

UTILISATION DE QUELQUES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LA DIFFÉRENCIATION DES VINS DE GALICE

M.J. LATORRE*, C. HERRERO* et B. MEDINA**

*Dpt. Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Ciencias,
Universidad de Santiago, Augas Férreas s/n, 27002 Lugo (Espagne).

**Laboratoire Interrégional de la Concurrence, Consommation
et de la Répression des Fraudes, 33405 Talence Cedex (France)

Résumé : La composition métallique de 44 vins de 6 cépages différents a été étudiée. Tous les cépages ont été cultivés sur le même type de terrain avec des conditions identiques. Les vins ont été élaborés en suivant les mêmes procédés de vinification. Les techniques de pattern recognition (analyse en composantes principales, analyse discriminante et KNN) ont été appliquées aux données métalliques obtenues. La teneur métallique des vins est en rapport avec le cépage correspondant pour Mencía, Godello et Jerez. Des teneurs métalliques similaires ont été trouvées dans les vins des cépages Treixadura, Torrontés et Dona Branca.

INTRODUCTION

Plusieurs études ont montré la possibilité de classification géographique des vins par l'utilisation de méthodes d'analyses multidimensionnelles. La majorité de ces travaux utilisent des variables de type organique : composés phénoliques, composés volatils et odoriférants, etc... (KOWALSKI et al., 1979; KOWALSKI et KWAN, 1980; SYMONS et CANTAGREL, 1982; MORET et al., 1986; BERTRAND et al., 1988; VASCONCELOS et CHAVES, 1989). D'autres études ont mis en évidence l'importance des variables inorganiques comme facteur de différenciation (MEDINA et VAN ZELLER, 1984; CERUTTI et al., 1984; GONZALEZ et al., 1987; HERRERO-LATORRE et al., 1991).

Dans la première partie de ce travail (HERRERO, 1991), nous avons montré comment à l'aide des teneurs en éléments minéraux des vins des trois Appellations d'Origine de Galice: Ribeiro, Rias Baixas et Valdeorras, on peut obtenir une classification des vins selon leur origine géographique. La teneur en métaux des vins semble être conditionnée par le sol, le cépage et les procédés de vinification.

Nous avons considéré qu'il était intéressant d'étudier de façon approfondie l'influence du cépage sur la capacité de translation des métaux du sol au vin.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I — VINS

44 vins blancs et rouges (millésime 1990) produits avec des cépages autorisés par les trois Appellations d'Origine de Galice ont été analysés. Ces vins proviennent de vignobles cultivés sur le même type de sol (Estación de Viticultura y Enología de Leiro, Orense, Espagne); ils ont été élaborés selon le même procédé de vinification. Les vins n'ont subi aucun traitement œnologique susceptible de modifier leur composition. Les échantillons ont été conservés en bouteille à 4°C jusqu'à la réalisation des analyses. Les caractéristiques des vins : cépages, nombre d'échantillons et cépage autorisés par l'Appellation d'Origine sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I
Caractéristiques des vins analysés

Cépage	Nombre de vins	Permis par l'Appellation		
		Ribeiro	Valdeorras	Rias Baixas
Mencía	19	*		*
Godello	5		*	*
Dona Branca	5			*
Treixadura	5	*	*	
Torrontés	5	*	*	
Jerez	5			

II — SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les techniques analytiques employées pour la détermination des ions métalliques ont été : la spectrophotométrie d'émission atomique pour le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium et la spectrophotométrie d'absorption atomique pour le fer, le cuivre, le calcium, le manganèse, le magnésium, le cobalt, le zinc et le nickel. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer 2280.

Pour éviter les interférences spécifiques de chaque élément, les échantillons ont été préparés en ajustant une solution de lanthane pour la détermination du calcium. Dans les analyses du lithium et du rubidium, une quantité de potassium (1 g par litre) semblable à celle qui existe dans les vins a été additionnée aux gammes étalon correspondantes de façon à minimiser l'interférence de ce métal. Les dilutions réalisées sont plus ou moins importantes selon le cas (DGCCRF, 1990).

III — INFORMATIQUE ET STATISTIQUE

Le traitement des données a été réalisé sur ordinateurs IBM PS/80. Les programmes utilisés ont été :

- PARVUS. An extendable package of programs for data exploration, classification and correlation. (FORINA *et al.*, 1988)

- STATGRAPHICS. Statistical graphics system. (STATISTICAL GRAPHICS CORPORATION, 1987)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des analyses des vins étudiés sont rassemblés dans le tableau II.

