Connaissance Vigne Vin, 1984, **18**, N° 4, 225-235.

DIFFERENCIATION DES VINS DE TROIS REGIONS DE FRANCE

B. MEDINA et A.L. VAN ZELLER*

Laboratoire interrégional de la répression des Fraudes
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)
*Centro de Estudios Vitivinicolas do Douro
5050 Régua (Portugal)

La recherche de l'authenticité d'un vin à partir de ses constituants chimiques a toujours été considéré comme une gageure et pour cela on a recourt le plus souvent à une dégustation.

Avec l'utilisation de moyens modernes d'analyses le nombre de substances que l'on peut déterminer, en un temps très court, sur un vin est grand (>50). Quand on veut relier ces résultats à une propriété donnée il est difficile d'apprécier ceux ou les combinaisons de ceux qui peuvent intervenir et de quelle façon ; en général on ne peut donc pas savoir dans quelle mesure l'information cherchée se trouve présente dans les résultats.

Nous décrivons ici les résultats obtenus avec l'utilisation de méthodes modernes d'analyse couplées à des méthodes mathématiques simples, connues sous le nom d'analyse des données, utilisant l'ensemble de l'information et réalisables uniquement à l'aide d'un ordinateur.

MATERIELS ET METHODES

I. — ANALYSE DES VINS

16 vins du même millésime (1980) de trois régions de France (Bordelais, Bourgogne, Midi) ont été analysés de façon à recueillir un maximum de résultats analytiques de façon fiable (erreur expérimentale connue). Pour cela les métaux ont été dosés par émission de flamme et par absorption atomique (MEDINA, 1978) ; le fluor par électrode ionique spécifique (MARTIN et BRUN, 1969) ; les substances volatiles par chromatographie en phase gazeuse selon 4 modalités optimisées en fonction du groupe de substances à déterminer :

1) glycérol et butanediol 2-3 (CANTAGREL et *al.*, 1978)

2) acétate d'éthyle, méthanol, alcools supérieurs (BERTRAND, 1975)

3) esters, hexanol, phényl-2 éthanol (BERTRAND, 1975)

4) acides gras (TORRES-ALEGRE, 1982)

La chromatographie liquide haute pression a été employée pour déterminer les acides phénols et les composés phénoliques neutres (SALAGOITY et BERTRAND, 1984). L'analyse de 6 acides fixes a été effectuée par isotachophorèse (CHAUVET, 1981). Au total 62 variables ont ainsi été déterminées sur chaque vin ; la liste en est donnée dans le tableau I.

TABLEAU I

Liste des variables déterminées sur chaque vin

1 Méthanol	21 Lithium	36 Acide Gallique	50 Procyanidine A2	54 Acide Phosphorique
2 Propanol	22 Sodium	37 Acide Protocatéchique	51 Procyanidine B2	55 Acide Tartrique
3 Isobutanol	23 Potassium	38 Acide p-Hydroxybenzoïque	52 Procyanidine B3	56 Acide Citrique
4 Hexanol	24 Rubidium	39 Acide Vanillique	53 Procyanidine B4	57 Acide Lactique
5 Méthyl-2 Butanol-1	25 Calcium	40 Acide Caféïque		58 Acide Succinique
6 Méthyl-3 Butanol-1	26 Magnésium	41 Acide Syringique		59 Acide Malique
7 Glycérol	27 Fer	42 Acide p-Coumarique		60 Acide Hexanoïque
8 Butanediо-2,3	28 Zinc	43 Acide Férulique		61 Acide Octanoïque
9 Phényl-2 éthanol	29 Cuivre	44 Catéchine		62 Acide Décanoïque
10 Acétate d'éthyle	30 Chrome	45 Epicatéchine		
11 Acétate d'isobutyle	31 Nickel	46 Tyrosol		
12 Butanoate d'éthyle	32 Manganèse	47 Tryptophol		
13 Acétate d'isoamyle	33 Plomb	48 Myricétine		
14 Hexanoate d'éthyle	34 Cadmium	49 Quercétine		
15 Lactate d'éthyle				
16 Octanoate d'éthyle				
17 Décanoate d'éthyle				
18 Succinate de diéthyle				
19 Acétate de phényl-2 éthyle				
20 Ethanal				

II. — ANALYSE DES RESULTATS

Les méthodes multidimensionnelles permettent d'obtenir d'une réalité trop complexe (un grand tableau de résultats), une image aussi simplifiée et aussi peu déformée que possible permettant ainsi d'en saisir les traits essentiels.

