

CARACTÉRISATION ET CLASSIFICATION DE VINS BLANCS ESPAGNOLS AU MOYEN DE L'ANALYSE MULTIVARIABLE

CHARACTERISATION AND CLASSIFICATION OF SPANISH WHITE WINES BY MULTIVARIATE DATA ANALYSIS

Montserrat NAVARRO*, I. AROZARENA, Remedios MARIN et Ana CASP

Tecnología de Alimentos. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos.
Universidad Pública de Navarra. Campus Arrosadía s/n.
31006 Pamplona. (España)

Résumé : On a étudié des vins blancs originaires de deux régions espagnoles (Aragon et Navarre) élaborés à partir de trois cépages : Chardonnay, Grenache blanc et Macabeu. Les résultats de l'analyse des paramètres œnologiques simples, composés volatils majoritaires, 2,3-butanediol et glycérine ont été étudiés à l'aide des méthodes statistiques multivariées, essayant de caractériser et classer nos échantillons. L'analyse factorielle et l'analyse discriminante par degrés (stepwise) nous permettent de réussir la différenciation des vins de chaque région par rapport à la teneur en composants alcooliques. La caractérisation des différents cépages est plus complexe. L'application de l'analyse discriminante par degrés permet une classification correcte des échantillons selon le cépage.

Abstract : White wines from two Spanish regions (Aragón and Navarra) were studied. Wines were produced from grapes of three different varieties : Chardonnay, Garnacha and Macabeo. Oenological parameters (pH, rH, total acidity, ethanol, dry extract, ash, alkalinity of ash and colour), major volatile compounds (acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methanol, 1-propanol, isobutanol and isoamylalcohol), 2,3-butanediol and glycerol were analysed. Multivariate statistical methods were employed in wine differentiation and classification according to varietal and geographical origin. The multifactor ANOVA was employed for a preliminary study of the contribution of each analytical variable to the characterisation of wines according to region and variety. As a consequence, we excluded those variables that did not show a relevant role in the regional and varietal differentiation from the subsequent statistical treatments : rH, total acidity and methyl acetate. The results of the factor analysis shows a varietal factor (F1) and a regional factor (F2). F1 was correlated with 2,3-butanediol, 1-propanol, ash, pH and colour. Regional factor was basically correlated with methanol, isobutanol isoamyl alcohol and glycerol. Factor analysis provided a good description of the differences between production zones but grape variety characterisation was more difficult. Application of stepwise discriminant analyses to raw data resulted in satisfactory classification of wines according to variety. Chardonnay wines were correctly classified after the first step. The variables with the greatest discriminating power were 1-propanol and ash content. In contrast, isoamyl alcohols and colour played an important role in Garnacha and Macabeo wines classification. The result of discriminating analysis by production zone confirms the importance of alcoholic compounds to regional classification. The analysis of the standardised coefficients shows that the discriminant function correlates mainly with the parameters 2,3-butanediol, isoamyl alcohols and ethanol content. Ethanol is the variable with the greatest discriminating power to Aragón wines. The classification of Navarra wines is correlated with 2,3-butanediol and isoamyl alcohols.

Mots clés : vin blanc, variété, région, analyse factorielle, analyse discriminante.

Key words : white wine, variety, region, factor analysis, discriminant analysis.

INTRODUCTION

La participation de plusieurs facteurs dans la méthode d'élaboration du vin a une influence importante sur la composition et les caractéristiques qui font de chaque vin un produit différent.

La variété du raisin et sa région d'origine jouent un rôle important sur les propriétés du vin et de nombreux chercheurs étudient la possibilité d'une classification

et d'une différenciation des vins par rapport à ces deux facteurs.

La composition complexe du vin rend difficile la caractérisation et la classification. L'analyse multivariée est un outil qui permet d'obtenir une image simplifiée d'un grand nombre de résultats et, ainsi, de faciliter l'interprétation (Van DER VOET et DOORBOS, 1984 ; FORINA *et al.*, 1986 ; ARVANITOYANNIS *et al.*, 1999).

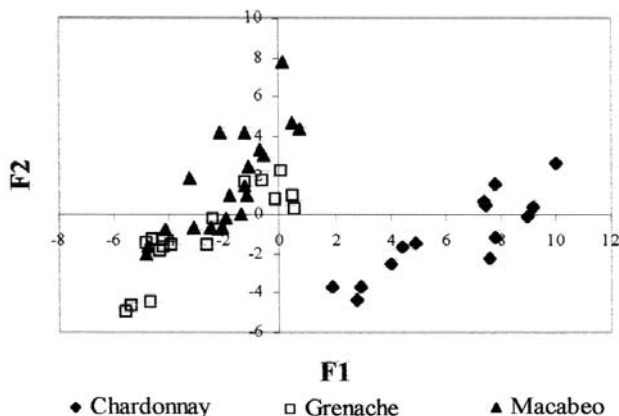


Fig. 1 - Distribution des vins sur le plan factoriel F1/F2 d'après la variété

Fig. 1 - Distribution of wines according to variety along F1 and F2

MEDINA *et al.* (1984) utilisent l'analyse en composantes principales pour arriver à classer les vins de trois régions françaises (Bordeaux, Bourgogne et Midi) selon leur teneur en composants volatils et acides gras. DAY *et al.* (1995) étudient aussi la classification des vins français en fonction de la différence de composition isotopique selon la région d'origine. L'analyse en composantes principales et l'analyse discriminante sont les techniques statistiques choisies par ces chercheurs.

