Connaissance Vigne Vin, 1987, **21,** N° 2, 127-140.

LES IONS MÉTALLIQUES DANS LA DIFFÉRENCIATION DES VINS ROUGES DES TROIS RÉGIONS D'APPELLATION D'ORIGINE RIOJA

M. GONZALES-LARRAINA*, A. GONZALES** et B. MEDINA***

* Servicio de Viticultura y Enologia. Diputación Foral de Alava
01300 - Laguardia (Espagne)
** Facultad de C. Quimicas. Universidad Pais Vasco 20017 San Sebastian (Espagne)
*** Laboratoire Interrégional de la Répression des Fraudes, 33405 Talence Cedex (France)

INTRODUCTION

L'Appellation d'Origine Rioja est une région vitivinicole hétérogène composée des sous-régions «Rioja Alavesa», «Rioja Alta» et «Rioja Baja», celles-ci comportent des différences notables entre elles quant au climat, au sol, au cépage cultivé et au mode d'élaboration (tableau I). Cette diversité bioclimatique justifie les différences analytiques et organoleptiques importantes entre les vins produits par ces trois sous-régions.

Les travaux de INIGUEZ (1980) sur les vins de Rioja ont mis en évidence des différences pour quelques constituants comme le degré alcoolique, l'acidité totale ou le pH; tout en reconnaissant que ces valeurs sont facilement modifiables et tout à fait dépendantes de l'année. Récemment, GONZALES-LARRAINA (1987), sur une étude de 100 vins rouges de Rioja analysant quarante composants et utilisant des méthodes d'analyse multidimensionnelles pour l'interprétation des résultats, a mis en évidence le rôle important que jouent certains composants minoritaires comme l'éthanal, le méthyl-2 propanol-1, l'acide L-lactique, les anthocyanes, entre autres dans l'identification des vins selon leur origine ; les ions métalliques sont relégués à un deuxième plan ; mais des différences entre la Rioja Alavesa et les autres régions sont mises en évidence. Encourangés par ce fait et par les très bons résultats obtenus avec le Lithium par MEDINA et VAN ZELLER (1984), et avec le rubidium par LACASTA (1982) pour la différenciation des vins de différentes régions françaises et du bordelais en particulier, nous avons considéré qu'il était intéressant d'étudier plus à fond les possibilités d'identification des sous-régions de Rioja sur la base du contenu de leur teneur en lithium, rubidium et maganèse, composants non étudiés jusqu'alors dans les vins de Rioja, complétant ce travail par l'analyse d'autres cations métalliques plus connus.

Le lithium est un métal alcalin présent dans le sol en petites quantités, plus abondant dans les sols qui reposent sur une roche mère granitique.On trouve dans les vins de très faibles concentrations, toujours inférieures à 50 μg par litre, d'après MEDINA et SUDRAUD (1979) ; AMERINE (1980) parle, dans les vins californiens de quantités, exprimées en μg par litre qui oscillent entre 10 et 110 avec une moyenne de 49, très

supérieures aux niveaux détectés dans les vins français par MEDINA et VAN ZELLER (1984), RIZZON (1985), LACASTA (1982), qui tournent toujours autour de 10 μg par litre ; LARRECHI (1986) dans les vins catalans trouve des niveaux moyens proches de 50 μg par litre, semblables à ceux trouvés par FERNANDEZ-PEREIRA et *al.* (1986) 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 type de vin, le cépage, 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 le niveau de lithium. Les vins blancs et les rosés ayant des teneurs nettement inférieures aux vins rouges.

TABLEAU I

Présentation pédo-climatique du vignoble de la Rioja

Dénomination d'origine Rioja	Rioja Alavesa	Rioja Alta	Rioja Baja
Précipitations moyennes annuelles (mm)	450	480	390
Température moyenne annuelle (°C)	12°8	12°0	13°5
Période favorable à la végétation (nombre de jours)	233	228	236
Indice de Branas (XH. 10°6)	5	4,5	5,6
Zone viticole de la CEE	CIb - CII	CIb - CII	CIII
Type de sol prédominant	Cambisols calciques	Alluvions et Cambisols	Alluvions
Superficie de vignes en production (ha)	8 500	15 800	13 500
Tempranillo	68 %	40 %	3 %
Garnacho	4 %	22 %	74 %
Autres variétés rouges	6 %	6 %	7 %
Viura et autres variétés blanches	22 %	32 %	16 %
Production Moyenne (kg/ha)	6 000	5 800	3 200
Titre alcoométrique en puissance moyen	12°2	11°9	14°1

Le Rubidium est un métal peu étudié dans les vins. AMERINE (1980), pour les vins californiens et les vins allemands, donne des teneurs moyennes exprimées en mg par litre de 1,21 et de 0,61 respectivement ; VAN ZELLER (1983) trouve dans des vins français des teneurs moyennes de l'ordre de 0,5 mg par litre alors que RIZZON (1985), reliant la teneur en rubidium à l'intensité de la 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.* (1986) pour les vins espagnols donnent une concentration moyenne de 0,86 mg par litre. LACASTA (1982) trouve que le rubidium est l'ion métallique le plus utile pour la différenciation de vins de différentes sous-régions de Bordeaux et avec le lithium, classe correctement à 84 p. 100 une série de 64 vins de Médoc et de Saint-Emilion.

