Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1994, **28**, N° 1, 47-55

DÉTECTION DE LA CHAPTALISATION DES VINS : CONSTITUTION D'UNE BASE DE DONNÉES

Sylvie GIRAUDON

Laboratoire Interrégional de la Direction Générale de la Concurrence,
de la Consommation et de la Répression des Fraudes, Parc Euromédecine,
205, rue de la Croix Verte, 34196 Montpellier Cedex 5 (France)

Résumé : *Afin de détecter la chaptalisation des vins, il est nécessaire de constituer une base de données pour pouvoir comparer les valeurs obtenues par résonance magnétique nucléaire quantitative du deutérium et par spectrométrie de masse des rapports isotopiques sur les échantillons à contrôler à celles obtenues sur des vins témoins. Ces valeurs, mesurées sur l'éthanol extrait des vins par distillation, variant en fonction de l'origine botanique des sucres fermentés (raisin, betterave, canne ou maïs) mais aussi en fonction de l'origine géographique du lieu de production des raisins, il convient d'élaborer la base de référence de façon à couvrir l'ensemble du vignoble français. Les résultats de quatre années de récolte ont contribué à améliorer la pertinence des prélèvements de raisin en permettant d'établir une cartographie des paramètres isotopiques de l'éthanol de vins issus de toutes les régions viticoles, en mettant en exergue quelques zones particulières.*

INTRODUCTION

La détection de la chaptalisation des vins a récemment fait l'objet d'améliorations importantes grâce à l'utilisation d'une nouvelle méthode associant le fractionnement isotopique spécifique (FINS) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) quantitative du deutérium (MARTIN et *al.,* 1982 ; MARTIN et MARTIN, 1983 ; MARTIN et *al.*, 1986 ; MARTIN, 1988 ; J.O.C.E., 1990). Pour cela il est indispensable de constituer une base de données afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les vins analysés à ceux obtenus sur des vins de référence de millésime et d'origine géographique identiques. C'est à une telle base couvrant l'ensemble du vignoble français que nous travaillons depuis 1988, en respectant un protocole bien précis.

Cependant, l'utilisation de la RMN reste insuffisante pour la détection de certains types de chaptalisation, notamment dans le cas de l'utilisation de mélanges de sucres d'origine végétale différente (betterave, canne, maïs). C'est pourquoi, afin de mieux cerner l'origine botanique de l'éthanol du vin et, parallèlement aux mesures par RMN des rapports isotopiques spécifiques (D/H)i des différents isotopomères de l'éthanol, nous avons cherché à compléter notre étude en mesurant, par spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI), le rapport $^{13}C/^{12}C$ de l'éthanol.

Le but de ce travail est donc de préciser les modalités de constitution de la base de référence et d'étudier l'incidence de quelques paramètres, notamment l'origine géographique, sur les valeurs isotopiques de l'éthanol extrait des vins, ceci afin d'améliorer la pertinence des prélèvements de raisin.

MATÉRIELS ET METHODES

I — PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Pour obtenir des résultats fiables, certaines règles de préparation des échantillons doivent être respectées. Chaque vin est identifié selon les critères suivants : zone géographique d'origine, caractéristiques du vignoble (appellation d'origine, situation et exposition, nature géologique du sol, âge de la vigne, cépage, porte-greffe, mode de taille de la vigne, densité de plantation), caractéristiques de la vendange (rendement estimé à l'hectare, état de maturité et état sanitaire, richesse en sucres et acidité du moût). La vinification doit être effectuée le plus près possible du lieu de prélèvement des raisins afin d'éviter tous risques de départ en fermentation et donc tous risques de perte d'alcool. Dès leur achèvement, les vins sont mis en bouteille et expédiés au laboratoire pour analyse.

II — ANALYSES

Les vins sont distillés sur colonne type Cadiot à bande tournante afin d'extraire l'éthanol avec un rendement supérieur à 96 p. cent et obtenir un distillat de titre alcoolique élevé. Les rapports isotopiques spécifiques (D/H)i sont mesurés en utilisant un spectromètre RMN dont la valeur du champ magnétique est de 9,4T (Brüker AM400), équipé d'une sonde spécifique deutérium, d'un canal de découplage du proton, d'un canal de stabilisation champ-fréquence à la fréquence du fluor et d'un passeur automatique d'échantillons.