Un grand nombre de ces méthodes se trouve rassemblé dans le programme ARTHUR (1981) et adapté en vue de la recherche et de la classification en groupe ; il a été utilisé sur un ordinateur Bull DPS-7 fonctionnant en temps partagé.

RESULTATS ET DISCUSSION

I. — CLASSIFICATION AVEC L'ENSEMBLE DES VARIABLES

Après centrage et réduction des données* nous avons effectué une analyse en composantes principales. Le but de cette méthode est de

* Soustraction de la moyenne et division par l'écart type pour chaque variable, de façon à réduire les effets de taille entre mesures d'unités ou de nature différentes, tout en préservant l'information.

réduire à quelques dimensions un nuage d'objets se trouvant repérés dans un espace à x dimensions tout en préservant le maximum d'information initialement présente au sens de la variation globale, c'est-à-dire la dispersion du nuage. Ici l'espace de représentation de chaque vin est à 62 dimensions. On recherche les axes combinaisons linéaires des variables initiales qui traduisent au mieux l'allongement du nuage de points. Ces axes non corrélés entre eux expliquent un certain pourcentage de la variation totale. La représentation graphique des différents vins est obtenue sur ces différents axes factoriels, on se limite généralement aux deux ou trois premiers axes.

Les variables interviennent de façon différente dans la construction des axes factoriels, et en général chaque axe peut être expliqué par un petit nombre de variables qui renseignent alors de façon précieuse sur la dispersion du nuage.

La représentation des vins sur le premier et troisième axe principal est donné sur la figure 1. On peut voir nettement la formation de trois nuages « naturels », chacun formé des vins des différentes régions étudiées. La figure 2 montrant la projection des vins sur les deux premiers axes factoriels permet de distinguer 4 groupes : Bourgogne, Midi, Saint-Emilion, Graves + Médoc.

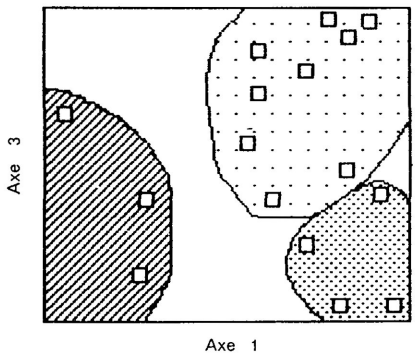


Fig. 1. — Analyse en composantes Principales
Projection des vins sur les axes 1 et 3

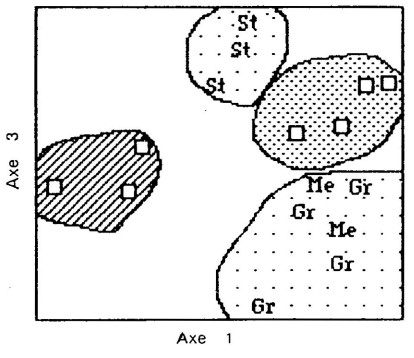


Fig. 2. — Analyse en composantes Principales
Projection des vins sur les axes 1 et 2

: Bordeaux : Bourgogne : Midi

Me : médoc
Gr : graves
St : saint-émilion

Il y a dans les analyses chimiques réalisées sur ces vins une information suffisante pour les séparer selon leur origine et d'une façon très fine (Saint-Emilion, Graves + Médoc).