Le manganèse est un cation insuffisamment étudié : les opinions en ce qui le concerne sont contradictoires. Ainsi, 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, comme le Beaujolais, aux

teneurs en ce métal très élevées. Par ailleurs, AMERINE (1980) rejette l'idée ancienne et répandue que les vins provenant d'hybrides producteurs directs ont de fortes teneurs en ce métal, confirmant les données de MEDINA (1973). Il vérifie également que pour les vins allemands les années aux étés très chauds correspondent à des teneurs en manganèse dans les vins plus élevées. Un rapport entre ce métal et le degré de macération semble exister, puisque les pépins ont un niveau de manganèse trois fois plus élevé que les pellicules et 33 fois plus que la pulpe (RIBÉREAU-GAYON et *al.* (1976), chose qui d'après RIZZON (1985) n'est pas évidente, car cet auteur trouve des teneurs peu différentes entre les vins rouges (2,1 mg par litre) et les vins blancs (1,5 mg par litre). AMERINE (1980), pour des vins de différents pays, donne des teneurs autour de 1 mg par litre, chiffre confirmé, entre autres par LARECHI (1986) pour des vins catalans, et FERNANDEZ-PEREIRA (1986) pour des vins espagnols et MEDINA et VAN ZELLER (1984) pour des vins français, bien que RIBÉREAU-GAYON et *al.* (1976) donnent pour ces vins des teneurs beaucoup plus élevées (entre 1,3 et 3,5 mg par litre). ZIGORI (1985), dans un travail exhaustif sur le manganèse dans 309 vins de 14 régions d'Albanie, trouve des valeurs qui oscillent entre 0,67 -3,26 mg par litre dans les vins blancs et 0,81 - 2,70 mg par litre dans les rouges, ces valeurs reflétant la teneur en manganèse des sols.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

On a analysé 50 vins rouges des trois sous-régions de la RIOJA, des années 1985 et 1986. Les vins n'ont subi aucun traitement œnologique (clarification, filtration, stabilisation par refroidissement, etc.) succeptible d'en modifier la composition.

a) *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 de flamme pour le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium, et la spectrophotométrie d'absorption atomique pour le calcium, le magnésium, le cuivre, le fer et le manganèse. Nous avons travaillé avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 2280. Pour éviter les interférences spécifiques de chaque élément on prépare les échantillons à cet effet en leur ajoutant une solution de lanthane pour la détermination du calcium ou en les désalcoolisant pour le dosage du fer ; dans l'analyse du lithium et du rubidium, pour minimiser l'interférence du potassium on additionne aux gammes étalon correspondantes une quantité de potassium (1 g par litre) semblable à celle qui existe dans les vins, il faut utiliser (sauf pour le lithium, le rubidium et le manganèse qui se dosent directement) des dilutions plus ou moins importantes selon les cas 1/10° pour le sodium, 1/20° pour le calcium, 1/25° pour le potassium, 1/200° pour le magnésium.

b) *Informatique et statistique.*

Le traitement des données a été réalisé sur un ordinateur BULL DPS7 du centre de calcul du CERIT (Ministère de l'Agriculture) à Toulouse et utilisé en temps partagé depuis Bordeaux par le réseau Transpac.

