SUR LA COMPOSITION EN ISOTOPES STABLES DE L'EAU DES JUS DE RAISINS

J. BRICOUT (*), J.C. FONTES (**) et Liliane MERLIVAT (***)

(*) Institut de Recherches Appliquées aux Boissons,
Zone industrielle « Les Bouvets », 120, avenue Foch, 94000 Créteil (France)
(**) Laboratoire de géologie dynamique, Université de Paris VI,
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)
(***) Département de Recherche et d'analyse, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay,
B. P. N° 2, 91 - Gif-sur-Yvette (France)

Les atomes constitutifs de l'eau comportent diverses formes d'isotopes stables (tableau I), auxquels s'ajoutent des traces infimes de tritium radioactif qui est en grande partie produit par les expériences atomiques et dont l'abondance varie dans le temps et dans l'espace.

TABLEAU I

Abondance naturelle des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'eau

ISOTOPE	ABONDANCE EN ATOMES (p. 100)
H	99,985
D	0,015
^{16}O	99,759
^{17}O	0,037
^{18}O	0,204

L'eau des purs jus d'orange, et dans une moindre mesure celle des purs jus de pomme, est plus riche en oxygène 18 et deutérium que les eaux des précipitations. Par contre, la composition isotopique de l'eau de jus de fruit obtenus par redilution de concentrés est proche de celle de l'eau de dilution qui, dans tous les cas, provient plus ou moins directement d'une eau de pluie. L'écart est suffisamment important pour permettre de détecter aisément la présence de concentrés dilués dans un jus d'origine inconnue.

A la suite de résultats obtenus sur les agrumes et les pommes (BRICOUT et **al.**, 1972 et 1973), dans le cadre de l'étude générale de la composition isotopique de l'eau des jus de fruits, nous avons procédé aux mêmes types d'analyses sur l'eau des jus de raisin.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les analyses isotopiques sont réalisées sur l'eau extraite du jus de fruit par distillation sous pression réduite dans une enceinte close à deux compartiments, dont l'un, contenant le jus de fruit, est chauffé jusqu'à + 60 °C et l'autre refroidi à — 60 °C pour condenser les vapeurs.

Le dosage du deutérium est réalisé directement sur cette eau à l'aide d'un spectromètre de masse entièrement automatisé (LOHEZ et **al.**, 1970) : l'eau est tout d'abord réduite sur la ligne de l'appareil par passage dans un four à uranium chauffé à + 600 °C ; l'hydrogène ainsi libéré pénètre directement dans la source d'ions du spectromètre de masse où il est ionisé. Le rapport des concentrations du deutérium et de l'hydrogène est déterminé par la mesure des courants des ions de masse 3 et de masse 2.

Pour l'oxygène on ne procède qu'à la détermination du rapport des abondances des deux isotopes stables : oxygène 16 et oxygène 18, selon la méthode indirecte (FONTES et **al.**, 1965) décrite ci-après :

On réalise tout d'abord la réaction d'échange isotopique :

$$C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftharpoons C^{16}O^{18}O + H_2{}^{16}O$$

Le gaz carbonique est ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre de masse à double collection. La mesure est différentielle grâce à l'utilisation d'un système d'introduction à deux voies (échantillon-standard).

Le rapport des intensités des courants des ions de masse 44 ($C^{16}O_2^+$) et 46 ($C^{16}O^{18}O^+$) est déterminé et comparé à celui que l'on obtient avec une eau témoin. Dans la pratique, la composition de cette eau témoin a été déterminée au préalable par rapport à un étalon international dénommé « SMOW » (Standard Mean Ocean Water) défini par CRAIG (1961 a) Comme les écarts mesurés par rapport à l'étalon sont généralement faibles, les résultats sont habituellement exprimés en pour mille de différence relative entre le rapport $^{18}O/^{16}O$ observé pour l'échantillon et ce même rapport pour l'étalon :

$$\delta\ ^{18}O = \frac{^{18}O/^{16}O\ \text{(échant.)} - {}^{18}O/^{16}O\ \text{(SMOW)}}{^{18}O/^{16}O\ \text{(SMOW)}} \times 1000$$

Il est commode d'exprimer les résultats des analyses de deutérium de manière analogue, connaissant la valeur du rapport D/H de l'étalon SMOW qui est égal à : $155{,}76 \times 10^{-6}$

$$\delta\ D = \frac{D/H\ \text{(échant.)} - D/H\ \text{(SMOW)}}{D/H\ \text{(SMOW)}} \times 1000$$

Nous avons au préalable vérifié que la teneur en oxygène 18 était la même lorsqu'on effectuait la réaction d'échange isotopique avec le gaz carbonique, soit directement sur le jus de fruit, soit sur son eau séparée par distillation en vase clos. Ceci montre que cette distillation n'entraîne pas de fractionnement isotopique notable dans nos conditions analytiques. L'écart type sur les déterminations d'abondance isotopique peut être estimé à 0,1 p. 1000 pour l'oxygène 18 et 0,7 p. 1000 pour le deutérium.