Les variables ayant le plus grand poids dans la construction des axes principaux ont été déterminées :

Le premier axe explique 16 % de la variation totale, il est formé principalement par les acides gras C6, C8, C10 et leurs esters éthyliques, les acétates de phényl-2 éthyle et d'isoamyle ainsi que le succinate de diéthyle (le seul ayant une contribution positive à la construction de l'axe) ; ce sont tous des produits secondaires de la fermentation alcoolique. Cet axe représente donc une variation due de façon prépondérante à la fermentation où interviennent certainement fortement : la température, l'oxygénation, le pH ; les acides gras étant, comme l'a montré TORRES-ALEGRE (1980), très sensibles à ces facteurs.

Pour le deuxième axe (13 % de la variation totale), interviennent dans sa construction flavanes-3 (catéchines et épicatéchines), procyanidines B3 et B2 suivies par l'hexanol et les acides phosphorique et lactique, tous ayant une contribution négative. Quand on rapproche la constitution en tanins avec l'acide phosphorique et l'hexanol, il semble bien que cet axe soit fonction de la macération.

Ceci peut être dû soit à une constitution différente de la baie provenant d'une différence de cépages entre les trois régions mais également à une technique de vinification différente.

Le troisième axe (12 % de la variation totale) est construit à partir de du tyrosol et du glycérol ; quatre alcools : méthyl-2 butanol-1, méthyl-3 butanol-1, phényl-2 éthanol et méthanol, tous ont une contribution positive sur l'axe. Ces substances se trouvent être très fréquemment citées dans les études sur les classifications géographiques ou en relation avec la qualité des vins (KWAN et KOWALSKI, 1978, 1980a, 1980b; POLO et *al*, 1984).

II. — CLASSIFICATION EN GROUPES

Les méthodes de classement nécessitent une connaissance des groupes à priori. La réduction du nombre de variables est alors une opération nécessaire ; on considère que le rapport du nombre d'individus au nombre de variable doit être supérieur où égal à 3 si on veut avoir une séparation sigificative.

On peut dire schématiquement que cette recherche s'effectue en sélectionnant les variables indépendantes ayant une grande amplitude sur l'ensemble des groupes et faible à l'intérieur de ceux-ci (SJOSTROM, 1979).

Cette sélection est donnée sous forme de poids décroissant suivant l'utilité de la variable pour la séparation des groupes.

Le nombre de variables étant réduit on utilise plusieurs méthodes de classement (HARPER et *al.*, 1977) opérant sur des bases mathématiques différentes :

1) Régression multilinéaire

Ajustement le meilleur possible d'une propriété donnée, ici l'appartenance à une région, avec les variables sélectionnées par régression multilinéaire utilisant la méthode des moindres carrés ; les vins qui ne sont pas ajustés à leur région respective par la fonction discriminante (dérivée de régression multilinéaire) sont considérés mal classés.

2) Représentation en composantes principales

Pour chaque groupe on définit un modèle de composantes principales qui représente la classe. Le classement d'un individu dans une catégorie s'effectue par similitude du vecteur qui le représente avec ce modèle.

3) Distance à des voisins

On classe un individu en utilisant sa distance aux autres individus. Un individu est classé par le vote de ses K plus proches voisins (la distance utilisée ici est la distance généralisée de Mahalanobis).

Nous avons envisagé l'ensemble des séparations possibles en groupes; les résultats de cette classification sont portés dans les tableaux II et III. Le poids de la variable sélectionnée en premier est beaucoup plus grand que celui des autres ; cela suggère que celle-ci contient la plupart de l'information nécessaire à la séparation des différentes régions. Par exemple le propanol dans le tableau II a un poids de 21, le méthyl-3 butanol-1, la variable selectionnée en second, de 1,2 ; le lithium : 5,7 dans le tableau III et la procyanidine B2 : 0,27. On constate que si les variables sélectionnées parmi l'ensemble des données permettent une bonne séparation de tous les groupes envisagés (tableau III), la classification des vins en régions par groupe de substances chimiques est également facilement réalisable (tableau II). Parmi celles-ci les métaux permettent une bonne séparation avec très peu de variables.

