **14**: 41-45.
- Medina B., 1995. Contamination des vins par le plomb: recherche des sources de pollution et moyens visant à la réduire, *Feuille Bleu de l'OIV*, 14 - S.A.
- Medina B., Sudraud P., 1979a. Dosage du plomb et du cadmium dans les vins, *Feuille Vert de l'OIV*, 695.
- Medina B., Sudraud P., 1979b. Dosage du chrome et du nickel dans les vins, *Feuille Vert de l'OIV*, 696.
- Medina B., Sudraud P., 1980. Teneur des vins en chrome et en nickel. Causes d'enrichissement, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **14**: 79-96.
- Medina B., Sudraud P., 1983. Dosage de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique, *Feuille Vert de l'OIV*, 770.
- Monteiro M.J., Bertrand A., 1994. Validation d'une méthode de dosage. Application à l'analyse des amines biogènes du vin, *Bulletin de l'OIV*, **67**: 916-962.
- OIV, 1990. *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins*, Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- OIV, 1995. Le plomb, *Cahiers Scientifiques et Techniques*, OIV.
- ONIVINS, 1993. Cartographie des teneurs en plomb dans les vins français, *Feuille Vert de l'OIV*, 950.
- Ough C.S., Amerine M.A., 1988. *Methods for Analysis of Musts and Wines*, 377 p., John Wiley & Sons, New York.

- Pellerin P., O'Neill M.A., Pierre C., Cabanis M., Darvill A.G., Albersheim P., Moutounet M., 1997. Complexation du plomb dans les vins par les dimères de rhamnogalacturonase II, un polysaccharide pectique du raisin, *Journal International Science de la Vigne et du Vin*, **31**: 33-41.
- Portala F., 1991. The determination of lead in wine, *Feuillet Vert de l'OIV*, 900.
- Puig-Deu M., Lamuela-Raventos R.M., Buxaderas S., Torre-Boronat C., 1994. Determination of copper and iron in musts: comparison of wet and dry ashing, *American Journal of Enology and Viticulture*, **45**: 25-28.
- Redl H., 1992. Untersuchungen über anfallige pflanzenschutzmittelbedingte anreicherungen von kupfer in most und wein, *Mitteilungen Klosterneuburg, Rebe und Wein, Obstbau und Fruchteverwertung*, **42**: 58-64.
- Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P., Ribéreau-Gayon P., 1982. *Sciences et Techniques du Vin. I - Analyse et Contrôle des Vins*, Dunod, Paris.
- Silva A., Mazzoleni V., Colagrande O., 1993. Tenori di piombo nei vini e possibili fonti di inquinamento, *Industria delle Bevande*, **22**: 211-216.
- Simões M.M.T., Delgado I., Barros P., 1995a. Etude du cadmium dans les vins de liqueur portugais (Porto et Madère), *Feuillet Vert de l'OIV*, 1004.
- Simões M.M.T., Delgado I., Barros P., 1995b. Etude du plomb dans les vins de liqueur portugais (Porto et Madère), *Feuillet Vert de l'OIV*, 1005.
- Simões M.M.T., Granhão S., Simões J.T., 1995c. Dosage du cadmium dans les vins de liqueur, *Feuillet Vert de l'OIV*, 1002.
- Simões M.M.T., Moreira M.B., Granhão S., Simões J.T., 1995d. Dosage du plomb dans les vins de liqueur, *Feuillet Vert de l'OIV*, 1003.
- Soares M.E., Bastos M.L., Ferreira M.A., 1993. Determination of copper, iron, aluminium, lead and cadmium in cork stoppers by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Spectrometry*, **8**: 655-657.
- Soares M.E., Bastos M.L., Ferreira M.A., 1995. Quantification of Ag, Co, Si, and Zn in Port wine by atomic absorption spectrometry, *Atomic Spectrometry*, **16** (6): 256-260.
- Stella C., 1974a. Le manganèse dans les vins italiens, *Feuillet Vert de l'OIV*, 512.
- Stella C., 1974b. Teneurs en lithium, manganèse et zinc de produits et correctifs oenologiques, *Feuillet Vert de l'OIV*, 514.
- Sudraud P., Medina B., Grenon J.P., 1989. Enrichissement des vins en plomb par les capsules de surbouchage plomb-étain. Essai de capsules à protection interne, *Feuillet Vert de l'OIV*, 842.
- Sudraud P., Médina B., Grenon J.P., 1995. Teneurs en éléments minéraux des vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 984.
- Teissèdre P.L., 1994. Le plomb du raisin au vin, *Revue des Oenologues*, **73**: 35-39.
- Teissèdre P.L., Brun S., Medina, B., 1992a. Dosage du plomb dans les vins, *Feuillet Vert de l'OIV*, 928.

- Teissède P.L., Cabanis J.C., 1993. Origines et réduction des teneurs en plomb dans les vins, *Revue Française d'Oenologie*, **33**: 41-44.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Cabanis J.C., 1992d. Comparaison de deux modes de minéralisation en vue de dosage d'éléments métalliques pour différents matrices issues des produits de l'environnement de la vigne et du vin, *Feuille Vert de l'OIV*, 930.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Cabanis J.C., 1993. Comparaison of two mineralisation methods for determination of lead by electrothermal atomic absorption spectrometry. Application to soils, vine leaves, grapes, musts, rapes and lees samples, *Analisis*, **21**: 249-254.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1992b. Répartition du plomb dans la baie de raisin, *Feuille Vert de l'OIV*, 932.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1994a. Lead distribution in grape berries, *American Journal of Enology and Viticulture*, **45**: 220-228.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Daumas F., Cabanis J.C., 1992c. Evolution de la teneur en plomb au cours de l'élaboration des vins des Côtes du Rhône et de la Vallée du Rhône, *Feuille Vert de l'OIV*, 929.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Daumas F., Cabanis J.C., 1994b. Evolution des teneurs en cadmium au cours de l'élaboration des vins des côtes du Rhône et de la vallée du Rhône, *Sciences des Aliments*, **14**: 741-749.
- Teissède P.L., Cabanis M.T., Daumas F., Cabanis J.C., 1996. Evolution des teneurs en cadmium au cours de l'élaboration des vins des côtes du Rhône et de la vallée du Rhône, *Feuille Bleu de l'OIV*, 19.
- Tep Y., Tep A., 1972. Dosage du plomb dans les vins, *Feuille Vert de l'OIV*, 410.
- Terwell, 1990. Résumé d'une étude sur le plomb dans le vin au Danemark, *Feuille Vert de l'OIV*, 874.
- Testa F., Sabatelli M.P., 1973. Lo zinco nelle ceneri di vini toscani, *Atti del Accademia Italiana della Vite e del Vino*, **XXV**.