Ciência Téc. Vitiv. 22 (2) 45-61. 2007

REVISÃO: ELEMENTOS CONTAMINANTES NOS VINHOS

CONTAMINANT ELEMENTS IN WINES: A REVIEW

S. Catarino[1,2,*], A.S. Curvelo-Garcia[1], R. Bruno de Sousa[2]

[1]Estação Vitivinícola Nacional / INRB, 2565-191 Dois Portos, Portugal
[2]Instituto Superior de Agronomia, Departamento de Química Agrícola e Ambiental, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal
*Autor para correspondência: Sofia Catarino, Estação Vitivinícola Nacional / INRB, 2565-191 Dois Portos, Portugal. Fax: +351- 261 712 426, E-mail: evn.sofia.catarino@mail.net4b.pt

(Manuscrito recebido em 02.10.07 . Aceite para publicação em 04.12.07.)

RESUMO

Aproximadamente dez anos após a primeira revisão bibliográfica crítica dos autores sobre a presença de metais contaminantes no vinho, o tema mantém-se actual devido à sua importância no âmbito tecnológico, de segurança alimentar e legal. Futuros desenvolvimentos na área da toxicologia, métodos de análise, assim como no comércio internacional, vão certamente conduzir a alterações na regulamentação presente. A preocupação crescente com a segurança alimentar do vinho resultará provavelmente no alargamento da lista de elementos a controlar, bem como na alteração dos termos em que os limites máximos admissíveis são estabelecidos. Este artigo, baseado no capítulo de introdução de uma tese de doutoramento, apresenta uma breve abordagem à composição mineral do vinho, seguindo-se a caracterização do vasto conjunto de elementos contaminantes dos vinhos (informação também sistematizada sobre a forma de quadro), incluindo resultados de investigação obtidos pelos autores. Aspectos tais como a origem, níveis de ocorrência, evolução ao longo dos processos tecnológicos, fontes de contaminação, distribuição sob diferentes formas químicas, toxicidade, determinação analítica e limites legais, variam consideravelmente com o elemento em apreciação.

SUMMARY

Approximately ten years after a first critical review of the authors on the occurrence of contaminant elements in wine, the subject remains of the utmost importance within the technological, food safety and legal concern. Future developments on toxicological and analytical field, as well as on international trade, will promote changes to existing regulations. Increasing concern with wine food safety may lead to the enlargement of the list of elements to control, and to the change of the terms in which the acceptable maximum limits are established. This paper, based on the introduction chapter of a doctoral thesis, presents a brief approach to the mineral composition of wine, and reviews a large group of contaminant elements (information also systematized in a table), including research results obtained by the authors. Aspects such as origin, levels of occurrence, evolution throughout the technological processes, potential sources of contamination, distribution under different chemical species, toxicity, analytical determination and acceptable maximum limits, vary considerably among contaminant elements.

Palavras chave: vinho, elementos contaminantes, níveis de ocorrência, fontes de contaminação, análise

Keywords: wine, contaminant elements, range of concentrations, sources of contamination, analysis

INTRODUÇÃO

A composição mineral do vinho reflecte a sua origem e percurso particulares, sendo por isso singular e identificadora, contribuindo de forma substancial para as características sensoriais, com influência na cor, limpidez, gosto e aroma.

Representando cerca de 1,5 a 3 g/L no seu conjunto (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982), os elementos minerais presentes no vinho provêm, em grande parte, da absorção radicular, verificando-se um constante enriquecimento durante a formação e maturação do bago. À semelhança de grande parte das plantas, a videira tem a capacidade de absorver quantidades relativamente elevadas de elementos tóxicos, sem que se verifique manifestação de toxicidade, uma vez que os metais são complexados e integrados em moléculas biológicas num mecanismo de autodefesa da planta (Prasad, 1998).

Um critério frequentemente utilizado na classificação dos elementos minerais do vinho consiste na sua expressão quantitativa. De acordo com esta abordagem clássica, como exemplos de elementos maioritários, em concentrações de 10 mg/L até 1 g/L, incluem-se alguns metais alcalinos e alcalino-terrosos, tais como Na, K, Mg e Ca, principais responsáveis pela "estrutura metálica" dos vinhos e pela sua capacidade tampão ácido-base. Outros elementos químicos que integram este grupo: Si sob a forma de ácido silícico, P presente no vinho essencialmente sob a forma mineral (fosfatos) mas também orgânica, S sob a forma de sulfatos, sulfitos e outras espécies, e Cl sob a forma de cloretos.

A um nível de concentração inferior, geralmente entre 0,1 mg/L e 10 mg/L, são exemplos: B sob a forma de ácido bórico, Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e o Mo, elementos minoritários, e na sua grande maioria oligo-elementos (indispensáveis aos seres vivos, em pequenas quantidades). Em teores normalmente inferiores a 100 μg/L, Li, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Se,

Cs, Ba, Pb, Br, I e F, que são elementos vestigiais. A concentração desce para níveis inferiores a 1 μg/L para elementos (sub-vestigiais) como Be, Cd, Sb, W, Hg, Tl, Bi, U e lantanídeos (terras raras). Naturalmente, os intervalos de variação entre vinhos são, para a maioria dos elementos, bastante consideráveis, pelo que as fronteiras entre os diferentes grupos de classificação são apenas indicativas. Por outro lado, não existe unanimidade, entre diferentes autores, quanto ao número de classes, por vezes distinguindo-se apenas entre elementos maioritários e elementos vestigiais (Eschnauer, 1982a). Há ainda autores que diferenciam entre elementos maioritários, oligoelementos e elementos vestigiais, incluindo neste último grupo apenas aqueles que apresentam características nocivas (Flanzy, 1998).

K, Ca, Fe e Cu, por estarem relacionados com fenómenos de instabilidade físico-química dos vinhos, e Na, por poder indiciar práticas enológicas não autorizadas, são desde há muito tempo objecto de especial atenção no âmbito da Química Enológica. A carência de elementos essenciais nos mostos e seus efeitos na actividade fermentativa de leveduras e bactérias lácticas têm sido também investigados. Numa perspectiva global, e apesar da sua não negligenciável importância nutricional e do seu contributo fundamental para as características do vinho, verifica-se que as abordagens sobre os elementos minerais do vinho têm incidido, fundamentalmente, sobre os seus potenciais efeitos negativos.

Os avanços no conhecimento científico estão associados ao desenvolvimento de novas tecnologias e vice-versa. No caso do estudo da composição mineral dos vinhos, a aplicação de técnicas de análise multi-elementar e isotópica, com progressivo abaixamento dos limites analíticos dos métodos, permitindo quantificar cada vez mais elementos no vinho, abriu novas perspectivas e áreas de investigação.

Nos últimos vinte anos, com base no pressuposto de que a composição mineral do vinho reflecte a composição mineral do solo de origem, diversos estudos têm sido realizados, com o objectivo de garantir a origem geográfica e autenticidade do vinho (Gonzales-Larraina *et al*., 1987; Herrero-Latorre e Médina, 1990; Day *et al*., 1995; Médina, 1996; Baxter *et al*., 1997; Greenough *et al*., 1997; Rizzon *et al*., 1997; Jakubowski *et al*., 1999; Martin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2003a; Frias *et al*., 2003a; Taylor *et al.*, 2003; Gómez *et al*., 2004a; Gremaud *et al*., 2004; Jos *et al*., 2004; Thiel *et al*., 2004; Coetzee *et al*., 2005). A razão de isótopos estáveis de elementos, cuja composição isotópica varie naturalmente com a região geográfica, como são os casos de Sr e de Pb, constitui um outro potencial marcador da proveniência do vinho (Dean *et al*., 1990; Almeida e Vasconcelos, 2001; Almeida e Vasconcelos, 2003b).

Com recurso a técnicas acopladas, especial atenção tem sido também dedicada ao estudo de fenómenos de complexação de catiões metálicos, alguns deles com potencial tóxico, com polifenóis, polissacáridos e proteínas (Pellerin *et al*., 1997; Szpunar *et al*., 1998; Esparza *et al*., 2004; Salinas *et al*., 2005). Os elementos minerais encontram-se solubilizados no mosto e no vinho sob a forma de sais orgânicos, tais como tartaratos, malatos, succinatos, acetatos, de sais minerais, como cloretos, sulfatos, fosfatos e de complexos orgânicos com outras espécies químicas. A forma química em que o catião se encontra no vinho condiciona enormemente a sua biodisponibilidade e toxicidade.

O enriquecimento do vinho em alguns metais pode originar fenómenos depreciativos da sua qualidade tais como turvações, precipitações e oxidações. Para além disso, e dependendo da concentração do elemento, podem estar na origem de problemas de ordem toxicológica e legal. A investigação sobre a presença de elementos contaminantes no vinho, nomeadamente no que respeita aos níveis de ocorrência, evolução ao longo do processo tecnológico, identificação de fontes de contaminação e ao próprio desenvolvimento de métodos de análise apropriados ao seu doseamento, tem beneficiado enormemente com a disponibilidade de técnicas analíticas cada vez mais poderosas. Estes estudos, interpretação e significado dos seus resultados, apresentam, para além do inegável interesse académico, relevância sob o ponto de vista tecnológico, nutricional e especialmente de segurança alimentar.

De resto, é objectivo da Subcomissão de Métodos de Análise da Organização Internacional da Vinha e do Vinho (OIV), a constituição de um "banco de dados mundial" sobre os teores em contaminantes metálicos dos vinhos, em associação com estudos para identificação da sua origem e minimização dos seus teores, visando o estabelecimento de limites com maior fundamento científico (OIV, 1995a).

ELEMENTOS CONTAMINANTES DO VINHO

Por elementos contaminantes dos vinhos entende-se normalmente o conjunto dos metais pesados, Al, e ainda alguns não metais tais como As, Se e Sb, e mais recentemente Be, com exclusão dos metais alcalinos e restantes alcalino-terrosos.

A designação de metal pesado, frequentemente utilizada na classificação dos elementos minerais, não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. A ideia comum às diferentes áreas é a de serem metais ou não metais que apresentam uma densidade relativamente alta, associados com poluição e toxicidade, ainda que

alguns elementos sejam essenciais para os seres vivos em baixas concentrações (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, entre outros) (Hurrel *et al*., 2001). De facto, a essencialidade ou toxicidade do elemento está directamente relacionada com a concentração em que este se apresenta. A título de exemplo, Mn, Fe e Cu são indispensáveis ao desenvolvimento de leveduras e bactérias lácticas (Ribéreau-Gayon *et al*., 1998), intervindo como co-factores na actividade de enzimas, tais como as oxireductases e as quinases. Pelo contrário, Cd e o Pb são potencialmente tóxicos mesmo em pequenas quantidades, e a sua essencialidade está ainda por esclarecer.

A presença de metais pesados no vinho está directamente relacionada com o desenvolvimento da actividade industrial e com a poluição gerada. De acordo com Ribéreau-Gayon *et al*. (1998), todos os catiões minerais estão presentes naturalmente nos mostos e vinhos em teores não tóxicos (presença endógena). Ao longo do processo tecnológico, podem ocorrer contaminações de origem diversa: atmosférica, práticas culturais, aditivos e auxiliares tecnológicos, equipamentos utilizados na vinificação, estabilização e conservação (tendo em conta a sua acidez, o vinho é susceptível de, por corrosão dos materiais, dissolver alguns catiões metálicos).

No sentido oposto, como fenómeno natural de estabilização do vinho, no decorrer da fermentação alcoólica e da fermentação maloláctica, ocorre uma eliminação parcial destes metais, por precipitação sob a forma de sais orgânicos e/ou sulfuretos, e por absorção e adsorção por leveduras e bactérias (Blackwell *et al*., 1995; Ruzic, 2000; Brandolini *et al*., 2002).