Les figures 3, 4 5 montrent la séparation que l'on obtient quand on considère un graphique plan sur lequel on a porté la teneur des vins pour les deux premières variables sélectionnées.

Le propanol et le lithium sont les éléments les plus importants pour une classification.

III. — SIGNIFICATION ŒNOLOGIQUE DES VARIABLES RETENUES

Sur un même sol les teneurs en lithium varient peu d'un cépage à l'autre (MEDINA et SUDRAUD, 1979) mais certains auteurs signalent de très fortes teneurs pour des vins provenant de sols riches en lithium. (BERMEJO MARTINEZ et BALUJA SANTOS, 1972). Cet élément voit sa teneur augmenter en fonction du temps de macération (RIZZON, 1983). Cependant d'après les renseignements que nous possédons au sujet de ces

TABLEAU II

Classification des vins de trois régions

Variables prises en compte		62	Métaux	Substances volatiles	Composés phénoliques	Acide
Variables Selectionnées c		propanol - 1 lithium acétate de phényl - 2 éthyle procyanidine B2 acide octanoïque	lithium potassium calcium cuivre nickel	propanol - 1 méthyl- 3 butanol 1 acétate de phényl - 2 éthyle méthanol décanoate d'éthyle	procyanidine A2 acide férulique acide vanillique procyanidine B4 myricétine	succinique phosphorique octanoïque citrique malique
methode de classement	n	vins mal classés				
variables 5	1 2 3d	0 0 1 Bg	0 1 Bx —	1 Bx 3 Bx 1 Bx. 2 Mi	1 Mi 1 Bx —	1 Bx, 1 Mi, 1 Bg — —
3	1 2	0 —	1 Mi 1 Mi	— —	— —	— —
2	1 2	1 Mi —	— —	— —	— —	— —

a — Bx Bordeaux 9 individus
Mi Midi 3 individus
Bg : Bourgogne 4 individus

c — dans l'ordre d' importance pour la classification

d — resultat du vote du 1er voisin

TABLEAU III

Classification des vins de trois régions

Groupes a Vins b		Bx/Bg 9/3	Bx/Mi 9/4	Bg/Mi 3/4	G + Me/St/Bg/Mi 6/3/3/4	Gr + Me/St 6/3
Variables Sélectionnées c		propanol - 1 acide caféïque zinc acide syringyque acide succinique	lithium procyanidine B2 acétate d'isoamyle acide vanillique acide phosphor.	acétate de phényl - 2 éthyle potassium succinate de diéthyle	propanol - 1 acide décanoïque lithium isobutanol plomb	acide décanoïque acide syringique rubidium acide tartrique —
methode de classement	n	vins mal classés				
variables 5	1	0	0	0d	0	0d
3	1	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	1 Mi	0

a — Bx : Bordeaux
Mi : Midi
Bg : Bourgogne

b — nombre de vins par régions

c — dans l'ordre d' importance pour la classification

d — 4 variables

vins, ceux du midi de la France, les plus riches en lithium, sont issus de de macérations courtes. La teneur des vins en lithium est donc liée ici de façon prépondérante à celle des sols de la région de production. Le résultat obtenu ici n'est valable que pour des vins relativement jeunes ; en effet cet élément voit sa teneur augmenter au cours de la conservation en bouteille par diffusion des ions du verre dans le vin (MEDINA et SUDRAUD, 1979).

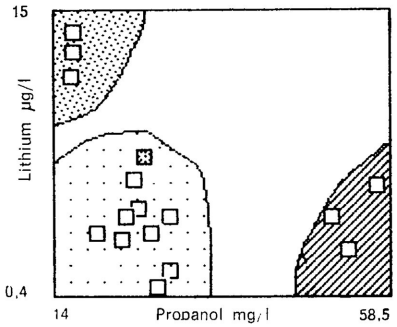


Fig. 3. — Projection des vins sur les deux premières variables sélectionnées pour la classification des 3 régions.