TABLEAU II

Tableau analytique de 50 vins des trois sous-régions de la Rioja

SOUS REGION	Titre alcoométrique	Acidité totale (1)	pH	Eléments minéraux (2)								
				K	Mg	Ca	Na	Li	Rb	Mn	Fe	Cu
RIOJA ALAVESA												
ARTISANNAL 1	11,5	3,4	3,98	1220	85	68	11	76	1,1	0,44	2,5	0,08
ARTISANNAL 2	12,2	3,2	4,02	1290	82	71	8	75	1,32	0,48	3,1	0,1
ARTISANNAL 3	12,3	3,7	3,79	1200	100	80	9	67	1,08	0,4	2,8	0,08
ARTISANNAL 4	12,2	3,4	3,79	1020	95	73	13	51	0,86	0,6	4,2	0,07
ARTISANNAL 5	11,9	3,4	3,94	1200	76	62	12	89	0,92	0,57	8	0,1
ARTISANNAL 6	12,4	3,4	3,85	1100	89	66	16	115	0,74	0,48	4,4	0,08
ARTISANNAL 7	13,5	3,6	3,88	1250	122	70	10	74	0,99	0,47	4,1	0,09
ARTISANNAL 8	13,1	3,6	3,92	1350	104	69	12	79	1,25	0,59	3,2	0,07
ARTISANNAL 9	12,6	3,4	3,88	1150	92	77	8	66	1,08	0,48	3	0,09
ARTISANNAL 10	12,6	3,6	3,92	1180	95	65	6	73	0,94	0,52	4,4	0,12
moyenne	12,43	3,47	3,897	1196	94	70,1	10,5	76,5	1,028	0,503	3,97	0,088
écart type	0,57	0,15	0,07	93,48	12,91	5,47	2,92	16,72	0,18	0,07	1,58	0,02
RIOJA ALAVESA												
INDUSTRIEL 1	11,7	5,7	3,58	910	89	90	12	41	0,94	0,45	4	0,1
INDUSTRIEL 2	12,5	4,6	3,7	1070	94	71	10	34	1,22	0,49	6,5	0,08
INDUSTRIEL 3	12,9	4,9	3,67	1010	117	80	7	59	1	0,62	5,1	0,1
INDUSTRIEL 4	12,3	5,2	3,62	930	98	88	7	42	1,26	0,53	3,6	0,08
INDUSTRIEL 5	12,3	4,8	3,68	1020	104	79	14	55	0,92	0,57	3,2	0,09
INDUSTRIEL 6	12,3	5,5	3,42	920	97	102	9	33	0,78	0,66	4,7	0,14
INDUSTRIEL 7	12,5	4,7	3,77	1040	99	64	21	38	1,67	0,58	4	0,1
INDUSTRIEL 8	11,6	5,3	3,5	900	92	91	10	64	1,23	0,51	7,2	0,15
INDUSTRIEL 9	12,8	4,9	3,67	960	105	63	12	49	1,39	0,73	5	0,09
INDUSTRIEL 10	13,2	5,3	3,6	980	135	89	10	48	1,6	0,77	3,9	0,12
moyenne	12,41	5,09	3,62	974	103	81,7	11,2	46,3	1,2	0,59	4,72	0,11
écart type	0,5	0,36	0,1	59	13,74	12,68	4,08	13,56	0,3	0,1	1,28	0,02

RIOJA BAJA										
1 RB	15,8	7,5	3,3	750	163	88	22	160	0,88	1,7	8,8	0,3
2 RB	15,4	6,8	3,32	770	130	90	16	93	0,9	1,43	13,2	0,18
3 RB	14,2	6	3,58	1150	111	100	12	115	1,03	1,53	18,7	0,2
4 RB	13,5	6	3,43	960	126	84	9	78	1,16	1,44	19	0,16
5 RB	12,6	6,4	3,35	740	150	84	9	86	0,94	1,33	14,3	0,07
6 RB	12,4	7	3,45	1040	130	83	15	95	1,28	2,1	15	0,09
7 RB	13,1	6,5	3,48	920	125	103	18	105	1,24	2,06	12	0,12
8 RB	14,1	7,1	3,3	710	130	90	13	85	0,95	1,36	18,8	0,14
9 RB	14,6	6,2	3,4	750	108	78	12	94	0,88	1,01	8,7	0,08
10 RB	13,9	5,5	3,42	800	115	72	17	60	1,16	1,2	12,1	0,1
11 RB	14,2	5,4	3,47	910	104	86	15	52	1	1,16	4,9	0,1
12 RB	14	6,6	3,29	680	135	102	23	59	0,92	1,04	9	0,12
13 RB	14,1	5,8	3,38	700	116	85	13	75	0,89	1,55	3,8	0,07
14 RB	15	5,9	3,4	770	102	90	14	68	0,96	1,08	10	0,09
15 RB	13,6	6,4	3,3	690	118	82	16	59	0,85	1,25	7,2	0,1
moyenne	14,03	6,34	3,39	823	124,2	87,8	14,93	85,6	1	1,42	11,7	0,13
écart type	0,94	0,6	0,08	141	16,73	8,61	4,03	27,61	0,14	0,33	4,85	0,06
RIOJA ALTA										
1 RA	12,5	7,1	3,28	790	98	100	12	15	1,42	1,58	3	0,12
2 RA	11,4	6,8	3,44	1020	70	110	9	20	1,55	1,11	5,1	0,08
3 RA	12,4	6,2	3,49	1010	116	86	8	71	1,38	1,51	4,8	0,1
4 RA	13	4,8	3,57	900	96	73	14	21	1	1,81	1,9	0,15
5 RA	12,2	4,2	3,63	1070	150	76	11	28	1,12	1,23	7,7	0,08
6 RA	12,4	6,1	3,3	800	94	103	8	27	1,29	1,08	4,7	0,1
7 RA	12,5	5,8	3,25	710	92	110	8	12	1,35	0,97	9	0,24
8 RA	12	5,3	3,39	880	108	98	14	85	1,52	1,72	3,2	0,08
9 RA	11,8	4	3,9	1000	79	65	9	30	1,04	0,81	4,1	0,1
10 RA	12	5,1	3,58	970	115	79	20	24	0,66	0,62	2,8	0,11
11 RA	12,4	5	3,51	1080	127	80	11	39	1,2	0,67	8	0,15
12 RA	12,2	5,3	3,59	1040	108	76	12	40	0,98	1,38	12,3	0,18
13 RA	12,5	3,3	3,86	1210	85	58	8	35	1,37	0,64	3,2	0,07
14 RA	11,7	2,9	4	1150	92	61	12	21	0,86	0,95	3,7	0,1
15 RA	13	3,8	3,81	1080	91	69	11	46	0,95	1,3	4	0,08
moyenne	12,27	5,05	3,57	980,67	101,4	82,93	11,13	34,27	1,18	1,16	5,17	0,12
écart type	0,44	1,24	0,23	139,97	20,07	17,39	3,23	20,27	0,26	0,39	2,85	0,05

(1) en g H_2SO_4 par litre.