Origens da sua presença, teores, influência dos factores tecnológicos e definição de limites

Aspectos como a origem, níveis de ocorrência, evolução ao longo dos processos tecnológicos, fontes de contaminação, estabilidade fisico-química, distribuição sob diferentes formas químicas, toxicidade e métodos de análise, entre outros, variam consideravelmente com o elemento em consideração. Alguns elementos contaminantes adquiriram uma prioridade de estudo superior à de outros, eventualmente por estes se encontrarem em quantidades extremamente reduzidas (tendo em conta a importância toxicológica dessa presença) ou ainda devido à dificuldade do seu doseamento, com evidentes reflexos na extensão da bibliografia existente. Segue-se a descrição pormenorizada dos principais elementos contaminantes do vinho, apresentados por ordem crescente de número atómico.

Berílio

Não se inclui no grupo de metais pesados, embora seja um elemento potencialmente tóxico. De acordo com a revisão bibliográfica, surge nos vinhos normalmente em teores inferiores a 5 µg/L (Eschnauer, 1982a; Greenough *et al*., 1997; Taylor *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). A bentonite é referida como fonte de contaminação especialmente relevante, podendo triplicar ou quadriplicar a sua concentração (Gómez *et al*., 2004b; Nicolini *et al*., 2004; Catarino, 2006).

A determinação analítica deste elemento nos vinhos, mais generalizada, é certamente a que recorre à técnica de espectrometria de massa com plasma acoplado por indução (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*, ICP-MS) (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Almeida e Vasconcelos, 2002; Gómez *et al*., 2004a; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b).

Alumínio

O envolvimento deste metal em diversas disfunções neurológicas, particularmente na doença de Alzheimer, tem sido objecto de numerosos estudos e de alguma controvérsia (Aikoh e Nishio, 1996; Seruga *et al*., 1998). Apresenta como especificidade enológica a capacidade de se combinar com ácidos orgânicos, o que explica a sua biodisponibilidade. A sua presença no vinho é de natureza essencialmente exógena, associada à utilização de pesticidas (com Al), partículas de terra, contacto com superfícies de Al e alguns produtos enológicos, entre os quais as bentonites, taninos e adjuvantes de filtração (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982; McKinnon *et al*., 1992; Scollary, 1997; Catarino *et al*., 2004; Kelly *et al*., 2005; Catarino, 2006). A bentonite é, aliás, considerada a mais importante fonte de contaminação de Al do vinho, tendo sido observados aumentos de aproximadamente 100% (McKinnon *et al*., 1992; Nicolini *et al*., 2004).

Os dados publicados indicam que o seu teor nos vinhos é normalmente inferior a 2 mg/L (Larroque *et al*., 1994; Lopez *et al*., 1998; Seruga *et al*., 1998; Taylor *et al*., 2003; Jos *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). Quando em teores superiores a 10 mg/L pode estar na origem de acidentes de estabilidade físico-química e gostos e aromas depreciativos (Lay e Meyer, 1989; Scollary, 1997; Seruga *et al*., 1998).

O seu doseamento pode ser realizado com recurso a diversas técnicas analíticas, sendo as mais vulgarizadas a espectrofotometria de absorção atómica com atomização electrotérmica (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*, ETAAS) (Almeida *et al*., 1992; McKinnon *et al*., 1992; Larroque *et al*., 1994; Catarino *et al*., 2002a; Canuto *et al*., 2004), espectrometria de emissão com plasma acoplado por indução (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*, ICP-OES) (Jos *et al*., 2004; Nicolini *et al*., 2004) e ICP-MS (Aikoh e Nishio, 1996; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Coetzee *et al*., 2005; Catarino *et al*., 2006b). Para estudos de especiação é referida a voltametria de redissolução anódica diferencial com impulsos (Salinas *et al*., 2005).

Vanádio

Trata-se de um metal essencial que nos últimos anos tem sido objecto de especial interesse farmacológico devido às suas propriedades anti-diabéticas, entre outras (Teissèdre *et al*., 1998a; Hurrel *et al*., 2001). Os níveis da sua presença são especialmente elevados nos combustíveis fósseis, pelo que em zonas industriais ou de elevado tráfego rodoviário, a contaminação atmosférica é bastante relevante. Este metal é também utilizado em algumas ligas metálicas, especialmente no aço inoxidável (Teissèdre *et al*., 1998a).

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, o intervalo de variação dos teores de V nos vinhos, normalmente superiores aos dos mostos, é bastante largo (1 a 447 µg/L), com um valor médio da ordem de 50 µg/L (Teissèdre *et al*., 1998a; Taylor *et al*., 2003; Gómez *et al*., 2004a), ainda que alguns autores refiram valores ligeiramente mais baixos (Greenough *et al*., 1997; Catarino *et al*., 2006a). Para além da sua presença endógena, a contaminação por aço inoxidável e pelos óxidos metálicos utilizados na pigmentação das garrafas podem aumentar o seu teor.

A determinação analítica deste metal em vinhos pode ser realizada por ETAAS (Teissèdre *et al*., 1998a), por ICP-OES (Nicolini *et al*., 2004) e por ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Taylor *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b).

Crómio

Este elemento é essencial ao metabolismo da glucose, colesterol e proteínas (Hurrel *et al*., 2001). A sua toxicidade depende da forma química, sendo os compostos de Cr(VI) extremamente tóxicos, mutagénicos e carcinogénicos. A forma Cr(III), a mais frequente no vinho, apresenta toxicidade reduzida, sendo a ingestão a via principal de introdução de Cr no organismo, não devendo exceder 200 µg por dia (Lendinez *et al*., 1998).

À semelhança da maioria dos metais, factores de ordem antropogénica podem contribuir para o aumento do seu conteúdo no ambiente. A contaminação dos solos contribui para a absorção radicular. A dissolução de Cr a partir de aço inoxidável é provavelmente a fonte de contaminação principal do vinho (Médina e Sudraud, 1980; Eschnauer, 1982b; Cabrera-Vique *et al*., 1997), responsável pela tendência para o aumento do teor de Cr observada nas últimas décadas. Também a conservação em garrafa de vidro pode conduzir a um enriquecimento em Cr (Médina e Sudraud, 1980). De acordo com a revisão bibliográfica, surge normalmente em 1979; Curvelo-Garcia e Catarino, 1998; Catarino, 2006). Parte deste metal presente no mosto precipita em quantidade variável, dependendo das condições de oxidação-redução durante e após a fermentação.

Quando em teores de 10 a 20 mg/L pode provocar turvações ou alterações da cor. Desempenha também um papel importante nos fenómenos de oxidação, como catalisador, e nos fenómenos de envelhecimento (Cacho *et al*., 1995; Ribéreau-Gayon *et al*., 1998). Em vinhos conservados ao abrigo do ar, encontra-se sob a forma Fe(II), solúvel. Quando ocorre arejamento, pode ser oxidado a Fe(III), capaz de precipitar a matéria corante dos vinhos tintos (casse azul) ou o ácido fosfórico (casse branca), essencialmente nos vinhos brancos. A generalização do emprego de aço inoxidável contribuiu fortemente para a redução do risco de excesso de Fe e de ocorrência de casse férrica. Aos níveis em que se encontra nos vinhos, não é susceptível de provocar problemas de ordem toxicológica.

Os teores em que se apresenta nos vinhos permitem geralmente o seu doseamento por FAAS (Escobal *et al*., 1995; Catarino *et al*., 2003; Frias *et al*., 2003a). Outros métodos têm sido descritos e aplicados: SAI-FAAS (Costa *et al*., 2000), ICP-OES (Jos *et al*., 2004; Nicolini *et al*., 2004), ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Taylor *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b). No âmbito da OIV (OIV, 2005) e da União Europeia (CEE, 1990) são descritos dois métodos, um método colorimétrico (usual) e um método por FAAS (referência).

Cobalto

A toxicidade deste elemento revela-se através de manifestações alérgicas (Berg e Licht, 2002). Os teores de Co em vinhos referidos na literatura são normalmente inferiores a 10 µg/L (Soares *et al*., 1995; Greenough *et al*., 1997; Gómez *et al*., 2004a; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). A sua presença exógena no vinho resulta principalmente do ataque a algumas ligas metálicas com este elemento (Curvelo-Garcia, 1988) e do tratamento de mostos e vinhos com bentonites (Nicolini *et al*., 2004; Catarino, 2006).

Nos últimos anos a determinação analítica de Co em vinhos tem sido realizada por ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Taylor *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b). É possível ainda encontrar referências ao seu doseamento por FAAS, ETAAS, ICP-OES e voltametria (Soares *et al.*, 1995).

Níquel

Nos últimos anos a importância e interesse deste elemento metálico cresceram marcadamente, fruto de descobertas no âmbito das suas propriedades toxicológicas e fisiológicas (Hurrel *et al*., 2001). Essencial em baixas concentrações, tóxico em elevadas concentrações, este metal pesado surge associado a dermatites, podendo ter um efeito cancerígeno (por ingestão), embora os estudos epidemiológicos em humanos sejam ainda escassos (Teissèdre *et al.*, 1998b; Berg e Licht, 2002).

A presença endógena de Ni nos vinhos deve-se à

absorção radicular, sendo a utilização de equipamentos em aço inoxidável apontada como a principal fonte de contaminação (Eschnauer, 1982b; Teissèdre *et al*., 1998b). Outras fontes de contaminação potenciais são os produtos fitossanitários, contaminação atmosférica, bentonites e a conservação em garrafa devido aos pigmentos (contendo Ni como impureza) utilizados no seu fabrico. À semelhança de outros metais pesados presentes nas emissões de veículos rodoviários, a sua concentração desce de forma bastante acentuada com a distância à via rodoviária (Teissèdre *et al*., 1998b).

Nas últimas décadas parece ter ocorrido um ligeiro aumento do teor de Ni nos vinhos, na ordem de 20 a 30 µg/L, provavelmente associado à introdução de materiais e equipamentos em aço inoxidável (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982; LaTorre *et al.*, 1992; Teissèdre *et al*., 1998b; Jos *et al*., 2004; Thiel *et al*., 2004).

A técnica de ETAAS é perfeitamente adequada à sua determinação analítica (Teissèdre *et al*., 1998b; Jos *et al*., 2004), sendo também referidas a FAAS (LaTorre *et al*., 1992), ICP-OES (Nicolini *et al*., 2004) e ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b).

Cobre

É um elemento indispensável na fisiologia dos tecidos vegetais, sendo co-factor de numerosas reacções enzimáticas.

A origem deste metal nos vinhos deve-se à própria constituição das uvas (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982; Magalhães *et al*., 1985; Ribéreau-Gayon *et al.,* 1998), mas essencialmente a tratamentos cúpricos anticriptogâmicos, reflectindo-se na predominância do elemento sob a forma iónica (Scollary, 1997; Fournier *et al*., 1998a; Salvo *et al*., 2003; Pietrzak e McPhail, 2004; Garcia-Esparza *et al*., 2006), que poderá explicar a elevada capacidade de ser assimilado (Azenha e Vasconcelos, 2000; Vasconcelos e Azenha, 2001).