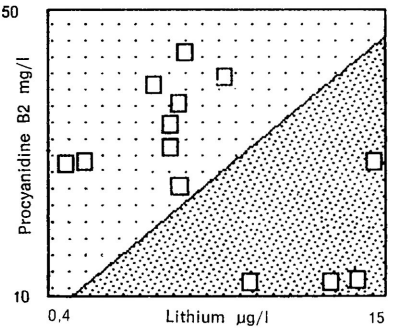


Fig. 4. — Projection des vins de Bordeaux et du Midi sur les deux premières variablec sélectionnées pour leur classification en régions.

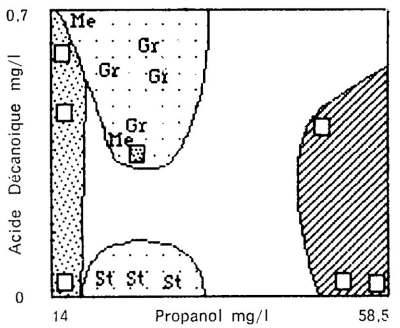


Fig. 5. — Projection des vins sur les deux premières variables sélectionnées pour la classification des 3 régions.

: Bordeaux : Bourgogne : Midi

Me : médoc
Gr : graves
St : saint-émilion

Les conditions de formation du propanol, précisées par BERTRAND (1975) montrent que la majorité de cet alcool supérieur est formée pendant les premières heures de la fermentation et donc uniquement fonction de la composition en acides aminés du moût, et en particulier de la thréonine qui en serait un précurseur dans certaines conditions (WENKER et *al.*, 1981). Les vins de Bourgogne sont plus riches en thréonine que ceux de Bordeaux (OOGHE et *al.*, 1981) le cépage Pinot noir étant égale-

ment plus riche en cet acide aminé (SYMONDS et CANTAGREL, 1982) ; sa teneur dans les vins peut aussi être influencée par la fertilisation azotée (OUGH et BELL, 1979). La présence variable de cet élément dans les vins peut donc aussi bien être la caractéristique du cépage que le résultat d'une fertilisation différente entre les vignobles. Des travaux récents (THURIN, 1984) montrent des teneurs variables en propanol pour les vins des mêmes cépages du bordelais cultivés sur trois sols différents ce qui tendrait à confirmer la seconde hypothèse.

Quand on décompose le groupe des vins de Bordeaux en ses éléments : Médoc + Graves et Saint-Emilion, la variable qui les sépare est l'acide décanoïque (le propanol permet de séparer ces deux régions des vins du Midi et de la Bourgogne). La concentration en cet acide, en équilibre avec son ester éthylique et issu du métabolisme lipidique, est liée aux conditions de fermentation (TORRES-ALEGRE, 1982). Cet acide a été reconnu comme très toxique pour les levures aux doses rencontrées habituellement dans les vins (GENEIX et *al.*, 1983). La séparation que nous constatons ici est probablement due aux différences entre les méthodes traditionnelles de vinification pour les vins de ces deux régions.

L'acétate de phényl-2 éthyle permet de séparer les vins de Bourgogne de ceux du Midi. Cette substance aromatique voit sa production diminuer avec l'augmentation de la teneur en azote aminée (OUGH et LEE, 1981). Cette séparation peut donc être le reflet d'une fertilisation azotée différente ; elle peut également être une caractéristique du cépage, les vins de Bourgogne étant plus riches en acides aminés que les vins du Midi (OOGHE et *al.*, 1981) ; sa teneur varie également beaucoup avec la durée de macération (RIZZON, 1983).

CONCLUSION

La différenciation des vins en fonction de leur région d'origine est possible avec un très petit nombre d'éléments chimiques. Ce fait avait déjà été démontré par un travail réalisé sur les acides gras et quelques produits dérivés (TORRES-ALEGRE, 1982).