L'application de l'analyse multivariable permet aussi de réaliser une caractérisation variétale. Les paramètres œnologiques simples, les acides gras (ETIÉVANT *et al.*, 1989), la teneur en anthocyanes (GONZALEZ-SAN JOSÉ *et al.*, 1990) et les composés volatils (FERREIRA *et al.*, 1995 ; GARCIA-JARÉS *et al.*, 1995) sont les variables utilisées pour la classification des vins selon le cépage.

Nous étudions ici des vins blancs issus de trois variétés (Chardonnay, Grenache et Macabeu) provenant de deux régions espagnoles (Aragon et Navarre). L'application des différentes techniques statistiques aux résultats de l'analyse de paramètres œnologiques, composés volatils majoritaires, glycérine et 2,3-butanediol permet d'étudier les différences entre les vins des deux régions et des trois variétés.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I - MATIÈRE PREMIÈRE

Pour la réalisation de ce travail, nous avons utilisé des vins blancs variétaux élaborés avec les cépages Chardonnay, Grenache blanc et Macabeu de la Navarre et d'Aragon (Espagne). Les vins étudiés provenaient des vendanges de 1993 - 1994 et ils étaient élaborés selon certaines conditions de vinification : récolte 11-

13oBe ; décuvage 1000 g ml⁻¹ ; utilisation de levures commerciales ; rendement du moût 50 p. cent ; SO₂ 4 g hl⁻¹ ; température de fermentation 18-20°C ; température de conservation 4°C.

II - MÉTHODES ANALYTIQUES

Les analyses suivantes ont été réalisées :

- pH : mesure directe avec un pH-mètre Crison micro pH 2000 (Norme CEE n° 2676/90).

- rH : mesure directe avec un pH-mètre Orion 720A équipé d'une électrode redox Orion 9678 BN remplie d'une solution Ag/AgCl Orion 900011 avec 10 p. cent d'alcool éthylique. Les dosages en mV sont exprimés en rH selon l'équation $rH = (EH (V) + 0.06 \text{ pH}) / 0.003$ (USSEGLIO-TOMASET, 1985).

- Acidité totale : méthode officielle CEE (Règlement CEE n° 2676/90). Les résultats sont exprimés en g l⁻¹ d'acide tartrique.

- Teneur en éthanol : méthode usuelle CEE (Règlement CEE n° 2676/90) et utilisation d'un distillateur œnologique Gibertini.

- Extrait sec : méthode unique CEE (Règlement CEE n° 2676/90) et utilisation d'un distillateur œnologique Gibertini. Les résultats sont exprimés en g l⁻¹.

- Cendres : méthode CEE (Règlement CEE n° 2676/90). Les résultats sont exprimés en g l⁻¹.

- Alcalinité des cendres : méthode CEE (Règlement CEE n° 2676/90). Les résultats sont exprimés en meq l⁻¹.

- Couleur : méthode O.I.V. (1977) et utilisation d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2101 PC.

- Composés volatils majoritaires : dosage par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode développée par BERTRAND et RIBÉREAU-GAYON (1972). Pour la réalisation des analyses, nous avons utilisé un chromatographe HP 5890 Series II, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et un intégrateur HP 3393 Series II. La colonne choisie était une colonne capillaire Carbowax 1500 sur Chromosorb à 15 p. cent, de 80-100 mesh, de 4 mètres de longueur et de 1/8 pouces de diamètre interne. Les composés suivants ont été dosés : acétaldéhyde, acétate de méthyle, acétate d'éthyle, méthanol, 1-propanol, alcool isobutylique (2-méthyl-1-propanol), alcools isoamyliques (3-méthyl-1-butanol et 2-méthyl-1-butanol). Les résultats sont exprimés en mg l⁻¹.

- Glycérine et 2,3-butanediol : dosage par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode déve-