Os mostos podem apresentar teores na ordem dos 10 a 20 mg/L, precipitando em grande parte no decorrer da fermentação, sob a forma de sulfuretos extremamente insolúveis, juntamente com leveduras, originando vinhos com teores relativamente pequenos, da ordem de 0,1 a 0,2 mg/L (Ribéreau-Gayon *et al*, 1982; Curvelo-Garcia, 1988; LaTorre *et al*., 1992; Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Sudraud *et al*., 1994; Escobal *et al*., 1995; Fournier *et al*., 1998b; Costa *et al*., 2000; Taylor *et al*., 2003; Jos *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). Essa eliminação é favorecida pela presença de S e nitidamente acelerada quando o pH é elevado, sendo no entanto essencial a existência de proteínas (Curvelo-Garcia, 1988). Em alguns casos, a adsorção de Cu por leveduras e bactérias lácticas pode afectar a sua actividade (Vidal *et al*., 2001). Durante a conservação, o seu teor pode aumentar por contacto do vinho com materiais de Cu, latão e bronze (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982), e, nos vinhos licorosos, através da aguardente adicionada (Almeida *et al*., 1994). No âmbito da OIV é permitida a utilização de sulfato de cobre (1 g/hL) para eliminação de espécies químicas com odores indesejáveis, o que poderá contribuir para o enriquecimento do vinho neste metal.

Quando em teores normalmente superiores a 1 mg/L, na presença de proteínas e em ambiente redutor, pode estar na origem de turvação (casse cúprica) ou da formação de precipitado, fenómenos acelerados pela luz e por uma temperatura elevada. No entanto mais do que o seu teor total, a distribuição sob diferentes formas químicas parece ser um melhor indicador do potencial de ocorrência destes fenómenos (Scollary, 1997). Pode actuar também como catalisador da oxidação de Fe, originando a ocorrência de casse férrica (Ribéreau-Gayon *et al*., 1982). Por outro lado, mesmo em baixos teores, este elemento actua como catalisador de oxidação dos vinhos (Cacho *et al*., 1995; Scollary, 1997; Clark *et al*., 2003).

É de considerar a sua importância sob o ponto de vista toxicológico (Hurrel *et al*., 2001). O limite máximo admissível para vinhos estabelecido pela OIV é de 1 mg/L de Cu (OIV, 2005).

O doseamento de Cu em vinhos pode ser realizado por FAAS (LaTorre *et al*., 1992; Costa *et al*., 2000; Catarino *et al*., 2003), embora esta técnica apresente algumas dificuldades face aos baixos teores em que este elemento se apresenta na generalidade dos vinhos. No âmbito da OIV (OIV, 2005) e da União Europeia (CEE, 1990), o único método descrito baseia-se exactamente nesta técnica analítica. São várias as referências à aplicação da ETAAS (Almeida *et al*., 1994; Escobal *et al*., 1995; Catarino *et al*., 2005a), ICP-OES (Jos *et al*., 2004; Nicolini *et al*., 2004) e ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Taylor *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b). A medição do teor total pode ser realizada com recurso a técnicas electroquímicas, tais como a potenciometria de redissolução e a voltametria de redissolução (Clark e Scollary, 2000; Brainina *et al*., 2004; Misiego *et al*., 2004). A determinação analítica dos iões livres pode ser realizada por polarografia (Fournier *et al*., 1998a).

Zinco

Encontra-se na natureza sob a forma de minerais combinados com S, numa mistura de sulfuretos de Zn e de Pb (Ribéreau-Gayon *et al*., 1998), sendo um elemento essencial no desenvolvimento e crescimento vegetal. A acumulação de Zn nos solos parece não ser significativa (Magalhães *et al*., 1985).

Para além da presença endógena, como resultado da

sua assimilação pela videira, é também de referir, como significativa, a resultante da aplicação de fungicidas, sendo nomeados os pertencentes à família dos ditiocarbamatos (Salvo *et al*., 2003). O contacto com materiais à base de ligas metálicas contendo Zn (ferro galvanizado, latão) e da utilização de produtos enológicos (Curvelo-Garcia, 1988; Fournier *et al.*, 1998a) podem constituir formas de introdução de Zn no vinho. Parte significativa deste metal é eliminada naturalmente durante a fermentação alcoólica, devido à reduzida solubilidade do sulfureto respectivo (Curvelo-Garcia, 1988).

À semelhança de outros metais, o teor total de Zn nos vinhos depende da intensidade dos fenómenos de maceração, extracção e solubilização ocorridos durante a fermentação, já que se localiza preferencialmente nas películas e graínhas da uva. Fermentações decorridas a temperaturas mais elevadas, em igualdade das restantes condições, originam vinhos com maior teor de Zn (Fournier *et al*., 1998a). A distribuição do Zn no vinho, sob formas orgânicas e minerais, é também influenciada por este parâmetro, que favorece a solubilização de complexos organometálicos. Por outro lado, a presença simultânea de formas orgânicas e minerais de Zn nos vinhos reflecte a sua origem, as primeiras relacionadas com os fungicidas, as últimas por contacto com materiais metálicos (Fournier *et al*., 1998a).

A generalidade dos valores encontrados na bibliografia é inferior 5 mg/L (Curvelo-Garcia e Ghira, 1981; Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Sudraud *et al*., 1994; Soares *et al*., 1995; Greenough *et al*., 1997; Rizzon *et al*., 1997; Costa *et al*., 2000; González e Peña-Méndez, 2000; Frias *et al*., 2003a; Taylor *et al*., 2003; Gómez *et al*., 2004a; Gremaud *et al*., 2004; Jos *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). Não obstante os teores normalmente encontrados no vinho serem demasiado reduzidos para provocar intoxicações, este metal pesado é reconhecido pela sua potencial acção tóxica sobre o organismo humano. A OIV (2005) indica como limite máximo admissível em vinhos 5 mg/L, o que se julga um valor relativamente elevado face às actuais possibilidades tecnológicas, tanto mais que elevados teores de Zn poderão ser sede de acidentes de estabilidade fisico-química, e afectar as características sápidas dos vinhos (foi relatada a existência de relação entre a sensação de adstringência e a concentração de Zn) (Fournier *et al*., 1998a).

Os teores em que surge geralmente nos vinhos permitem o seu doseamento, após desalcoolização, por FAAS, técnica na qual se baseia o método (único) indicado pela OIV (2005) e pela União Europeia (CEE, 1990), sendo numerosas as referências à sua aplicação (LaTorre *et al*., 1992; Day *et al*., 1995; Catarino *et al*., 2002b; Frias *et al*., 2003a). O doseamento pode ser também realizado por SIA-FAAS (Costa *et al*., 2000), ETAAS (Soares *et al*., 1995), ICP-OES (Jos *et al*., 2004; Nicolini *et al*., 2004), ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Taylor *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b), por técnicas electroquímicas tais como a potenciometria de redissolução (Chen *et al*., 1994) e a voltametria de redissolução (Mikkelsen e Schroder, 2002; Brainina *et al*., 2004). A concentração de iões livres pode ser determinada por polarografia (Fournier *et al*., 1998a).

Arsénio

Em conjunto com os metais pesados Pb, Cd e Hg, é um dos elementos cuja presença está relacionada com um elevado número de intoxicações ao longo da história da humanidade. As formas químicas inorgânicas de As podem causar intoxicação aguda ou crónica, encontrando-se associados a vários tipos de cancro, particularmente ao cancro de pele (por ingestão) (Herce-Pagliai *et al.*, 2002; Larsen *et al*., 2002; Mandal e Suzuki, 2002). A forma química mais tóxica é As(III), seguindo-se As(V), mono-metil-arseniato, e finalmente, o di-metil-arseniato. Encontra-se presente em quase todos os sulfuretos metálicos naturais, em particular com Cu, Sn e Ni. A sua presença nos vinhos pode ter origem no solo, em herbicidas e fungicidas utilizados na vinha (principalmente como arseniato de sódio) (Jaganathan, 2001; Herce-Pagliai *et al*., 2002), e nas bentonites (Catarino, 2006).

O teor deste não metal no vinho é normalmente inferior a 0,02 mg/L (Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Sudraud *et al*., 1994; Greenough *et al*., 1997; Jaganathan, 2001; Herce-Pagliai *et al*., 2002; Barbaste *et al*., 2003; Taylor *et al*., 2003; Jos *et al*., 2004; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a). No entanto, vinhos com origem em vinhas tratadas com sais arseniosos podem apresentar teores mais elevados (Eschnauer, 1982b; Ribéreau-Gayon *et al*., 1998). Normalmente as formas orgânicas de As são predominantes nos vinhos, em resultado da sua biometilação pelas leveduras durante a fermentação alcoólica. Nos mostos, as formas inorgânicas são mais significativas do que nos vinhos, tendo sido registados nestas formas cerca de 25% do total do elemento (Herce-Pagliai *et al*., 2002). No âmbito da OIV o limite para a sua concentração no vinho é de 0,2 mg/L (OIV, 2005). Quando em concentrações superiores a 1 mg/L constitui perigo para a saúde humana.

O teor de As total em vinhos pode ser determinado por AAS com gerador de hidretos (Segura *et al*., 1999; Tasev *et al*., 2005), espectrometria de fluorescência atómica com gerador de hidretos (Segura *et al*., 1999; Karadjova *et al.*, 2005), ETAAS (Bruno *et al*., 1994; Kildahl e Lund, 1996; Jaganathan, 2001) e ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Wangkarn e Pergantis, 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida *et al*., 2002; Barbaste *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b). A especiação de As tem sido realizada com recurso à cromatografia de troca iónica, cromatografia

líquida de alta resolução-AAS (HPLC-AAS) com gerador de hidretos, HPLC/ICP-MS e HPLC/ICP-OES (Jaganathan, 2001; Herce-Pagliai *et al*., 2002).

Selénio

Os seus efeitos enquanto elemento essencial são bem conhecidos, subsistindo alguma polémica sobre os contornos da sua potencial toxicidade (Boulyga *et al*., 2000; Hurrel *et al*., 2001; Larsen *et al*., 2002).

O teor deste elemento no vinho é normalmente inferior a 2 µg/L (Eschnauer, 1982a; Eschnauer *et al*., 1989a; Bellanger *et al*., 1992, Frias *et al*., 2003b), havendo no entanto registos de concentrações até 26 µg/L (Greenough *et al*., 1997; Jaganathan e Dugar, 1998). À semelhança de grande parte dos metais pesados, este não metal é eliminado em grande quantidade durante a fermentação alcoólica. Como fontes de contaminação são referidos pesticidas e bentonites.

No que respeita ao seu doseamento, encontra-se descrito um método por ETAAS (Jaganathan e Dugar, 1998), apresentando contudo um limite de detecção (9 µg/L) superior ao teor de Se apresentado pela generalidade dos vinhos, um método por espectrometria de fluorescência atómica (Bellanger *et al*., 1992), encontrando-se na bibliografia numerosas referências à técnica de ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Boulyga *et al*., 2000; Almeida e Vasconcelos, 2002; Catarino *et al*., 2006b).

Molibdénio

Este elemento (Hurrel *et al*., 2001) surge geralmente nos vinhos em teores até 15 µg/L, havendo contudo registos de observações até 64 µg/L. Na escassa bibliografia existente a bentonite é referida como potencial fonte de contaminação (Gómez *et al*., 2004b; Catarino, 2006). A determinação analítica de Mo no vinho pode ser realizada por ICP-MS (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2002; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b).

Cádmio

É um metal extremamente tóxico, bioacumulativo e cancerígeno, susceptível de ser introduzido no organismo humano por via respiratória, oral e cutânea (Cabanis *et al*., 1996; Larsen *et al*., 2002). É um dos elementos contaminantes dos vinhos mais investigados.

Apresenta-se naturalmente sob a forma de sulfureto e associado a minérios de Zn, sendo absorvido pelas raízes da videira. A sua origem, à semelhança de outros metais pesados, encontra-se fortemente relacionada com a sua aplicação industrial. A sua presença exógena está sobretudo associada à poluição atmosférica, a produtos fitossanitários, ao contacto com materiais com Zn, e a aço inoxidável (Curvelo-Garcia, 1988; Sudraud *et al*., 1994; Catarino, 2000). No decorrer da fermentação alcoólica ocorre uma acentuada eliminação de Cd (Teissèdre *et al*., 1996; Catarino, 2000; Catarino *et al*., 2006a).

