

UTILISATION DE QUELQUES ÉLÉMENTS MINÉRAUX DANS LA DIFFÉRENCIATION DES VINS DE GALICE DE CEUX D'AUTRES RÉGIONS D'ESPAGNE

C. HERRERO-LATORRE*, B. MEDINA**

* Colegio Universitario de Lugo. Dpt Química Analítica, Nutrición y Bromatología,
Universidad de Santiago. 27002 Lugo, (Espagne).

** Laboratoire interrégional de la Concurrence, Consommation
et de la Répression des Fraudes, 33405 Talence Cédex (France).

Résumé : *Les profondes différences qui existent entre les trois Appellations d'Origine de Galice quant au sol, au climat, au cépage sont la cause d'importantes différences analytiques que l'on retrouve dans les divers vins produits. Ces différences s'expriment particulièrement dans les composants minoritaires comme les éléments minéraux. L'étude des oligo-éléments comme le lithium, le baryum, le rubidium et le manganèse ont mis en évidence les différences existantes et ont permis la différenciation géographique entre les vins des trois Appellations de Galice, mais aussi des vins de Galice par rapport aux vins d'autres régions d'Espagne.*

INTRODUCTION

La Galice est une région vitivinicole hétérogène du Nord-Ouest de l'Espagne où on peut trouver trois Appellations d'Origine : Ribeiro, Rias Baixas et Valdeorras, celles-ci comportent des différences notables quant au climat, au sol et au cépage cultivé. Cette diversité bioclimatique justifie les différences analytiques importantes entre les vins produits par ces trois régions.

Les travaux de INIGUEZ (1980) ont mis en évidence des différences pour quelques constituants des vins d'autres régions d'Espagne et particulièrement sur les trois "sous-régions" de l'Appellation d'Origine Rioja. GONZALEZ-LARRAINA (1987) sur une étude de 100 vins rouges de Rioja a montré par l'utilisation de méthodes d'analyses multidimensionnelles pour l'interprétation des résultats, le rôle important que jouent certains composants minoritaires dans la différenciation des vins des différentes régions françaises et du bordelais en particulier en utilisant leur teneur en lithium et rubidium.

Nous avons considéré qu'il était intéressant d'étudier de façon approfondie les possibilités d'identification des Appellations de Galice et la différenciation des vins de ceux d'autres régions d'Espagne sur la base de leur teneur en métaux en particulier en lithium, rubidium et en manganèse.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

26 vins blancs et rouges des trois Appellations d'Origine de Galice, des millésimes 1988 et 1989 ont été analysés. Ces vins n'ont suivi aucun traitement œnologique susceptible de modifier leur composition.

I — SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les techniques analytiques employées pour la détermination des ions métalliques, objet de notre étude, ont été la spectrophotométrie d'émission atomique pour le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium, la spectrophotométrie d'absorption atomique pour le fer, le cuivre, le calcium et le manganèse et la spectrophotométrie d'émission avec une source de plasma (Direct Current Plasma, soit DCP) pour le titane, le baryum, le strontium et le vanadium. Nous avons travaillé avec le spectrophotomètre Varian AA-575 et le DCP Spectraspan IV.

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 les cas (DGCCRF, 1990).

II — INFORMATIQUE ET STATISTIQUE

Le traitement des données a été réalisé sur ordinateurs Macintosh. Le programme utilisé : CENO 89 (1989) est un sous-ensemble "maison" du logiciel ADDAD (1985), comportant les analyses multidimensionnelles suivantes :

- Composantes principales
- Factorielle des correspondances (BENZECRI, 1980)
- Factorielle discriminante (ROMEDER, 1973).

Il comporte également une version de PLS (WOLD et *al.*, 1985, PINA et *al.*, 1986).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous avons travaillé avec trois tableaux de données. Les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

Nous avons essayé de trouver les variables les plus discriminantes pour obtenir une différenciation entre les Appellations d'Origine de Galice : Ribeiro, Rias Baixas et Vadeorras, ainsi que pour différencier les vins de Galice des Vins de Rioja et de ceux du reste de l'Espagne. L'étude statistique suivante va permettre de préciser objectivement si les métaux peuvent être utilisés pour arriver à notre objectif signalé plus haut.

TABLEAU I

Origine des données utilisées pour les classifications.

ORIGINE DES VINS	NOMBRE DE VINS	TYPES DE VINS	RÉFÉRENCE
Galice	26	14B 12R	Cet article (Tableau I bis)
Rioja	50	50R	Gonzalez-Larraina, 1987
Espagne	57	17B 40R	Fernandez-Pereira, 1987

B : Blanc R : Rouge.