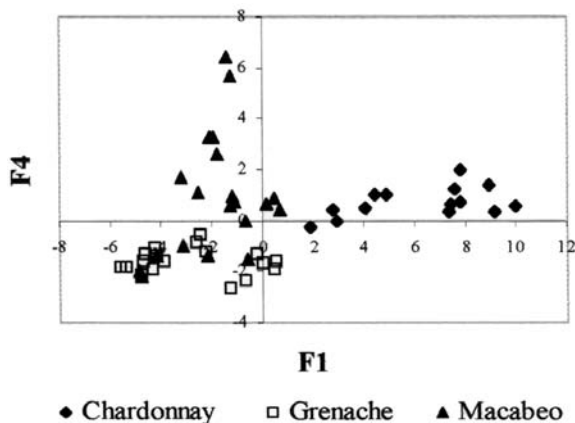


Fig. 2 - Distribution des vins sur le plan factoriel F1/F4 d'après la variété

Fig. 2 - Distribution of wines according to variety along F1 and F4

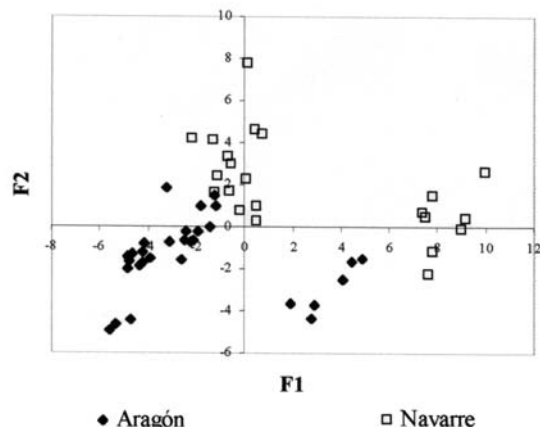


Fig. 3 - Distribution des vins sur le plan factoriel F1/F2 selon la région

Fig. 3 - Distribution of wines according to region along F1 and F2

loppée par VIALATTE (1976). Pour la réalisation des analyses, on a utilisé un chromatographe HP 5890 Series II, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et un intégrateur HP 3393 Series II. La colonne choisie était une colonne Chromosorb 101, de 80-100 mailles, de 2 mètres de longueur et de 1/8 pouces de diamètre interne. Les résultats sont exprimés en mg l^{-1} .

III - ANALYSE STATISTIQUE.

Pour l'analyse statistique des résultats, nous avons utilisé le logiciel Statgraphics Plus, version 1.4. (1995). L'analyse de variance, l'analyse factorielle et l'analyse discriminante par degrés (stepwise) ont été réalisées.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Pour commencer l'étude de nos résultats, nous avons fait une analyse de variance. Trois facteurs de variabilité sont choisis pour l'application de cette méthode : la variété du raisin, la région d'origine des vins et l'année de vendange. Cette analyse nous permettra de connaître les variables qui ont l'effet le plus important sur chaque variété et région.

Les résultats de l'application de cette méthode statistique sont montrés dans les tableaux I et II. Par rapport à la variété du raisin, seulement le rH, l'acidité totale et l'acétate de méthyle n'ont pas de différences significatives. Huit variables ont un effet spécialement important pour la différenciation des nos vins variétaux ($p < 0.0001$) : pourcentage d'éthanol, 2,3-butanediol, 1-propanol, alcools isoamyliques, cendres, pH, acétaldéhyde et alcool isobutylique. Le 1-propanol, l'alcool isobutylique, les alcools isoamyliques et la teneur en alcool ont des teneurs significativement différentes

entre nos trois variétés. Le 1-propanol, les alcools isoamyliques, le pH et le 2,3-butanediol sont des variables qui présentent aussi des différences significatives importantes parmi différentes variétés de vins rouges étudiés par AROZARENA *et al.* (2000). Le pH, les cendres et la concentration du 2,3-butanediol présentent un effet de discrimination important des vins de Chardonnay qui ont les teneurs les plus élevées pour ces trois variables (tableau I). La variété Chardonnay est aussi la plus riche en 1-propanol et teneur alcoolique, tandis que les vins de Macabeo ont les concentrations les plus élevées en alcools isoamyliques et isobutylique. L'acétaldéhyde est l'unique variable qui ait des valeurs significativement différentes pour les vins de Grenache. Cette variété présente la plus faible concentration en acétaldéhyde.

Par rapport à la région d'origine des nos vins, les composés volatils ont un effet de différenciation plus important que d'autres paramètres physico-chimiques classiques. Pour la plupart de ces dernières variables, nous n'avons pas trouvé de différences significatives. Seuls le degré alcoolique, la couleur et les cendres ont des teneurs significativement différentes entre les vins de l'Aragon et de la Navarre. Or, pour AROZARENA *et al.* (2000), les variables physico-chimiques et spécialement le pH, l'acidité totale, l'extrait sec, la couleur et la teneur en anthocyanes présentent le plus important poids de discrimination dans le cas des vins rouges. Pour nos vins blancs, le degré alcoolique a l'effet le plus important. Les vins d'Aragon ont les valeurs supérieures pour cette caractéristique. Le degré alcoolique est aussi une des variables les plus significatives quant à la distinction des trois zones de la Rioja (Espagne) dans le travail réalisé par TAPIAS *et al.*

TABLEAU I
Analyse de variance sur trois facteurs : moyenne et écart-type pour chaque groupe de variation (variétés^a, région et année de vendange)
Table I - Three-way analysis of variance : mean values and standard error for each group of variation (variety^a, region and vintage)