Os dados divulgados nos últimos quinze anos revelam teores quase sempre inferiores a 5 µg/L em vinhos (Chen *et al*., 1994; Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Sudraud *et al*., 1994; Simões *et al*., 1995; Teissèdre *et al*., 1996; Greenough *et al*., 1997; Catarino, 2000; Barbaste *et al*., 2003; Taylor *et al*., 2003; Lima *et al*., 2004; Thiel *et al*., 2004), evidenciando uma tendência para a sua diminuição, atribuída à melhoria das condições de elaboração (Eschnauer, 1982a; Ribéreau-Gayon *et al*., 1982). O teor médio por encontrado pelos autores em 95 vinhos portugueses foi de 0,28 µg/L, e o teor máximo de 1,24 µg/L (Catarino e Curvelo-Garcia, 1999; Catarino, 2000). Com base nesses resultados, foi apresentada uma proposta, junto da Sub-Comissão de Métodos de Análise da OIV, com vista à diminuição do limite máximo em vigor, 10 µg/L (OIV, 2005), o qual parece exagerado face à situação actual. A sua diminuição, justificada por razões de ordem toxicológica, não implicaria a alteração de práticas tecnológicas por parte do sector produtivo.

A determinação analítica deste elemento pode ser realizada por ETAAS (Simões *et al*., 1995; Catarino, 2000; Kristl *et al*., 2002; Canuto *et al*., 2004), técnica à qual recorre o método indicado pela OIV (OIV, 2005) e pela União Europeia (CEE, 1990). A técnica de ICP-MS tem sido também utilizada por vários autores (Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Barbaste *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b). Em alternativa, o doseamento pode realizar-se com recurso à potenciometria de redissolução (Chen *et al*., 1994) e à voltametria de redissolução (Brainina *et al*., 2004).

Estanho

É bastante reduzida a informação sobre a presença de Sn em vinhos e ainda mais sobre a sua origem, essencialmente exógena resultante do contacto com materiais. A bibliografia refere teores até 700 µg/L, embora normalmente sejam bastante mais baixos, na ordem dos 10 µg/L (Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Greenough *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Nicolini *et al*., 2004).

As referências à sua determinação analítica indicam essencialmente o recurso a técnicas espectrométricas: ETAAS (Martin de la Hinojosa *et al*., 1994), ICP-OES (Nicolini *et al*., 2004) e ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Catarino *et al*., 2006b).

Antimónio

Este não metal e os seus compostos apresentam uma toxicidade similar à dos compostos de As, surgindo na natureza sob diferentes formas químicas e de

toxicidade variável, sendo o Sb(III) bastante mais tóxico do que o Sb(V) (Feng *et al*., 2000).

Os vinhos apresentam normalmente teores de Sb na ordem de 1 µg/L; contudo, há registo de observações até 122 µg/L (Eschnauer, 1982a; Kildahl e Lund, 1996; Greenough *et al*., 1997; Rodushkin *et al*., 1999; Taylor *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004). De acordo com a escassa bibliografia existente, a presença exógena deste elemento no vinho está relacionada com a utilização de tubagens de borracha (em mau estado de conservação), materiais com Zn e cápsulas de Pb (Eschnauer, 1982a).

As técnicas de ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2002; Taylor *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b) e de ICP-OES com gerador de hidretos são apropriadas ao seu doseamento nos vinhos. O seu doseamento por ETAAS encontra-se também descrito (Kildahl e Lund, 1996). A determinação das espécies Sb(III) e Sb(V) pode ser realizada por ICP-MS de alta resolução com gerador de hidretos (Feng *et al*., 2000).

Mercúrio

Os vapores deste metal bioacumulativo são extremamente tóxicos. É introduzido na cadeia alimentar por actividade microbiana que transforma Hg metálico (armazenado em sedimentos) em Hg orgânico, sob a forma de metilmercúrio, extremamente tóxico e volátil (Ribéreau-Gayon *et al*., 1998). Os efeitos adversos das suas formas inorgânicas verificam-se ao nível dos rins, enquanto as formas orgânicas afectam o sistema nervoso central (Larsen *et al*., 2002).

Apresenta-se nos vinhos normalmente em teores inferiores a 5 µg/L (Eschnauer, 1982a; Martin de la Hinojosa *et al*., 1994; Sudraud *et al*., 1994; Ribereau-Gayon *et al*., 1998; Frias *et al*., 2003b; Catarino *et al*., 2006a), verificando-se um acentuado decréscimo no decorrer da fermentação alcoólica.

No âmbito da OIV (OIV, 2005, Resolução OIV Oeno 15/2002) o doseamento de Hg em vinhos é realizado por espectrometria de fluorescência atómica com gerador de hidretos. A técnica de AAS com gerador de hidretos (Frias *et al*., 2003b), após mineralização da amostra, e a de ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Almeida e Vasconcelos, 2002; Catarino *et al*., 2006b) são também apropriadas.

Tálio

Trata-se de um elemento tóxico sem acção biológica benéfica conhecida (Cvetkovic *et al*., 2002). Os teores em vinhos não contaminados são normalmente inferiores a 1 µg/L, embora contaminações entre 2 e 8 µg/L possam ter origem nos solos, adubos, ou nas emissões atmosféricas de cimenteiras (Eschnauer, 1982a ; Eschnauer *et al*., 1984; Greenough *et al*., 1997; Cvetkovic *et al*., 2002; Taylor *et al*., 2003; Nicolini *et al*., 2004; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a).

O doseamento de Tl nos vinhos apresenta alguma dificuldade devido aos níveis de concentração baixos em que normalmente se apresenta, inferiores aos limites analíticos da AAS com com gerador de hidretos e ETAAS, implicando a preconcentração da amostra (Cvetkovic *et al*., 2002). É possível encontrar na bibliografia várias referências ao seu doseamento directo no vinho por ICP-MS (Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Almeida e Vasconcelos, 2002; Taylor *et al*., 2003; Thiel *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006b).

Chumbo

Trata-se de um metal pesado objecto de numerosos estudos e de especial vigilância, facto para o qual contribui certamente a sua elevada toxicidade e níveis de ocorrência que permitem a quantificação na generalidade dos vinhos. Tem sido, inclusivamente, utilizado como elemento modelo de outros metais, com algumas semelhanças químicas, mas que apresentam maior dificuldade de determinação analítica. A problemática da presença de Pb nos vinhos foi aliás objecto de um livro publicado pela OIV 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, 1995b).

A absorção de Pb ocorre essencialmente por ingestão, sendo o contributo da via respiratória e da via cutânea pouco significativo. Apenas uma pequena parte da quantidade de Pb ingerido é de facto absorvida na barreira intestinal e transferida através do sangue para os tecidos, sendo susceptível de se acumular sob a forma mineral, principalmente nos tecidos duros (esqueleto, dentes, cabelo). Os efeitos patológicos do metal fazem-se sentir ao nível do sistema sanguíneo, por inibição da síntese de hemoglobina, ao nível do sistema nervoso provocando encefalopatia crónica, problemas neurológicos e psicomotores, ao nível do sistema renal (nefropatia e alteração progressiva da função renal) e ao nível do sistema cardio-vascular (Cármen de la Torre, 1997).

A utilização de Pb em diversos sectores na indústria, e particularmente a sua incorporação nos combustíveis, foi responsável pela introdução de grandes quantidades deste metal no ambiente. Encontra-se nos solos maioritariamente sob a forma de sulfuretos, carbonatos e sulfatos, apresentando quatro isótopos naturais: ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb e ^{208}Pb.

Numerosos trabalhos têm sido desenvolvidos com vista à identificação de fontes de contaminação (Sudraud *et al*., 1989; Terwell, 1990; Harding, 1991; Gulson *et al*., 1992; Cantagrel *et al*., 1992; Henick-Kling e Stoewsand, 1993; Soares *et al*., 1993; Stockley e Lee, 1995; Minguez *et al*., 1997; Kaufmann, 1998; Catarino, 2000; Almeida, 2002; Salvo *et al*., 2003; Stockley *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2004; Catarino, 2006). O estudo da composição

isotópica permitiu comprovar a poluição atmosférica como uma das principais origens deste elemento no vinho (Augagneur *et al*., 1997a; Rosman *et al*., 1998; Médina *et al*., 2000). Também com base na composição isotópica, o contributo das cápsulas de Pb-Sn para o conteúdo do vinho em Pb foi considerado insignificante (Gulson *et al*., 1990; Gulson *et al*., 1992), contrariando resultados de estudos anteriores (Terwell, 1990; Harding 1991). Apesar disso, a utilização de cápsulas desta liga metálica é interdita desde 1994 (Resolução OIV Oeno-Eco 1/90).

Foi comprovada a relação entre o teor de Pb das uvas com a sua proximidade a vias rodoviárias (Teissèdre *et al*., 1993a). Foi objecto de discussão a eventual biometilação de Pb durante a fermentação alcoólica e maloláctica: Teissèdre *et al*. (1994b) não encontraram evidências da formação de compostos orgânicos de Pb, atribuindo a origem desses compostos aos combustíveis. Estima-se que os combustíveis sejam responsáveis por cerca de 90 a 95% da poluição atmosférica em Pb, por utilização de aditivos anti-detonantes organometálicos voláteis e liposolúveis [$Pb(CH_3)_4$ e $Pb(C_2H_5)_4$].

A localização e distribuição deste metal nos orgãos da videira, aspectos de especial relevância na optimização de parâmetros tecnológicos químicos e físicos com influência na extracção e solubilização de Pb, são hoje relativamente bem conhecidas (Teissèdre *et al*., 1993a; Teissèdre *et al*., 1993b; Teissèdre *et al*., 1994a). Durante a fermentação alcoólica e nas etapas seguintes de vinificação parte do metal é removido, por precipitação sob a forma de sulfuretos, por adsorção e absorção das leveduras e por precipitação com macromoléculas do vinho.

Relativamente aos níveis de ocorrência de Pb nos vinhos, os teores entre 0,1 e 0,4 mg/L indicados por Ribéreau-Gayon *et al*. (1982) encontram-se francamente desactualizados, observando-se actualmente teores normalmente inferiores a 100 µg/L (Catarino, 2000; Almeida, 2002; Larsen *et al*., 2002; Stockley *et al*., 2003; Taylor *et al*., 2003; Gómez *et al*., 2004a; Jos *et al*., 2004; Lima *et al*., 2004; Catarino *et al*., 2006a).

O decréscimo dos teores de Pb nos vinhos nas últimas décadas está relacionado com a eliminação e controlo de fontes de contaminação importantes, nomeadamente pela substituição de materiais e equipamentos utilizados na vinificação e conservação dos vinhos, e pela redução significativa da utilização de combustíveis com chumbo. Este decréscimo, indicativo da inexistência de limitações tecnológicas por parte do sector produtivo, encontra-se relacionado com a redução progressiva do limite máximo do teor de Pb no vinho, no âmbito da OIV: 0,6 mg/L em 1953; 0,5 mg/L em 1975; 0,3 mg/L em 1987; 0,25 mg/L em 1993; 0,20 mg/L em 1996 e, muito recentemente, 0,15 mg/L, limite aplicado a vinhos obtidos a partir da vindima de 2007 (Resolução OIV Oeno 13/2006).

