



HAL
open science

Signature isotopique non traditionnelle pour la traçabilité géographique haute résolution du Champagne et des vins effervescents

Robin Cellier

► To cite this version:

Robin Cellier. Signature isotopique non traditionnelle pour la traçabilité géographique haute résolution du Champagne et des vins effervescents. Chimie analytique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2020. Français. NNT : 2020PAUU3040 . tel-03358116

HAL Id: tel-03358116

<https://theses.hal.science/tel-03358116>

Submitted on 29 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présenté à

L'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Ecole Doctorale des Sciences et de leurs Applications

Par

Robin CELLIER

Pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Chimie et Environnement

SIGNATURE ISOTOPIQUE NON TRADITIONNELLE POUR LA TRACABILITE GEOGRAPHIQUE HAUTE RESOLUTION DU CHAMPAGNE ET DES VINS EFFERVESCENTS

le 16 décembre 2020

Après avis de

C. VAN LEEUWEN	Directeur de recherche (Univ. Bordeaux ISVV)	Rapporteur
P-F. MARTINS-LOPES	Directeur de recherche (Univ. Tras Montanes et Alto Douro)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de

C. CORDELLA	Ingénieur de recherche (AgroParisTech)
L. DENEIX	Directeur de recherche (INRAE)
R. VANDERLINDE	Professeur (Universid. De Caxias do Sul (UCS))
T. PROHASKA	Professeur (Montanuniversität Leoben (Autriche))

Directeurs

P. ORS	Docteur en biochimie alimentaire (MHCS)
O.F.X DONARD	Directeur de recherche (IPREM, UPPA)
S. BERAIL	Ingénieur de recherche (IPREM, UPPA)

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement d'un long périple au cours duquel de nombreuses personnes m'ont accompagné et m'ont permis d'avancer.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont à un moment apporté leur aide. J'aimerais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse Olivier Donard, Sylvain Bérail et Patrick Ors pour la confiance, la liberté, l'aide et le soutien qu'ils m'ont accordé. Olivier je te remercie pour ton optimisme à toute épreuve, tous les conseils et remarques qui m'ont permis de surmonter les obstacles et la motivation que tu m'as insufflé tout au long de la thèse. Sylvain, je te remercie pour tous nos échanges, ta rigueur et tes critiques qui ont permis l'aboutissement de ce travail. Patrick, je vous remercie pour votre temps et votre disponibilité, vos connaissances et votre vision du sujet qui m'a toujours aidé à y voir clair et m'ont permis d'aller plus loin.

Je vous remercie tous les trois pour tout le soutien que vous m'avez apporté, la rigueur dont vous avez su faire preuve, notamment pendant la période de rédaction.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Cornelis Van Leeuwen et Paula Filomena pour le vif intérêt qu'ils ont porté à mon travail et le temps qu'ils ont consacré à l'évaluer et le commenter.

J'associe également à ces remerciements Julien Barre, Anne-Laure Ronzani, Ekaterina Epova, Bernard Médina, Stanislas Milcent, Fanny Claverie, Fabienne Seby et Romain Millot pour vos précieux conseils et pour avoir accepté d'examiner en partie ce travail. Je souhaite remercier toutes les personnes du laboratoire IPREM qui ont rendu ce travail possible. Merci à Ekaterina Epova et Julien Barre pour m'avoir initié aux préparations d'échantillons et aux analyses ICP-MS et MC-ICP-MS, pour le temps passé ensemble au labo et nos longs échanges sur le sujet. Je remercie Fanny Claverie et Gaëlle Barbotin pour toute l'aide apportée lors des longues et nombreuses sessions ICP-MS. De même, je remercie Julien Barre et Anne Laure Ronzani pour toute l'aide apportée lors de nos longues, nombreuses et parfois très laborieuses sessions MC-ICP-MS. Je remercie également Mickael Maysonnave, personnel administratif, sur qui j'ai toujours pu compter. Je tiens aussi à remercier Patrick Ors, Stanislas Milcent et Laurent Parizot qui m'ont permis de recueillir la grande majorité des échantillons.

J'aimerais remercier mes collègues de l'IPREM qui m'ont permis de travailler dans une ambiance conviviale et avec qui j'ai partagé des bons moments au laboratoire et surtout en dehors : Marine, Emmanuelle, Mathieu, Bastien, Aurore, Asmodée, Jeremy, Cloé, Thomas, Corentin, Javier, Izabela, Marie Carmen Un grand merci à ces amis pour tous les bons moments partagés, pour tous les repas, les rires, les soirées incroyables, les sorties plage et ski et plein d'autres choses J'adresse tous mes remerciements à ma famille et mes amis en Champagne pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements. Si j'en suis là c'est grâce à vous tous !

Sommaire

Sommaire	3
Liste des Figures	6
Liste des Tableaux	11
Acronymes.....	13
AVANT PROPOS.....	14
Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin - Les méthodes d'authentification.....	16
a) La culture mondiale du vin.....	17
i) La force économique du vin dans le monde	17
ii) La production mondiale de vin.....	17
iii) La consommation du vin dans le monde	19
iv) Le commerce mondial du vin.....	20
v) Le commerce du vin effervescent.....	21
vi) La production de vin effervescent	23
vii) La consommation de vin effervescent.....	24
b) Des maisons de champagnes mondialement réputées : Moët Hennessy Champagne Service ..	25
c) Elaboration d'un vin effervescent	26
i) Méthode traditionnelle ou méthode Champenoise	26
ii) Les vendanges	26
iii) Le pressurage.....	28
iv) La vinification	29
v) La clarification	30
vi) L'assemblage.....	30
vii) Le tirage.....	31
viii) La prise de mousse	31
ix) Le remuage.....	32
x) Le dégorgement et le dosage	32
xi) L'habillage.....	33
d) Les fraudes et la contrefaçon des « vins »	33
xii) Historique des fraudes	33
xiii) Les grands types de fraudes.....	34
xiv) Les pertes économiques liées à la fraude du vin	36
xv) Quelques exemples de contrefaçons récentes.....	37
xvi) Impact de la fraude sur les vins français.....	38

e)	Les méthodes d'identification des « vins »	39
xvii)	Méthodes non invasives	40
xviii)	Méthodes invasives : analyse directe du vin	42
xix)	Sélections des méthodes utilisées : Avantages et inconvénients	50
f)	Présentation des variables d'intérêt pour la traçabilité des vins effervescents	52
xx)	Intérêt de l'analyse multi-élémentaire pour l'identification des vins	52
xxi)	Intérêt de l'isotopie du strontium	54
xxii)	Apport de l'isotopie du plomb pour la traçabilité des vins.....	61
xxiii)	Intérêts de l'isotopie du bore pour la traçabilité alimentaire	67
g)	Objectifs de la thèse	72
Chapitre 2 : Procédures analytiques pour la détermination des compositions multi-élémentaire et isotopiques de la matrice champagne		87
a)	Validation de la procédure analytique de l'analyse multi-élémentaire de la matrice Champagne	89
i)	Matériels & Méthodes	89
ii)	Résultats des différentes méthodes de minéralisation du matériau de référence Champagne (ChRM)	93
iii)	Carte de contrôle du matériau de référence Champagne (ChRM)	95
b)	Stratégies analytiques de l'analyse isotopique du Sr et du Pb dans la matrice Champagne (Article)	98
.....		99
c)	Validation de la procédure analytique de l'analyse isotopique du B.....	110
i)	Préparation des échantillons	110
ii)	Adaptation aux objectifs de l'étude : plusieurs méthodes d'analyses possibles.....	114
iii)	Résultats des différentes méthodes d'analyses isotopiques du B	116
d)	Conclusion.....	119
Chapitre 3 : Caractérisation multi-élémentaire et isotopiques (Sr, Pb et B) des produits MHCS		123
a)	Présentation des produits MHCS.....	124
i)	Contexte et objectifs	124
ii)	Potentiels impacts du processus d'élaboration sur les variables d'intérêt	125
iii)	Echantillonnage	128
b)	Evolution de la signature multi-élémentaire lors du processus d'élaboration du champagne (Article)	129
c)	Evolution de l'analyse isotopique du Sr lors du processus d'élaboration du champagne (article)	146
d)	Le Pb : traçage de la pollution atmosphérique	161
i)	Le pb dans les vins à travers les années	161

