



OIV  **100**

International Year of Vine and Wine 1924 • 2024

Témoignage de José Enrique Herbert-Pucheta, de l'École nationale des sciences biologiques, Mexique

La méthode de type II **OIV-MA-AS2-12**, « Méthode pour la détermination du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau dans le vin et le moût », publiée dans le *Recueil des méthodes internationales d'analyse* de l'Organisation internationale de la vigne et du vin (OIV), expose la détermination du rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau contenue dans le vin et le moût, après équilibrage à l'aide d'un étalon de dioxyde de carbone (CO_2), grâce à la technique de la spectrométrie de masse des rapports isotopiques (SMRI).

La plus petite entité chimique de la matière est représentée par les atomes, formés d'un noyau, lui-même composé de protons et de neutrons (constituant les deux types de nucléons), et des électrons qui l'entourent. Chaque élément chimique possède une configuration unique, composée d'un nombre spécifique de protons et d'électrons. Par contre, au sein d'un même élément, les nucléons peuvent différer en raison d'un nombre différent de neutrons. Les atomes ayant le même nombre de protons (donc d'électrons, au nom de la stabilité électrostatique), mais un nombre de neutrons différents, sont appelés isotopes. Les différents isotopes d'un même élément auront des propriétés chimiques équivalentes, mais pas la même masse, donc pas les mêmes propriétés physiques. Les 80 premiers éléments de la classification périodique (de l'hydrogène jusqu'au mercure) présentent dans leur immense majorité au moins un isotope stable (ce qui signifie qu'il n'est pas radioactif). Les éléments suivants (depuis le thallium, 81, et le plomb, 82, jusqu'à l'ununoctium, 118) présentent tous au moins un radio-isotope, c'est-à-dire un isotope radioactif. La signature isotopique d'un échantillon donné est un ensemble bien établi de rapports isotopiques, c'est-à-dire, pour un élément chimique, du rapport entre un isotope de faible abondance et un isotope plus abondant dans la nature. Les signatures isotopiques sont communément reconnues comme des sortes d'empreintes digitales permettant de suivre et de retracer divers processus impliquant les plantes, les humains, les animaux, les insectes ou encore les sols, comme par exemple le vieillissement anthropologique/archéologique, la provenance géographique et botanique des aliments, les chaînes alimentaires et les changements de régime alimentaire chez les animaux, l'origine, l'âge et la qualité des masses d'eau, ou encore la pollution atmosphérique. Les rapports entre isotopes stables naturels qui sont employés pour



contrôler l'authenticité des denrées alimentaires et des boissons alcoolisées sont ceux des isotopes stables de l'hydrogène ($^2\text{H}/^1\text{H}$), du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Les sources naturelles d'oxygène les plus courantes sont le dioxygène atmosphérique (O_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O). Des fractionnements isotopiques de l'oxygène se produisent naturellement au cours de divers processus d'évapo-condensation. Pour citer certains rapports isotopiques importants rencontrés dans la nature, il faut savoir que :

- i) le ^{16}O est la source d'oxygène la plus abondante, avec une présence de 99,757 % dans la nature, tandis que le ^{18}O , isotope le plus stable de l'oxygène, a une abondance de 0,205 % ;
- ii) l'isotope ^{18}O est plus abondant dans les nuages que dans l'eau océanique, tandis que l'eau des précipitations est fortement enrichie en isotope ^{18}O par rapport aux nuages. Les fermentations de la vinification ne causent aucun enrichissement de l'eau du vin en ^{18}O , contrairement aux ajouts d'eau exogène (comme l'eau du robinet). C'est pourquoi la signature isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est mesurée dans des échantillons œnologiques afin de détecter la dilution aqueuse des vins, mais aussi des jus. Dans le cas des isotopes de l'hydrogène, contrairement à l'oxygène, il se produit un enrichissement en ^2H de l'eau dans le vin au cours des processus fermentaires. C'est pourquoi on mesure la signature isotopique correspondant au rapport entre le deutérium (^2H , d'une abondance naturelle de 0,0114 %) et le protium (^1H , d'une abondance naturelle de 99,985 %). Ainsi on peut détecter l'ajout de sucre provenant de plantes C_4 (canne à sucre ou maïs) dans les vins et les jus (issus de la vigne, une plante C_3), mais aussi caractériser la chaptalisation et assurer l'authenticité des produits œnologiques. Enfin, la signature isotopique correspondant au rapport entre le ^{13}C (d'une abondance naturelle de 1,06 %) et le ^{12}C (d'une abondance naturelle de 98,93 %) est déterminée par les processus dynamiques de fixation du CO_2 par les plantes, qui produisent trois signatures isotopiques différentes : i) celle des plantes en C_3 (cycle photosynthétique de Calvin chez les plantes comme la vigne, la pomme de terre ou le riz) ; ii) celle des plantes en C_4 (cycle photosynthétique de Hatch et Slack, présent chez le maïs ou la canne à sucre) ; et iii) celle des plantes CAM (métabolisme acide des crassulacées), comme les cactus ou les ananas. Ces empreintes digitales spécifiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ permettent en gros de détecter les sources de sucre dans l'alcool de fermentation contenu dans les vins et les spiritueux.