	Variété			Région			Année vendange		
	Chardonnay	Grenache blanc	Macabeu	Aragon	Navarra	1993	1994	1994	
	14b	18	20	30	22	36	36	16	
Couleur	0,109 ± 0,010a	0,074 ± 0,008b	0,077 ± 0,005b	0,068 ± 0,006	0,106 ± 0,007	0,093 ± 0,004	0,081 ± 0,007	0,081 ± 0,007	
pH	3,30 ± 0,04a	2,90 ± 0,03	2,99 ± 0,02c	3,03 ± 0,02	3,10 ± 0,03	3,04 ± 0,01	3,09 ± 0,03	3,09 ± 0,03	
rH	9,9 ± 0,2a	10,5 ± 0,2b	10,0 ± 0,1a	10,3 ± 0,1	10,0 ± 0,2	10,1 ± 0,1	10,2 ± 0,2	10,2 ± 0,2	
Acidité totale	5,8 ± 0,3a	6,1 ± 0,2a	5,8 ± 0,1a	6,1 ± 0,1	5,7 ± 0,2	6,3 ± 0,1	5,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2	
Degré alcoolique	14,3 ± 0,1a	10,9 ± 0,1b	12,8 ± 0,1c	13,8 ± 0,1	11,6 ± 0,1	12,8 ± 0,01	12,6 ± 0,1	12,6 ± 0,1	
Extrait sec	22,3 ± 1,2a	16,5 ± 1,0b	18,3 ± 0,6c	19,6 ± 0,7	18,5 ± 0,8	19,7 ± 0,4	18,4 ± 0,8	18,4 ± 0,8	
Cendres	1,63 ± 0,06a	1,06 ± 0,04b	1,02 ± 0,03b	1,13 ± 0,03	1,34 ± 0,04	1,26 ± 0,02	1,22 ± 0,04	1,22 ± 0,04	
Alcalinité des cendres	21,9 ± 1,1a	15,5 ± 0,9b	16,1 ± 0,06b	16,8 ± 0,7	19,0 ± 0,8	20,1 ± 0,4	15,6 ± 0,8	15,6 ± 0,8	
Acétaldéhyde	61 ± 8a	13 ± 6b	52 ± 4a	55 ± 5	30 ± 6	35 ± 3	49 ± 6	49 ± 6	
Acétate de méthyle	18 ± 4a	18 ± 3a	19 ± 2a	19 ± 2	17 ± 2	20 ± 1	16 ± 2	16 ± 2	
Acétate d'éthyle	98 ± 8a	60 ± 7b	68 ± 4b	88 ± 5	63 ± 6	88 ± 3	63 ± 6	63 ± 6	
Méthanol	83 ± 15a	89 ± 12a	117 ± 8b	90 ± 9	103 ± 11	110 ± 5	83 ± 11	83 ± 11	
1-propanol	40,9 ± 1,2a	16,7 ± 0,9b	19,4 ± 0,6c	19,8 ± 0,7	31,6 ± 0,8	25,1 ± 0,4	26,3 ± 0,8	26,3 ± 0,8	
Alcool isobutylique	39 ± 4a	54 ± 3b	62 ± 2c	38 ± 2	66 ± 3	53 ± 1	50 ± 3	50 ± 3	
Alcools isoamyliques	154 ± 8a	184 ± 6b	250 ± 4c	179 ± 5	213 ± 5	193 ± 3	199 ± 5	199 ± 5	
2,3-butanédiol	591 ± 18a	244 ± 14b	252 ± 9b	340 ± 11	385 ± 12	343 ± 6	381 ± 12	381 ± 12	
Glycérine	6 164 ± 336a	5058 ± 268b	6476 ± 175a	5559 ± 203	6240 ± 234	5500 ± 117	6299 ± 234	6299 ± 234	

Pour les variétés, les moyennes suivies de la même lettre en présentent pas des différences significatives pour un niveau de signification de 95 p. cent
 In the case of varieties, means followed by the same letter were not significantly different at 95 p. cent confidence level
 b : Nombre d'échantillons - b : Number of samples

TABLEAU II
Analyse de variance sur trois facteurs : valeurs de F et p pour chaque groupe de variation (variété, région et année de vendange)
et pour les interactions^a correspondantes

Three-way analysis of variance : F-ratios and p-values for each of three factors (variety, region and vintage) and for their interactions^a