ii)	L'évolution de la concentration en Pb.....	163
iii)	L'isotopie du Pb : marqueur de la source de contamination	165
iv)	Evolution de la composition isotopique du Pb lors du process d'élaboration du champagne 169	
e)	L'isotopie du bore dans les produits MHCS	171
i)	L'isotopie du bore : une variable d'intérêt pour la discrimination des champagnes	171
ii)	L'isotopie pour la traçabilité à petite échelle géographique.....	172
iii)	Evolution de la composition isotopique du B lors du processus d'élaboration du champagne.....	174
f)	Conclusion.....	175
Chapitre 4 : Stratégies de l'authentification des Champagnes et des vins effervescents		179
a)	Présentation des échantillons.....	180
b)	Vins Effervescents Européens	184
i)	Cavas espagnols & proseccos italiens	185
ii)	Autres vins effervescents européens	196
iii)	Autres vins effervescents français	199
iv)	Chimiométrie.....	206
c)	Vins Effervescents Non Européens	209
i)	Traçage du sol	209
ii)	Traçage par l'atmosphère	212
iii)	Chimiométrie.....	215
d)	Identification de Contrefaçons	217
i)	Description des échantillons.....	217
ii)	Analyse chimique	218
iii)	Chimiométrie.....	226
e)	Application de la stratégie d'authentification à des bouteilles « inconnues »	229
i)	Description des bouteilles « à l'aveugle ».....	229
ii)	Identification des bouteilles caractérisés en aveugle	230
iii)	Chimiométrie.....	235
f)	Conclusion.....	237
Conclusion		243
Curriculum vitae :		252

Liste des Figures

Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin : Les méthodes d'authentification

Figure 1-1: Représentation de la production mondiale de vin (en mHL) par pays sur la campagne 2018 – 2019 (tiré de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture).....	17
Figure 1-2: Proportion de raisin de table, de raisin sec et de raisin destiné au vin pour chaque pays en 2018 (tiré de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture).....	18
Figure 1-3: Variation de la consommation de vin dans le monde depuis 2014 (tiré de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture)	20
Figure 1-4 : Evolution des exportations de vins effervescents en volume et en valeur entre 2000 et 2013 (adapté de : OIV - Les Focus de l'OIV : Le marché des vins effervescents 2013)	22
Figure 1-5 : Proportions de exportations de vins effervescents en volume et en valeur en 2018 (adapté de : OIV – Focus the global sparkling wine market – 2018).....	22
Figure 1-6: Proportions de la production de vins effervescents dans le monde en 2018 (adapté de : OIV – Focus the global sparkling wine market – 2018)	24
Figure 1-7 : Territoire de l'AOC Champagne	25
Figure 1-8 : Présentation des 6 maisons de Champagnes formant le groupe MHCS	25
Figure 1-9 : Schéma simplicité de l'élaboration d'un vin effervescent (adapté de : https://pernod-ricard.com/fr/medias/articles/le-processus-delaboration-du-champagne).....	28
Figure 1-10 : Présentation des différents types de fraudes dans le domaine du vin.....	35
Figure 1-11 : Schéma simplifié des techniques d'analyses moléculaire par chromatographie liquide et gazeuse.....	44
Figure 1-12 : Schéma simplifié de la technique d'analyse moléculaire par RMN	44
Figure 1-13 : Schéma général du fonctionnement de l'ICP-MS	46
Figure 1-14 : Schéma général du fonctionnement du MC-ICP-MS	48
Figure 1-15 : Evolution du nombre de publications à propos de l'analyse multi-élémentaires et de l'utilisation des éléments traces dans le vin (Graphique créé sur le site Scopus et les mots clefs : Trace elements and wines).	53
Figure 1-16 : Schéma présentant la stabilité de l'isotopie Sr dans le cycle de la vie et lors de son absorption du sol à la plante (adapté de : Coelho et al., Trends in Analytical Chemistry, 2017.....	58
Figure 1-17 : diagramme tri isotopiques du Pb des vins de Bordeaux et des vins Chinois (adapté de : E. Polekh, thèse 2018).....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1-18 : Evolution de la concentration en Pb dans les vins rouges du sud-ouest de la France au cours du temps (adapté de E. Epova, 2020).....	66
Figure 1-19 : Gamme de l'isotopie B de différents échantillons (Aggarwal et al,2015 ; G. L. Foster et al 2016 ; Guo et al,2016 ; Wieser et al 2001, Serra et al ,2001 ; Coetzee et al 2005)....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1-20 : Evolution de la forme du B (a) et de l'isotopie B (b) en fonction du pH (adapté de : Nina Delebecque - Etude de la bio-calcification des coccolithophoridés dans un contexte d'acidification des océans. Calibrations de proxies (B/Ca et ^{11}B) du pH dans les coccolithes (2018)	68

Chapitre 2 : Procédures analytiques pour l'analyse multi-élémentaire par ICP-MS et isotopiques du Sr, Pb et B par MC-ICP-MS de la matrice Champagne

Figure 2-1 : Schéma de l'approche analytique appliquée lors de cette étude.....	89
Figure 2-2 : Concentrations en (A) B, (B) Rb, (C) Sr, (D) Mn et (E) Fe des échantillons de ChRM enrichis et minéralisés selon différentes méthodes. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée sur un triplicats d'échantillons.	94
Figure 2-3 : Répétabilité externe de l'analyse élémentaire du (A) B, (B) Rb, (C) Sr et (D) Pb du matériau de référence Champagne ChRM lors de 15 sessions par 4 Q-ICP-MS différents sur 3ans....	97
Figure 2-4 : Profile d'élution du B lors de la séparation sur résine (Amberlite IRA-743).....	113
Figure 2-5 : Résultats obtenus pour 4 méthodes d'analyses isotopiques du B sur 4 différents vins effervescents	116
Figure 2-6 : Comparaison de l'analyse de l'isotopie B entre l'analyse à l'ICP-MS et au MC-ICP-MS après purification (A) et entre l'ICP-MS sans purification et au MC-ICP-MS après purification (B)....	118

Article: Analytical strategies for the determination of Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines

Figure 1: The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of Champagne Reference Material for different mineralization methods. The dashed line represents the Sr isotopic value of the same Champagne Reference Material analyzed by TIMS in an external laboratory. The error bars represent two standard deviation (n=3).....	106
Figure 2: Typical Sr purification elution profiles for the ChRM champagne reference sample.....	107
Figure 3: Effect of Rb/Sr signal on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bias of NIST 987 samples spiked with different amount of Rb analyzed at 200 $\mu\text{g}/\text{L}$ of Sr by two different MC-ICP- MS	108
Figure 4: Typical Pb purification elution profiles for the ChRM champagne reference sample.....	109
Figure 5: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic analysis results of the Champagne Reference Material (ChRM) using three different MC-ICP-MS over a three years period	110
Figure 6: $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic analysis results of the Champagne Reference Material (ChRM) using three different MC-ICP-MS over a three years period	111
Figure 7: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in function of the Sr sample purification recovery for the ChRM (A) - $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in function of the Pb sample purification recovery for the ChRM (B)	112
Figure 8: Inter-bottle repeatability of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) for five identical bottles of Champagne and three identical bottles of Cava. (b for the different bottle of the same Cava et B for botte of the same champagne	112
Figure 9: Ratios of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ as a function of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in sparkling wines studied. The errors bars represent two standard deviation (n=3). The errors bars are smaller than the marks when not indicated.....	114

Chapitre 3 : Caractérisation multi-élémentaires et isotopiques (Sr, Pb et B) des produits MHCS

Figure 3-1 : Transfert des éléments du sol vers la plante, le fruit et le vin.....	125
Figure 3-2 : Cycle simplifié de l'élaboration du Champagne.....	127
Figure 3-3 : Origine et quantité du Pb dans les aérosols entre les années 1910 et 1990.....	162
Figure 3-4 : Evolution des concentrations en Pb des champagnes en fonction des années de récoltes	163
Figure 3-5 : Evolution de la concentration en Pb des vins de Bordeaux et des champagnes de 1960 à 2016.....	164
Figure 3-6 : Gamme de l'isotopie Pb de vins et vins effervescents du monde (en rouge les données de vins effervescents de cette étude, en noir les données de vin venant de la littérature). [1] – Augagneur et al., 1997 ; [2] – Rodushkin et al., 1999; [3] – Goossens et al., 1994; [4] – Dean et al.,	