(2) les chiffres représentent des mg par litre sauf pour le lithium dont la teneur est donnée en μg par litre.

Les programmes utilisés ADDAD (1985) pour l'analyse en composantes principales et ARTHUR (1981) pour la classification en groupes ont été décrit par ailleurs (VAN ZELLER, 1983 ; RIZZON, 1985).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le tableau II sont rassemblées les données correspondant aux 50 vins des trois sous-régions de Rioja.

Les teneurs plus fortes en alcool éthylique des vins de la Rioja Baja par rapport à ceux des autres zones s'expliquent par un climat semi-aride et une productivité très inférieure de ses vignobles comme on peut le voir dans la tableau I.

Les différences en acidité fixe, très importantes entre les crus «artisanaux» de la Rioja Alavesa et les autres crus, ne sont dues pas tant à une teneur différente en acides organiques qu'à un niveau différent de salification de ceux-ci, comme le montrent les fortes teneurs en potassium et les pH élevés qui caractérisent ces crus artisanaux. Ces différences sont dues au système d'élaboration : dans le cas des vins artisanaux il s'agit d'un système similaire à celui de la région du Beaujolais, avec encuvage du raisin entier dans un processus de «semi-macération carbonique», dans les autres cas, et d'une façon générale, on utilise le système d'élaboration traditionnelle, avec foulage et éraflage des raisins.

Les différences de teneurs en ions métalliques sont importantes dans quelques cas (potassium ou manganèse) et imperceptibles dans d'autres. Il existe de nombreux facteurs qui influent sur la teneur en ces éléments métalliques, il est très difficile d'en isoler un qui justifie les différences observées, cependant, nous allons passer en revue les facteurs les plus importants en soulignant les aspects qui nous paraissent les plus remarquables.

a) *facteur pédologique.*

Le sol a été souvent signalé comme le facteur fondamental qui justifie la teneur variable en ions métalliques des vins. Ainsi par exemple, la teneur plus faible en potassium des sols de la Rioja Baja par rapport à celle des deux autres régions a été liée au niveau inférieur de potassium de ses vins (bien que cette relation ait été démentie car on trouve des vins de Rioja Baja à teneurs élevées en potassium). Si l'on considère que les racines de la plante absorbent les ions métalliques du sol par transport actif et non par simple diffusion, il semble difficile de lier les teneurs en ions métalliques du sol et du vin, au moins en ce qui concerne les macroéléments. En effet les racines réalisent une absorption sélective car elles accumulent autant de potassium que de calcium, bien que les niveaux de calcium assimilable soient vingt fois supérieurs à ceux du potassium assimilable. Cependant dans certains sols spécialement riches en certains oligo-éléments, on peut trouver une consommation de « luxe » qui apparaîtra dans le vin dans une proportion supérieure à la normale.

b) *Facteur climatique.*

La pluviosité et l'ensoleillement de la région ont un rapport avec la plus ou moins grande transpiration de la plante, qui conditionne à son tour l'absorption des ions

métalliques. Un climat sec, de type semi-aride comme celui de la Rioja Baja, provoque un faible développement de la plante et un ralentissement de la transpiration par stress hydrique ; ce qui pourrait expliquer une faible absorption de potassium et des autres cations, car même avec des étés pluvieux, les niveaux de potassium des vins restent bas.

c) *Facteur génétique.*

La physiologie de la plante conditionne également le niveau d'ions métalliques de ses raisins. BOSELLI et *al.* (1986) ont mis en évidence que le porte-greffe Rupestris du lot (majoritaire en Rioja Baja et Rioja Alta ; en Rioja Alavesa le 41 B de Millardet est très répandu) absorbe peu de potassium si on le compare aux autres porte-greffes. CHAMPAGNOL (1986) a montré également que suivant la variété de *Vitis vinifera* la contribution des feuilles et des sarments à l'alimentation potassique du fruit est différente. Parmi toutes les variétés étudiées le Garnacho (Grenache) ressort comme ayant des baies les moins potassophiles ; sur ce sujet, il faut remarquer aussi que la variété Tempranillo, caractérisée par une sénescence précoce de ses feuilles, se vendange normalement avec la feuille très fanée, unissant ce fait à l'importante augmentation des niveaux de potassium dans le raisin qu'on observe à la fin du processus de maturation. Par ailleurs, RABION et *al.* (1986) ont montré que plus le diamètre de la baie est petit, plus basse est la teneur en potassium et plus élevée celle en calcium, magnésium, sodium, etc. et dans le même sens, il faut tenir compte de la taille des baies du Ganarcho en Rioja Baja qui sont normalement plus petites que celles du Tempranillo de la Rioja Alavesa.