Variable	Variété (V) (2, 42) ^b	Région (R) (1, 42)	Vendange (Av) (1, 42)	V x R (2, 42)	V x Av (2, 42)	R x Av (1, 42)
Couleur	3,4 (0,0426)	12,1 (0,0012)	2,0 (0,1569)	1,0 (0,3723)	0,8 (0,4338)	13,0 (0,0008)
pH	26,9 (0,0000)	3,1 (0,0850)	3,5 (0,0674)	9,0 (0,0005)	5,6 (0,0070)	0,2 (0,6237)
rH	2,5 (0,0940)	1,1 (0,2961)	0,2 (0,6581)	0,24 (0,7896)	1,5 (0,2353)	0,5 (0,4500)
Acidité totale	0,7 (0,4803)	1,5 (0,2267)	14,9 (0,0004)	1,5 (0,2178)	0,7 (0,4880)	1,8 (0,1764)
Degré alcoolique	139,0 (0,0000)	195,3 (0,0000)	1,1 (0,2951)	30,0 (0,0000)	67,41 (0,0000)	154,7 (0,0000)
Extrait sec	5,2 (0,0090)	0,8 (0,3664)	2,0 (0,1592)	0,5 (0,5757)	1,1 (0,3389)	1,0 (0,3186)
Cendres	41,6 (0,0000)	12,5 (0,0010)	0,6 (0,4162)	19,6 (0,0000)	4,9 (0,0113)	5,6 (0,0223)
Alcalinité des cendres	9,4 (0,0004)	3,5 (0,0653)	27,9 (0,0000)	1,1 (0,3332)	6,4 (0,0036)	5,8 (0,0203)
Acétaldehyde	15,8 (0,0000)	8,6 (0,0053)	4,7 (0,0345)	3,6 (0,0359)	6,8 (0,0026)	5,9 (0,0190)
Acétate de méthyle	0,1 (0,8909)	0,1 (0,7125)	3,1 (0,0842)	0,5 (0,5959)	0,6 (0,5491)	1,4 (0,2403)
Acétate d'éthyle	4,9 (0,0118)	7,8 (0,0076)	13,6 (0,0006)	4,3 (0,0189)	7,8 (0,013)	1,7 (0,1943)
Méthanol	4,2 (0,0217)	0,6 (0,4401)	4,8 (0,0335)	0,6 (0,5154)	0,1 (0,8346)	1,2 (0,2785)
1-propanol	115,5 (0,0000)	91,5 (0,0000)	1,8 (0,1810)	41,1 (0,0000)	14,5 (0,0000)	11,33 (0,0016)
Alcool isobutylique	12,7 (0,0000)	44,3 (0,0000)	0,6 (0,4106)	1,2 (0,2949)	4,0 (0,2338)	7,5 (0,0089)
Alcools isoamyliques	102,9 (0,0000)	16,9 (0,0002)	1,1 (0,3003)	4,2 (0,0213)	3,1 (0,0547)	7,8 (0,0078)
2,3-butanediol	128,9 (0,0000)	6,0 (0,0182)	7,9 (0,0073)	8,8 (0,0006)	23,0 (0,0000)	20,4 (0,0000)
Glycérine	12,5 (0,0001)	3,7 (0,0590)	9,3 (0,0039)	1,5 (0,2232)	3,1 (0,0523)	28,6 (0,0000)

a : 95 % signification - 95 p. cent significant level - b : degrés de liberté - degrees of freedom

TABLEAU III
Résultats de l'analyse factorielle
Results of factor analysis

Variable	Communalité	Facteurs			
		F1	F2	F3	F4
		Valeur propre	3,02	1,76	1,31
		4,80	3,02	1,76	1,31
		34,32	21,62	12,59	9,40
		Ponctuation après rotation varimax			
Couleur	0,764	0,767	0,362	-0,210	0,001
pH	0,822	0,787	-0,004	0,320	0,315
Degré alcoolique	0,830	0,143	-0,135	0,156	0,875
Extrait sec	0,584	0,304	-0,090	0,677	0,155
Cendres	0,823	0,794	-0,164	0,403	0,052
Alcalinité des cendres	0,802	0,661	0,017	0,601	-0,054
Acétaldéhyde	0,713	-0,005	0,110	-0,024	0,836
Acétate d'éthyle	0,711	0,080	0,053	0,835	0,067
Méthanol	0,777	-0,049	0,855	0,207	-0,009
1-propanol	0,843	0,897	0,178	0,054	-0,051
Alcool isobutylique	0,754	0,202	0,817	-0,041	-0,209
Alcools isoamyliques	0,809	-0,146	0,693	-0,450	0,322
2,3-butanediol	0,852	0,910	-0,079	0,115	0,065
Glycérine	0,820	0,235	0,608	-0,541	0,317

(1987). Les différentes conditions climatiques de ces régions ont un rôle important.

Parmi les composés volatils, il faut noter les valeurs significatives du 1-propanol et de l'alcool isobutylique ($p < 0.0001$). Les vins de la Navarre ont les plus grandes concentrations de ces deux composés et d'ailleurs ils sont, sauf pour l'acétaldéhyde, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle, les plus riches en composants volatils.

La variabilité des résultats selon l'année de vendange est moins importante. Seulement sept variables présentent des différences significatives selon la récolte : l'alcalinité des cendres, l'acidité totale, l'acétaldéhyde, l'acétate d'éthyle, l'alcool méthylique, le 2,3-butanediol et la glycérine. Cependant, il y a des interactions plus importantes entre l'année et la variété du raisin qu'entre l'année et la région.

MORET *et al.* (1994) ne trouvent pas non plus une variabilité remarquable selon l'année de vendange sur les vins blancs qui ont fait l'objet de leur étude. Aussi bien les variables œnologiques classiques que les composés responsables de l'arôme n'ont pas une grande variabilité. Pour ces auteurs, seules les teneurs en acides organiques, en cendres et l'alcalinité des cendres ont quelques différences significatives par rapport à l'année.

L'interaction variété-région a aussi une signification importante pour quelques variables. Elle est spécialement significative pour le degré alcoolique, les cendres et le 1-propanol.

L'analyse de variance nous permet de choisir 14 variables pour la réalisation d'autres analyses statistiques. Le rH, l'acidité totale et l'acétate de méthyle n'ont pas de signification ni pour l'étude des variétés ni pour l'étude des régions. Ces trois variables ne feront pas partie de l'ensemble des résultats utilisés pour la caractérisation et la discrimination de nos vins.

L'analyse factorielle nous permettra de réduire le nombre de variables et d'expliquer le plus grand pourcentage de la variabilité des données initiales, en facilitant l'interprétation des résultats.