1990; [5] – Almeida et al., 1999; [6] – Almeida et al., 2003; [7] – Tian et al., 2000; [8] – Barbaste et al., 2001; [10] – Crews et al., 1988; [11] – Larcher et al., 2003; [12] – Mihaljevič et al., 2006 ; [13] – Epova et al., 2020.....	166
Figure 3-7 : Evolution de l'isotopie Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) des vins de Bordeaux et des champagnes en fonction des années de récoltes de 1960 à 2016.....	167
Figure 3-8 : Diagramme tri isotopique du Pb (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) des champagnes de 1983 à 2016 avec les valeurs des sources de Pb anthropogénique et géogénique françaises	168
Figure 3-9 : Evolution de l'isotopie Pb (A) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et (B) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lors du processus d'élaboration du champagne	170
Figure 3-10 : Gamme de l'isotopie B de vins et vins effervescents du monde (en rouge les données de vins effervescents de cette étude, en noir les données de vin venant de la littérature) [Guo et al., 2016 ; Coetzee et al 2005].....	172
Figure 3-11 : Isotopie B des moûts de champagne venant de 3 départements différents (Marne n= 11 et Aube n=6)	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3-12 : Evolution de l'isotopie B lors du processus d'élaboration du champagne (Moûts n=17, Vin de bases n=9 et champagne n=29)	174

Article: Trace element concentrations in Champagnes and signatures during its elaboration process

Figure 1: Simplified scheme of elaboration process of champagne.....	142
Figure 2: Evolution of the inorganic concentration of Pb in Champagne from 1983 through 2016. Errors bars are smaller than the size of the point	145
Figure 3: Sr and Rb concentrations for 39 Champagnes from 6 different brands. Errors bars are smaller than the size of the point	146
Figure 4: Simplified geological section of the Parisian basin and the AOC Champagne: Representation of the hollow flat pile up	147
Figure 5: (A). Localization of the main vineyard of the champagne brands studied on a geological map of the region and (B). Sr and Rb concentrations for 29 musts from 3 different departments of the AOC champagne.....	148
Figure 6: Box plots of Rb ($\mu\text{g/L}$), Sr ($\mu\text{g/L}$), B (mg/L), Fe (mg/L), K (mg/L) et Cu (mg/L) for 29 musts, 11 base wines et 39 Champagnes	150
Figure 7: Percentage of elements in the champagne provided by the addition of sugar.....	152
Figure 8: A. Percentage of elements in the champagne provided by the addition of bentonite and B. Evolution of the concentration of some elements (Fe, Al, Ba and Li) before and after the addition of bentonite in the product	154

Article: Stability of the Sr isotopic ratio in Champagne

Figure 1: Elaboration process of the champagne – “Méthode traditionnelle”	161
Figure 2: Evolution of the Sr concentration from grape to champagne for two mono varietal parcels (A and B) (expressed in Log scale)	165
Figure 3: Evolution of Sr isotopic ratio from Grape to Champagne for two mono varietal parcels (A and B) and the Sr isotopic ratio average of all the champagne	166
Figure 4: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in function of years of harvest of the 39 champagnes from 6 different brands with the average and the 2σ	167
Figure 5: Localization of the musts sampling in the AOC Champagne in function of the type of bedrock associated with their Sr isotopic ratios	170
Figure 6: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of musts from Marne, Aube and Aisne department and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ average of the champagne	171

Figure 7: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the 3 different grape varieties of musts and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ average of the champagne	172
Figure 8: Evolution of the Sr isotopic ratio and its precision (2SD) during the Champagne making processes. Effect of the different blending processes	173
Figure 9: Sr isotopic biogeochemical mixing model on musts and Champagnes	174
Figure 10: Ranges of values of Sr isotope ratio of some sparkling wines and still wines from around the world (in red values sparkling wines of this study and in black wine for other studies). In blue, the $^{87}/^{86}\text{Sr}$ range of the champagne)	175

Chapitre 4: Stratégies de l'authentification des Champagnes et des vins effervescents

Figure 4-1 : Cartographie de l'échantillonnage mondial de vins effervescents réalisé lors de cette étude	181
Figure 4-2 : Délimitation de la Zone AOC Champagne	182
Figure 4-4 : Délimitation de la Zone AOC prosecco.....	182
Figure 4-3 : Délimitation de la Zone AOC Cava	182
Figure 4-5 : Box plots de la concentration en (A) Rb, (B) Sr et (C) B de 39 champagnes, 24 proseccos et 29 cavas	185
Figure 4-6 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes, cavas et proseccos. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille au point.....	186
Figure 4-7 : Homogénéité de l'isotopie Sr des champagnes en comparaison des cavas et des proseccos.....	188
Figure 4-8 : Coupe géologique transversale du Bassin Parisien	190
Figure 4-9 : Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des mers du Jurassique jusqu'au Tertiaire avec la formation du bassin Parisien.....	190
Figure 4-10 : Ratios isotopiques du B en fonction de la concentration en B des champagnes, cavas et proseccos.....	193
Figure 4-11 : Diagrammes 3D de l'isotopie Sr, Pb et B des champagnes, des cavas et des proseccos.....	195
Figure 4-12 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des vins effervescents européens. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille au point.....	198
Figure 4-13 : Isotopie Sr des champagnes en comparaison avec les vins effervescents européens ..	199
Figure 4-14 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes MHCS, des autres champagnes et des vins effervescents français. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille au point.....	202
Figure 4-15 : Rapport isotopiques du Sr de tous les champagnes et des vins effervescents français	205
Figure 4-16 : Rapport isotopiques du B de tous les champagnes et des vins de Bourgogne.....	205
Figure 4-17 : ACP sur les champagnes et les proseccos	207
Figure 4-18 : ACP sur les champagnes et les cavas	207
Figure 4-20 : ACP sur les champagnes et les vins français	208
Figure 4-19 : ACP sur les champagnes et les vins effervescents européens.....	208
Figure 4-21 : Rapport isotopique du Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des vins effervescents non européens	211
Figure 4-22 : Rapport isotopiques du B en fonction de la concentration en B de tous les champagnes et des vins effervescents non européens.....	212
Figure 4-23 : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des champagnes et des vins effervescents non européens.....	214
Figure 4-24 : ACP pour discriminer les champagnes des vins effervescents non européens	215
Figure 4-25 : Diagramme 3D de l'isotopes Pb, Sr et B des champagnes MHCS et des vins effervescents non européens	216

Figure 4-26 : Photos des bouteilles contrefaites en vis à vis des bouteilles authentique et l'avis sur l'authenticité après analyse visuelle de l'expert	217
Figure 4-27 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des 12 échantillons suspects	220
Figure 4-28 : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons suspects et des champagnes	223
Figure 4-29 : Isotopie B en fonction de la concentration en B des échantillons suspects et des champagnes	224
Figure 4-30 : Résumé des différentes analyses réalisés sur les échantillons suspects et les hypothèses émises en conséquence	226
Figure 4-31 : ACP pour discriminer les bouteilles suspectes des champagnes	227
Figure 4-32 : Cooman's plot des échantillons suspects et aveugles dans les modèles cava et prosecco	228
Figure 4-33 : Isotopie Sr en fonction la concentration en Rb des champagnes, cavas, proseccos et des échantillons inconnus T1 et T2	231
Figure 4-34 : Concentration en Pb des champagnes en fonction des années de récoltes des raisins	232
Figure 4-35 : A. Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb ; B. Isotopie B en fonction de la concentration en B de tous les champagnes, cavas et proseccos et de l'échantillon T3	233
Figure 4-36 : $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de tous les champagnes, cavas et proseccos et des échantillon inconnus T4 et T6	234
Figure 4-37 : A. Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb et B. Isotopie B n fonction de la concentration en B de tous les champagnes, cavas et proseccos et de l'échantillon T5	235
Figure 4-38 : Représentation des résultats de la PLS-DA sur les champagnes, les Cavas, les proseccos et les échantillons inconnus	236

Liste des Tableaux

Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin : Les méthodes d'authentification

Tableau 1-1 : Principaux importateurs et exportateurs de vin dans le monde en Millions hL et en Milliard de d'euros en 2018 (adapté de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture)	20
Tableau 1-2 : Principaux importateurs de vins effervescents en 2018 en volumes et en valeurs (adapté de : OIV - Focus the global sparkling wine market – 2018)	23
Tableau 1-3 : Techniques analytique utilisées pour l'authentification des vins (adapté de Nagore Grijalba Marijuan, thèse 2017) Favorable (+), modéré (+/-) and défavorable (-)	40
Tableau 1-4 : Abondances relatives des isotopes stables du Pb	61
Tableau 1-5 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse multi-élémentaires	85
Tableau 1-6 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du Sr	85
Tableau 1-7 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du B	86
Tableau 1-8 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du Pb	86