Ces distinctions semblent évidentes quand il s'agit de régions aussi éloignées que la Bourgogne ou le Bordelais ou plus encore entre vins de pays différents (KWAN et KOWALSKI, 1979), mais des différences aussi fines que Saint-Emilion/Médoc peuvent être également mises en évidence.

Le calcul d'une probabilité de classement selon la méthode de l'échantillon test (ROMEDER, 1973) nécessitera l'étude d'un plus grand nombre de vins dans chaque région.

L'ensemble des données correspondant aux analyses effectuées sur les vins est disponible sur demande auprès des auteurs.

Manuscrit reçu le 28 août 1984 ; accepté pour publication le 18 octobre 1984.

RÉSUMÉ

La classification des vins en fonction de leur oririgine géographique est réalisable à partir d'un petit nombre de variables judicieusement choisies parmi un grand nombre d'entre elles. Pour cela la mise en œuvre de méthodes mathémathiques, appartenant à l'analyse des données, permettant la description, la sélection et la classification en groupes et réunies au sein d'un programme informatique à été réalisée sur le tableau constitué des 62 variables déterminées sur 16 vins provenant de trois régions viticoles.

SUMMARY

Wines may be classifield according to origin using few déterminations carefully chosen among many. Forthis, matematicals tools from pattern recognition allowing description, selection and grouping combined in a computer program, have been used on a set of data where 62 determinations were performed on 16 wines from three differents french wine areas.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Klassifizierung von weinen nach threr geographischen Herkunft wird durch eine sorgfältige Auswahl einer geringen Anzahl von weinen unter vielen ermöglicht. Dazu wurden mathematische Methoden angewandt, die zur Daten-Analysierung gehören und die die Beschreibung, die Selektion und die Klassifizierung in Gruppen, die in einem EDV-Programm vereinigt sind und welches nach einer Tabelle mit 62 verschiedenen weinsorten, unter denen 16 weine aus den drei französischen Weingebieten determiniert wurden, aufgestellt wurde.

RESUMEN

Vinos pueden ser clasificados según su origen geográfica a partir de un numero reducido de variables elegidas entre muchas. Por eso, métodos matemáticos perteneciendo a la analisis de los datos que permiten la descripcion, selecion y clasificacion en grupos, reunidos en un programa informática, fueron utilisados sobre los resultados de la determinacionde 62 substancias en 16 vinos procedente de tres regiones viticolas francesas.

RIASSUNTO

La classificazione dei vini in funzione del loro origine geografico é attuabile cominciando da un piccolo numero di variabili assennatamente scelte tra un grande numero di loro. Per questo, la messa in opera di metodi matematiche appartenendo a l'analisi dei dati, permettendo la descrizione, la selezione, la classificazione in gruppi e riunite in un programma informatico é stata realizzata sul pannello dei 62 variabili detrminate su 16 vini che provengono da tre regioni viticoli francesi.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ARTHUR, 1981. Infometrix, inc *P.O. Box 25808.* Seattle, WA 98125, USA.

BERTRAND A., 1975. Recherche sur l'analyse des vins par chromatographie en phase gazeuse. *Thèse Doctorat es Sciences. Université Bordeaux II.*

CANTAGREL R., SYMONS P. et CARLES J., 1978. Dosage du glycérol dans les vins par chromatographie en phase gazeuse. *R. F. Œno,* **16**, 37-39.

CHAUVET S., 1981. Application de l'isotachophorèse au dosage des principaux acides du vin ; contribution à l'étude de la relation entre l'intensité du développement de la pourriture noble et la composition chimique des vins blancs doux. *Thèse Docteur Université, Bordeaux II.*

GENEIX C., LAFON-LAFOURCADE S. et RIBEREAU-GAYON P., 1983. Effet des acides gras sur la viabilité de *Saccharomyces cerevisiae.* C.R. Acad. Sc. Paris, **296**, 943-947.