Estudos pioneiros, de enorme relevância, iniciados por Pellerin *et al.* (1997) abriram novas perspectivas e relançaram a questão de ordem toxicológica da presença de Pb no vinho. De acordo com estes autores, este metal encontra-se maioritariamente (cerca de 85%) sob a forma de complexos estáveis com ramnogalacturona II (RG-II), um polissacárido péctico das paredes celulares da uva. A RG-II encontra-se nos vinhos sob a forma de dímeros (d RG-II-B) ligados por um diéster de ácido bórico (Ishii e Matsunaga, 1996; O'Neill *et al*., 1996; Vidal *et al*., 1999). Para além do Pb, os dímeros de RG-II podem formar complexos de coordenação com determinados catiões divalentes ou trivalentes. Com base nos teores médios de RG-II nos vinhos, maior nos tintos do que nos brancos, a sua capacidade de complexação supera os teores normalmente encontrados nos vinhos, o que indica que a capacidade total de complexação pela RG-II está longe da saturação. Os polissacáridos pécticos pertencem ao grupo das fibras alimentares, não sendo degradados no estômago ou no intestino. Por outro lado, o RG-II ingerido com o vinho possui a capacidade de fixar outros metais tóxicos veiculados pela restante alimentação, contribuindo para redução da sua absorção intestinal (Tahiri *et al*., 2000). Diversos autores referem a ligação de Pb a macromoléculas do vinho, capazes de complexar Pb adicionado (Arcos *et al*., 1993; Lobinski *et al*., 1993; Scollary, 1997; Fournier *et al*., 1998a; Pellerin e O'Neill, 1998; Green e Scollary, 2000), com evidentes reflexos na sua assimilação (Azenha e Vasconcelos, 2000).

No âmbito da OIV e da União Europeia, a determinação analítica de Pb (total) em vinhos é realizada por ETAAS (CEE, 1990; OIV, 2005; Resolução OIV Oeno 3/94), encontrando-se na bibliografia várias referências (Almeida *et al*., 1992; Matthews e Parsons, 1993; Bruno *et al*., 1994; Jorhem e Sundström, 1995; Catarino, 2000; Kristl *et al*., 2002; Canuto *et al*., 2004). O doseamento é também possível por FAAS, após pré-concentração da amostra (Lemos *et al*., 2002; de Peña *et al*., 2004). A técnica de ICP-MS tem sido vastamente utilizada (Goossens *et al*., 1993; Goossens *et al*., 1994; Stroh *et al*., 1994; Baxter *et al*., 1997; Pérez-Jordán *et al*., 1998; Rodushkin *et al*., 1999; Castiñeira *et al*., 2001; Almeida e Vasconcelos, 2002; Almeida *et al*., 2002; Barbaste *et al*., 2003; Catarino *et al*., 2006b). As técnicas electroquímicas de voltametria de redissolução (Mikkelsen e Schroder, 2002) e de potenciometria de redissolução (Chen *et al*., 1994) permitem o seu doseamento no vinho, podendo a potenciometria e a polarografia ser aplicadas para estudar a sua distribuição sob diferentes formas químicas (Fournier *et al*., 1998a; Green e Scollary, 2000). Outras técnicas utilizadas na especiação do Pb têm sido a cromatografia em fase gasosa / ICP-OES e HPLC de exclusão /ICP-MS (Szpunar *et al*., 1998; Szpunar *et al*., 1999). Por último, a composição isotópica do Pb em vinhos tem sido determinada por ICP-MS (Dean

et al., 1990; Gulson *et al*., 1992; Augagneur *et al*., 1997b; Almeida e Vasconcelos, 1999; Médina *et al*., 2000; Larcher *et al*., 2003).

No Quadro 1 apresenta-se informação sistematizada sobre os níveis de ocorrência, fontes de contaminação identificadas e limites máximos admissíveis estabelecidos pela OIV para os elementos contaminantes do vinho anteriormente caracterizados, e outros de menor prioridade de estudo, por ordem crescente de número atómico.

Determinação analítica

Do que foi exposto anteriormente verifica-se que diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas no doseamento dos elementos contaminantes dos vinhos, com especial destaque para as técnicas espectrométricas. Os métodos oficiais para a determinação de metais pesados em vinhos indicados pela OIV, e adoptados pela União Europeia, baseiam-se essencialmente na AAS, com chama (FAAS) e com atomização electrotérmica (ETAAS). A técnica de

QUADRO I

Elementos contaminantes no vinho: níveis de ocorrência (µg/L, excepto para Al, Mn, Fe, Cu, Zn - mg/L), limites máximos admissíveis OIV (a negrito) e fontes de contaminação

Contaminant elements in wines: range of concentrations (µg/L, except for Al, Mn, Fe, Cu, Zn - mg/L), OIV acceptable maximum limits (in bold) and sources of contamination

Elemento contaminante	Níveis de ocorrência	Fontes de contaminação (identificadas)	Nº da referência bibliográfica
Berílio (Be)	< 0,01 – 13,1	Bentonite	8,34,42,43,58,73,79,124, 125,140,162,171
Alumínio (Al)	0,18 - 8,6	Produtos fitossanitários, superfícies de Al, bentonite, cartuchos de filtração, tanino enológico	8,34,36,39,42,43,53,55,73, 79,80,93,96,101,110,116, 124,125,133,136,140,145, 147,162
Escândio (Sc)	0,091 - 64,8	Bentonite	8,73,79,80,133,140
Titânio (Ti)	7,1 – 300	Bentonite	8,73,79,80,133,162,171
Vanádio (V)	1 - 447,0	Contaminação atmosférica, aço inoxidável, garrafa de vidro (óxidos metálicos utilizados na sua pigmentação), bentonite	8,34,42,43,72,73,79,125, 133,140,154,162,168
Crómio (Cr)	3,94 – 139	Aço inoxidável, garrafa de vidro	8,26,59,79,98,106,118,120, 125,130,136,140
Manganês (Mn)	0,150 - 7,836	Produtos fitossanitários, bentonites	8,27,34,42,43,48,49,55,69, 72-74,79,80,86,93,103,114, 120,125,133,139,140,151, 154,156,162
Ferro (Fe)	0,24 - 19,40	Partículas de terra, superfícies de aço corroídas, bentonite	8,37,34,42,43,49,55,63,69, 72,73-75,79,86,93,103,113, 120,125,133,138,139,140, 145,151,156,162
Cobalto (Co)	1,0 - 20,0	Bentonite, materiais de ligas metálicas com Co	8,34,42,43,72,73,79,125, 133,140,150,162,171
Níquel (Ni)	1 – 510	Poluição atmosférica, produtos fitossanitários, bentonite, aço inoxidável, garrafa de vidro (pigmentos com Ni)	8,34,42,43,73,79,80,93,103, 118,125,130,133,136,140, 154,162,169,171
Cobre (Cu)	0,02 - 3,0 **1**	Fungicidas cúpricos (calda bordalesa), utensílios em bronze e latão, sulfato de cobre (aplicado no vinho)	5,8,34,38,40,42,43,49,55, 63,67-69,71,73-75,79,86, 93,103,113,120,123-125, 133,134,139,140,144, 145,151,154,156,162
Zinco (Zn)	0,11 – 9,40 **5**	Produtos fitossanitários, materiais em Fe galvanizado e latão	8,34,37,42,43,45,49,55,67, 68,69,72,73,75,79,80,93, 103,113,120,125,133,136, 137,139,140,144,150,151, 156
Gálio (Ga)	0,76 – 23,50	Bentonite	8,34,42,43,73,114,125,133, 171
Arsénio (As)	0,4 - 597,7 **200**	Produtos fitossanitários (com sais arseniosos)	16,24,34,42,43,59,73,79,85, 89,97,113,114,130,133,136, 154,156,162,171,175

QUADRO I

Continuação
Continuation

Selénio (Se)	0,29 – 26	Produtos fitossanitários, bentonite	18,42,43,58,61,70,79,90, 154,162
Ítrio (Y)	0,07 - 6,89	Bentonite	8,73,125,133,140,171
Zircónio (Zr)	0,3 – 85	Bentonite	8,34,73,133,140,171
Nióbio (Nb)	< 0,08 – 5,0	Bentonite	8,34,73,133,140,171
Molibdénio (Mo)	0,7 – 64	Bentonite	8,34,73,79,133,140,154, 162,171
Prata (Ag)	0,013 – 270	Cloreto de prata (aplicado no vinho)	136,140,150,162
Cádmio (Cd)	0,1 - 8,1 **10**	Poluição atmosférica, contacto com materiais de Zn, bentonite	8,16,33-35,42,43,45,58,59, 79,93,98,107,113,120,133, 140,154,156,162,167,171
Estanho (Sn)	0,99 – 700	Materiais de ligas metálicas	34,79,113,125,133,140
Antimónio (Sb)	0,39 – 122	Tubagens de borracha com Sb, materiais com Zn, cápsulas de Pb	34,58,79,97,125,133,140, 162,171
Césio (Cs)	0,04 – 24		8,42,43,58,73,79,125,133, 140,154,162,171
Háfnio (Hf)	0,04 - 5,5		58,133,140
Tantálio (Ta)	0,01 - 3,8		58,140
Tungsténio (W)	0,09 - 10,5	Aço inoxidável	8,34,58,133,140,171
Platina (Pt)	<0,0002		140
Ouro (Au)	0,0017 - 0,76		58,140
Mercúrio (Hg)	0,01 – 6	Contaminação ambiental	42,43,58,59,70,113,133, 136,137,145,156
Tálio (Tl)	0,032 - 4,2	Poluição atmosférica (proximidade a minas abandonadas e fábricas de cimento), bentonite	34,42,43,54,58,60,79,125, 133,140,162,171
Chumbo (Pb)	1 – 1125 **150**	Poluição atmosférica (proximidade a vias rodoviárias, fundições e incineradoras), partículas de terra, arseniato de Pb e determinados fungicidas, contacto com materiais de ligas metálicas contendo Pb, materiais em bronze e latão, bombas com corpo em bronze, revestimentos cerâmicos, tintas, soldaduras e estanhagens; cápsulas de Pb-Sn, garrafas de cristal, bentonite, operação de aguardentação	8,16,24,29,33,34,35,41-43,45,59,67,68,72,73,75,79, 83,84,92,93,95,102,107, 109,113,115,120,122,125, 127,130,133,136,140,144, 152,153,154,155,156,162, 163,170
Bismuto (Bi)	0,04 - 2,8		34,42,43,79,140,154,162

FAAS é uma das técnicas mais vulgarizadas nos laboratórios de Enologia, apresentando contudo limites analíticos relativamente altos para grande parte dos elementos contaminantes, entre os quais As, Cr, Hg ou Pb, excepto para amostras muito concentradas ou sujeitas a pré-concentração. É método de referência para doseamento de Fe, e método único para o doseamento de Cu, Zn e Ag (OIV, 2005), embora evidencie manifestas dificuldades no doseamento de Cu na generalidade dos vinhos. A AAS com gerador de hidretos é método de referência para o doseamento de As, podendo ser igualmente utilizada no doseamento de outros elementos, por exemplo Se, Sn, Sb, Pb e Bi. A ETAAS é vastamente utilizada na determinação de elementos vestigiais, sendo método oficial único para a determinação de Cd e de Pb.

A aplicação da técnica multi-elementar de ICP-OES é referida na literatura (Eschnauer *et al*., 1989b; Fournier *et al*., 1998b; Szentmihalyi *et al*., 2000; Aceto *et al*., 2002; Lara *et al*., 2005), apresentando contudo dificuldades no doseamento de alguns elementos contaminantes devido aos seus limites analíticos (entre 1 e 10 µg/L, para a generalidade dos elementos). Trata-se de uma técnica analítica pouco vulgar nos laboratórios de Enologia.