Chapitre 2: Procédures analytiques pour l'analyse multi-élémentaire par ICP-MS et isotopiques du Sr, Pb et B par MC-ICP-MS de la matrice Champagne

Tableau 2-1 : Concentrations élémentaires certifiées et déterminées des matériaux de références SLRS 5 et SRM 1640a	910
Tableau 2-2 : Paramètre de l'ICP-MS pour l'analyse multi-élémentaire	90
Tableau 2-3 : Description des paramètres des différentes méthodes de minéralisation	92
Tableau 2-4 : Description des concentrations théoriques finales des échantillons de ChRM après les différents spikes en B, Rb, Sr, Mn et Fe	93
Tableau 2-5 : Moyennes, déviations standards (SD) et déviations standards relatifs (RSD) des concentrations élémentaires du matériau de référence sur 45 répliques, 4 ICP MS, 3 ans et 15 sessions	96
Tableau 2-6 : Procédure de séparation du B de la matrice pour l'analyse de l'isotopie B	112
Tableau 2-7 : Description des tests réalisés pour une analyse optimale de l'isotopie B	115
Tableau 2-8 : Paramètre de (A) l'ICP-MS et (B) du MC-ICP-MS lors de l'analyse isotopiques B 11522	
Tableau 2-9 : Données de l'isotopie B des 4 méthodes d'analyses sur 14 échantillons de vins effervescents et de la déviation standard (2SD) calculée sur un triplicata	118

Article: Analytical strategies for the determination of Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines

Tableau 1: Summary the five different methods of mineralization tested for isotopic analysis of sparkling wine	102
Tableau 2: Operating conditions of the Q-ICP-MS	103
Tableau 3: General operating conditions for the three MC-ICP-MS	104

Chapitre 3: Caractérisation multi-élémentaires et isotopiques (Sr, Pb et B) des produits MHCS

Tableau 3-1 : Concentration en Pb des Champagnes en fonction des années de récoltes	163
Tableau 3-2 : Isotopie B des Champagnes, Moûts et von de bases	171

Article: Trace element concentrations in Champagnes and signatures during its elaboration process

Tableau 1: Operating conditions of the ICP-MS	143
Tableau 2: Average and median elemental (major and minors) concentrations of 39 champagnes...	144
Tableau 3: Average and median of the elemental concentrations of 29 musts	147
Tableau 4: Elemental concentrations of two different types of bentonites. The standard deviation has been calculated in triplicate on the bentonite 1	152

Article: Stability of the Sr isotopic ratio in Champagne

Tableau 1: Description of the different samples of this study	162
Tableau 2: Parameters of the MC-ICP-MS for Sr isotopic analysis.....	163

Chapitre 4: Stratégies de l'authentification des Champagnes et des vins effervescents

Tableau 4-1 : Rapport isotopique du B de 39 Champagnes, 24 Proseccos et 29 Cavas.....	192
Tableau 4-2 : Concentrations élémentaires du B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des vins effervescents européens et de la moyenne/médiane des Champagnes.	197
Tableau 4-3 : Rapport isotopique du Sr des vins effervescents européens.....	199
Tableau 4-4 : Concentrations élémentaires du B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des vins effervescents français, champagnes non MHCS et de la moyenne/médiane des Champagnes MHCS	201
Tableau 4-5 : Rapport isotopique du Sr des champagnes non MHCS et des autres vins effervescents français	204
Tableau 4-6 : Concentrations élémentaires du Li, B, Rb, Sr, Pb et l'isotopie Sr et B des vins effervescents non européens et de la moyenne/médiane des Champagnes.	210
Tableau 4-7 : Rapport isotopiques du Pb des vin effervescents non européens et de la moyenne/médiane des Champagnes.....	213
Tableau 4-8 : Concentrations élémentaires du Li, B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des contrefaçons potentielles sont représentés ainsi que la moyenne/médiane des Champagnes.....	219
Tableau 4-9 : Rapports isotopique du Sr des échantillons suspects et de la moyenne/médiane des Champagnes.	221
Tableau 4-10 : Rapports isotopiques du Pb des échantillons suspects et de la moyenne/médiane des Champagnes	222
Tableau 4-11 : Rapport isotopique du B des échantillons suspects et de la moyenne /médiane des Champagnes	224
Tableau 4-12 : Concentrations élémentaires du Li, B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr, Pb et l'isotopie Sr, Pb et B des 6 échantillons inconnus et de la moyenne/médiane des Champagnes.....	230

Acronymes

ADN	Acide Désoxyribonucléique
AOC	Appellation d'origine contrôlée
AO-VDQS	Appellation d'origine- vin délimité de qualité supérieure
ChRM	Matériau de référence champagne
CIVC	Comité interprofessionnel du vin de champagne
CNCCEF	Conseiller du commerce extérieur de la France
DPI	Droit de propriété intellectuelle
ESA	Analyseur électroStatique
EUIPO	Office de l'union européenne pour la propriété intellectuelle
FTIR	Transformée de Fourier
GC-MS	Spectrométrie de masse par chromatographie gazeuse
ICP	Plasma à couplage inductif
ICP- AES	Spectroscopie d'émission atomique à plasma induit
ICP-MS	Spectroscopie de masse à plasma induit
INAO	Institut national de l'origine et de la qualité
IRMS	Spectrométrie de masse à rapport isotopique
LA-ICPMS	Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit
LC-MS	Spectrométrie de masse par chromatographie liquide
LD	Limite de détection
LVMH	Moët Hennessy Louis Vuitton
MC	Multi - collection
MC-ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma induit à multi-collection
MHCS	Moët Hennessy Champagne Service
MR	Matériau de référence
MS	Spectrométrie de masse
NIST	National institute of standards and technology
OIV	Organisation internationale de la vigne et du vin
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RSD	DéviatIon standard relative
SD	DéviatIon standard
SRM	Matériau de référence standard
TIMS	Spectrométrie de masse à ionisation thermique
UE	Union européenne
VQPRD	Vin de qualité produit dans une région déterminée

AVANT PROPOS

La qualité et la sûreté des aliments et des boissons est devenu un sujet de la plus haute importance dans le monde entier. L'authenticité de la provenance des aliments est considérée par les clients comme une garantie supplémentaire à leur qualité, une valeur ajoutée. Malgré le fait que les fraudes ont toujours existé, le contrôle de l'authenticité des aliments devient aujourd'hui crucial car de plus en plus de produits sont sujets à la falsification ou à la fausse dénomination due aux effets de la mondialisation. Ces problèmes sont des questions extrêmement importantes pour le secteur de la production et de la distribution alimentaires en raison des énormes dommages économiques causés par les fraudes mais aussi et surtout, le risque pour la santé des clients. En effet suite à plusieurs crises sur l'origine de produits alimentaires ces dernières années, la priorité numéro 1 du client est de savoir la composition des aliments et leur origine géographique.

Par conséquent, de nouvelles approches analytiques, capables d'évaluer l'origine géographique et l'authenticité des aliments, sont très demandées. L'analyse multi-élémentaires et isotopiques du strontium (Sr), du plomb (Pb) et du bore (B) peut être utilisée comme indicateurs environnementaux de l'évaluation de la provenance des aliments d'origine végétale, car elles fournissent des signatures isotopiques différentes selon l'environnement de croissance des plantes. A l'aide de l'identification de leurs sources, l'origine géographique des denrées alimentaires peut être définie à des degrés divers de proximité de la région concernée.

Le concept de cette étude est basé sur le lien durable confirmé expérimentalement entre une composition multi-élémentaire et isotopique du produit et la lithosphère (Sr, Rb, B, etc...), l'anthroposphère (Pb) ainsi que les pratiques agricoles (B, Cu, etc...). La présente recherche est axée sur la spécificité des compositions multi-élémentaires et isotopiques du Sr, du Pb et du B de vins effervescents et plus particulièrement des champagnes MHCS authentiques dans le but d'acquérir une compréhension éclairée des processus naturels qui pourraient aider à l'authentification et l'identification de l'origine géographique.