L'application de cette analyse nous permet d'extraire quatre facteurs (valeur propre > 1) qui expliquent le 77,93 p. cent de la variabilité. Les facteurs extraits ont subi une rotation varimax pour simplifier leur caractérisation. Le résultat de l'analyse factorielle se montre dans le tableau III.

La distribution de nos vins sur le plan factoriel F1/F2 (figure 1) permet la différenciation des vins de Chardonnay qui se trouvent du côté positif de l'axe correspondant au premier facteur. Le 2,3-butanediol, le 1-propanol, les cendres, le pH et la couleur sont les variables avec la ponctuation la plus importante dans ce facteur (F1). On a trouvé quelques corrélations linéaires parmi ces variables ($p < 0,001$) : 2,3-butanediol et 1-propanol ($r = 0,89$), cendres et pH ($r = 0,85$). Le deuxième facteur ne permet pas la discrimination parmi les vins de Grenache et Macabeu. En effet, ces varié-

tés ont une teneur semblable en composants alcooliques (tableau I) ce qui empêche au facteur F2 (caractérisé par l'alcool méthylique, l'alcool isobutylique, les alcools isoamyliques et la glycérine) de réussir la différenciation.

La figure 2 montre la distribution de nos vins selon les facteurs F1/F4. Le facteur F4 permet une meilleure différenciation des vins de Grenache et Macabeu selon le degré alcoolique et la teneur en acétaldéhyde. Les vins de la variété Macabeu se trouvent localisés vers le coté positif de l'axe F4 ; les teneurs en alcool éthylique et acétaldéhyde sont importantes pour la caractérisation de ces vins. En effet, les vins de Macabeu ont une plus grande concentration en ces deux composés que les vins de Grenache (tableau I). DE LA PRESA-OWENS *et al.* (1995) ont trouvé aussi dans les vins de Macabeu des teneurs plus importantes que dans les vins d'autres variétés blanches. Il est connu que des concentrations importantes d'acétaldéhyde ont une influence négative sur l'arôme du vin (GARCIA-JARÉS C. *et al.*, 1995). Les vins de Grenache, qui se trouvent du coté négatif de l'axe F4, subissent une moindre influence de cette variable et donc un effet négatif moindre de l'acétaldéhyde sur leur qualité aromatique.

La caractérisation et la différenciation selon la région d'origine sont plus complexes. La représentation des vins sur le plan F1/F2 (figure 3) permet la discrimination des vins de chaque région par rapport au deuxième facteur. Les vins de la Navarre se trouvent du coté positif de l'axe F2 tandis que les vins d'Aragon se trouvent du coté négatif. En accord avec la caractérisation déjà faite pour le F2, la teneur en composants alcooliques permet la différenciation des vins des deux régions étudiées.

D'ailleurs, il est possible d'observer un petit élargissement des groupes vers la droite du graphique. Le facteur F1 produit une différenciation des vins dans chaque région, car les vins situés du coté positif de l'axe F1 appartiennent à la variété Chardonnay. Ce résultat nous permet de qualifier le facteur F1 comme facteur variétal et le facteur F2 comme facteur régional.

Contrairement à ce dernier résultat, dans une étude semblable réalisée par AROZARENA *et al.* (2000) sur des vins rouges, c'est le facteur caractérisé par le pH, les cendres, l'acidité totale et l'alcalinité des cendres, qui permet la différenciation des vins de la Navarre et d'Aragon. L'alcool méthylique, l'alcool isobutylique, les alcools isoamyliques et le 2,3-butanediol ont des poids importants dans les facteurs qui permettent la différenciation entre les variétés.

Pour une meilleure classification des vins étudiés selon la variété et la région, nous avons choisi l'analyse discriminante par degrés (stepwise). À chaque étape de l'analyse, la variable ayant le pouvoir de discrimination le plus important fera partie du modèle. Les fonctions de discrimination sont des combinaisons linéaires des variables qui expliquent mieux les variabilités variétale et régionale.

Les résultats de l'application de cette méthode pour la différenciation de nos trois variétés sont présentés dans le tableau IV.

Des quatorze variables initialement choisies, sept (cendres, alcools isoamyliques, 1-propanol, degré alcoolique, alcalinité des cendres, cendres, couleur et acétate d'éthyle) nous permettent de trouver deux fonctions discriminantes avec une signification statistique ($p < 0.0001$).

Dès la première étape, les vins de Chardonnay sont correctement classifiés. Cependant, nous avons besoin

TABLEAU IV
Analyse discriminante « stepwise ». Variable de classification : variété
Stepwise discriminant analysis. Classification variable : variety

Sélection variables				% classification			Coefficients standardisés	
Étape	Variables	F entrée	Total	Chardonnay	Grenache	Macabeu	FD1	FD2
1	Cendres	102,57	67,31	100	61,11	50,0	1,019	-0,007
2	Alcools isoamyliques	39,39	92,31	100	94,44	85,00	-0,641	1,155
3	1-propanol	21,89	92,31	100	94,44	85,00	1,161	0,199
4	Degré alcoolique	7,08	94,23	100	100	85,00	0,734	0,683
5	Alcalinité des cendres	7,50	96,15	100	100	90,00	0,772	0,610
6	Couleur	8,04	96,15	100	100	90,00	-0,629	-0,983
7	Acétate d'éthyle	10,28	100	100	100	100	-0,726	-0,410
							Valeur propre	22,015
							% variance	87,84
							p	0,0000

de quatre variables (cendres, alcools isoamyliques, 1-propanol et degré alcoolique) pour réussir la classification des vins de Grenache. Après les deux premières étapes, le pourcentage de classement des vins est assez important et, augmentera petit à petit à chaque étape de l'analyse jusqu'à arriver à obtenir la classification totale des vins étudiés.