A técnica de ICP-MS apresenta como grandes vantagens a análise multielementar e limites analíticos bastante baixos, sendo aplicada cada vez com mais frequência no estudo da composição mineral dos vinhos, embora seja ainda rara nos laboratórios de Enologia devido aos custos envolvidos.

Embora de utilização menos vulgarizada, diversas técnicas electroquímicas são referidas na bibliografia: voltametria de redissolução e potenciometria de redissolução, potenciometria com eléctrodo selectivo e polarografia (Fournier *et al*., 1998a; Clark e Scollary, 2000). Para além do teor total do elemento, algumas destas técnicas fornecem ainda informação sob a sua distribuição por diferentes formas químicas (Chen *et al*., 1994; Fournier *et al*., 1998a; Clark e Scollary, 2000; Green e Scollary, 2000; Brainina *et al*., 2004).

CONCLUSÕES

Apesar de actualmente apenas alguns elementos contaminantes do vinho serem alvo de controlo legal, a preocupação crescente com sua segurança alimentar provavelmente resultará no alargamento da lista de elementos tóxicos a controlar. Futuros desenvolvimentos na toxicologia, tecnologias analíticas, assim como no comércio internacional vão certamente implicar alterações na regulamentação actual. Por outro lado, com a tendência para o estabelecimento de regulamentação internacional, surge a necessidade de serem desenvolvidos e validados métodos de análise reconhecidos internacionalmente.

Conclui-se sobre o desajustamento dos limites legais em vigor, definidos em termos de teor total do elemento, independentemente da(s) forma(s) química(s) em que este se encontra no vinho, sendo importante distinguir entre as formas químicas assimiláveis pelo organismo, eventualmente susceptíveis de serem acumuladas, e as formas químicas não assimiláveis, sendo por isso rejeitadas. Avanços nesta área do conhecimento serão, certamente, de fulcral importância para um efectivo controlo dos elementos contaminantes com implicações toxicológicas nos vinhos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento (BD/17237/2004) e de pós-doutoramento (BPD/34298/2007) de Sofia Catarino, ao PARLE-Projecto A e projectos PIDDAC do INIAP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aceto M., Abollino O., Bruzzoniti M.C., Mentasti E., Sarzanini C., Malandrino M., 2002. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. *Food Additives and Contaminants*, **2**, 126-133. [1]

Aikoh H., Nishio M.R., 1996. Aluminum content of various canned and bottled beverages. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, **56**, 1-7. [2]

Almeida C.M.R., 2002. *Isotopic and multi-element characterisation of wine for identification of lead contamination sources and of the provenance region*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. [3]

Almeida A.A., Bastos M.L., Cardoso M.I., Ferreira M., Lima J.L.F.C., Soares M.E., 1992. Determination of lead and aluminium in Port wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**, 1281-1285. [4]

Almeida A.A., Cardoso M.I., Lima J.L.F.C., 1994. Determination of copper in Port wine and Madeira by electrothermal atomization AAS. *Atomic Spectroscopy*, **2**, 73-77. [5]

Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., 1999. Determination of lead isotope ratio in port wine by inductively coupled plasma mass spectrometry after pré-treatment by UV-irradiation. *Analytica Chimica Acta***, 396**, 45-53. [6]

Almeida C.M., Vasconcelos M.T.S.D., 2001. ICP-MS determination of strontium isosotope ratio in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **16**, 607-611. [7]

Almeida C.M., Vasconcelos M.T.S.D., 2002. Advantages and limitations of the semi-quantitative operation mode of an inductively coupled plasma-mass spectrometer for multi-element analysis of wines. *Analytica Chimica Acta*, **463**, 165-175. [8]

Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., Barbaste M., Médina B., 2002. ICP-MS multi-element analysis if wine samples – a comparative study of the methodologies used in two laboratories. *Anaytical and Bioanalytycal Chemistry*, **374**, 314-322. [9]

Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., 2003a. Multielement composition of wines and their precursors including provenance soils and their potentialities as fingerprints of wine origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 4788-4798. [10]

Almeida C.M.R., Vasconcelos M.T.S.D., 2003b. Multi-element composition and $^{87}Sr/^{86}Sr$ of wines and their potentialities as fingerprints of wine provenance. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **18** (1), 15-27. [11]

Arcos M.T., Ancín M.C., Echeverría J.C., González A., Garrido J.J., 1993. Study of lability of aging through differential pulse anodic stripping voltammetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **41**, 2333-2339. [12]

Augagneur S., Médina B., Grousset F., 1997a. Mise en evidence de la pollution par le plomb d'origine atmospherique dans les vins. *Feuillet Vert de l'OIV*, **1053**. [13]

Augagneur S., Médina B., Grousset F., 1997b. Measurement of lead isotope ratios in wine by ICP-MS and its applications to the determination of lead concentration by isotope dilution. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **357**, 1149-1152. [14]

Azenha M.A.G.O., Vasconcelos M.T.S.D., 2000. Assessment of the Pb and Cu *in vitro* availability in wines by means of speciation procedures. *Food and Chemical Toxicology*, **38**, 899-912. [15]

Barbaste M., Médina B., Perez-Trujillo J.P., 2003. Analysis of arsenic, lead and cadmium in wines from the Canary Islands,

Spain, by ICP-MS. *Food Additives and Contaminants*, **20** (2), 141-148. [16]

Baxter M.J., Crews H.M., Dennis M.J., Goodall I., Anderson D., 1997. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. *Food Chemistry*, **60** (3), 443-450. [17]

Bellanger J., Bouvier J.C., Lab C., 1992. Determination of selenium in wine. Application to several French wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **26**, 287-293, 297-298. [18]

Berg T., Licht D., 2002. International legislation on trace elements as contaminants in food: a review. *Food Additives and Contaminants*, **19** (10), 916-927. [19]

Blackwell K.J., Singleton I., Tobin J.M., 1995. Metal cation uptake by yeast: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **43**, 579-584. [20]

Boulyga S., Dombovári J., Becker J.S., Dietze H.J., 2000. Determination of selenium in biological samples using ICP-QMS. *Atomic Spectroscopy*, **21** (5), 149-164. [21]

Brainina Kh.Z., Stozhko N.Yu., Belysheva G.M., Inzhevatova O.V., Kolyadina L.I., Cremisini C., Galletti M., 2004. Determination of heavy metals in wines by anodic stripping voltammetry with thick-film modified electrode. *Analytica Chimica Acta*, **514**, 227-234. [22]

Brandolini V., Tedeschi P., Capece A., Maietti A., Mazzota D., Salzano G., Paparella A., Romano P., 2002. *Saccharomyces cerevisiae* wine strains differing in copper resistence exhibit different capability to reduce copper content in wine. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, **18**, 499-503. [23]

Bruno S., Campos R.C., Curtius A.J., 1994. Determination of lead and arsenic in wines by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9**, 341-344. [24]

Cabanis M.T., Teissèdre P.L., Cabanis J.C., 1996. Toxicite du cadmium. *Feuillet Bleu de l'OIV*, **18**. [25]

Cabrera-Vique C., Teissèdre P-L., Cabanis M-T., Cabanis J-C., 1997. Determination and levels of chromium in French wine and grapes by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 1808-1811. [26]

Cabrera-Vique C., Teissèdre P.L., Cabanis M.T., Cabanis J.C., 2000. Manganese determination in grapes and wines from different regions of France. *American Journal of Enology and Viticulture*, **51** (2), 103-107. [27]

Cacho J., Castells J.E., Esteban A., Laguna B., Sagristá N., 1995. Iron, copper and manganese influence on wine oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*, **46** (3), 380-384. [28]

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**. [29]

Canuto M.H., Siebald H.G.L., Franco M.B., Silva J.B.B., 2004. Determination of Al, Cd, and Pb in Brazilian sugar cane spirit, cachaça, by ETAAS using matrix-matched calibration. *Atomic Spectroscopy*, **25** (3), 140-144. [30]

Carmen de la Torre M., 1997. Les contaminants du vin, aspects toxicologiques et de sécurité alimentaire. *Analusis*, **25** (3), M21-M26. [31]

Castiñeira M.M., Brandt R., von Bohlen A., Jakubowski N., 2001. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **370**, 553-558. [32]

Catarino S.C.G., 2000. *A ocorrência de chumbo e cádmio em vinhos*. Dissertação de Mestrado em Viticultura e Enologia. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto. [33]

Catarino S.C.G.C., 2006. *Metais contaminantes nos vinhos. Ocorrência por influência das bentonites*. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa. [34]

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., 1999. Les teneurs en plomb et en cadmium de quelques vins portugais. *Feuillet Vert de l'OIV*, **1081**. [35]

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R., 2002a. Determination of aluminium in wine by graphite furnace AAS: validation of analytical method. *Atomic Spectroscopy*, **23** (6), 196-200. [36]

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R., 2002b. Determinação do zinco por espectrofotometria de absorção atómica com chama. Validação do método de análise. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **17** (1), 15-26. [37]

Catarino S., Pinto D., Curvelo-Garcia A.S., 2003. Validação e comparação de métodos de análise em espectrofotometria de absorção atómica com chama para doseamento de cobre e ferro em vinhos e aguardentes. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **18** (2), 65-76. [38]

Catarino S., Soares J., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa R., 2004. Implicações da utilização de bentonites sobre a fracção mineral de vinhos: potássio, sódio, cálcio, alumínio e chumbo. Efeito do pH. *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **19** (1), 29-45. [39]

Catarino S., Pimentel I., Curvelo-Garcia A.S., 2005a. Determination of copper in wine by ETAAS using conventional and fast thermal programs: validation of analytical method. *Atomic Spectroscopy*, **26** (2), 73-78. [40]

Catarino S., Capelo J.L., Vaião M., Curvelo-Garcia A.S., 2005b. Focused ultrasound versus microwave digestion for the determination of lead in must by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, **88** (2), 585-591. [41]

Catarino S., Capelo J.L., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa A.S., 2006a. Evaluation of contaminant elements in Portuguese wines and origin must by high intensity focused ultrasound combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **40** (2), 91-100. [42]

Catarino S., Curvelo-Garcia A.S., Bruno de Sousa, R., 2006b. Measurements of contaminant elements of wines by inductively coupled plasma mass spectrometry: a comparison of two calibration approaches. *Talanta*, **70**, 1073-1080. [43]

CEE, 1990. Regulamento (CEE) nº 2676/90 de 1990-09-17, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 3 de Outubro de 1990. [44]

Chen G.N., Scollary G.R., Vicente-Beckett V.A., 1994. Potentiometric stripping determination of lead, cadmium and zinc in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **45** (3), 305-311. [45]

Clark A., Scollary G.R., 2000. Determination of total copper in white wine by stripping potentiometry utilising medium exchange. *Analytica Chimica Acta*, **413**, 25-32. [46]

Clark A.C., Prenzler P.D., Scollary G.R., 2003. The role of copper(II) in the bridging reactions of (+)-catechin by glyoxylic acid in a model white wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51** (21), 6204-6210. [47]

Coetzee P.P., Steffens F., Eiselen R., Augustyn O.P., Balcaen L., Vanhaecke F., 2005. Multi-element analysis of South African wines by ICP-MS and their classification according to geographical origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 5060-5066. [48]

Costa R.C.C., Cardoso M.I., Araújo A.N., 2000. Metals determination in wines by sequential injection analysis with flame atomic absorption spectrometry. *American Journal of Enology and Viticulture*, **51** (2), 131-136. [49]

Curvelo-Garcia A.S., 1988. *Controlo da Qualidade dos Vinhos. Química Enológica. Métodos analíticos*. Instituto da Vinha e do

Vinho, Lisboa. [50]

Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1979. Uma causa da presença de ferro em vinhos brancos. A incorporação de terra no mosto. *De Vinea et Vino Portugaliae Documenta*, II, **9**, 1-8. [51]

Curvelo-Garcia A.S., Ghira J.J., 1981. Considerações sobre a presença de zinco e chumbo em vinhos, policop., Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos. [52]

Curvelo-Garcia A.S., Catarino S., 1998. Os metais contaminantes dos vinhos: origens da sua presença, teores, influência dos factores tecnológicos e definição de limites (revisão bibliográfica crítica). *Ciência e Técnica Vitivinícola*, **13** (1-2), 49-70. [53]

Cvetkovic J., Arpadjan S., Karadjova I., Stafilov T., 2002. Determination of thallium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction preconcentration. *Spectrochimica Acta Part B*, **57**, 1101-1106. [54]

Day M.P., Zhang B., Martin G.J., 1995. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II – Diferentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **67**, 113-123. [55]

Dean J.R., Ebdon L., Massey R.C., 1990. Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, **7** (1), 109-116. [56]

de Peña Y.P., Paredes B., Rondón W., Burguera M., Burguera J.L., Rondón C., Carrero P., Capote T., 2004. Continuous flow system for lead determination by FAAS in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. *Talanta*, **64**, 1351-1358. [57]

Eschnauer H., 1982a. Éléments ultra-traces dans le vin. *Bulletin de L'OIV*, **617/618**, 592-597. [58]

Eschnauer H., 1982b. Trace elements in must and wine: primary and secondary contents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **33** (4), 226-230. [59]

Eschnauer H., Gemmer-Colos V., Neeb R., 1984. Thallium in wine – trace element vinogram of thallium. *Z. Lebensm. Unters. Forsh*, **178** (6), 453-460. [60]

Eschnauer H.R., Alt F., Messerschmidt J., Toelg G., 1989a. A contribution to the enology and ecology of selenium. Trace element vinogram. *Fresenius Zeitschrift fur analytische Chemie*, **332**, 874-879. [61]

Eschnauer H., Jakob L., Meierer H., Neeb R., 1989b. Use and limitations of ICP-OES in wine analysis. *Microchimica Acta*, **99**, 291-298. [62]

Escobal A., Iriondo C., Laborra C., Ulibarrena E., 1995. Application of FAAS and GFAAS to the control of cloudiness in Txakoli wine. *Atomic Spectroscopy*, **4**, 162-164. [63]

Esparza I., Salinas I., Caballero I., Santamaría C., Calvo I., García-Mina J.M., Fernández J.M., 2004. Evolution of metal and polyphenol content over a 1-year period of vinification: simple fractionation and correlation between metals and anthocyanins. *Analytica Chimica Acta*, **524**, 215-224. [64]

Feng Y.-L., Narasaki H., Tian L.-C., Chen H.-Y., 2000. Speciation of Sb(III) and Sb(V) by hydride generation high-resolution ICP-MS combined with prereduction of Sb(V) with L-cysteine. *Atomic Spectroscopy*, **21** (1), 30-36. [65]

Flanzy C., 1998. *Œnologie. Fondements scientifiques et technologiques*. Lavoisier Tec.& Doc., Paris. [66]

Fournier J.-B., Hirsch O., Martin G.J., 1998a. Analyse du zinc, du cuivre et du plomb dans le vin. Rapport entre les concentrations totales analysées para spectrométrie d'absorption atomique et les concentrations des ions libres déterminées par polarographie. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **32** (1), 45-50. [67]

Fournier J.-B., Hirsch O., Martin G.J., 1998b. Intérêt de l'analyse élémentaire des produits viticoles: dosage de vingt-cinq éléments par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage induit. *Analusis*, **26**, 28-32. [68]

Frías S., Conde J.E., Rodríguez-Bencomo J.J., García-Montelongo F., Pérez-Trujillo J.P., 2003a. Classification of comercial wines from the Canary Islands (Spain) by chemometrics techniques using metallic contents. *Talanta*, **59**, 335-344. [69]

Frías S., Diaz C., Conde J.E., Perez-Trujillo J.P., 2003b. Selenium and mercury concentrations in sweet and dry bottled wines from the Canary Islands, Spain. *Food Additives and Contaminants*, **20** (3), 237-240. [70]

García-Esparza M.A., Capri E., Pirzadeh P., Trevisan M., 2006. Copper content of grape and wine from Italian farms. *Food Additives and Contaminants*, **23** (3), 274-280. [71]

Gómez M.M.C., Feldmann I., Jakubowski N., Andersson J.T., 2004a. Classification of german white wines with certified brand of origin by multielement quantitation and pattern recognition techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 2962-2974. [72]

Gómez M.M.C., Brandt R., Jakubowski N., Andersson J.T., 2004b. Changes of the metal composition in german white wines through the winemaking process. A study of 63 elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 2953-2961. [73]

Gonzales-Larraina M., Gonzales A., Médina B., 1987. Les ions métalliques dans la différentiation des vins rouges des trois régions d'appellation d'origine Rioja. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **21** (2), 127-140. [74]

González G., Peña-Méndez E.M., 2000. Multivariate data analysis in classification of must and wine from chemical measurements. *European Food Research and Technology*, **212**, 100-107. [75]

Goossens J., De Smaele T., Moens L., Dams R., 1993. Accurate determination of lead in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **347**, 119-125. [76]

Goosens J., Moens L., Dams R., 1994. Determination of lead by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry comparing several calibration techniques. *Analytica Chimica Acta*, **293**, 171-181. [77]

Green A.M., Scollary G.R., 2000. Influence of metal ions on lead complexation in wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **6** (3), 197-202. [78]

Greenough J.D., Longerich H.P., Jackson S.E., 1997. Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **3**, 75-83. [79]

Gremaud G., Quaile S., Piantini U., Pfammater E., Corvi C., 2004. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *European Food Research and Technology*, **219**, 97-104. [80]

Gulson B.L., Mizon K.J., Korsch M.J., Eschnauer H.R., Lee T.H., 1990. Are tin-lead capsules a source of lead in wine? *Wine Industry Journal*, **368**, 274-276. [81]

Gulson B.L., Lee T.H., Mizon K.J., Korsch M.J., Eschnauer H.R., 1992. The application of lead isotope ratios to determine the contribution of the tin-lead to the lead content of wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **43** (2), 180-190. [82]

Harding R., 1991. Origine du plomb dans le vin. *Feuillet Vert de l'OIV*, **899**. [83]

Henick-Kling T., Stoewsand G.S., 1993. Lead in wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **44**, 459-463. [84]

Herce-Pagliai C., Moreno I., González G., Repetto M., Cameán A.M., 2002. Determination of total arsenic, inorganic and organic species in wine. *Food Additives and Contaminants*, **19** (6), 542-

546. [85]

Herrero-Latorre C., Médina B., 1990. Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **24** (4), 147-156. [86]

Hurrel R., Moser R.U., Staehelin H.B., Walter W., Zimmermann M., 2001. Micronutrients. *Science des Aliments*, **21**, 375-413. [87]

Ishii T., Matsunaga T., 1996. Isolation and characterisation of a boron-rhamnogalacturonan II complex from cell walls of sugar beet pulp. *Carbohydrate Research*, **284**, 1-9. [88]

Jaganathan J., 2001. A random testing of table wines for arsenic using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, **22** (2), 280-283. [89]

Jaganathan J., Dugar S.M., 1998. Determination of selenium in wines usign elctrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman background correction. *American Journal of Enology and Viticulture*, **49** (2), 115-118. [90]

Jakubowski N., Brandt R., Stuewer D., Eschnauer H.R., Görtges S., 1999. Analysis of wines by ICP-MS: is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 424-428. [91]

Jorhem L., Sundström B., 1995. Direct determination of lead in wine using graphite furnace AAS. *Atomic Spectroscopy*, **5**, 226-228. [92]

Jos A., Moreno I., González A.G., Repetto G., Cameán A.M., 2004. Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. *Talanta*, **63**, 377-382. [93]

Karadjova I.B., Lampugnani L., Onor M., D'Ulivo A., Tsalev D., 2005. Continuous flow hydride generation-atomic fluorescence spectrometric determination and speciation of arsenic in wine. *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 816-823. [94]

Kaufmann A., 1998. Lead in wine. *Food Additives and Contaminants*, **15** (4), 437-445. [95]

Kelly M.T., Gilis M., Blaise A., 2005. Utilisation des bentonites: effect sur les teneurs en aluminium des vins. *Revue Française d'Oenologie*, **210**, 15-18. [96]

Kildahl B.T., Lund W., 1996. Determination of arsenic and antimony in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **354**, 93-96. [97]

Kristl J., Veber M., Slekovec M., 2002. The application of ETAAS to the determination of Cr, Pb and Cd in samples taken during different stages of the winemaking process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **373**, 200-204. [98]

Lara R., Cerutti S., Salonia J.A., Olsina R.A., Martine L.D., 2005. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, **43**, 293-297. [99]

Larcher R., Nicolini G., Pangrazzi P., 2003. Isotope ratios of lead in Italian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 5956-5961. [100]

Larroque M., Cabanis J.C., Vian L., 1994. Determination of aluminium in wines by direct graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, **77**, 463-466. [101]

Larsen E.H., Anderson N.L., Moller A., Peterson A., Mortensen G.K., Peterson J., 2002. Monitoring the content and intake of trace elements from food in Denmark. *Food Additives and Contaminants*, **19** (1), 33-46. [102]

Latorre M.J., Herrero C., Médina M., 1992. Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation des vins de Galice. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **26** (3), 185-193. [103]

Lay H., Meyer L., 1989. The distribution of aluminium in marc, yeast, wine and deposit. *Wein-Wissenschaft, Wiesbaden*, **44**, 173-176. [104]

Lemos V.A., de la Guardia M., Ferreira S.L.C., 2002. An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS. *Talanta*, **58**, 475-480. [105]

Lendinez E., Lopez C., Cabrera C., Lorenzo M.L., 1998. Determination of chromium in wine and other alcoholic beverages consumed in Spain by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC international*, **8** (5), 1043-1047. [106]

Lima M.T.R., Cabanis M.T., Matos L., Cassanas G., Kelly M.T., Blaise A., 2004. Determination of lead and cadmium in vineyard soils, grapes and wines of the Azores. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **38** (3), 163-170. [107]

Lobinski R., Szpunar-Lobinska J., Adams F., 1993. Speciation analisis of organolead compounds in wine by capillary gas chromatography/microwave-induced-plasma atomic emission spectrometry. *Journal of AOAC International*, **76** (6), 1262-1267. [108]

Lopes J.M.P., Christo M.A.H., Barros P., Moreira M.S.R.B., Simões J.T., 1991. Sondage des valeurs de plomb dans les vins portuguais. *Feuillet Vert de l'OIV*, **890**. [109]

Lopez F.F., Cabrera C., Lorenzo M.L., Lopez M.C., 1998. Aluminium levels in wine, beer and other alcoholic beverages consumed in Spain. *The Science of the Total Environment*, **220**, 1-9. [110]

Magalhães M.J., Sequeira E.M., Lucas M.D., 1985. Copper and Zinc in Vineyards of Central Portugal. *Water, Air, and Soil Pollution*, **26**, 1-17. [111]

Mandal B.K., Suzuki K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**, 201-235. [112]

Martin de la Hinojosa, Dapena P., Cerezo M.J., Hitos P., 1994. Etude de la présence de certains contaminants dans les vins espagnols. *Feuillet Vert de l'OIV*, **965**. [113]

Martin G.J., Mazure M., Jouitteau C., Martin Y.L., Aguile L., Allain P., 1999. Characterization of the geographic origin of Bordeaux wines by a combined use of isotopic and trace element measurements. *American Journal of Enology and Viticulture*, **50** (4), 409-417. [114]