I — DIFFÉRENCIATION DES TROIS APPELLATIONS DE GALICE

L'analyse en composantes principales (figure 1) montre qu'il existe une séparation naturelle entre les échantillons des différentes Appellations. Les axes 1 et 2 représentent à eux seuls 47 p. cent de la variation totale, et les axes 1, 2 et 3 en représentent 63 p. cent. Le premier axe sépare les 3 régions Ribeiro, Valdeorras et Rias Baixas. L'axe 2 sépare Rias Baixas de Valdeorras. Sur ce plan on constate également une séparation suivant le millésime (1988 ou 1989).

L'utilisation de l'ensemble des métaux pour une classification selon l'analyse discriminante conduit à 93 p. cent de bon classement; un vin de Ribeiro est classé en Valdeorras et un vin de Valdeorras est classé en Ribeiro. La même méthode de classification en utilisant les 4 premières variables donne un classement correct à 89 p. cent (tableau II).

TABLEAU II

Classement des vins des trois appellations d'Origine de Galice.

NOMBRE DE VARIABLES UTILISÉS	VARIABLES	POURCENTAGE D'INDIVIDUS BIEN CLASSÉS	NOMBRE DE VINS MAL CLASSÉS
3	Ba, Rb, Li,	85 %	4
4	Ba, Rb, Li, Fe	89 %	3
5	Ba, Rb, Li, Fe, Mn	93 %	2

II — DIFFÉRENCIATION DES VINS DE GALICE ET DES VINS DE RIOJA

Nous avons travaillé dans ce cas avec les vins rouges de Galice et les vins de Rioja. L'analyse en composantes principales montre que les axes 1 et 2 représentent 51 p. cent de la variation totale, le manganèse étant l'élément qui intervient en premier pour la construction de l'axe 1 qui sépare les vins galiciens de ceux de Rioja. Le lithium et le potassium interviennent sur l'axe 2 (figure 2).