Le manuscrit est organisé en quatre chapitres. Le chapitre 1 évoque la place de l'économie des vins au niveau mondial et met en évidence les problématiques des fraudes et des contrefaçons, ainsi que toutes les méthodes scientifiques actuelles utiles pour authentifier des produits alimentaires. Le chapitre 2 traite de la description détaillée de la méthode d'analyse multi-élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B pour la matrice vins effervescents. Le chapitre 3 détaille la caractérisation de tous les produits MHCS et la mise en place de la base de données champagne prenant en compte les variables d'intérêts (compositions multi-élémentaires et isotopique Sr, Pb et B). Le chapitre 4 met en perspective la base de données

champagnes avec de nombreux vins effervescents concurrents et étrangers du monde entier ainsi que des contrefaçons. Le but est de discriminer les autres vins effervescents des champagnes et tester la solidité et la robustesse de la base de données champagne, dans le but d'authentifier toutes les bouteilles de champagnes et identifier toutes les contrefaçons.

Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin - Les méthodes d'authentification

a) La culture mondiale du vin

i) La force économique du vin dans le monde

La viticulture est l'une des plus anciennes activités agricoles de l'homme, elle a toujours joué un rôle commercial important dans l'humanité depuis les civilisations anciennes jusqu'au monde moderne. La production de vin à base de raisins est une activité qui remonterait selon les dernières découvertes archéologiques à plus de 7000 ans. De nos jours, la production du vin est une industrie mondiale et la plupart des pays élaborent leur vin. Les progrès technologiques ont permis d'augmenter les superficies viticoles et les développements scientifiques modernes ont garanti que le produit résultant répond à des normes uniformes en termes de qualité. La filière vin et spiritueux représente de ce fait un poids considérable dans l'économie mondiale.

ii) La production mondiale de vin

Depuis des décennies, la production mondiale de vin est principalement assurée par la France, l'Italie et l'Espagne qui se partagent la première place selon les années : (OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture, 2019). Ces trois pays européens représentent plus de la moitié de la production mondiale qui a été estimée en 2019 à 263 millions d'hectolitres (mhl) par l'OIV (figure 1-1).

L'Italie est le premier producteur mondial avec 46,6 millions d'hectolitres, soit 17%, suivie par la France avec 41,9 millions d'hectolitres, soit 16%, et l'Espagne dont la production est en dessous des 35 millions d'hectolitres, soit 13% de la production mondiale.

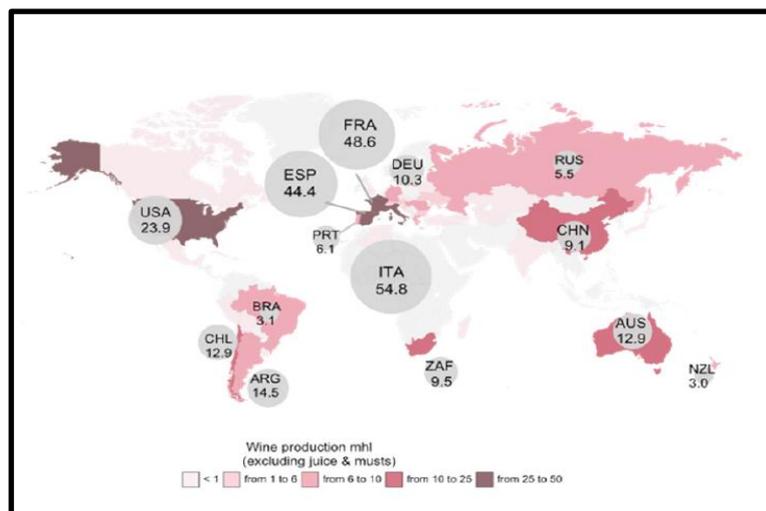


Figure 1-1: Représentation de la production mondiale de vin (en mhl) par pays sur la campagne 2018 – 2019 (tiré de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture)

En 2018, l'évolution du vignoble mondial semble se stabiliser autour de 7,4 millions d'hectares cultivés, dont environ 60 % sont situés en Europe. Avec 0,969 millions d'hectares (mha), l'Espagne affiche la plus grande superficie mondiale de vignes et est suivie par la Chine avec 0,875 mha. En France, le **vignoble français** représente une surface de **0,793 mha** (environ 10%) et se tient à la 3^{ème} place mondiale (*OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture, 2019*).

La Chine est le pays classé second sur le plan mondial en termes de surface de vignoble mais est seulement 10^{ème} au niveau de la production. Comme le montre la figure 4-2, la Chine produit principalement des raisins dits « de table » et, en 2018, ce pays a produit 9,5 millions de tonnes de raisins et 190 mille tonnes de raisins secs. La production de vin se situe principalement en Europe, en Amérique et en Australie.

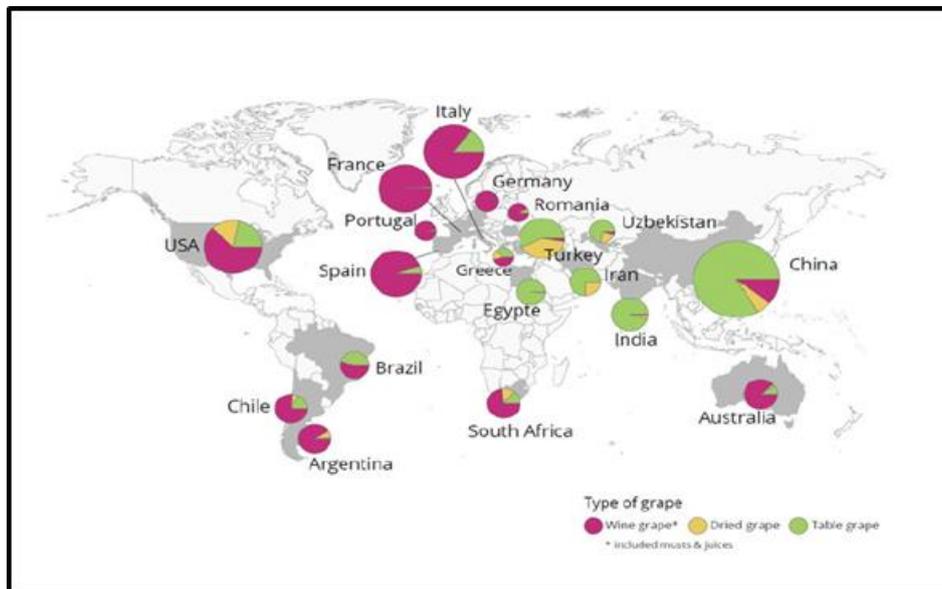


Figure 1-2: Proportions de raisins de table, de raisins secs et de raisins destinés au vin pour chaque pays en 2018 (tiré de : *OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture*)

En France, la vigne est cultivée dans plusieurs régions et occupe 3 % du territoire national, soit environ 793 000 hectares (*OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture, 2019*). Le climat tempéré, la diversité des cépages ainsi que la variété géologique des sols français favorisent la culture de la vigne sur l'ensemble du territoire.

Les principales régions viticoles de France et leur superficie viticole sont les suivantes :

- Languedoc 232 000 ha
- Bordelais avec 113 000 ha
- Sud-Est avec 95 000 ha
- Vallée du Rhône avec 70 000 ha
- Région Sud-Ouest avec 65 000 ha
- Val-de-Loire avec 65 000 ha

- Champagne avec 37 000 ha
- Roussillon avec 33 000 ha
- Bourgogne avec 28 000 ha
- Beaujolais avec 17 000 ha
- Alsace avec 15 300 ha
- Région Nord-Est 4 460 ha

Ces régions peuvent être classées selon le type de climat de la façon suivante :

- L'Alsace, la Champagne, la Bourgogne, au climat continental
- Le Bordelais, les autres régions du Sud-Ouest et la Vallée de la Loire, au climat atlantique
- La Vallée du Rhône, le Languedoc Roussillon, la Provence et la Corse, au climat méditerranéen

Selon FranceAgriMer (Etablissement National des Produits de l'Agriculture et de la Mer), la France comptait 755.200 ha de vignobles pour la production de vin en 2013 et 62% de ces vignobles étaient des vins produits dans des régions ou des zones labellisées (Vins de Qualité Produits dans des Régions Déterminées, VQPRD) (*OIV - 2014 World Viticultural Statistics*, 2014).