d) *Facteur œnologique.*

Le type d'élaboration, et surtout l'importance de la macération de la pellicule et la présence de la rafle influent sur la teneur en certains cations comme le potassium ou le magnésium. Le degré alcoolique influe aussi, non seulement sur la macération, mais aussi sur l'importance des précipitations de bitartrate de potassium et de tartrate de calcium ; les vins de la Rioja Baja ont généralement deux degrés de plus que ceux des deux autres régions et ce phénomène joue donc une part importante pour la teneur de ces éléments dans le vin. De plus le pH du vin, conditionné par les premiers niveaux de potassium, est la cause de la teneur plus ou moins forte en calcium, et ainsi on observe en Rioja Alavesa des teneurs en calcium inférieures à celles de la Rioja Alta et Baja. On constate également que le potassium est l'ion métallique qui permet le mieux et presque parfaitement la séparation entre les deux modes de vinification : « artisanal » et « industriel ».

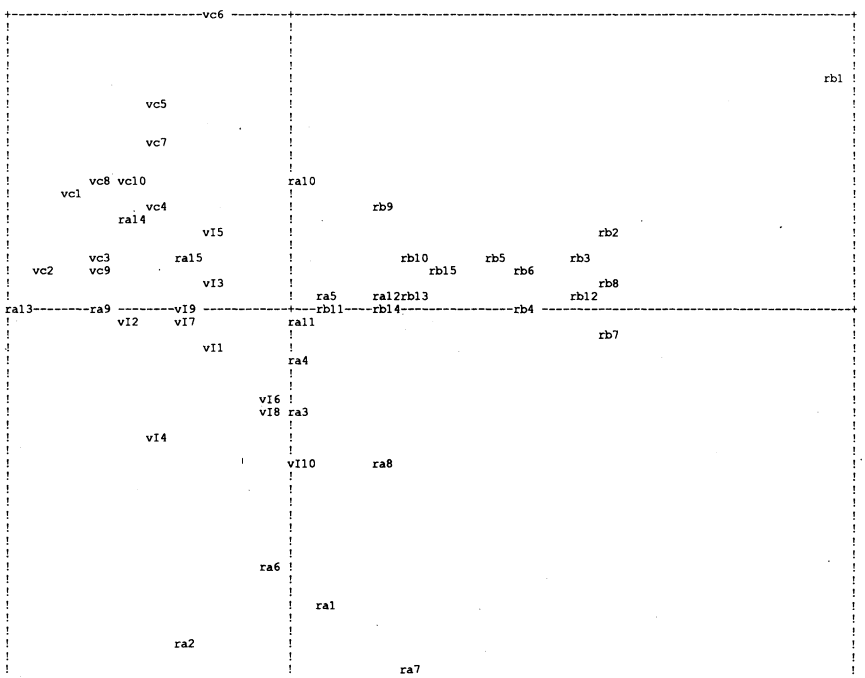
e) *Facteur pollution.*

Dans le cas d'éléments métalliques de très faibles concentrations comme le fer, le cuivre, le manganèse, le lithium ou le rubidium, il est probable que leur variation soit dû à la pollution de la vendange, causée par la poussière, la terre ou par l'apport du matériel de cave inadéquat. Cette dernière cause explique, par exemple, les niveaux plus élevés en fer et en cuivre qu'on trouve dans les vins de la Rioja Baja, et dans une moin-

dre mesure, de la Rioja Alta, par rapport aux niveaux plus bas des vins de la Rioja Alavesa.

Quant au lithium, au rubidium et au manganèse, les résultats obtenus ne permettent pas de décider si les différences observées entre les trois régions de la Rioja Baja sont dues fondamentalement à l'un des quatre facteurs signalés plus haut. Les variations les plus importantes sont décelées pour le manganèse et le lithium, alors que pour le rubidium on n'observe pas de différences significatives entre les différentes sous-régions car on trouve des valeurs très uniformes, qui ne se différencient pas non plus de celles que donne la bibliographie pour d'autres vins.

L'étude statistique suivante va permettre de préciser objectivement si les métaux peuvent être utilisés pour différencier les vins de la région de la Rioja.



Axe Horizontal 1
Axe Vertical 2

ra : Rioja Alta
rb : Rioja Baja
vc : Rioja Alavesa artisannal
vi : Rioja Alavesa industriel

Fig. 1. — Analyse en composantes principales.