RESULTATS ET DISCUSSION

Par suite des différences de volatilité entre $H_2{}^{16}O$ d'une part et $HD^{16}O$ et $H_2{}^{18}O$ d'autre part, les changements d'état de l'eau dans son cycle naturel s'accompagnent de phénomènes de fractionnement isotopique.

MAJOUBE (1971) a indiqué qu'à la température de 25 °C, le facteur de fractionnement à l'équilibre liquide-vapeur entre $H_2{}^{16}O$ et $HD^{16}O$ est environ de 1,08, alors qu'il n'est que de 1,009 entre $H_2{}^{16}O$ et $H_2{}^{18}O$ (*). Il en résulte que les eaux de pluie sont appauvries en isotopes lourds par rapport à l'eau des océans dont la composition isotopique est sensiblement uniforme. Cet appauvrissement est d'autant plus important que la température de condensation des vapeurs est plus basse. De très nombreuses analyses ont en outre permis d'établir une corrélation entre les teneurs en deutérium et en oxygène 18 dans les eaux de précipitation d'origine océanique (CRAIG, 1961 b) $\delta\ D = 8\ \delta\ ^{18}O + 10$ et nous avons tracé sur

(*) A l'équilibre à 25° C la vapeur est appauvrie en isotopes lourds d'environ 80 p. 1000 en deutérium et de 9 p. 1000 en oxygène 18 par rapport au liquide dont elle s'échappe. Le facteur de fractionnement se définit comme

$$\alpha = \frac{R\ \text{(liquide)}}{R\ \text{(vapeur)}} \quad \text{où } R = \frac{D\ H\ ^{16}O}{H_2\ ^{16}O} \quad \text{ou} \quad \frac{H_2\ ^{18}O}{H_2\ ^{16}O}$$

la figure 1 la droite représentative de cette corrélation.

A l'inverse, l'évaporation d'une eau s'accompagne d'un enrichissement en isotopes lourds de la fraction liquide restante. Dans le diagramme $\delta\ ^{18}O$; δ D, les points représentatifs de l'évolution d'un liquide en évaporation s'alignent sur les droites de pente généralement comprise entre 3 et 6 et qui recoupent la droite générale des précipitations aux points de coordonnées représentatives de la composition isotopique de l'eau au début du processus.

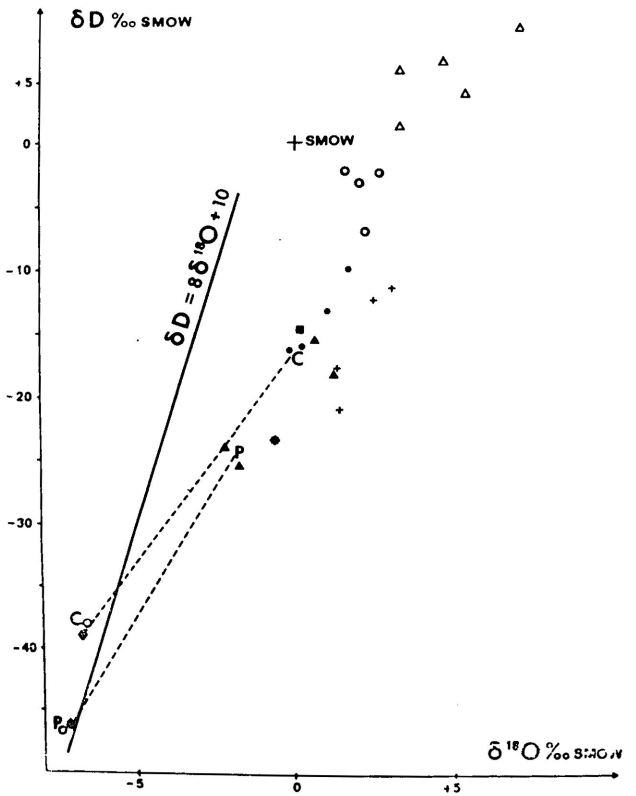


Fig. 1. — Relation entre les teneurs en oxygène 18 et deutérium dans les eaux de pluie et les jus de raisin
Eaux naturelles Co Premières Côtes de Bordeaux (Gironde) Po Pouilly-sur-Loire