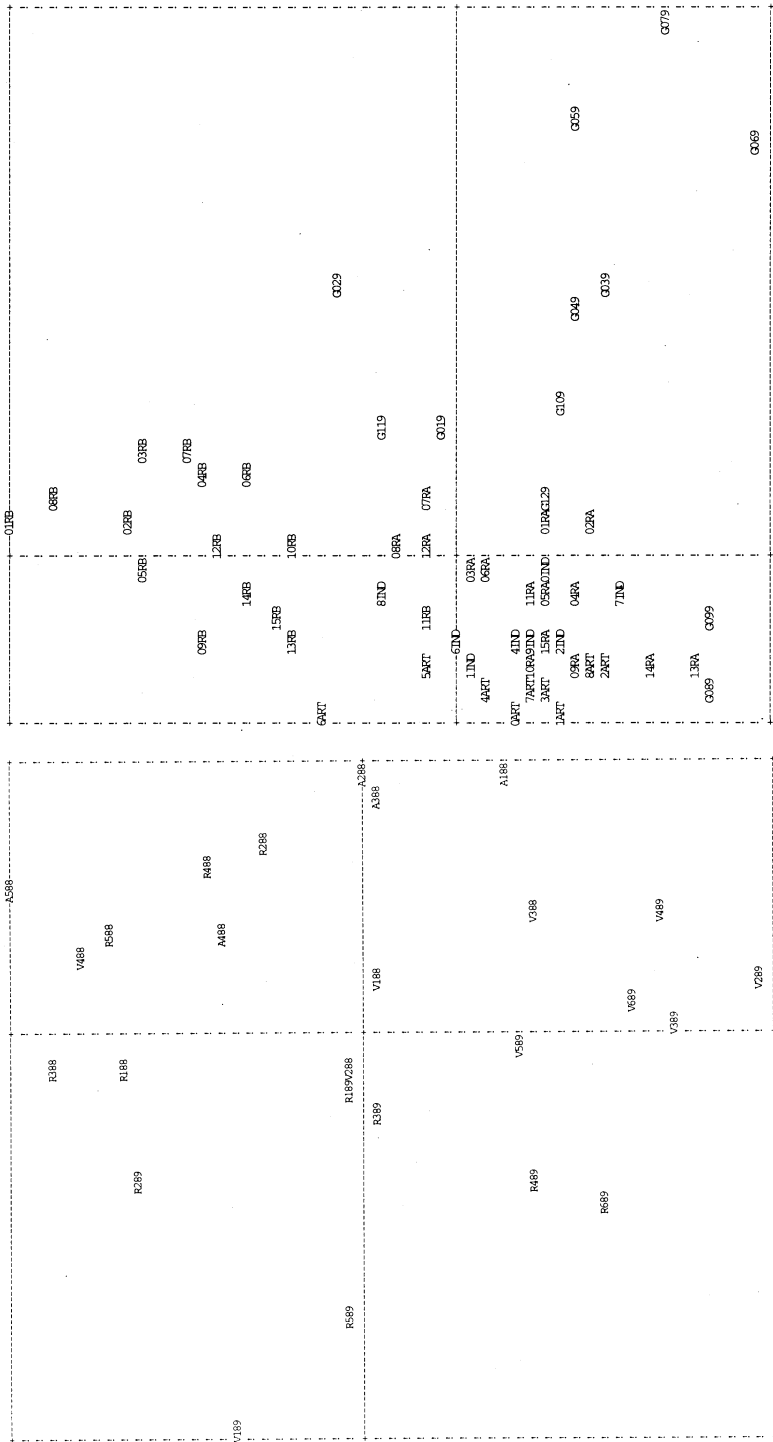


Fig. 1. — Analyse en composantes principales des vins des trois Appellations de Galice.

Fig. 2. — Analyse en composantes principales des vins de Rioja et de Galice.

TABEAU I BIS

Teneur en éléments minéraux des vins de Galice (mg/l).

CODE VIN	Li	Rb	K	Fe	Na	Cu	Ca	Mn	Sr	Ba
R188	0,04	1,2	740	3,7	26	0,6	74	2,3	0,9	0,16
R288	0,02	0,8	460	3,1	55	0,1	99	2,1	0,5	0,10
R388	0,06	0,6	950	5,1	44	0,2	81	1,0	1,6	0,16
R488	0,02	1,1	580	1,5	48	0,7	76	2,4	0,6	0,11
R588	0,04	0,9	520	4,5	23	0,9	79	2,1	1,0	0,11
R190	0,05	1,0	1130	7,2	54	0,1	74	2,3	0,8	0,25
R290	0,05	1,3	910	11,3	58	0,1	64	3,8	1,2	0,22
R390	0,02	1,6	1150	10,2	24	0,6	90	2,3	0,6	0,20
R490	0,03	1,7	1120	9,9	12	0,3	91	4,0	0,5	0,24
R590	0,04	2,3	1120	12,7	37	0,6	91	3,4	0,7	0,32
R690	0,03	2,5	1430	9,6	15	0,3	114	4,5	0,6	0,28
A188	0,01	2,1	670	3,6	14	0,1	78	1,3	0,4	0,08
A288	0,01	2,3	760	2,9	79	0,1	81	1,2	0,4	0,09
A388	0,01	1,8	780	1,8	62	0,3	128	2,6	0,5	0,07
A488	0,01	2,2	670	13,8	62	1,1	111	2,4	0,7	0,10
A588	0,03	0,7	760	7,6	103	0,8	68	1,0	0,8	0,09
V188	0,04	0,0	830	7,6	12	0,3	77	1,2	0,6	0,16
V288	0,04	0,3	740	12,9	20	0,1	109	1,7	0,6	0,17
V388	0,02	0,1	760	7,1	14	0,2	72	1,2	0,4	0,24
V488	0,02	0,4	340	7,6	43	1,3	119	2,2	0,9	0,13
V190	0,04	2,0	1250	17,4	16	1,4	69	3,1	0,6	0,26
V290	0,02	0,4	1570	5,7	11	0,1	78	0,7	0,3	0,28
V390	0,02	0,7	1570	5,1	11	0,1	111	1,0	0,5	0,25
V490	0,01	1,2	1000	5,4	24	0,1	95	3,6	0,4	0,22
V590	0,03	0,4	1150	10,4	45	0,3	108	1,4	0,5	0,26
V690	0,02	0,8	1230	7,4	19	0,1	112	2,0	0,6	0,26
Moyenne	0,028	1,17	930,4	7,50	35,8	0,41	90,3	2,19	0,65	0,185
Écart Type	0,014	0,74	326,3	4,01	24,2	0,40	18,2	1,03	0,27	0,076
Coefficient de variation	50,39	63,4	35,1	53,5	67,6	97,3	20,2	46,9	42,1	40,9

L'analyse discriminante conduit à 92 p. cent de bon classement en utilisant seulement le manganèse. Avec trois métaux, on arrive à une classification à 100 p. cent des vins (tableaux III et figure 3).