La figure 4 montre la discrimination des trois variétés étudiées selon les fonctions trouvées. On peut signaler que c'est par rapport à la première fonction discriminante que les vins de Chardonnay s'éloignent des autres deux variétés. Dans cette première fonction, le 1-propanol et la teneur en cendres sont les deux variables avec le plus important poids de discrimination (tableau IV). La classification des vins de Grenache et de Macabeu est due surtout à la deuxième fonction dont les variables aux coefficients les plus importants sont les alcools isoamyliques (discrimination positive) et la couleur (discrimination négative).

La variété Macabeu se trouve du côté positif de l'axe correspondant à la deuxième fonction discriminante. Les alcools isoamyliques sont les composants qui ont un rôle important dans sa différenciation. Il ne faut pas oublier que les vins de Macabeu sont spécialement riches en ces composés volatils.

Par ailleurs, la couleur est une variable ayant un rôle certain dans la discrimination de la variété Grenache, car ces vins ont des valeurs négatives pour la deuxième fonction. L'introduction de la couleur dans le modèle est surprenante, car elle ne présentait pas un poids de différenciation intéressant dans les analyses statistiques déjà faites. C'est pendant la sixième étape de l'analyse que cette variable apparaît. Elle ne modifie pas les pourcentages de classifications des vins,

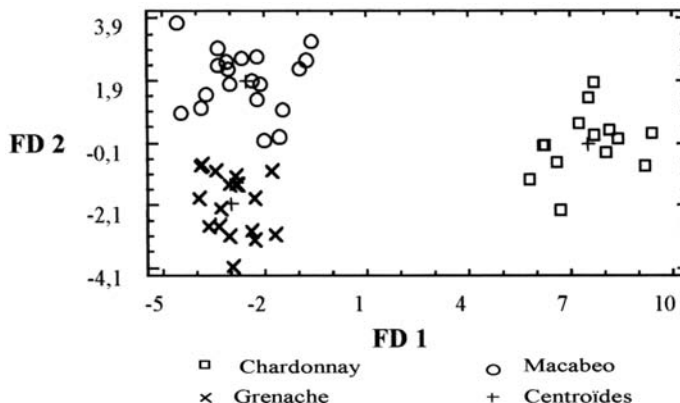


Fig. 4 - Classification des vins selon la variété sur le plan des fonctions discriminantes 1 et 2

Fig. 4 - Classification of wines according to variety in the plane of discriminant functions 1 and 2

mais elle permet l'augmentation de 4 p. cent du pourcentage de la variabilité exprimé.

Pour la différenciation des régions étudiées, le résultat de l'analyse discriminante est montré dans le tableau V. Six variables : la couleur, l'alcool isobutylique, le 2,3-butanediol, le pH, le degré alcoolique et les alcools isoamyliques font partie d'une fonction qui permet de classer à 100 p. cent chaque vin dans son groupe. L'étude des coefficients standardisés montre que le 2,3-butanediol, les alcools isoamyliques et le degré alcoolique sont les variables ayant le poids de discrimination le plus important. Selon leur centroïde, les vins d'Aragon ont des valeurs négatives dans la fonction discriminante, alors que le degré alcoolique est la variable qui permet spécialement sa discrimination. Par ailleurs, pour les vins de la Navarre (centroïde = 3.94), les plus riches en composants volatils, le plus grand poids de discrimination revient au 2,3-butanediol et aux alcools isoamyliques. Ce résultat

TABLEAU V
Analyse discriminante « stepwise ». Variable de classification : variété
Stepwise discriminant analysis. Classification variable : variety

Étape	Sélection variables Variables	F entrée	Total	% classification		Coefficients standardisés FD1
				Aragon	Navarre	
1	Couleur	60,290	88,46	90,00	86,36	0,776
2	Alcool isobutylique	37,604	96,15	96,67	95,45	0,651
3	2,3-butanediol	10,179	98,08	96,67	100	2,158
4	pH	20,783	100	100	100	-0,861
5	Degré alcoolique	8,248	100	100	100	-1,175
6	Alcools isoamyliques	26,909	100	100	100	1,201
				Valeur propre		11,843
				% variance		100
				p		0,0000

tat est en accord avec ceux obtenus par l'analyse factorielle et confirme que les composés alcooliques sont importants pour la différenciation par région.

En revanche, si les alcools isoamyliques, comme pour nos vins de Macabeu, ont un poids important pour la discrimination des vins rouges de Cabernet Sauvignon et Pinotage (MARAIS *et al.*, 1981) et permettent avec l'hexanol la totale séparation des échantillons appartenant à ces variétés, ces composés n'ont presque pas d'intérêt lorsque les chercheurs essaient de classer les vins selon le terroir d'origine. Un résultat similaire est signalé par ce groupe de recherche dans leur étude sur des vins blancs. En ce cas, les esters sont les composés qui présentent une meilleure aptitude pour la classification par région.