Jus de raisins
- ▲ P Pouilly-sur-Loire 1972
- ◆ Pouilly-sur-Loire 1973
- ● C Premières Côtes de Bordeaux 1972
- ● Sauternes 1972
- \+ Région de Bourgogne
- ○ Languedoc
- □ Algérie, Maroc, Turquie
- ■ Chinon
- ★ Jura

TABLEAU II

Composition isotcpique de l'eau des jus de raisins

Nature et origine de l'échantillon		δ D p. 1000 SMOW	δ ^{18}O p. 1000 SMOW
REGION BORDELAISE			
Sauternes (Sémillon) N° 1	1972	— 13,2	+ 1,0
Sauternes (Sémillon) N° 2	1972	— 10,0	+ 1,6
Premières Côtes de Bordeaux			
(Cabernet-Sauvignon)	1972	— 16,1	+ 0,2
(Ugni blanc)	1972	— 16,4	— 0,2
MORVAN			
Pouilly-sur-Loire (Sauvignon)	1972	— 25,4	— 1,8
Pouilly-sur-Loire (Chasselas)	1972	— 24,1	— 2,2
Pouilly-sur-Loire (Sauvignon)	1973	— 15,5	+ 0,4
Pouilly-sur-Loire (Chasselas)	1973	— 18,4	+ 1,3
REGION DE BOURGOGNE			
Beaune	1972	— 20,9	+ 1,4
Choney-lés-Beaune (Aligoté)	1973	— 17,7	+ 1,3
Pommard (Pinot)	1973	— 11,6	+ 3,0
Volnay (Pinot)	1973	— 12,6	+ 2,4
REGION DU LANGUEDOC			
Aigues-Mortes (Alicante)	1971	— 2,8	+ 1,6
Aigues-Mortes (Muscat)	1971	— 3,3	+ 2,0
Aigues-Mortes (Alicante)	1972	— 2,6	+ 2,6
Aigues-Mortes (Muscat)	1972	— 7,1	+ 2,2
JURA	1972	— 23,2	— 0,6
INDRE ET LOIRE			
Chinon	1973	— 14,8	+ 0,1
MAROC (Grenache)	1972	+ 1,2	+ 3,3
ALGERIE N° 1	1971	+ 6,5	+ 4,6
N° 2	1973	+ 5,4	+ 3,3
TURQUIE N° 1	1972	+ 3,8	+ 5,3
N° 2	1972	+ 8,9	+ 7,0

Nous avons déterminé la composition isotopique de l'eau de jus de raisin de provenances variées ; nous avons également considéré la composition isotopique de l'eau du sol, de la sève brute et des feuilles de vigne.

Le tableau II concerne la composition isotopique de l'eau de divers jus de raisin. Les résultats sont reportés sur un diagramme $\delta\ ^{18}O$; δ D (figure 1). Les résultats obtenus sur les eaux des sols sont conformes à ceux qui ont été publiés par de nombreux chercheurs sur les eaux de pluie.

On peut constater immédiatement que les jus de raisin sont enrichis en oxygène 18 et deutérium par rapport aux eaux d'origine pluviale qui alimentent les végétaux. Si l'on compare par exemple la composition isotopique de l'eau de la nappe phréatique située sous le vignoble des Premières Côtes de Bordeaux :

$$\delta\ D = -\ 38{,}5 \text{ p. } 1000\ ;\ \delta\ ^{18}O = -\ 6{,}7 \text{ p. } 1000$$

à celle de l'eau du jus de raisin récoltés en 1972, on constate que l'enrichissement est de 22 p. 1000 en deutérium et de 6,7 p. 1000 en oxygène 18. De même à Pouilly-sur-Loire en 1972, l'enrichissement isotopique de l'eau du jus de raisin (p) par rapport à l'eau de la nappe phréatique (po) de composition isotopique :

$$\delta\ D = -\ 45{,}30 \text{ p. } 1000\ ;\ \delta\ ^{18}O = -\ 7{,}1 \text{ p. } 1000$$

a été de 20 p. 1000 en deutérium et de 5 p. 1000 en oxygène 18.