Les variables les plus discriminantes ont été recherchées pour obtenir une séparation des vins en fonction du cépage. L'étude statistique suivante va permettre de préciser si les métaux peuvent être utilisés pour réaliser cet objectif .

I — ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

L'objectif de cette technique est la représentation d'un ensemble de données $X(n \times p)$ en tant que produit de deux matrices $T(n \times F)$ et $P(F \times p)$, où n sont les variables (teneurs métalliques), p les objets (vins) et F les composantes principales. On projette X sur un espace de moindre dimension défini par des nouvelles variables qui sont une combinaison linéaire des variables originelles conservant la plus grande variance possible. Cette technique permet l'exploration des données.

L'analyse en composantes principales (figure 1), réalisée avec le programme STATGRAPHICS, montre que les variables qui interviennent de façon prépondérante dans la construction du premier axe principal sont le lithium et le calcium et sur le second axe principal le rubidium et le nickel. Les axes 1, 2 et 3 représentent à eux seuls 75 p. cent de la variation totale; on peut donc réduire la dimension des données avec une perte d'information acceptable. La représentation des vins dans l'espace défini par les trois premiers axes principaux montre qu'il existe une séparation naturelle entre les échantillons des cépages Mencía et Jerez. Les échantillons des autres cépages forment un groupe où il n'existe pas de différence relativement à leur teneur en éléments minéraux (figure 2).

Une classification des vins selon le cépage a alors été tentée avec l'aide de deux techniques multidimensionnelles : l'analyse discriminante et KNN (K-Nearest Neighbours).

II — ANALYSE DISCRIMINANTE

L'analyse discriminante est une technique qui suppose que toutes les classes (groupes de vins du même cépage) ont la même distribution multinormale et qu'il est possible de trouver un hyperplan qui sépare totalement ces groupes. La fonction de l'hyperplan doit :

TABEAU II

Teneur en éléments minéraux des vins étudiés. Les résultats sont exprimés en mg/l, excepté le Li en µg/l

Vin	Li	K	Na	Rb	Ca	Mg	Zn	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
me03	13	1032.0	5.6	5.9	82.9	96.6	0.4	1.4	0.04	2.8	<0.05	0.46
me04	12	710.8	5.6	4.9	75.0	64.0	0.4	1.3	0.04	2.9	<0.05	0.49
me05	15	774.0	4.9	6.1	77.6	72.0	0.5	1.4	0.14	2.9	<0.05	0.42
me06	16	877.6	5.6	7.9	72.4	72.8	0.5	1.4	0.07	2.8	<0.05	0.49
me07	13	1398.2	6.1	6.2	76.3	68.6	0.4	1.4	0.06	2.9	<0.05	0.46
me08	10	420.6	5.2	5.1	73.0	61.4	0.4	1.3	0.01	2.7	<0.05	0.42
me13	11	1662.0	5.7	6.4	69.1	60.0	0.4	1.3	0.06	2.4	<0.05	0.39
me14	14	749.0	6.9	6.1	63.8	65.4	0.5	1.4	0.15	2.0	<0.05	0.51
me15	10	437.8	5.9	4.6	88.8	62.4	0.8	1.3	0.01	3.0	<0.05	0.39
me19	11	1319.6	7.1	5.2	69.7	61.2	0.7	1.7	0.02	2.7	<0.05	0.42
me20	9	1049.8	6.3	4.3	78.3	61.4	0.5	3.7	0.04	2.8	<0.05	0.42
me21	15	1014.4	5.7	6.7	71.1	73.4	0.4	1.4	0.08	2.9	<0.05	0.39
me22	10	1315.8	6.0	4.3	72.4	57.2	0.4	1.3	0.06	3.2	<0.05	0.49
me24	16	568.6	5.2	7.5	55.3	65.2	0.5	1.1	0.13	1.2	<0.05	0.49
me25	14	619.0	8.0	7.6	80.9	69.2	0.9	1.4	0.05	2.4	<0.05	0.42
me26	17	1221.8	5.8	7.8	76.3	70.2	0.5	1.4	0.04	2.5	<0.05	0.51
me28	8	901.0	6.5	4.1	81.6	66.0	0.3	1.4	0.06	2.6	<0.05	0.39
me29	15	1259.0	7.4	4.9	84.9	67.4	0.6	1.3	0.06	3.3	<0.05	0.48
me30	13	1202.8	6.0	5.1	65.1	66.8	0.8	3.0	0.38	2.3	<0.05	0.39
9075	7	553.4	5.9	2.3	42.1	71.6	0.9	1.0	0.66	1.9	<0.05	0.18