Ces vins comprennent les vins d'appellation d'origine contrôlée (AOC) et les vins de qualité supérieure (AO-VDQS). Ils sont contrôlés et officiellement agréés par l'Institut National de l'Origine et de la Qualité (INAO). Les vins AOC ont un label qui certifie les caractéristiques du vin, y compris la région d'origine, le processus de fabrication et la teneur en alcool. La production du vin, qui est l'un des principaux symboles de la gastronomie et de l'art de vivre « à la française », permet tous les ans à 85 000 exploitations de produire en moyenne près de 45 millions d'hectolitres de vin (49,1 mhL en 2018). Les vignobles labellisés représentent environ 46% d'AOP, 28% d'IGP et 17% de vins aptes à produire une eau-de-vie (cognac majoritairement) et 9 % sont des vins divers.

iii) La consommation du vin dans le monde

Les Etats Unis restent le premier pays consommateur mondial avec une consommation qui s'élevait à 33 mhL en 2018. La France est le deuxième pays consommateur de vin avec 26.8 mhL, soit 11,3% de la consommation mondiale. Le troisième plus gros consommateur est l'Italie avec 22.4 mhL (*OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture*, 2019). Ces trois pays, à eux seuls, représentent 28 % de la consommation de vin mondiale en 2018. Selon la figure 14-3, la plupart des pays ont vu leur consommation augmenter depuis 2014, cette augmentation a été évaluée à 2 % en 4 ans entre 2014 et 2018.

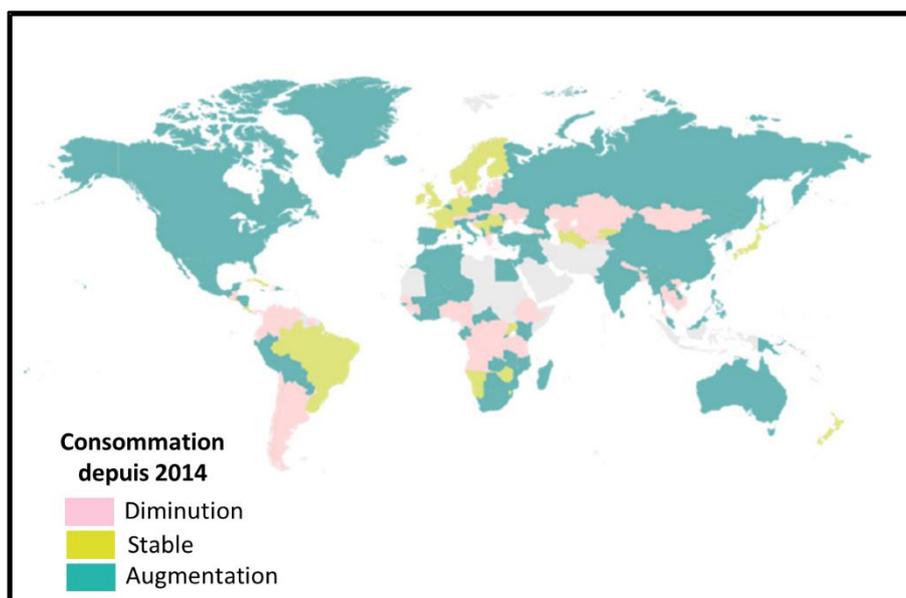


Figure 1-3: Variation de la consommation de vin dans le monde depuis 2014 (tiré de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture)

iv) Le commerce mondial du vin

En 2001, le commerce mondial du vin représentait plus de 70 millions d'hectolitres et environ 22 milliards d'euros en valeur. En 2018, 108 millions hectolitres de vins ont été échangés dans le monde, soit environ 31 milliards d'euros. En 17 ans, le commerce mondial du vin a augmenté de 55 % en volume et de 100 % en valeur.

Les Principaux Importateurs de Vins			
2018	Millions hL	2018	Milliards €
Allemagne	14,7	USA	5,3
Royaume Uni	13,2	Royaume Uni	3,5
USA	11,5	Allemagne	2,6
France	7,1	Chine	2,4
China	6,9	Canada	1,7
Canada	4,2	Japon	1,4
Pays Bas	4,2	Hong Kong	1,3
Russie	4,1	Pays Bas	1,2
Belgique	3	Suisse	1,0
Japon	2,6	Belgique	1,0
Total	71,5	Total	21,4

Les Principaux Exportateurs de Vins			
2018	Millions hL	2018	Milliards €
Espagne	21,1	France	9,3
Italie	19,7	Italie	6,1
France	14,1	Espagne	2,9
Chili	9,3	Australie	1,8
Australie	8,6	Chilie	1,7
Afrique du Sud	5,3	USA	1,2
Allemagne	3,7	Allemagne	1
USA	3,5	Nouvelle Zelande	1
Portugal	3	Portugal	0,8
Argentine	2,8	Royaume Uni	0,7
Total	91,1	Total	26,5

Tableau 1-1 : Principaux importateurs et exportateurs de vin dans le monde en millions hL et en milliards d'euros en 2018 (adapté de : OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture)

Le tableau 1-1 présente les volumes et les chiffres d'affaires d'importation et d'exportation par pays pour l'année 2018. En volume, les principaux producteurs de vins que sont l'Espagne avec 21,1 mhL, l'Italie avec 19,7 mhL et la France avec 14,1 mh, sont également les principaux exportateurs à savoir l'Espagne avec 21,1 mhL, l'Italie avec 19,7 mhL et la France avec 14,1 mhL. En 2018, ce trio européen représente 51 % des exportations mondiales de vin.

En termes de chiffre d'affaires lié à l'exportation, le classement est différent. La France exporte 30% de sa production et est le premier pays exportateur devant l'Italie et l'Espagne (respectivement 9,3 ; 6,1 ; 2,9 milliards d'euros) (Tableau 1-1). En effet, la réputation des vins français dans le monde entier, notamment les bordeaux, les bourgognes et les champagnes, explique ces valeurs. Ses principaux clients sont l'Allemagne, la Belgique et le Royaume-Uni au niveau européen. Hors Europe, c'est la Chine, les Etats Unis et le Japon. En France, la filière vin est le deuxième secteur exportateur national derrière l'aéronautique et le premier secteur exportateur agroalimentaire.

Les principaux importateurs de vins en volume sont l'Allemagne avec 14,7 mhL, le Royaume-Uni avec 13,2 mhL et les USA avec 11,5 mhL. Cependant, en valeur, les principaux importateurs sont les Etats Unis avec 5,3 milliards d'euros, le Royaume-Uni avec 3.5 milliards d'euros puis l'Allemagne avec 2,6 milliards d'euros (Tableau 1-1).

On remarque que les pays producteurs et exportateurs comme la France, l'Espagne et l'Italie importent peu de vin. La France importe malgré tout 7,1 milliards d'hectolitres de vins mais de très faible qualité.

Le commerce du vin représente 35 milliards d'euros par an. La France a une place particulière en raison de l'exportation de vins et spiritueux uniques au monde, notamment le champagne et le cognac (*OIV - 2014 World Viticultural Statistics, 2014; OIV - 2019 Statistical Report on World Vitiviniculture, 2019*).

v) Le commerce du vin effervescent

De nos jours, le commerce mondial des vins effervescents représente 20 % en valeur, soit environ 6,2 milliards d'euros annuellement. Comme le montre la figure 1-4, les exportations d'effervescents ont augmenté de 3,1 millions d'hectolitres à 8,7 millions d'hectolitres entre 2000 et 2013, soit une multiplication par trois. La valeur des vins effervescents a également doublé en 13 ans. On peut toutefois noter une baisse de la valeur d'exportation en 2009 due à la crise économique mais elle a retrouvé sa valeur de 2008 en cinq ans (*OIV- Focus the global sparkling wine market, 2020*).