HARPER A.M., DUEWER D.L., KOWALSKI B.R., et FASCHING J.L., 1977. Arthur and experimental data analysis; the euristic use of a polyalgorithm, *in. Chemometrics Theory and Practice, Am. Chem. Soc. Symp. Ser* N° **52**.

KWAN W.O. et KOWALSKI B.R., 1978. Classification of wines by applying pattern recognition to chemical composition data. *J. Food. Science,* **43**, 1320-1323.

KWAN W.O. et KOWALSKI B.R., 1979. Pattern Recognition Analysis of Elemental Data. Wines of *vitis vinifera* cv. Pinot Noir from France and the United States *J. Agric. Food. Science,* **27**, 1321-1326.

KWAN W.O. et KOWALSKI B.R., 1980 a. Correlation of objective chemical measurement and subjective sensory evaluations. *Wines of vitis vinifera* variety « pinot noir » from France and the United States. *Analytica. chim. acta.,* **122**, 215-222.

KWAN W.O. et KOWALSKI B.R., 1980 b. Pattern Recognition Analysis of Gas Chromatographic Data. Geographic Classification of Wines of *vitis vinifera* cv. Pinot Noir from France and the United States *J. Agric. Food. Science,* **28**, 356-359.

MARTIN C. et BRUN S., 1969. Le dosage du fluor dans les vins. *Travaux Soc. Phar. Montpellier,* **29**, 161-167.

MEDINA B., 1978. Application de la spectométrie d'absorption atomique sans flamme au dosage de quelques métaux dans les vins. *Thèse 3e cycle Université Bordeaux II.*

MEDINA B. et SUDRAUD P., 1979. Teneur des vins en lithium. *Ann. Fals. Exp. Chim.,* **72**, 65-71.

OOGHE W., KASTELIJN et DE WAELE A., 1981. Détermination de l'origine d'un vin rouge à l'aide du spectre des acides aminés. *Ann. Fals. Exp. Chim,* **74**, 381-408.

OUGH C.S. et BELL A.A., 1980. Effects of nitrogen fertilization of grapevines on amino acid metabolism and higher-alcohol formation during grape juice fermentation. *Am. J. Enol. Vitic,* **31**, 122-123.

OUGH C.S. et LEE T.H., 1981. Effect of vineyard nitrogen fertilization level on the formation of some fermentation esters. *Am. J. Enol. Vitic,* **32**, 125-127.

POLO M.C., MARTIN-CORDERO P. et CABEZUDO M.D., 1984. Influence des caractéristiques variétales de moûts de cépages différents sur la fermentation alcoolique par une seule souche de levure sélectionnée. *Bull. O.I.V.,* **638**, 312-321.

RIZZON L.A., 1983. Incidence du temps de macération sur la composition chimique des vins. *Diplôme d'études Approfondies. Institut d'Œnologie. Université de Bordeaux II.*

ROMEDER J.M., 1973. Méthodes et programmes d'analyse discriminante. *Dunod éd., Paris.*

SALAGOITY M.H. et BERTRAND A., 1984. Wine phénolics. Analysis of low molecular weight components by HPLC. *J. Science. Food. Agriculture.* (sous presse).

SJOSTROM M. et KOWALSKI B.R., 1979. A comparison of five pattern recognition methods based on the classification results from six real data bases. *Anal. Chim. Acta,* **112**, 11-30.

SYMONDS P. et CANTAGREL R., 1982. Application de l'analyse discriminante à la différenciation des vins. *Ann. Fals. Exp. Chim.,* **75**, 63-74.

THURIN E., 1984. Recherche de corrélations entre l'analyse physico-chimique et l'analyse sensorielle. *Diplôme National Œnologue. Institut d'œnologie. Université de Bordeaux II.*

TORRES-ALEGRE V.M., 1982. Formation des acides gras et autres produits secondaires au cours de la vinification ; interprétation statistique des résultats. *Thèse Docteur ingénieur, Université de Bordeaux II.*