TABLEAU II (suite)

Vin	Li	K	Na	Rb	Ca	Mg	Zn	Fe	Cu	Mn	Co	Ni
g052	8	444.0	5.0	1.8	46.0	70.0	0.6	1.1	0.15	2.0	<0.05	0.22
g074	8	454.0	6.6	1.8	52.6	53.4	0.6	1.0	0.13	2.2	<0.05	0.29
g086	8	525.0	5.8	2.2	35.5	57.0	0.7	1.1	0.29	2.1	<0.05	0.33
g032	10	592.0	5.9	3.1	45.4	64.4	0.9	0.9	0.43	2.3	<0.05	0.42
db11	11	694.0	5.8	2.3	61.8	54.4	0.7	0.8	0.12	1.6	<0.05	<0.02
db12	16	1056.6	8.2	3.2	59.9	52.6	4.8	3.5	0.20	1.6	<0.05	<0.02
db28	15	765.2	9.0	2.6	64.5	60.0	1.7	4.6	0.22	2.3	<0.05	<0.02
db14	18	555.2	6.7	1.9	52.3	53.6	0.6	1.0	0.13	2.0	<0.05	<0.02
db07	14	910.0	7.4	3.6	53.9	57.0	0.9	1.1	0.13	2.8	<0.05	<0.02
tr27	5	777.4	4.6	2.4	59.9	63.8	1.1	3.1	0.23	1.8	<0.05	<0.02
tr12	5	924.4	5.3	2.8	61.2	63.6	0.8	1.9	0.14	1.8	<0.05	<0.02
tr43	9	602.4	5.3	2.5	61.2	65.6	1.4	4.8	0.17	2.2	<0.05	<0.02
tr25	10	710.0	4.4	2.8	59.9	66.4	1.0	1.2	0.16	1.6	<0.05	<0.02
tr41	6	722.0	5.5	2.5	62.5	59.0	1.2	4.6	0.76	2.0	<0.05	<0.02
to01	6	514.0	4.8	2.0	42.8	54.0	0.7	0.8	0.38	1.5	<0.05	<0.02
to46	7	512.0	5.6	2.2	52.0	51.0	0.4	3.0	0.24	1.5	<0.05	<0.02
to47	14	564.8	8.1	3.5	54.6	65.4	0.4	1.3	0.24	1.6	<0.05	<0.02
to27	14	663.4	6.2	4.5	55.3	58.4	0.8	1.2	0.55	1.6	<0.05	<0.02
to31	9	535.4	5.2	2.1	63.8	62.8	0.5	1.1	0.28	1.7	<0.05	<0.02
jo01	40	854.6	10.4	2.9	96.0	51.2	0.9	7.2	0.10	2.8	<0.05	<0.02
jo02	40	846.0	10.0	2.9	94.1	51.0	0.9	7.2	0.10	2.8	<0.05	<0.02
jo03	43	842.6	10.0	2.9	95.4	55.2	0.9	7.1	0.12	2.8	<0.05	<0.02
jo04	40	820.4	10.3	2.9	93.4	54.2	0.9	7.0	0.16	2.8	<0.05	<0.02
jo05	43	839.4	10.3	2.9	94.1	54.6	0.9	7.2	0.10	2.8	<0.05	<0.02

Codes des vins. meXX: Mencia. goXX: Godello. dbxx: Dona Branca. trxx: Treixadura. toxx: Torrontés. jexx: Jerez.