Mais l'examen de la figure 1 permet de faire plusieurs autres constatations intéressantes. Les teneurs en deutérium et oxygène 18 de l'eau des jus de raisin ne sont pas constantes. Elles varient beaucoup selon le lieu de culture et également, dans une moindre mesure, selon l'année. Les jus de raisin des régions les plus chaudes et où le climat est le plus favorable à l'évaporation (Maroc, Algérie et Turquie) ont des teneurs en isotopes lourds beaucoup plus élevées que ceux qui proviennent de régions plus tempérées comme la France. Parmi ces derniers, il faut d'ailleurs remarquer que ce sont les jus du Languedoc qui présentent les concentrations les plus fortes en deutérium et en oxygène 18. Si l'on compare la composition isotopique de l'eau des jus de raisin de Pouilly-sur-Loire récoltés en 1972 et en 1973, on constate que la teneur en isotopes lourds est plus élevée en 1973 qu'en 1972 ; ce fait provient probablement des

dates de vendanges différentes (fin septembre en 1973 au lieu de fin octobre en 1972). Cette observation a été confirmée par l'analyse de jus de raisin avant maturité : par exemple en 1972 dans les Premières Côtes de Bordeaux, l'eau du jus de raisin Cabernet-Sauvignon avait la composition isotopique suivante le 5 octobre : δ D = — 7,8 p. 1000 ; δ ^{18}O = + 1,8 p. 1000, alors que le 19 octobre (date de maturité) la teneur en isotopes lourds avait diminué jusqu'à δ D = — 16,1 p. 1000 ; δ ^{18}O = + 0,2 p. 1000 L'ensemble de ces résultats suggère que la teneur en deutérium et oxygène 18 de l'eau des jus de raisin est d'autant plus forte que la température moyenne lors de la maturation du raisin a été plus élevée et l'hygrométrie plus faible. L'enrichissement en isotopes lourds de l'eau des fruits peut résulter de processus variés, par exemple d'un fractionnement isotopique lors du passage de l'eau du sol dans les racines ou d'une concentration dans les parties aériennes par évapotranspiration. Nous avons essayé de mettre ces processus en évidence en déterminant la composition isotopique de l'eau de la sève et des feuilles dans le vignoble de Pouilly-sur-Loire. Nous avons recueilli le 30 mars 1972 la sève brute qui coule après la taille de la vigne. Si l'on attend suffisamment longtemps pour que l'eau conservée dans les vaisseaux pendant tout l'hiver ait été entièrement éliminée par la sève brute montant des racines, on constate que celle-ci a une composition isotopique : δ D = — 43,4 p. 1000 ; δ ^{18}O = — 6,8 p. 1000 très proche de celle de l'eau de la nappe phréatique situé sous le vignoble : δ D = — 45,3 p. 1000 δ ^{18}O = — 7,1 p. 1000). Il semble donc bien que le passage de l'eau du sol dans les racines ne s'accompagne d'aucun fractionnement isotopique.

Nous avons alors prélevé en août 1973, à Pouilly-sur-Loire, des feuilles de vigne et des fruits et nous avons déterminé la composition isotopique de leur eau. Nous avons observé que la teneur en deutérium et oxygène 18 de l'eau des feuilles pouvait varier considérablement au cours d'une même journée : par exemple à 14 heures (température 26,5 °C, humidité relative 48 p. 100) elle présentait la composition isotopique suivante : δ D = + 1,8 p. 1000 ; δ ^{18}O = + 7,3 p. 1000 ; alors qu'au milieu de la nuit (température 15 °C, humidité relative 87 p. 100), la teneur en isotopes lourds avait diminué jusqu'à δ D = — 8,7 p. 1000 ; δ ^{18} O = + 3,7 p. 1000. Ce même jour la composition isotopique de l'eau des fruits était δ D = + 0,3 p. 1000 ; δ ^{18}O = + 3,8 p. 1000 et elle n'a pas évolué de façon notable au cours de la journée.

Ces résultats montrent que l'évaporation de l'eau à travers les stomates des feuilles entraîne un enrichissement en isotopes lourds de l'eau de la plante. Ceci est dû au fait que l'eau éliminée sous forme

de vapeur est appauvrie en isotopes lourds par suite de la plus faible volatilité de $HD^{16}O$ et $H_2{}^{18}O$ comparée à celle de $H_2{}^{16}O$. Comme l'eau des fruits provient en partie de la sève élaborée, elle est également enrichie en isotopes lourds par rapport à l'eau d'alimentation de la plante. Ces résultats ont été soumis à une confirmation expérimentale sur des cultures en serre de plantes de maïs et de tomate (LESAINT et **al.**).