TABLEAU III
Classement des vins de Rioja et de Galice.

NOMBRE DE VARIABLES UTILISÉS	VARIABLES	POURCENTAGE D'INDIVIDUS BIEN CLASSÉS	NOMBRE DE VINS MAL CLASSÉS
1	Mn	92 %	5
2	Mn, K	97 %	2
3	Mn, K, Na	100 %	0

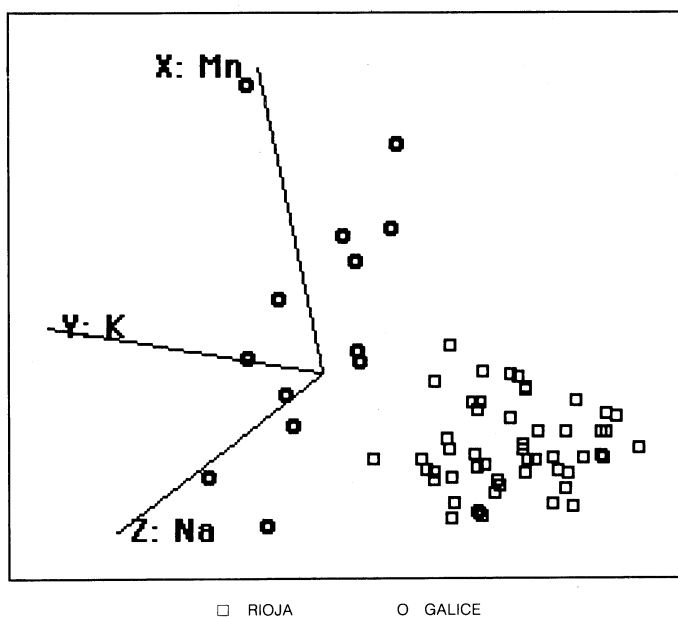


Fig. 3. — Projection des vins de Rioja et de Galicia sur les axes manganèse, sodium et potassium.

III — DIFFÉRENCIATION DES VINS DE GALICE ET DES VINS DU RESTE DE L'ESPAGNE

Nous avons travaillé avec 26 vins de Galice et 53 vins d'autres Appellations d'Espagne.

Dans l'analyse en composantes principales, les axes factoriels 1 et 2 représentent 41 p. cent de la variation totale. Le manganèse et le rubidium sont les éléments qui interviennent sur l'axe 1, le lithium et le baryum interviennent sur l'axe 2. Le manga-

nèse est l'ion métallique le plus important pour la différenciation des vins de Galice des vins des autres régions d'Espagne, confirmant les résultats de la deuxième partie (Vins de Galice, Vins de Rioja). On peut classer correctement à 85 p. cent une série de 79 vins de Galice et d'autres appellations d'Espagne (moyenne des vins de Galice : 2,2 mg de manganèse par litre, moyenne des autres vins d'Espagne : 0,8 mg de manganèse par litre).

IV — INTERPRÉTATION

Le lithium est un métal alcalin présent dans le sol en petites quantités, et particulièrement abondant dans le sol qui repose sur une roche mère granitique. On le trouve dans les vins en des concentrations faibles, inférieures à 50 μg par litre (MEDINA et SUDRAUD, 1979). AMERINE (1980) trouve des quantités de lithium comprises entre 10 et 110 μg par litre avec une moyenne de 49 dans les vins californiens. Cette moyenne est supérieure aux quantités détectées dans les vins français (MEDINA et VAN ZELLER, 1984), (RIZZON, 1985), (LACASTA, 1982), autour de 10 μg par litre. LARRECHI (1986) trouve dans les vins catalans des valeurs moyennes proches de 50 μg par litre, semblables à celles trouvées par FERNANDEZ-PEREIRA (1987) dans les vins espagnols. Mis à part le type de sol, il existe d'autres facteurs qui influent sur la teneur en lithium comme le cépage, le type de vin, l'année et le temps de vieillissement en bouteille (MEDINA et SUDRAUD, 1979). RIZZON (1985) et LACASTA (1982) trouvent que la durée de macération influe sur la teneur en lithium.