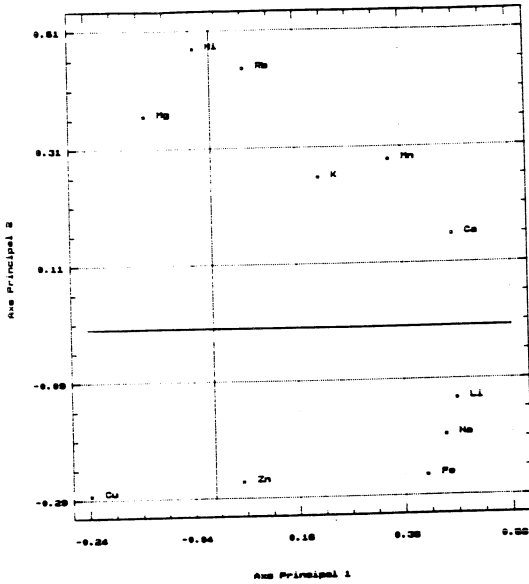


Fig. 1 — Analyse en composantes principales des variables métalliques

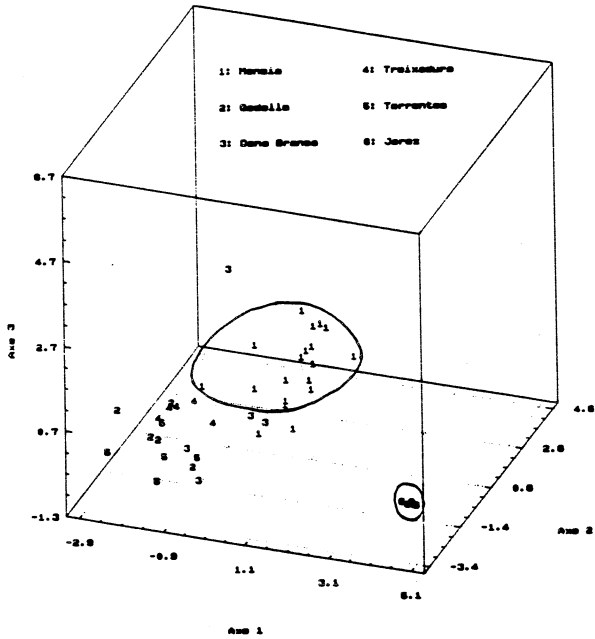


Fig.2 — Analyse en composantes principales des vins des différents cépages

- rendre la variance maximum entre les classes;
- rendre la variance minimum dans la même classe;
- supprimer la corrélation entre les variables.

La fonction qui est capable de remplir les trois conditions dans un espace à p-dimensions (p=nombre de variables) est la fonction de l'hyperplan qui sépare le mieux les classes.

Dans ce cas, afin de choisir les variables les plus discriminantes, nous avons utilisé la routine STEPLDA du programme PARVUS. Les variables sélectionnés ont été celles qui établissent le maximum de distance entre les groupes de cépage différent. Les variables obtenues ont été le lithium, le nickel, le calcium et le rubidium, qui précisément sont les variables les plus importantes pour la construction des axes principaux 1 et 2. L'application de la technique d'analyse discriminante avec 4 variables, réalisée à l'aide du programme STATGRAPHICS, permet la classification des vins qui appartiennent aux cépages Mencía et Jerez en deux groupes bien différents (figure 3). Les vins du cépage Godello semblent aussi présenter une teneur métallique particulière qui rend possible la formation d'un groupe défini de vins, mais ce groupe est très proche d'un mélange de vins des cépages Treixadura, Torrontés et Dona Branca qui paraissent former un groupe unique grâce à une teneur métallique similaire pour tous les trois cépages.

De ce point de vue, on conclura qu'une translation des métaux du sol au vin pour les vins des cépages Mencía et Jerez et un peu moins pour le Godello permet la classification des vins en trois groupes bien définis. Les vins des cépages Treixadura, Torrontés et Dona Branca ont des teneurs en ions métalliques semblables, ce qui rend impossible une séparation correcte.

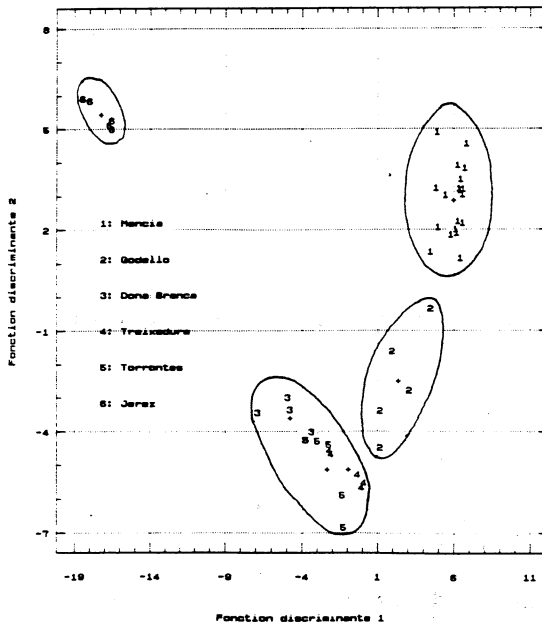


Fig. 3 — Analyse discriminante des vins des différents cépages.