3,2 ml de distillat (dont on détermine indirectement le titre alcoolique, par la mesure de sa teneur en eau par la méthode Karl Fisher) sont mélangés à 1,3 ml de N.N tetraméthylurée (certifiée par le Bureau Communautaire de Références) utilisée comme standard interne et à 50 µl d'hexafluorobenzène, servant au blocage du champ magnétique.

Les rapports $^{13}C/^{12}C$ de l'éthanol, ainsi que les rapports $^{18}O/^{16}O$ de l'eau du vin déterminés par SMRI sont mesurés sur un appareil VG SIRA série II couplé à un analyseur élémentaire Carlo Erba Na 1500 (pour le carbone) et à un montage d'équilibration on line (pour l'oxygène). Les résultats sont exprimés par rapport aux références internationales : V-SMOW (Vienna, Standard Mean Ocean Water) pour l'oxygène et PDB (carbonate de calcium de rostre de bélémnite prélevé dans la formation peedee de Caroline du Sud) pour le carbone.

119 vins, issus de différents cépages et régions viticoles françaises, ont été analysés en 1988, 168 en 1989, 233 en 1990 et 351 en 1991.

RÉSULTATS

Pour calculer le taux de chaptalisation d'un échantillon, on se réfère à la base de données constituée à partir des moyennes des valeurs du rapport (D/H)I relatives aux vins issus du même département d'origine (ou dans la mesure du possible, issus de la commune ou des communes avoisinantes).

Selon MARTIN et *al.* (1986) le rapport (D/H)I reflète essentiellement l'origine végétale du sucre dont provient l'éthanol. Cependant, on peut observer des différences selon l'origine géographique des raisins. En effet, comme le montre le tableau I, si l'on considère l'ensemble du vignoble français, la dispersion des valeurs (D/H)I est importante. Ce paramètre varie d'une région à l'autre, en fonction notamment du climat et du caractère plus ou moins continental du vignoble. En outre, pour certaines zones, on constate une hétérogénéité supplémentaire des valeurs, probablement due à une particularité du vignoble (terroir, cépage, vendanges tardives) ou un microclimat.

Le rapport isotopique spécifique (D/H)II quant à lui est plus représentatif de la climatologie du lieu de production des raisins ; il en est de même pour les valeurs des rapports $^{18}O/^{16}O$ de l'eau des vins (MOUSSA, 1990).

En effet, comme le montrent les tableaux II et IV, on peut constater des différences significatives de ces paramètres selon la région d'origine.

Le tableau III représente les variations du paramètre R, caractérisant la distribution intramoléculaire du deutérium. Il est défini comme l'enrichissement relatif du groupe méthylène par rapport au groupe méthyl.

En ce qui concerne le rapport $^{13}C/^{12}C$, les valeurs mesurées permettent de déceler une éventuelle chaptalisation par addition de sucre de canne ou de maïs. En effet, ces deux plantes ont un cycle de photosynthèse en C4 (cycle de Hatch et Slack) et les sucres qu'elles produisent, et par conséquent l'éthanol issu de leur fermentation, ont des teneurs en ^{13}C très différentes de celles de sucres de plantes ayant un cycle de photosynthèse en C3 (cycle de Calvin) comme la vigne ou la betterave.

Comme le montre le tableau V, les valeurs de ce rapport varient également selon la région d'origine des vins. Cependant l'amplitude des variations est plus faible que celles des rapports (D/H)i et $^{18}O/^{16}O$.

Etant donné le manque de coïncidence entre les limites administratives des départements et celles des terroirs dont sont issus les vins analysés, une approche plus globale est apparue intéressante afin de cerner soit des zones regroupant éventuellement plusieurs départements, soit de distinguer certaines particularités d'une zone déterminée.

Dans ce but nous avons réalisé un certain nombre d'analyses multidimensionnelles à partir des résultats obtenus par RMN : (D/H)I, (D/H)II, R = 2(D/H)II / (D/H)I et par SMRI : $^{13}C/^{12}C$ et $^{18}O/^{16}O$, pour tous les départements et tous millésimes confondus ou non.