Le rubidium est un métal peu étudié dans les vins. AMERINE (1980) donne pour les vins californiens et allemands des teneurs moyennes de 1,21 et 0,61 mg par litre respectivement; VAN ZELLER (1983) trouve dans les vins rouges français des teneurs moyennes de 0,5 mg par litre alors que RIZZON (1985), reliant la teneur en rubidium à l'intensité de macération, donne des niveaux moyens très supérieurs; 2,1 mg par litre pour les rouges de Bordeaux et 1,1 mg par litre pour les blancs. FERNANDEZ-PEREIRA et *al.*, (1987) trouvent pour les vins espagnols une concentration moyenne de 0,86 mg par litre. LACASTA (1982) trouve que le rubidium est l'ion le plus utile pour la différenciation de vins des sous-régions de Bordeaux et avec le lithium, classe correctement à 84 p. cent une série de 64 vins de Médoc et de Saint-Émilion.

Le manganèse est un cation insuffisamment étudié. Pour RIBÉREAU-GAYON et *al.*, (1976), la quantité de manganèse est caractéristique de la région productrice, et dans les vignes cultivées sur des terrains riches en manganèse on obtient des vins avec des teneurs élevées en ce métal. AMERINE (1980) rejette l'idée ancienne et répandue que les vins provenant d'hybrides producteurs directs ont de fortes teneurs en manganèse. Il trouve également un rapport entre un été chaud et un niveau élevé en ce métal, ce qui confirme les données de MEDINA (1973). Un autre rapport entre le niveau de manganèse et le degré de macération semble exister, les pépins ont une teneur en manganèse 3 fois plus élevée que les pellicules et 33 fois plus que la pulpe (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1976). Par contre, RIZZON (1985) dans un travail sur la macération trouve des teneurs peu différentes entre les vins rouges et les vins blancs. AMERINE (1980) pour des vins de différents pays donne des teneurs autour de 1 mg

par litre, chiffre confirmé par LARECHI (1986) pour des vins catalans, par MEDINA et VAN ZELLER (1984) pour des vins français et par FERNANDEZ-PEREIRA (1987) pour des vins espagnols; par contre les vins de Galice semblent avoir des teneurs plus élevées. ZIGORI (1985) dans un travail sur 309 vins de 14 régions d'Albanie, trouve des valeurs qui oscillent entre 0,67 et 3,26 mg par litre pour les vins blancs et entre 0,81 et 2,70 mg par litre pour les vins rouges, ces valeurs reflétant la teneur en manganèse du sol. CERRUTI et *al.*, (1984) et FINOLI et *al.*, (1986) donnent une valeur moyenne pour la teneur en manganèse des vins italiens de 0,8 mg par litre. GONZALEZ-LARRAINA et MEDINA (1987) trouvent que le manganèse est l'ion le plus important pour la différenciation des trois sous-régions Rioja et, avec le lithium, le potassium et le fer, classent correctement à 93 p. cent une série de 50 vins de Rioja.

Les données sur les teneurs en baryum des vins sont rares. KWAN et *al.*, (1979) trouvent que les valeurs fournies par un DCP sont un facteur clé pour différencier les vins de France de ceux des États-Unis; ces teneurs varient de 0,07 à 0,4 mg par litre.

Le baryum, le rubidium et le lithium sont les éléments les plus importants pour la classification des trois Appellations de Galice. Les niveaux obtenus sont normaux si on s'en tient aux données rapportées par la plupart des chercheurs. Le manganèse est le cation le plus utile pour la différenciation des vins de Galice des vins de Rioja et des autres régions d'Espagne. Les teneurs très élevées de ce métal dans les vins de Galice (Teneur moyenne : 2,2 mg par litre) semblent être dues aux terrains riches en manganèse où les vignes sont cultivées, ce qui confirme les données de FERNANDEZ-PEREIRA (1987). Un fait semblable a été remarqué pour les vins doux naturels de Banyuls (CUNHA TEIXEIRA, 1987).

CONCLUSION

Il est clair qu'avec un petit nombre de variables on sépare bien les différentes Appellations de Galice et les vins de Galice des vins de Rioja et d'autres régions d'Espagne.

Comme il a été montré pour d'autres régions (KWAN et *al.*, 1979; MEDINA et VAN ZELLER, 1984; GONZALEZ-LARRAINA et MEDINA, 1987), l'empreinte métallique du vin, quand les métaux sont bien choisis, semble bien caractéristique du lieu de production. Utiliser un plus grand nombre de métaux parmi ceux couramment dosés n'apporte pas de précision supplémentaire dans la classification.