ÉTUDE STATISTIQUE

a) *Analyse en composantes principales.*

L'analyse en composantes principales montre qu'une séparation naturelle entre les échantillons des différentes régions s'effectue, comme le montre la figure 1. On constate même une différence entre vin « industriel » et « artisanal » des vins de la Rioja

Alavesa. Les axes factoriels 1 et 2 représentent à eux seuls 55 p. 100 de la variation totale. Le premier axe sépare plutôt les régions Rioja Alavesa de Rioja Baja ; l'axe 2 sépare davantage la Rioja Alta et les vins industriels des autres régions. L'analyse des projections sur les autres axes factoriels ne donne pas de renseignements supplémentaires. Le manganèse est l'élément qui intervient en premier pour la construction de l'axe 1 suivit du fer et du magnésium. Le lithium, le rubidium et le calcium interviennent sur l'axe 2.

b) *Classification des vins de trois régions de la Rioja.*

L'utilisation de l'ensemble des métaux pour une classification selon la méthode de régression linéaire multiple (procédure Ledisc dans le programme ARTHUR) conduit à 94 p. 100 de bon classement (1 vin de Rioja Alavesa et 2 Rioja Alta mal classés).

Les variables sélectionnées dans l'ordre décroissant de leur importance pour une classification sont données dans le tableau III.

TABLEAU III

Sélection des variables dans l'ordre de leur importance pour la classification des trois régions de la Rioja [method Select dans ARTHUR (1981) (VAN ZELLER 1983)]

Variable	Poids	
	Fisher*	Variance**
Manganèse	2,94	3,24
Lithium	1,36	2,19
Potassium	0,29	1,29
Fer	0,1	1,11
Cuivre	0,09	1,01

* : 0 aucun effet pour la séparation en groupes.
** : 1 aucun effet.

La même méthode de classification utilisant les 4 premières variables donne un classement correct à 93 p. 100 : 3 vins de la Rioja Alta étant classés en Alavesa.

Avec le manganèse et le lithium uniquement, on obtient une bonne classification à 82 p. 100 (tableau IV).

Les résultats pour différentes méthodes de classification sont donnés dans le tableau V ; on constate qu'elles donnent les mêmes résultats et que les individus mal classés correspondent toujours aux individus 10, 11 et 13 de la Rioja Alta.

La recherche d'un classement à partir de rapports de variables entre elles n'améliore pas cette situation.

TABLEAU IV

Classification en groupes (Régression multilinéaire)
2 variables : Mn, Li

Affectation calculée

		Rioja	Alavesa	Alta	Baja
Région d' origine	Alavesa	20	0	0
	Alta	3	10	2
	Baja	1	2	12

Moyenne : 82 p. 100 de bon classement.

TABLEAU V

Classifications en Régions à l'aide de différentes méthodes de classification (VAN ZELLER, 1983)*.

méthode

	Régression Multilinéaire	Plus proches voisins (résultat du vote de 10 voisins)	SIMCA
Nombre de variables 4 (Mn, LI, K, Fe)	93 %	93 %	93 %
individus mal classés	Ra 10	Ra 11	Ra 13

* Résultats exprimés en % de bonne classification.

c) *Interprétation.*

Le lithium présente les niveaux les plus élevés en Rioja Baja et Rioja Alavesa (artisanaux), ces résultats montrent que le facteur œnologique et probablement l'intensité de la macération, est celui qui influe le plus, réduisant l'importance du sol et du cépage parce que les niveaux de la Rioja Alavesa (industriel) sont beaucoup plus faibles, avec le même sol et le même cépage. De toute façon, les niveaux obtenus dans les différents types de vin sont normaux si on s'en tient aux données rapportées par la plupart des chercheurs et notablement plus élevées que ceux des vins de Bordeaux, à tel point qu'il serait facile de distinguer un vin de Rioja et un vin de Bordeaux en ne considérant que la teneur en lithium.

En Rioja, le manganèse se comporte comme l'ion métallique le plus influencé par la région, avec des niveaux minimum en Rioja Alavesa et maximum en Rioja Baja. La

similitude des teneurs en manganèse entre les deux genres de vins rouges obtenus en Rioja Alavesa met en évidence que le système d'élaboration n'influe pas sur la teneur en cet élément ; par ailleurs, le fait que les vins blancs de Rioja aient des niveaux moyens de 0,85 mg par litre démontre que le facteur macération n'explique pas à lui tout seul les différences observées entre les vins rouges des trois régions. La pollution due au matériel de cave, de même qu'elle explique la plus grande teneur en fer et en cuivre des vins de la Rioja Baja, pourrait expliquer une augmentation du niveau naturel du manganèse; cependant l'homogénéité des valeurs obtenues même dans les vins provenant de caves qui disposent du matériel adéquat et qui ont des niveaux de fer et de cuivre bas, nous ont permis de rejeter cette hypothèse. Ainsi donc, le sol et le cépage semblent les causes les plus probables de teneurs en manganèse aussi différentes. Quant au sol, les différences pourraient s'expliquer, non pas tant grâce aux variations en manganèse total des sols, que par la disponibilité variable de ce cation ;