TABLEAU I

Distribution des valeurs de (D/H)I tous départements et millésimes confondus

Classe	Centre des classes	Nombre d'échantillons	Fréquence (en %)
1	97,363	4	0,471
2	98,008	12	1,412
3	98,653	28	3,294
4	99,299	57	6,706
5	99,944	121	14,235
6	100,589	153	18,000
7	101,235	167	19,647
8	101,880	124	14,588
9	102,525	85	10,000
10	103,171	61	7,176
11	103,816	18	2,118
12	104,461	14	1,647
13	105,107	4	0,471
14	105,752	0	0,000
15	106,397	2	0,235
Moyenne : 101,16		Ecart-type : 1,38	

TABLEAU II

Distribution des valeurs de (D/H)II tous départements et millésimes confondus

Classe	Centre des classes	Nombre d'échantillons	Fréquence (en %)
1	120,686	2	0,236
2	121,679	14	1,649
3	122,672	28	3,298
4	123,664	49	5,771
5	124,657	69	8,127
6	125,650	79	9,305
7	126,642	86	10,130
8	127,635	127	14,959
9	128,628	114	13,428
10	129,620	102	12,014
11	130,613	78	9,187
12	131,606	56	6,596
13	132,598	28	3,298
14	133,591	12	1,413
15	134,584	5	0,589
Moyenne : 127,78		Ecart-type : 2,75	

Les valeurs obtenues par RMN sont exprimées en ppm, celles obtenues par SMRI sont exprimées en δ ‰

TABLEAU III

Distribution des valeurs de R = 2(D/H)II / (D/H)I
tous départements et millésimes confondus

Classe	Centre des classes	Nombre d'échantillons	Fréquence (en %)
1	2,366	2	0,236
2	2,389	5	0,590
3	2,412	17	2,005
4	2,435	40	4,717
5	2,458	63	7,429
6	2,481	106	12,500
7	2,504	126	14,858
8	2,527	141	16,627
9	2,550	129	15,212
10	2,573	90	10,613
11	2,596	61	7,193
12	2,619	42	4,953
13	2,642	20	2,358
14	2,665	4	0,472
15	2,688	2	0,236
Moyenne : 2,527		Ecart-type : 0,055	

TABLEAU IV

Distribution du rapport $^{18}O/^{16}O$ tous départements et millésimes confondus

Classe	Centre des classes	Nombre d'échantillons	Fréquence (en %)
1	-3,202	3	0,356
2	-2,326	2	0,237
3	-1,450	11	1,305
4	-0,574	21	2,491
5	0,302	63	7,473
6	1,178	90	10,676
7	2,054	86	10,202
8	2,930	99	11,744
9	3,806	107	12,693
10	4,682	87	10,320
11	5,558	105	12,456
12	6,434	62	10,913
13	7,310	52	6,168
14	8,186	15	1,779
15	9,062	10	1,186
Moyenne : 3,71		Ecart-type : 2,40	

Les valeurs obtenues par RMN sont exprimées en ppm, celles obtenues par SMRI sont exprimées en δ ‰

TABLEAU IV

Distribution du rapport $^{13}C/^{12}C$ tous départements et millésimes confondus

Classe	Centre des classes	Nombre d'échantillons	Fréquence (en %)
1	-30,673	2	0,238
2	-30,220	3	0,357
3	-29,767	13	1,546
4	-29,313	28	3,329
5	-28,860	44	5,232
6	-28,407	65	7,729
7	-27,953	92	10,939
8	-27,500	112	13,317
9	-27,047	98	11,653
10	-26,593	133	15,815
11	-26,140	98	11,653
12	-25,687	70	8,323
13	-25,233	41	4,875
14	-24,780	32	3,805
15	-24,327	10	1,189
Moyenne : -27,06		Ecart-type : 1,22	

Les valeurs obtenues par RMN sont exprimées en ppm, celles obtenues par SMRI sont exprimées en δ ‰

C'est ainsi que les classifications hiérarchiques ascendantes obtenues à partir des moyennes pour chaque département permettent de regrouper les départements qui se « ressemblent » le plus lorsqu'on utilise les paramètres mesurés par RMN et SMRI. On aboutit à une partition de l'ensemble des départements, les différents niveaux de regroupement des classes donnent lieu à la constitution d'un indice variant de zéro à un, indiquant la force des regroupements. La distance entre deux individus étant pour notre étude la distance euclidienne et la stratégie d'agrégation, la variance interclasse.