CONCLUSION

La composition isotopique de l'eau des jus de raisin résulte en première approximation de deux phénomènes : d'une part la composition isotopique des eaux d'alimentation de la vigne qui proviennent en définitive des pluies, d'autre part de l'évapotranspiration dans le vignoble, qui conditionne l'enrichissement en isotopes lourds de l'eau de fruits par rapport aux eaux de pluie ; on a vu que la teneur en isotopes lourds des précipitations est liée à la température du lieu. L'évaporation sera d'autant plus importante que le climat sous lequel est cultivée la vigne sera plus chaud et plus sec mais, dans ces conditions, la teneur en isotopes lourds des eaux de pluie sera d'autant plus importante. Ainsi les deux phénomènes sont additifs et les jus de raisin provenant des régions chaudes auront la teneur en isotopes lourds les plus élevées.

C'est bien ce qui a été observé : les jus provenant du Sud du bassin méditerranéen (Algérie, Maroc, Turquie) ont les teneurs en deutérium et oxygène 18 les plus élevées, supérieures à celles des eaux des océans et du même ordre de grandeur que celle des jus d'orange de même origine (BRICOUT et **al.**, 1972).

Parmi les jus de raisins provenant de France, on peut constater certaines variations de la composition isotopique en fonction de l'origine et de l'année de récolte. En particulier les jus obtenus dans les vignobles du Languedoc ont une teneur en deutérium plus élevée que ceux qui proviennent de Bourgogne ou de la région Bordelaise.

Ces observations pourront être particulièrement utiles lorsqu'on aura à apprécier l'authenticité ou l'origine d'un jus de raisin car la composition isotopique de son eau représente une nouvelle donnée physico-chimique caractéristique.

Remerciements

Nous remercions tout particulièrement MM. BOIDRON (Institut d'Œnologie de l'Université de Bordeaux II), LEGLISE (Station Œnologique,

I.N.R.A., Beaune), DUPUY (Station de Technologie Agricole, I.N.R A., Dijon) pour nous avoir fourni des échantillons de jus de raisin.

Nous exprimons notre gratitude à M. J. RENAUD (58 - Saint-Andelain) qui nous a permis de faire des prélèvements dans son vignoble.

Ce travail a été réalisé avec le concours financier de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrat n° 72 70798).

Manuscrit reçu le 17 mai 1974.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BRICOUT J., FONTES J.Ch. et MERLIVAT L., 1972. Sur la composition en isotopes stables de l'eau des jus d'orange. **C.R. Acad. Sc.,** Paris, **274,** 1803-1806.

BRICOUT J., MERLIVAT L. et FONTES J.C., 1973. Sur la composition en isotopes stables de l'eau des jus de pomme. **Ind. Alim. Agric.,** n° 1.

BRICOUT J. et MENORET Y., 1973. Teneur en isotopes stables du jus de raisin. Signification biologique et conséquences analytiques. Réunion de la Commission Scientifique et Technique de l'Union Internationale des Producteurs de Jus de fruit. Vienne, septembre 1973.

CRAIG H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. **Science, 133,** Oxygen 18 in natural water. **Science, 133,** 1933-1934.

CRAIG H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. **Science, 133,** 1702-1703.

FONTES J.C., MARCE A. et LETOLLE R., 1965. Analyse isotopique de l'oxygène en Géologie. Problèmes techniques. **Rev. de Géogr. Phys. et de Géol. Dynamique,** vol. VII, fasc. 2, 123-133.

LESAINT C., MERLIVAT L., BRICOUT J., FONTES J.C. et GAUTHERET R., sous presse. Sur la composition en isotopes stables de l'eau de la tomate et du maïs. **C.R. Acad. Sci.,** Paris, **278.**

LOHEZ P., HAGEMANN R. et BOTTER R., 1970. Un spectromètre de masse automatique pour la mesure des rapports isotopiques de l'hydrogène dans les eaux naturelles. **Méthodes Physiq. d'analyse, 6,** 3., 391-393.

MAJOUBE M., 1971. Fractionnement en oxygène 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. **J. Chim. Phys., 68,** 1423.