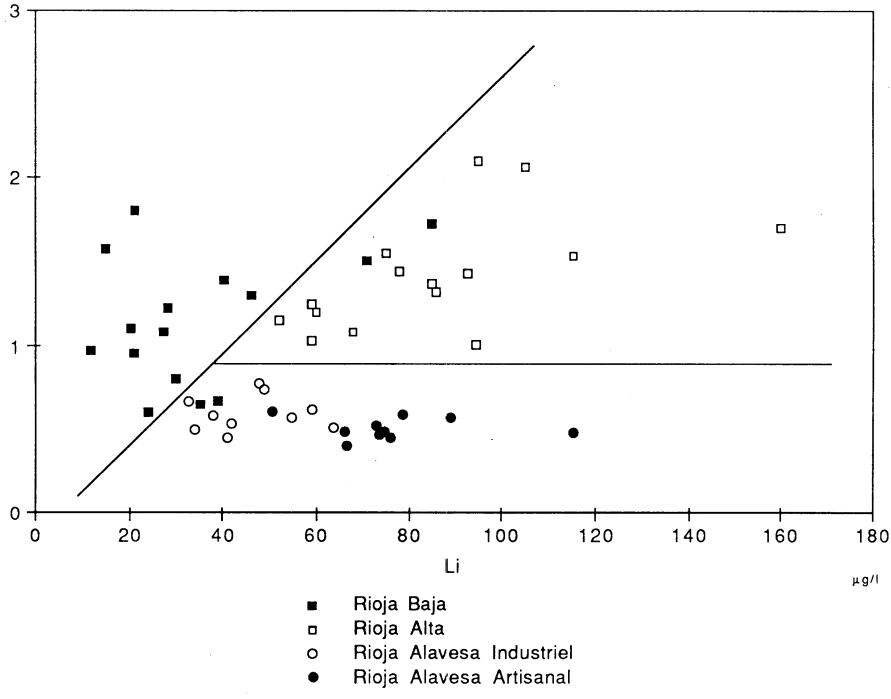


Fig. 2. — Projection des vins sur les axes définis par les deux meilleures variables retenues pour la séparation des régions de la Rioja.

dans ce sens, il ne faut pas oublier que les sols de la Rioja Alavesa ont un pH basique (proche de 8,5), alors que ceux de la Rioja Baja sont plus neutres (pH 7,7). Or on sait qu'avec des pH élevés il se produit une immobilisation du fer et du manganèse (causant dans des cas extrêmes, une déficience de ces éléments in duite par l'excès de calcium, connue sous le nom de « chlorose ferrique ») ce qui expliquerait ces différences si l'on considère le rôle important que joue le manganèse dans le développement de l'activité microbienne (comme cofacteur de nombreuses enzymes) et si l'on tient

compte du fait que dans les vins de la Rioja Alavesa les exigentes bactéries lactiques prolifèrent normalement en réalisant la fermentation malolactique avec rapidité, il est évident que les vins de la Rioja Alavesa ne sont pas déficients en cet oligoélément ; qu'on le trouve au contraire en quantité suffisante (bien qu'inférieure à celle des vins des autres sous-régions de Rioja), c'est probablement parce que dans cette région il existe une consommation de « luxe » de manganèse par les ceps.

CONCLUSION

Il est clair qu'avec un petit nombre de variables on sépare bien les différentes régions de Rioja. Le bon classement avec deux variables seulement : Manganèse et Lithium, pour les 50 vins étudiés, se trouve confirmé par l'examen de la figure 2.

Comme il a été montré pour d'autres régions (KWAN et *al.*, 1979 ; MEDINA et VAN ZELLER, 1984), 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.

Manuscrit reçu le 6 janvier 1987 ; accepté pour publication le 4 mai 1987.

RÉSUMÉ

Les profondes différences qui existent entre les trois régions de l'Appellation d'Origine Rioja quant au climat, au sol, au cépage cultivé, et/ou au système d'élaboration, sont la cause d'importantes différences analytiques que l'on retrouve dans les divers genres de vins rouges produits. Ces différences s'expriment non seulement dans les paramètres œnologiques classiques comme le degré alcoolique, l'acidité totale ou le pH, mais aussi dans les composantes minoritaires comme les ions métalliques, et plus particulièrement le potassium.

L'étude des oligo-éléments comme le lithium, le rubidium et le manganèse a mis en évidence une fois de plus les différences existantes et a permis la différenciation géographique des vins de la Rioja Alavesa de la Rioja Alta et Baja sur la base de leur teneur en lithium et en manganèse.

SUMMARY

The basic differences existing between the three regions of the Denomination of Origin "Rioja" in terms of climate, soil and grapewine cultivar variety and/or the wine making process are the causes ot the important analytical differences which we find between the different types of red wine obtained not only in thr œnological variables like alcoholic grade, total acidity or pH, but in minor components such as metalic ions, and most particulary potassium.

The study of oligo-elements like lithium, rubidium and manganese has once again shown the existing differences and has enabled to geographically differenciate the wines allowed the geographic differences or the wines form Rioja Alavesa, Rioja Alta and Rioja Baja on the basis of their contents in lithium and manganese.