CONCLUSION

Les méthodes d'analyse multivariable utilisées facilitent la caractérisation des vins étudiés et permettent la classification des échantillons selon la variété et la région d'origine.

Tant l'analyse factorielle que l'analyse discriminante par degrés nous montrent l'importance des composés alcooliques (éthanol, 2,3-butanediol, alcools isoamyliques, alcool isobutylique et glycérine) pour la différenciation des vins par région.

Par rapport aux variétés, la distinction des vins de Chardonnay est simple et claire, tandis que la différenciation entre les deux autres catégories des vins est un peu plus complexe. Avec l'analyse discriminante par degrés, la classification des vins de Grenache et Macabeu est satisfaisante. Le degré alcoolique, l'acétaldéhyde, les alcools isoamyliques et la couleur sont les variables ayant le plus d'importance sur les caractéristiques de ces vins.

Remerciements : Les auteurs remercient les « Estaciones de Viticultura y Enología » de Navarre (EVENA) et d'Aragon pour l'apport des échantillons. Ce travail a été subventionné par la CICYT (projet ALI 93/0486) à qui nous exprimons notre gratitude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ARAZARENA I., CASP A., MARIN R. et NAVARRO M., 2000. Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety. *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 1909-1917.
- ARVANITOYANNIS I.S., KATSOTA M.N., PSARRA E.P., SOUFLEROS E.H. et KALLITHRAKA S., 1999. Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics). *Trends in Food Science and Technology*, **10**, 321-336.
- BERTRAND A. et RIBÉREAU-GAYON P., 1972. Dosage simultané, dans le vin, par chromatographie en phase gazeuse de l'acétate d'éthyle, de méthanol, du 2-méthyl-1-propanol, du 1-propanol, du 2-butanol, du 1-butanol et du mélange 2-méthyl-1-butanol et 3-méthyl-1-butanol. *O.I.V.*, 79/FV/409bis.
- DAY M.P., ZHANG B. et MARTIN G.J., 1995. Determination of the geographical origin of wine using joint analysis of elemental and isotopic composition. II. Differentiation of the principal production zones in France for the 1990 vintage. *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 113-123.
- DE LA PRESA-OWENS C., Lamuela-Raventos R.M., Buxaderas S. et de la Torre-Boronat M^a C., 1995. Characterization of Macabeu, Xarel.lo, and Parellada white wines from the Penedés region. II. *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**, n°4, 529-541.
- ETIEVANT P. et SCHLICH P., 1989. Varietal and geographic classification of french red wines in terms of major acids. *J. Sci. Food Agric.*, **46**, 421-438.
- FERREIRA V., FERNANDEZ P., PENA C., ESCUDERO A. et Cacho F.J., 1995. Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young spanish wines by multivariate analysis. *J. Sci. Food Agric.*, **67**, 381-392.
- FORINA M., ARMANINO C., CASTINO M. et UBIGLI M., 1986. Multivariate data analysis as a discriminating method of the origin of wines. *Vitis*, **25**, 189-201.
- GARCIA-JARES C., GARCIA-MARTIN S. et CELA TORRIOS R., 1995. Analysis of some highly volatile compounds of wine by means of purge and cold trapping injector capillary gas chromatography. Application to the differentiation of Rias Baixas spanish white wines. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 764-768.
- GONZALEZ-SAN JOSE M.L., SANTA-MARIA G. Et DIEZ C., 1990. Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine growing region and wine-making methods. *Journal of Food Composition and Analysis*, **3**, 54-66.
- MARAIS J., VAN ROOYEN P.C. et DE PLESSIS, C.S., 1981. Differentiation between wines originating from different red cultivars and wine regions by the application of stepwise discriminant analysis to gas chromatographic data. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **2**, n°1, 19-23.
- MARAIS J., VAN ROOYEN P.C. et DE PLESSIS, C.S., 1981. Classification of white cultivar wines by origin using volatile aroma components. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **2**, n°2, 45-49.
- MEDINA B. et VAN ZELLER A.L., 1984. Différenciation des vins de trois régions de France. *Connaissance Vigne Vin*, **18**, n°4, 225-235.
- MORET I., SCARPONI G. et CESCO, P., 1994. Chemometric characterization and classification of five venetian white wines. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1143-1153.
- TAPIAS R.M., CALLAO P., LARRECHI M.S., GUASCH J. et RIUS F.X., 1987. Application de l'analyse multidimensionnelle des données à la reconnaissance des vins rouges de la Rioja. *Connaissance Vigne Vin*, **21**, n°1, 43-57.
- USSEGLIO-TOMASET M., 1985. *Chimica enologica*, Ed. AEB Brescia.
- VAN DER VOET H. et DOORNBOS D.A., 1984. The use of pattern recognition techniques in chemical diffe-

rentiation between Bordeaux and Bourgogne wines.

Analytica Chimica Acta, **159**, 159-171.

VIALATTE C., 1976. Dosage du glycérol et du butanédiol

par chromatographie en phase gazeuse. O.I.V.,

472/FV/588.