Remerciements

Nous remercions l'Université de Santiago de Compostela (Espagne) pour son aide financière et le Laboratoire Interrégional de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes de Bordeaux (France) pour son aide technique, en particulier pour les expériences d'émission et d'absorption atomique ainsi que pour le traitement statistique des données.

Manuscrit reçu le 21 janvier 1991; accepté pour publication le 4 février 1991.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADDAD, 1985. Association pour le développement et la diffusion de l'analyse des données. Laboratoire de Statistique, 4 place Jussieu, 75005 Paris.
- AMERINE M.A. et OUGH C.S., 1980. Methods for analysis of musts and wines. John Wiley & Sons, Ed. New-York.
- BENZECRI J.P. et Coll., 1980. L'analyse des données : II l'analyse des correspondances. Dunod ed. Paris.
- CERRITI G., FINOLI C., VECCHIO A. et GALKINA B., 1984. *Vignevini*, **11**, 27-30.
- CUNHA TEIXEIRA PESSANHA., 1987. Caractérisation chimique et sensorielle des Portos d'origine contrôlée. Analyse statistique des résultats et automatisation des dégustations. *Mémoire D.E.A.*, Institut d'Oenologie, Université de Bordeaux II.
- DGCCRF., 1990. Méthodes de dosage des éléments minéraux dans les vins. LIR de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.
- FERNANDEZ-PEREIRA C., ORTEGA J. et MARTIN A., 1987. Contribucion de elementos metalicos mayoritarios y traza a la caracterizacion de vinos espanoles. *Alimentaria* n° 1, 39-44.
- FINOLI C., GALKINA B. et VECCHIO A., 1986. *Tecnologie Alimentari-Imbottigliamento*, **11**, 39-42.
- GONZALEZ-LARRAINA H., 1987. Caracterizacion analitica de los vinos de Euzkalaherria. *Thèse Docteur*. Universidade Pais Vasco.
- GONZALEZ-LARRAINA H. 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.
- INIGUEZ M., 1980. Estudio de las relaciones enológicas sobre los vinos de Riojas. Servicio de Cultura de la Diputacion de Logrono.
- KWAN W.O., KOWALSKI B.R. et SKOGERBOE R.K., 1979. Pattern recognition analysis of elemental date; wines of *vitis vinifera* cv Pinot from France and the United States. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 1321-1326.
- LACASTA F., 1982. Dosage de quelques métaux dans les vins par spectrométrie d'absorption et d'émission de flamme. Rapport B.T.A.Ø., Station Agronomique-Oenologique de Talence, Bordeaux.
- LARRECHI M.S., 1986. Los iones metalicos en la diferenciacion de los vinos tintos de la denominacion de Origen de la Zona de Tarragona. *Thèse Docteur*, Universidad de Barcelona.
- MEDINA B., 1973. Le dosage du Manganèse dans le vin. *Diplôme National d'Oenologie*. Université de Bordeaux II.

- MEDINA B. et SUDRAUD P., 1979. Teneur des vins en lithium. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **72**, 65-71.
- MEDINA B. et VAN ZELLER A., 1984. Différenciation des vins de trois régions de France. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, 225-235.
- CENO 89 : DURCOS S., SAMYN L., SOEMEN J.M. et MEDINA B., 1989. Logiciel d'analyse de données sur Macintosh. *Maîtrise d'Informatique*, Université de Bordeaux I.
- PINA A., MITTON P. et COUET F., 1986. Logiciel d'analyse de données basé sur la méthode PLS. *Maîtrise d'Informatique*, Université de Bordeaux I.
- RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1976. Traité d'Oenologie. Sciences et Techniques du vin. Dunod Ed. Paris.
- RIZZON L., 1985. Incidence de la macération sur la composition chimique des vins. *Thèse*, Université de Bordeaux II.
- ROMEDER J.M., 1973. Méthodes et programmes d'analyse discriminante. Bordas Ed. Paris.
- VAN ZELLER A., 1983. Analyses multidimensionnelles appliquées aux déterminations chimiques et sensorielles des vins de trois régions de France. *D.E.A.*, Institut d'Oenologie. Université de Bordeaux II.
- WOLD S., MARTENS H. et WOLD H., 1983. The multiariate problem in chemistry solved by the PLS method. *Lectures notes in mathematics; Matix pencils*. Pit Hauset Conference 1982. Springer Verlag ed.
- ZIGORI V., 1985. Contenu en manganèse des vins d'Albanie. *Bull. Shkencave Nat.*, **39**, 4,41-60.