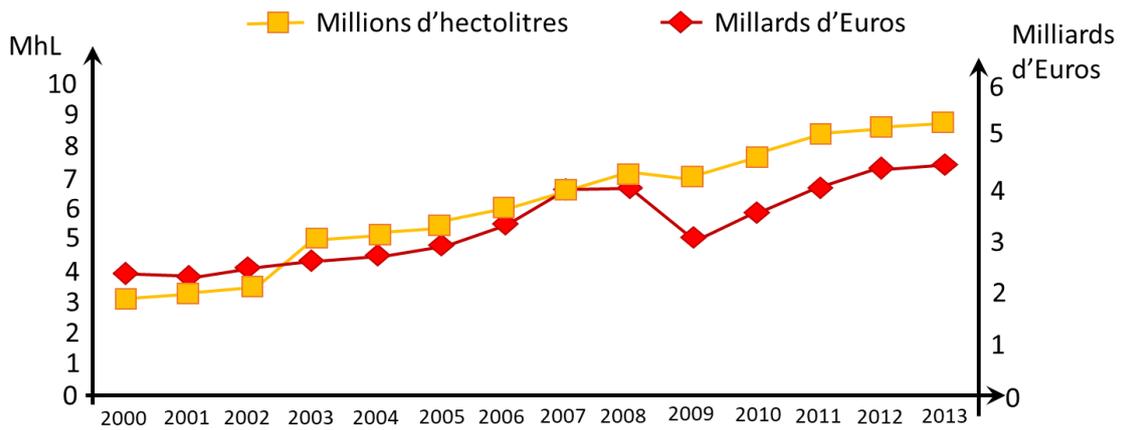


Figure 1-4 : Evolution des exportations de vins effervescents en volume et en valeur entre 2000 et 2013 (adapté de : OIV - Les Focus de l'OIV : Le marché des vins effervescents 2013)

La figure 1-5 montre que trois pays européens, l'Italie, l'Espagne et la France, représentent 85 % de l'exportation d'effervescents dans le monde en 2018.

En France, 15 % des vins exportés sont des effervescents, ce qui représente une bouteille sur sept. Le commerce des vins effervescents s'élève pour la France à 3 milliards d'euros en 2018 (Figure 1-5). La France est un cas particulier car elle est à l'origine de seulement 21 % des effervescents exportés dans le monde en volume mais sa proportion en valeur atteint 52 %, soit plus de la moitié des bénéfices liés au marché des vins effervescents. La notoriété mondiale de ses vins effervescents, et plus particulièrement celle du Champagne qui est l'AOC numéro un en valeur dans le monde, en est la raison principale (CIVC - *La filière Champagne : un acteur économique majeur*, 2019). Les vins de Champagne représentent plus de la moitié des exportations de vins effervescents de la France en volume et 90 % des exportations en valeur (France AgriMer -2016- *le marché mondial effervescents du vin effervescent*, 2016; OIV- *Focus the global sparkling wine market*, 2020).

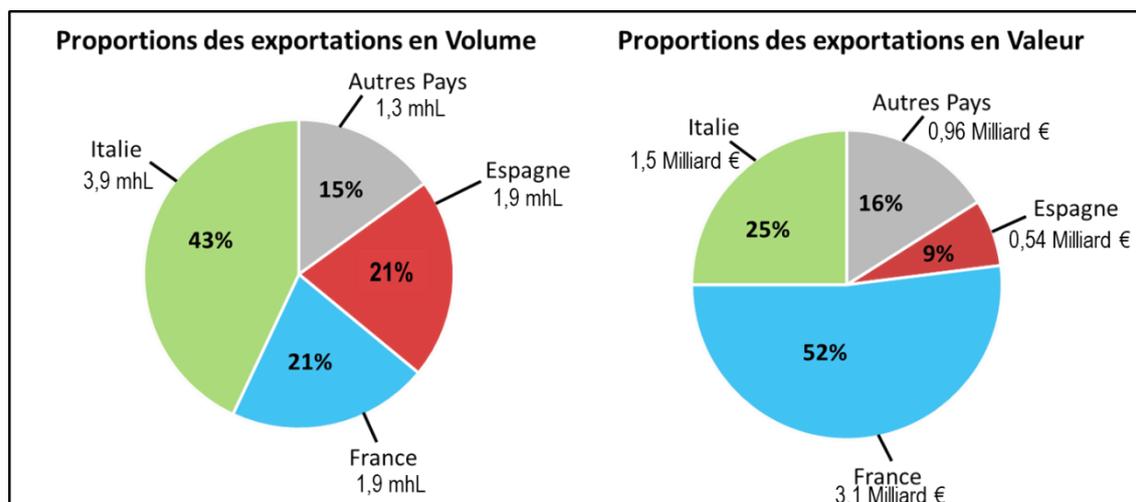


Figure 1-5 : Proportions d'exportation des vins effervescents en volume et en valeur en 2018 (adapté de : OIV – Focus the global sparkling wine market – 2018)

Ces dernières années, les vins effervescents italiens et espagnols sont devenus des alternatives aux champagne du fait de leur prix beaucoup plus bas, notamment sur des marchés clés comme ceux des Etats-Unis et du Royaume-Uni.

Les Principaux Importateurs de Vins Effervescents (2018)			
2018	Millions hL	2018	Millions €
Royaume Uni	1,40	USA	1100
USA	1,38	Royaume Uni	700
Allemagne	0,70	Japon	500
Belgique	0,40	Allemagne	420
Russie	0,39	Singapour	300
Japon	0,35	Belgique	250
France	0,25	Australie	200
Suède	0,24	Italie	190
Suisse	0,20	Suisse	180
Australie	0,19	Russie	170
Total	5,5	Total	4010

Tableau 1-2 : Principaux importateurs de vins effervescents en 2018 en volumes et en valeurs (adapté de : OIV - Focus the global sparkling wine market – 2018)

Le tableau 1-2 montre que, en volume, les principaux importateurs de vins effervescents sont le Royaume-Uni, les Etats-Unis et l'Allemagne. En valeur, ce sont les Etats-Unis, le Royaume-Uni et le Japon. Logiquement, les plus gros exportateurs de vins effervescents, qui sont l'Italie, l'Espagne et la France, importent très peu ce type de vins, que ce soit en volume ou en valeur (Tableau 1-2). (OIV - 2013 -Le marché des vins effervescents)

vi) La production de vin effervescent

En 2018, au niveau mondial, la production de vins effervescents a atteint 20 millions d'hectolitres, soit une augmentation de 57 % depuis 2002. Cette production est dominée par cinq pays qui représentent 80 % de la production totale qui sont, par ordre croissant, l'Italie, La France, l'Allemagne, l'Espagne et les Etats-Unis. Par ailleurs, 60 % de la production des vins effervescents sont assurés par trois pays européens (France 22 %, Italie 27 % et Espagne 11 %) (Figure 1-6) (*France AgriMer -2016- le marché mondial effervescents du vin effervescent*, 2016).

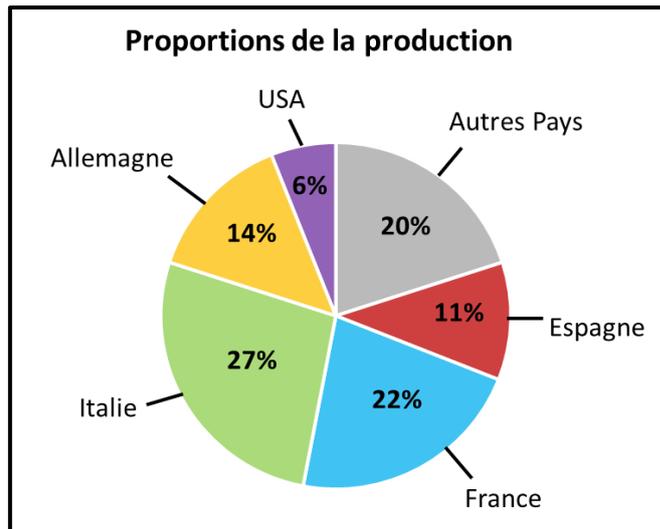


Figure 1-6: Proportions de la production de vins effervescents dans le monde en 2018 (adapté de : OIV – Focus the global sparkling wine market – 2018)

vii) La consommation de vin effervescent

La consommation mondiale des vins effervescents augmente régulièrement, elle était de 12 mhL en 2002 et atteint 18 mhL en 2018, soit une augmentation de 50 % en 12 ans. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la consommation de vins effervescents est supérieure à celle des vins tranquilles. Les principaux consommateurs de vins effervescents sont l'Allemagne (17 % de la consommation totale), la France (14 %), les Etats-Unis (14 %), la Russie (9 %) et l'Italie (8 %) (*France AgriMer -2016- le marché mondial effervescents du vin effervescent*, 2016).

Aujourd'hui, le marché du vin effervescent est devenu très conséquent au niveau économique, et de nombreux pays comme l'Espagne, l'Italie et la France luttent pour garder leur part de marché face aux pays émergents.

Les vins effervescents connaissent un grand succès parce qu'ils sont synonymes de fête, d'évacuation des soucis et le partage. Aucun autre vin tranquille dans le monde n'a le même effet qu'un bouchon "de champagne" qui saute. Depuis 150 ans, le champagne est associé à la prospérité et à la paix. On continue de le boire quand tout va bien ou quand tout va mieux. Il célèbre, il ratifie, il souligne, il réconcilie, il pardonne.