La technique KNN ne suppose que l'existence d'une métrique locale relative à la similitude des objets (vins). On cherche les K objets les plus proches à l'objet à classer et on l'assigne à la classe où appartiennent la majorité de ses K voisins.

Nous avons appliqué la routine KNN du programme PARVUS en utilisant $K = 3$ voisins (des résultats similaires ont été obtenus avec $K = 4$) et avec les mêmes variables choisies dans l'étape précédente. Les résultats confirment que, dans les classes Mencía, Jerez et Godello, 100 p. cent des vins sont bien classés. Les vins des cépages Dona Branca, Treixadura et Torrontés ont des pourcentages de bon classement de 60, 80 et 0 p. cent, respectivement.

CONCLUSION

L'empreinte métallique du vin, quand les métaux sont bien choisis, semble caractéristique du lieu de production (MEDINA et VAN ZELLER, 1984; HERRERO-LATORRE et MEDINA, 1990). Dans ce travail, nous avons montré que le cépage a aussi une influence importante sur la translation de métaux du sol au vin, de telle façon qu'on peut différencier des vins de divers cépages autorisés par les Appellations d'Origine de Galice quand il s'agit de Mencía, Godello et Jerez, même si les cépages dont ils sont issus ont été cultivés sur le même type de terrain. Les cépages Dona Branca, Treixadura et Torrontés ont la même capacité de translation de métaux et il n'est pas possible d'obtenir une classification correcte en fonction du cépage de cette façon.

Remerciements

Nous remercions l'Estación de Viticultura y Enología de Leiro (Orense, Espagne) qui a fourni gratuitement les échantillons pour la réalisation de ce travail.

Manuscrit reçu le 24 mars 1992; accepté pour publication le 25 mai 1992.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERTRAND A., SYMONS P., BOUVIER J.C., SCHLICH P. et ETIÉVANT P., 1988. « Varietal and geographic classification of french red wines in terms of elements, amino acids and aromatic alcohols ». *J. Sci. Food Agric.*, **45**, 25-41
- CERUTTI G., FINOLI C., VECCHIO A. et GALKINA BENETTI T., 1984. « Microelementi in vini di varia età ed origine ». *Vignevini*, **11**, 27-30
- DGCCRF, 1990. *Méthodes de dosage des éléments minéraux dans les vins*. LIR de Bordeaux, 351 cours de la Libération, 33405 Talence.

- GONZALEZ-LARRAINA M., GONZALES A. et MEDINA B., 1987. « Les ions métalliques dans la différenciation des vins rouges des trois régions d'Appellation d'Origine Rioja » *Connaissance Vigne Vin*, **21**, 127-140
- FORINA M., LEARDI R., ARMANINO C. et LANTERI S., 1988. « *Parvus user's guide* ». Version 1.0. Elsevier Scientific Software, Amsterdam.
- HERRERO-LATORRE C. et MEDINA B., 1991. « Utilisation de quelques éléments minéraux dans la différenciation de vins de Galice de ceux d'autres régions d'Espagne ». *Connaissance Vigne Vin*, **24**, 147-156
- KOWALSKI B.R., KWAN W.O. et SKOGERBOE R.K., 1979. « Pattern recognition analysis of elemental Data; wines of *Vitis Vinifera* cv. Pinot noir from France and the United States ». *J. Agric. Food Chem.*, **27**, 1321-1326
- KOWALSKI B.R. et KWAN W.O., 1980. « Pattern recognition analysis of gas chromatographic data. Geographic classification of wines of *Vitis Vinifera* cv. Pinot noir from France and the United States ». *J. Agric. Food Sci.*, **28**, 356-359
- MEDINA B., VAN ZELLER A.L., 1984. « Différenciation des vins de trois régions de France ». *Connaissance Vigne Vin*, **18**, 225-235.
- MORET I., CAPODAGLIO G., SCARPONI G. et ROMANAZZI, M., 1986. « Statistical evaluation of the group of five venetian wines from chemical measurements ». *Anal. Chim. Acta*, **191**, 331-350.
- STATISTICAL GRAPHICS CORPORATION, 1987. « *Statgraphics user's guide* ». Version 2.6. Rockville, Madison.
- SYMONDS P. et CANTAGREL R., 1982. « Application de l'analyse discriminante à la différenciation des vins ». *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **75**, 63-74
- VASCONCELOS A.M. et CHAVES H.J., 1989. « Characterization of elementary wines of *Vitis Vinifera* varieties by pattern recognition of free amino acid profiles ». *J. Agric. Food Chem.*, **37**, 931-937.