ZUSAMMENFASSUNG

Die grossen Unterschiede der drei Ursprungsgebiete der RIOJA sind auf Klima, Boden, Rebsorten und/oder auf die Kelterungstechnik zurück zu führen. Diese Unterschiede schlagen

sich in den chemischen Analysen der verschiedenen Weintypen nieder. Nebst den üblichen oenologischen Messwerte wie Alkoholgehalt, Totalsäure oder pH verändern sich die Weine ebenfalls was die Gehalte an Matallionen, insbesonders das Kalium betriff.

Die Bestimmung der Gehalte an Spure nelementen wie Lithium, Rubidium und Mangan erlauden eine Herkunftsbestimmung der Weine aus der Rioja Alavesa, Rioja Alta und Rioja Baja sogar rein nur auf Grund der Gehalte an Lithium und Mangan.

RESUMEN

Las profundes diferencias existentes entre las tres comarcas de la Denominación de Origen Rioja en cuanto al clima, suelo, variedad de vinífera cultivada o/y sitema de elaboración, son la causa de las importantes diferencias analiticas que se aprecian entre les distintos clásicos como el grado alcohólico, acidez total o ph, sino en componentes minoritarios como los iones metálicos, entre los que destaca el potasio.

El estudio de oligoelementos como el litio, rubidio y manganeso ha evidenciado una vez más las diferencias existentes y ha permitido la diferenciación geográfica de los vinos de Rioja Alavesa, Rioja Alta y Baja en base en sus contenidos en litio y manganeso.

RIASSUNTO

Le profonde differenze che esistono tra le tre regioni della denominazione di origine Rioja per il clima, il suolo, il vitigno coltivato, e il sistema d'elaborazione, sono la causa della importanti differenze analitiche che si può incontrare tra i diversi tipi di vini rossi ottenutti, non soltanto nei parametri œnologici classichi come il grado alcoolico, l'acidità totale o il pH, ma anche nei componenti minoritari come gli ioni metallici e più particolarmente il postassio.

Lo studio di microelementi come il litio, il rubidium e il manganese ha messo in evidenza una volta di più le differenze esistenti, ed ha permesso la differenziazione geografica dei vini della Rioja Alta e Baja sulla basi dei loro tenori in litio e in manganese.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADDAD, 1985. Association pour le Développement et la Diffusion de l'Analyse des données. 22, rue Charcot, 75013 Paris.

AMERINE M.A. et OUGH C.S., 1980. Methods for analysis of Musts and wines. John Wilei and Sons ed., New York.

ARTHUR, 1981. Infometrix Inc., 2200, Sixth Ave, Suite 833, Seattle, WA 98121, U.S.A.

BOSELLI M, VOLPE B. et FREGONI M., 1986. Différences d'absorption du potassium pour certains porte-greffes de Vigne. *III^e Symposium International sur la physiologie de la Vigne.* Bordeaux.

CHAMPAGNOL F., 1986. Influence du niveau de nutrition potassique et du cépage dû à la teneur des moûts en potassium. *III^e Symposium International sur la physiologie de la Vigne.* Bordeaux.

FERNANDEZ-PEREIRA, ORTEGA J. et Y. et MARTIN A., 1986. Contenido de elementos metalicos en vinos mediante espectrofometria de Absorcìon Atomica Caracterizacion de vinos espanoles. Universidad de Sevilla.

GONZALES-LARRAINA H., 1987. Caracterizacion analitica de los vinos de Euskalherria. Thèse Docteur. Universidad Pais Vasco.

INIGUEZ M., 1980. Estudio de las relaciones enologicas sobre vinos de Rioja. Servicio de Culture de la Diputacion de Logrono.

KWAN W.O., KOWASKI 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. of Agric. and Food Chem., 22, n° 6, 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.O. ; Station Agronomique-OEnologique de Talence, Bordeaux.

LARRECHI M.S., 1986. Los iones metalicos en la diferenciacion de los vinos tintos de de Denominacione de Origen de la Zona de Tarragona. *Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.*

MEDINA B., 1973. Le dosage du Manganèse dans le Vin. *Diplôme National d'œnologue. 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.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1976. Traité d'OEnologie. Sciences et Techniques du Vin. Dunod Éd., Paris.

RABION P. BOIDRON J.N. et BOUARD J., 1986. influence du millerandage sur la composition des moûts du Merlot. *III^e Symposium International sur la physiologie de la Vigne.* Bordeaux.

RIZZON L., 1985. Incidence de la macération sur la composition chimique des vins. *Thèse Université de Bordeaux II.*

VAN ZELLER A., 1983. Analyses multidimensionnelles appliquées aux détermina tions chimiques et sensorielles des vins de trois régions de France. *Diplôme d'Etudes Approfondies d'OEnologie.* Institut d'OEnologie. Université de Bordeaux II.

ZIGORI V., 1985. Contenu en manganèse des vins d'Albanie. *Bull. Shkencave Nat.,* **39,** n° 4, 41-60.