Matthews M.R., Parsons P., 1993. A simple method for the determination of lead in wine using Zeeman electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, **14**, 41-46. [115]

McKinnon A.J., Cattrall R.W., Scollary G.R., 1992. Aluminum in wine – its measurement and identification of major sources. *American Journal of Enology and Viticulture*, **43** (82), 166-170. [116]

Médina B., 1996. Wine authenticity. In: Food authentication. Edited by P.R. Ashurst and M.J. Dennis, Blackie Academic & Professional (Chapman and Hall). [117]

Médina B., Sudraud P., 1980. Teneur des vins en chrome et en nickel. Causes d'enrichissement. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **14** (2), 79-96. [118]

Médina B., Augagneur S., Barbaste M., Grousset F.E., Buat-Ménard P., 2000. Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines. *Food Additives and Contaminants*, **17** (6), 435-445. [119]

Mer H., 2004. Uruguayan wines by atomic absorption spectroscopy. *Atomic Spectroscopy*, **25** (4), 177-184. [120]

Mikkelsen O., Schroder K.H., 2002. Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits. *Analytica Chimica Acta*, **458**, 249-256. [121]

Minguez S., Hernandez P., Garcia J., Médina B., Bartra E., Vilavella M., Espinás E., 1997. Presence du plomb dans les vins

et efficacite des techniques soustractives, Doc OIV (Groupe d'Experts "Technologie du vin"). [122]

Misiego A.S., Carra R.M.G.-M., Carracedo M.P.A., Sánchez-Simón M.T.G., 2004. Electroanalytical determination and fractionation of copper in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 5316-5321. [123]

Nicolini G., Larcher R., Mattivi F., 2001. *ICP-OES and ICP-MS measurement of mineral elements in grapes and wines: analytical, compositional and enological aspects*. Actas do VIII Viticulture and Enology Latin-American Congress, Montevideo, Uruguai. [124]

Nicolini G., Larcher R., Pangrazzi P., Bontempo L., 2004. Changes in the contents of micro- and trace-elements in wine due to winemaking treatments. *Vitis*, **43** (1), 41-45. [125]

OIV, 1995a. Compte rendu des travaux de la Sous-Comission des Methods d'Analise, 2291/95. Office International de la Vigne et du Vin, Paris. [126]

OIV, 1995b. Le plomb. Chiers Scientifiques et techniques. Office International de la Vigne et du Vin, Paris. [127]

OIV, 2005. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des môuts. Organisation International de la Vigne et du Vin, Paris. [128]

O'Neill M.A., Warentfeltz D., Kates K., Pellerin P., Doco T., Darvill A., Albersheim P., 1996. Rhamnogalacturonan II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cells, forms a dimer that is covalently cross-linked by a borate ester. *The Journal of Biological Chemistry*, **271**, 22923-22930. [129]

Pederson G.A.L., Mortensen G.K., Larsen E.H., 1994. Beverages as a source of toxic trace elements intake. *Food Additives and Contaminants*, **11** (3), 351-363. [130]

Pellerin P., O'Neill M.A., Pierre C., Cabanis M.-T., Darvil A.G., Albersheim P., Moutounet M., 1997. Complexation du plomb dans les vins par les dimères de rhamnogalacturonane II, un polysaccharide pectique du raisin. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **31** (1), 33-41. [131]

Pellerin P., O'Neill M.A., 1998. The interaction of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II with heavy metals and lanthanides in wines and fruit juices. *Analusis Magazine*, **26** (6), M32-M36. [132]

Pérez-Jordán M.Y., Soldevila J., Salvador A., Pastor A., de la Guardia M., 1998. Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines. *Journal of Analytical Atomic Spectrom*etry, **13**, 33-39. [133]

Pietrzac U., McPhail D.C., 2004. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma*, **122** (2-4), 151-166. [134]

Prasad M.N.V., 1998. Metal-biomolecule complexes in plants: occurrence, functions and applications. *Analusis Magazine*, **26**, 25-28. [135]

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P., Ribéreau-Gayon P., 1982. *Sciences et techniques du vin. Tome 1 – Analyse et contrôle des vins*. 2e édition. Dunod, Paris. [136]

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., 1998. *Traité d'Oenologie 2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Dunod, Paris. [137]

Riganakos K.A., Veltsistas P.G., 2003. Comparative spectrophotometric determination of the total iron content in various white and red Greek wines. *Food Chemistry*, **82**, 637-643. [138]

Rizzon L.A., Miele A., Rosier J.P., 1997. Discrimination of wines from the mercosul countries according to their mineral composition. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **31** (1), 43-47. [139]

Rodushkin I., Ödman F., Appelblad P.K., 1999. Multielement determination and lead isotope ratio measurement in alcoholic beverages by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, **12**, 243-257. [140]

Rosman K.J.R., Chisholm W., Jimi S., Candelone J-P., Boutron C.F., Teissèdre P-L., Adams F.C., 1998. Lead concentrations and isotopic signatures in vintages of french wine between 1950 and 1991. *Environmental Research, Section A*, **78**, 161-167. [141]

Ruzic N., 2000. Effect of copper and lead on the fermentation of grape juice. *Lozarstvo i Vinarstvo*, **48** (2), 57-59. [142]

Salinas I., Esparza I., Gómez S., Santamaría C., Fernández J.M., 2005. A study of heavy metal complexation in grape juice. *Electroanalysis*, **17** (5-6), 469-475. [143]

Salvo F., La Pera L., Di Bella G., Nicotina M., Dugo G., 2003. Influence of different mineral and organic pesticida treatments on Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) contents determined by derivative potentiometric stripping analysis in Italian white and red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* **51**, 1090-1094. [144]

Scollary G., 1997. Metals in wine: contamination, spoilage and toxicity. *Analusis*, **25** (3), M26-M30. [145]

Segura M., Madrid Y., Camara C., 1999. Evaluation of atomic fluorescence and atomic absorption spectrometric techniques for the determination of arsenic in wine and beer by direct hydride generation sample introduction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (2), 131-135. [146]

Seruga M., Grgic J., Zdravko G., Seruga B., 1998. Aluminium content of some croation wines. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **94** (19), 336-340. [147]

Simões M.M.T., Granhão S., Simões J.T, 1995. Étude du cadmium dans les vins de liqueur portugais. *Feuillet Vert de l'OIV*, **1004**. [148]

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 Atomic Spectrometry*, **8**, 655-657. [149]

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 Spectroscopy*, **6**, 256-260. [150]

Soulis Th., Arvanitoyannis I., Kavlentis E., 1989. Iron, copper, manganese and zinc contents of some bottled and non-bottled Greek wines. *Science des Aliments*, **9**, 799-803. [151]

Stockley C.S., Lee T.H., 1995. Much ado about lead in wine? An Australian review. *Journal of Wine Research*, **6** (1), 5-17. [152]

Stockley C.S., Smith L.H., Tiller K.G., Gulson B.L., Osborn C.D., Lee T.H., 2003. Lead in wine: a case study on two varieties at two wineries in South Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, **9** (1), 47-55. [153]

Stroh A., Brückner P., Völlkopf U., 1994. Multielement analysis of wine using ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, **2**, 100-106. [154]

Sudraud P., Médina B., Grenon J.P., 1989. Enrichissement des vins en plomb par les capsules de surbouchage plomb-etain. Essai de capsules a proteccion interne. *Feuillet Vert de l'OIV*, **842**. [155]

Sudraud P., Médina B., Grenon J.P., 1994. Teneurs en éléments minéraux des vins. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,* **28** (1), 69-75. [156]

Szentmihalyi K., Csiktusnadi-Kiss G.A., Keszler A., Kotai L., Candeias M., Bronze M.R., Vilas-Boas L., Spauger I., Forgacs E., 2000. Method development for measurement of elements in Hungarian red wines by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Acta Alimentaria*, **29** (2), 105-121. [157]

Szpunar J., Pellerin P., Makarov A., Doco T., Williams P., Médina B., Lobinski R., 1998. Speciation analysis for biomolecular complexes of lead in wine by size-exclusion high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass

spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**, 749-754. [158]

Szpunar J., Pellerin P., Makarov A., Doco T., Williams P., Lobinski R., 1999. Speciation of metal-carbohydrate complexes in fruit and vegetable samples by size exclusion HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* **14**, 639-644. [159]

Tahiri M., Pellerin P., Tressol J.C., Doco T., Pépin D., Rayssiguier Y., Coudray C., 2000. The rhamnogalacturonan-II dimer decreases intestinal absorption and tissue accumulation of lead in rats. *The Journal of Nutrition*, **130** (2), 249-253. [160]

Tasev K., Karadjova I., Stafilov T., 2005. Determination of inorganic and total arsenic in wines by hidryde generation atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, **149**, 55-60. [161]

Taylor V.T., Longerich H.P., Greenough J.D., 2003. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 856-860. [162]

Teissèdre P.L., Cabanis M.T., Daumas F., Cabanis J.C, 1993a. Evolution de la teneur en plomb au cours de l'élaboration des vins des Côtes du Rhône et de la Vallée du Rhône. *Revue Française d'Oenologie*. Cahiers Scientifiques, **14**, 6-18. [163]

Teissèdre P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1993b. Étude de la teneur en plomb des feuilles et de quelques organes du cep de vigne. *Bulletin de l'OIV*, **66**, 843-854. [164]

Teissèdre P.L., Cabanis M.T., Champagnol F., Cabanis J.C., 1994a. Lead distribution in grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, **45** (2), 220-228. [165]

Teissèdre P.L., Lobinski R., Cabanis M-T., Lobinski J.S., Cabanis J-C., Adams F.C., 1994b. On the origin of organolead compounds in wine. *The Science of the Total Environment*, **153**, 247-252. [166]

Teissèdre P.L., Cabanis M.T., Daumas F., Cabanis J.C., 1996. Evolution des teneurs en cadmium au cours de l'elaboration des vins des cotes-du-rhone et de la vallee du rhone. *Feuillet Bleu de l'OIV*, **19**. [167]

Teissèdre P.L., Krosniak M., Portet K., Gasc F., Waterhouse A.L.L., Serrano J.J., Cabanis J.C., Cros G., 1998a. Vanadium levels in French and Californian Wines: influence on vanadium dietary intake. *Food Additives and Contaminants*, **15** (5), 585-591. [168]

Teissèdre P.L., Cabrera Vique C., Cabanis M.T., Cabanis J.C., 1998b. Determination of nickel in French wines and grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, **49** (2), 205-210. [169]

Terwell, 1990. Résumé d'une etude sur le plomb dans le vin au Danemark. *Feuillet Vert de l'OIV*, **874**. [170]

Thiel G., Geisler G., Bleschschmidt I., Danzer K., 2004. Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**, 1630-1636. [171]

Vasconcelos M.T., Azenha M., 2001. In vitro assessment of the bioavailabitlity of Pb and Cu in different Portuguese wines. *Feuillet Vert de l'OIV*, **1135**. [172]

Vidal S., Doco T., Moutounet M., Pellerin P., 1999. Le rhamnogalacturonane II, un polysacharide complexe du vin aux propriétés remarquables. *Revue Française d'Oenologie*, **178**, 12-17. [173]

Vidal M.T., Poblet M., Constantí M., Bordons A., 2001. Inhibitory effect of copper and dichlofluanid on *Oenococcus oeni* and malolactic fermentation. *American Journal of Enology and Viticulture*, **52** (3), 223-229. [174]

Wangkarn S., Pergantis S.A., 1999. Determination of arsenic in organic solvents and wines usign microscale flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14**, 657-662. [175]