Ce dont on a besoin aujourd'hui, c'est d'établir à l'échelle mondiale les signatures isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de divers échantillons œnologiques, créant ainsi une solide base de données, conformément aux plans stratégiques de l'OIV 2020-2024 / 2025-2029, afin de disposer de réglementations mondiales harmonisées



pour le contrôle de l'authenticité et la détection des falsifications. L'utilisation et la régulation de divers algorithmes d'Intelligence artificielle (IA), en combinaison avec des techniques analytiques de haute résolution telles que la SMRI ou la spectroscopie à fractionnement isotopique naturel spécifique par résonance magnétique nucléaire (FINS-RMN), constituent sans aucun doute les prémisses d'une toute nouvelle génération au sein de la Sous-commission « Méthodes d'analyse » de l'OIV. Par ailleurs, la validation précise des deux méthodes analytiques et des algorithmes d'IA pourra permettre d'atteindre certains Objectifs de développement durable (ODD) des Nations Unies, définis dans le tout récent Plan de transition numérique de l'OIV.



Témoignage d'Alexander Kolesnov, de l'Université russe de l'Amitié des peuples Patrice-Lumumba, Russie

Parmi tout l'arsenal analytique appliqué à la viticulture et à la vinification modernes, la spectrométrie de masse SMRI/ARIS, employée pour analyser la composition isotopique des éléments légers, principalement le carbone et l'oxygène, occupe une place centrale. Bien que cette méthodologie soit devenue un classique et qu'elle ait atteint le maximum de ses capacités, sa contribution au développement des analyses dans le domaine de la vinification n'est en aucun cas surestimée. Depuis la première moitié du vingtième siècle, au cours de laquelle les théoriciens mondiaux de la spectrométrie de masse appliquée – Arthur Dempster, Kenneth Brainbridge et Alfred Nier – créèrent les premiers modèles d'instruments capables de faire des mesures suffisamment exactes et fiables, l'analyse des rapports entre isotopes stables des éléments légers a bien évolué. Ayant démarré comme une méthodologie exclusive très sophistiquée de la recherche scientifique fondamentale, elle est devenue une méthode d'analyse de routine bien connue, à la disposition de laboratoires très divers, notamment industriels.

Avec la résolution OIV-OENO 2/96, la base de données des méthodes analytiques internationales a d'abord été complétée en 1996 par la méthode de spectrométrie de masse pour déterminer les rapports des isotopes de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau dans le vin et le moût, qui par la suite a été amendée par la résolution OIV-OENO 353/2009, et qui est actuellement à la disposition de toutes les parties intéressées en tant que méthode officielle de l'OIV (méthode de type II OIV-MA-AS2-12). À l'instar d'autres méthodes de spectrométrie de masse utilisées pour la détermination des rapports isotopiques, principalement du carbone, dans un certain nombre de composants (glucides, éthanol, glycérol et dioxyde de carbone), cette analyse met en œuvre une approche méthodologique qui permet d'obtenir des informations objectives sur la composition isotopique de l'oxygène de l'eau, qui n'est pas seulement un des principaux composants du vin, mais aussi, de façon plus large, l'environnement où se déroulent les processus biochimiques de la fermentation, de la maturation et finalement de la formation des propriétés organoleptiques authentiques des produits. Les résultats de l'analyse, avec un degré de fiabilité suffisant, nous permettent de déterminer la nature de l'eau contenue dans le vin et le moût, ce qui est d'une grande importance pour l'évaluation objective de la qualité, surtout lorsqu'on résout des problèmes d'identification des produits falsifiés issus d'une dilution aqueuse. Depuis son approbation en tant



que document officiel de l'OIV, cette méthode, ainsi que d'autres méthodes d'analyse, s'est avérée une ressource analytique fiable pour préserver l'authenticité du vin et prévenir la manipulation de sa composition.

Les bases scientifiques indispensables à l'application réussie de cette méthode ont été posées au vingtième siècle, entre 1953 et 1997, à travers les travaux d'un certain nombre de chercheurs qui ont fourni les paliers de connaissance sur lesquels s'appuient l'interprétation des résultats. L'expérience acquise en appliquant la méthode de spectrométrie de masse pour la détermination des rapports isotopiques de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et en interprétant ses résultats de manière experte, ainsi que les découvertes scientifiques modernes, notamment l'approfondissement des connaissances sur le comportement isotopique des éléments légers au cours des processus métaboliques du mûrissement et du traitement technologique du raisin, ont jeté les fondations nécessaires pour développer et introduire de nouvelles approches d'analyse de l'eau contenue dans le vin au cours de ce siècle. À cet égard, l'efficacité et la fiabilité classiques de la méthode de spectrométrie de masse pour déterminer les rapports isotopiques de l'oxygène $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau dans le vin seront améliorées et complétées, comme il se doit, par l'emploi de nouvelles méthodes avancées, comme l'est sans aucun doute la spectroscopie haute résolution à résonance magnétique nucléaire appliquée aux noyaux du deutérium et du protium ($^2\text{H}/^1\text{H}$).

C'est là l'unique manière de garantir à la fois le progrès scientifique et la continuité dans le domaine des analyses appliquées à la vinification, qui se décomposent en trois points : la connaissance fondamentale des principes de base des techniques de mesure, le professionnalisme de leur application, et surtout, l'efficacité de la mise en œuvre concrète des méthodes d'analyse développées. Sans la combinaison de ces trois composantes, impossible de mettre en place une quelconque durabilité de tout l'arsenal analytique permettant d'évaluer la qualité et la sécurité des vins, ni d'augmenter le degré de confiance à l'égard de l'application des méthodes d'analyse, de la part à la fois des producteurs et des consommateurs de vin.