Par ailleurs, nous avons également effectué divers types d'analyses factorielles, analyse en composantes principales (ACP) et analyse discriminante (AD), la métrique choisie pour l'ACP est la matrice diagonale $D(1/\sigma^2)$ et les valeurs de tous les paramètres sont centrées et réduites.

Pour chaque millésime et pour les millésimes étudiés de façon conjointe, les diverses ACP montrent que les vins, d'un même département, et plus largement d'une même région, se regroupent lorsqu'on les projette sur les axes factoriels (résultats non montrés). Dans tous les cas, les deux premiers facteurs rendent comptent de plus de 80 p. cent de l'inertie, les trois premiers de plus de 93 p. cent. Dans certaines régions comme l'Alsace, les individus sont bien groupés. Dans d'autres (Drôme, Vaucluse, Ardèche) certains échantillons diffèrent de ceux de la majorité.

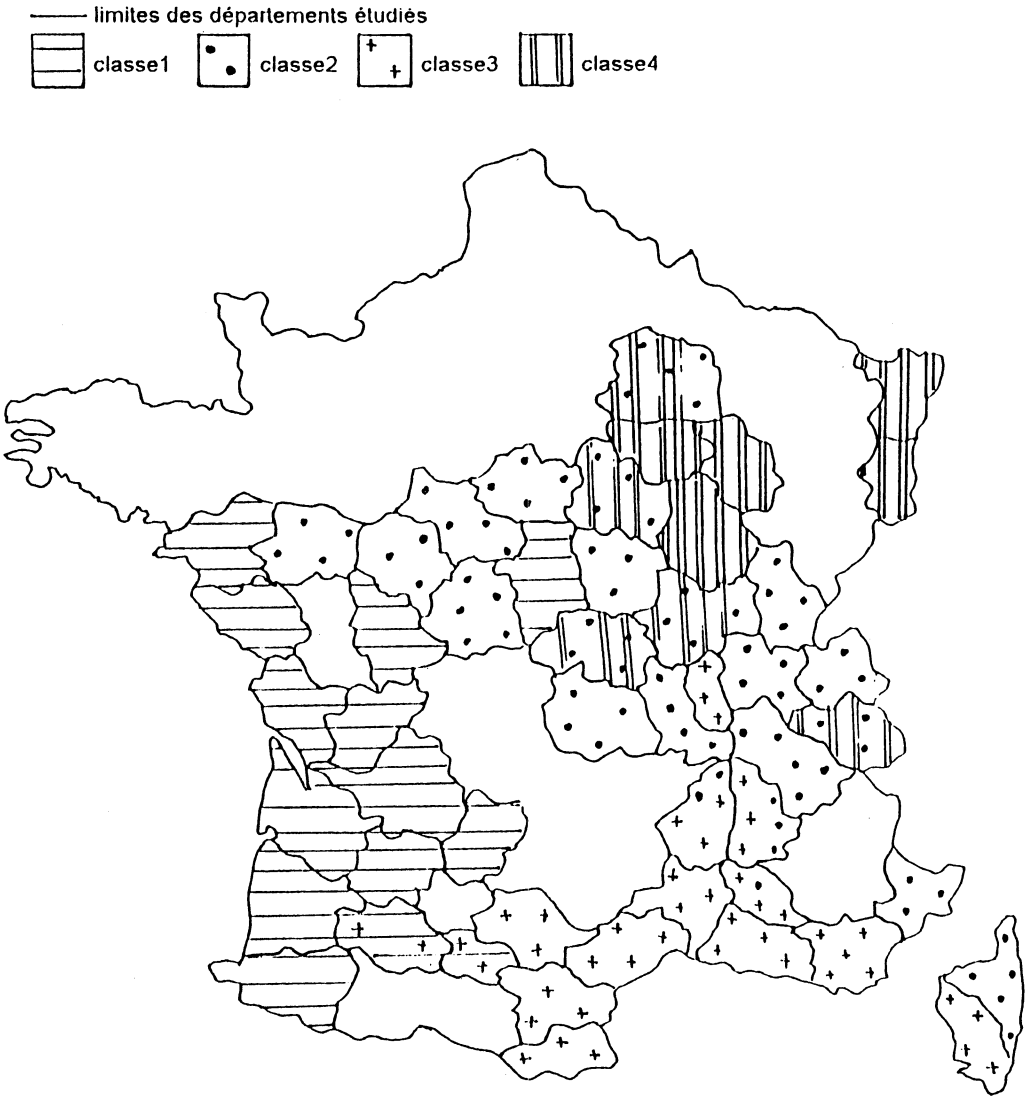


Fig. 1 — Influence de l'origine géographique des raisins sur les paramètres isotopiques de l'éthanol : Image de la France après une analyse discriminante réalisée sur les vins du millésime 1991

Nombre d'échantillons : 351 ; Nombre de classes : 4

Variables : (D/H)I ; (D/H)II ; R ; $^{13}C/^{12}C$; $^{18}O/^{16}O$

Ces analyses en composantes principales et les classifications hiérarchiques ont permis de définir quatre classes à partir desquelles une analyse discriminante a été réalisée sur les vins de chaque millésime.

Les résultats obtenus pour le millésime 91 (figure 1) montrent la façon dont les départements d'origine des vins étudiés s'intègrent dans une classe donnée. Pour certains départements, quelques échantillons sont mal classés, leurs paramètres isotopiques étant plus proches de ceux de régions voisines.

L'évolution des paramètres isotopiques en fonction des millésimes fera l'objet d'une prochaine publication.

CONCLUSIONS

Dans le but de rechercher efficacement la chaptalisation des vins, les résultats de ce travail montrent qu'il est indispensable de disposer d'une couverture du vignoble la plus large possible pour pouvoir interpréter correctement les données obtenues par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire quantitative du deutérium et par spectrométrie de masse des rapports isotopiques pour la détection de la chaptalisation des vins. Les conclusions relatives à la nature et au taux de chaptalisation seront d'autant plus précises que le maillage de la base de données sera plus serré.

Remerciements :

Nous adressons nos remerciements à Monsieur MOUSSA pour les analyses réalisées en SMRI, à Messieurs FURON et ROSA pour leur collaboration ainsi qu'à Monsieur SAPIS pour ses conseils. Nous tenons à souligner le rôle prépondérant des agents de la D.G.C.C.R.F. qui assurent le prélèvement des raisins et leur vinification, garantissant ainsi la fiabilité des échantillons.

Manuscrit reçu le 9 juillet 1993 ; accepté pour publication le 2 novembre 1993

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

JOURNAL OFFICIEL DE LA COMMUNAUTÉ EUROPÉENNE, 3-10-1990. Détection de l'enrichissement des moûts de raisins, des moûts de raisins concentrés, des moûts de raisin concentrés rectifiés et des vins par application de la résonance magnétique nucléaire du deutérium, p. 64-73.

MARTIN G.J., MARTIN M.L. et MABON F., 1982. Identification of the origin of natural alcohols by natural abundance hydrogen. 2 - Nuclear Magnetic Resonance. *Anal. Chem.*, **54**, 2380-2382.

MARTIN G.J. et MARTIN M.L., 1983. Détermination par Résonance Magnétique Nucléaire du deutérium du fractionnement isotopique spécifique naturel. Application à la détection de la chaptalisation des vins. *J. Chim. Phys.*, **80**, n°3, 294-297.

MARTIN G.J., GUILLOU G., NAULET N., BRUN S.,TEP Y., CABANIS J.C. et SUDRAUD P., 1986. Contrôle de l'origine et de l'enrichissement des vins par analyse isotopique spécifique. Etude des différentes techniques d'enrichissement des vins. *Sci. Alim.*, **6**, n°3, 385-405.

MARTIN G.J., 1988. Les applications de la mesure par Résonance Magnétique Nucléaire du fractionnement isotopique naturel spécifique (RMN - FINS) en viticulture et en œnologie. *Rev. Fr. d'Œnol.*, **114**, 23-60.

MARTIN G.J., ZHANG B., NAULET N. et MARTIN M.L., 1986. Deuterium transfer in the bioconversion of glucose to ethanol studied by specific isotope labelling at the naturel abundance level. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5116-5122.

MOUSSA I., 1990. Contribution à l'étude du fractionnement isotopique dans l'eau et l'éthanol des produits de fermentation du raisin par Spectrométrie de Masse. *Thèse de doctorat 3ème cycle*, Université de Nantes.