Il est considéré qu'il y a environ 100 bouteilles de vins effervescents ouvertes par seconde dans le monde, ce qui correspond en moyenne, à près de dix bouchons de champagne qui sautent chaque seconde dans le monde.

b) Des maisons de champagnes mondialement réputées : Moët Hennessy Champagne Service

Le vignoble de Champagne est réparti sur cinq départements du Nord Est de la France : la Marne (66 %), l'Aube (23 %), l'Aisne (10 %) et la Haute Marne et la Seine et Marne (~1 %). Comme illustré dans la figure 1-7, le centre névralgique du Champagne se situe dans la Marne, notamment à Epernay et à Reims. La superficie du vignoble de Champagne représente 0,5 % du vignoble mondial, soit 37 000 hectares. Il existe trois dénominations de crus en Champagne pour 312 communes : Grands crus (17 communes), Premiers Crus (44 communes) et Appellation Champagne (255 communes) (CIVC - *La filière Champagne : un acteur économique majeur*, 2019).



Figure 1-7 : Territoire de l'AOC Champagne

Aujourd'hui, l'AOC Champagne est classée première AOC viticole mondiale en valeur (CIVC - *La filière Champagne : un acteur économique majeur*, 2019). Le marché du Champagne a atteint environ 3 milliards de dollars en 2019 (CIVC) et 53 % des volumes sont vendus à l'étranger, dont 26 % au sein de l'Union Européenne et 27 % hors Union Européenne.

LVMH (Louis Vuitton Moët Hennessy) est le leader mondial des produits de luxe et du Champagne. Sous le nom de MHCS (Moët Hennessy Champagne Service), le groupe comprend six maisons de Champagnes : Moët & Chandon, Dom Pérignon, Ruinart, Veuve Clicquot, Mercier et Krug (Figure 1-8). Ces différentes maisons ont chacune leur propre histoire, leur site de production originel et chaque marque cultive sa singularité indépendamment des autres.



Figure 1-8 : Présentation des six marques de Champagne formant le groupe MHCS

MHSC a vendu 64,9 millions de bouteilles (MEB) en 2018 et 64,7 (MEB) en 2019. En dehors du groupe MHCS, les trois autres plus gros producteurs de Champagne sont Vrancken Pommery Monopole avec 19,1 MEB, Lanson-BCC avec 14,4 MEB et Mumm-Perrier Jouet (groupe Pernod Ricard) avec 13,2 MEB. MHCS possède donc 22 % de part de marché en volume et 33 % en valeur. Les deux marques de Champagne les plus produites au monde qui sont Moët & Chandon et Veuve Clicquot représentent 18 % de part de marché du Champagne. En 2019, MHCS représentait également 40 % des ventes de Champagnes en Europe et 53 % hors Europe.

Avec ces chiffres, on estime que deux bouteilles de la marque MHCS sont vendues dans le monde par seconde.

c) Elaboration d'un vin effervescent

i) Méthode traditionnelle ou méthode Champenoise

La méthode d'élaboration du champagne est généralement appelée méthode champenoise ou méthode traditionnelle. Elle consiste en une seconde fermentation en bouteilles du vin dit « tranquille » après ajout d'une liqueur contenant du sucre et de la levure. La plupart des bouteilles de champagne sont produites en 2-3 ans et 4-10 ans pour les millésimes.

Comme évoqué précédemment, le vignoble champenois est situé dans la région Champagne Ardenne et se répartit sur cinq départements (Marne, Aube, Aisne, Haute Marne et Seine et Marne) dont l'altitude varie entre 90 et 300 mètres. Les vignes sont plantées sur des sols calcaires ou argilo-calcaires. Les sous-sols sont constitués par de la craie dans la majeure partie viticole du département de la Marne. Ils sont aussi amendés de sables dans la région ouest de Reims, de marnes dans l'Aisne et de marnes du kimméridgien dans la Côte des Bar. La craie permet de réguler l'apport pluvieux en stockant l'eau (40 % de son volume) en période pluvieuse. En période sèche, l'humidité stockée est restituée aux racines. La craie permet aussi de réfléchir les rayons du soleil vers la plante.

Toutes les informations données ci-après sur l'élaboration du champagne sont extraites de (Duteurtre, 2010).

ii) Les vendanges

Les seuls cépages autorisés pour la champagnisation sont l'Arbanne, le Chardonnay, le Meunier, le Petit Meslier, le Pinot Blanc, le Pinot Gris et le Pinot Noir. La presque totalité du vignoble champenois est plantée en Chardonnay, Pinot noir et Meunier. L'utilisation de ce dernier cépage n'est toutefois pas autorisé dans les vins classés au-dessus d'une proportion de 95 % dans l'échelle des crus. D'autres

cépages que les trois cépages majoritaires sont plantés mais en très faible quantité (de l'ordre de quelques hectares).

Les trois cépages majoritaires présentent les caractéristiques spécifiques suivantes :

- Le Chardonnay (raisins blancs) est planté sur 27 % du vignoble. Il est le cépage de prédilection de la Côte des Blancs, et plus généralement des coteaux exposés plein Est. Ses caractéristiques signent l'élégance particulière des champagnes blanc de blancs et contribuent à la finesse des champagnes d'assemblage.
- Pinot Noir (raisins noirs) représente 38 % de la superficie. Il est présent principalement dans la Montagne de Reims et dans la Côte des Bar. Les vins de Pinot Noir se distinguent par des notes épicées, leur caractère et leur vinosité.
- Le Meunier (raisins noirs) occupe les 35 % restants. C'est un cépage occupant la majeure partie de la Vallée de la Marne. Son bouquet est intense et souvent fruité. Il apporte le plus souvent de la structure aux assemblages.

Le Pinot Noir et le Meunier, tous deux raisins noirs à jus blanc, représentent les deux tiers de la récolte de la Champagne. Ils font donc l'objet de soins particuliers afin que les pigments qui colorent leur peau ne migrent pas dans le moût et ne le colorent pas.

La cueillette des raisins est soumise à des règles strictes. Elle doit s'effectuer manuellement afin que les grappes arrivent intactes aux pressoirs, ce qui, pour l'heure, rend impossible l'utilisation des machines à vendanger. Elle doit avoir lieu en une seule fois pour s'assurer de l'homogénéité du jus. C'est le respect de ces principes qui permet la conservation de la qualité du produit. Si ces principes sont respectés, les vins forment un assemblage harmonieux et subtil.

En Champagne, les vendanges ont lieu généralement entre fin août et début septembre. Avec le changement climatique, il est toutefois observé que la date des vendanges arrive de plus en plus tôt d'année en année. En 1980, la date des vendanges était autour du 27 septembre, en 1990 elle était le 20 septembre. Le début des vendanges continue progressivement d'avancer, en 2010 il était le 12 septembre puis début septembre en 2019 pour se situer autour du 25 août en 2020.

iii) Le pressurage

Sitôt cueillies, les grappes de raisin sont acheminées vers le pressoir. L'objectif du pressurage est d'extraire le jus du raisin en évitant toute macération du jus avec les grappes. Le raisin y est pressuré, cru par cru, cépage par cépage. Les grappes de raisin doivent être déposées entières dans le pressoir.

Le principe de base est le suivant : il faut disposer dans l'aire de chargement du pressoir un "marc" de raisins, soit environ 4 000 kg de grappes entières. Les plateaux, bloqués par des étais ou des équerres métalliques, reçoivent une pression progressive et discontinue, qui les fait descendre sur les grappes. Le jus coule alors entre les claies du pressoir. Pour limiter l'oxydation du moût au contact de l'air, on procède au traitement dit de "sulfitage" en ajoutant une très faible quantité de dioxyde de soufre indispensable pour l'obtention d'un moût de qualité qui préserve le fruité et la finesse des moûts.

Ensuite, le moût est dirigé vers des cuves dites de "débouillage" où il séjourne entre 12 et 24 heures afin d'obtenir un moût clarifié. Cette clarification se déroule en deux temps :

- Une phase de sédimentation, durant laquelle les matières les plus grossières en suspension (pépins, pulpe, débris végétaux cellulaires) vont se déposer naturellement au fond des cuves.
- Une phase de floculation des matières pectiques et celluliques, lesquelles vont également sédimenter. Cette floculation est le résultat de l'action des pectinases qui sont les enzymes naturelles du raisin. Cette étape peut être accélérée en utilisant des pectinases disponibles dans le commerce.

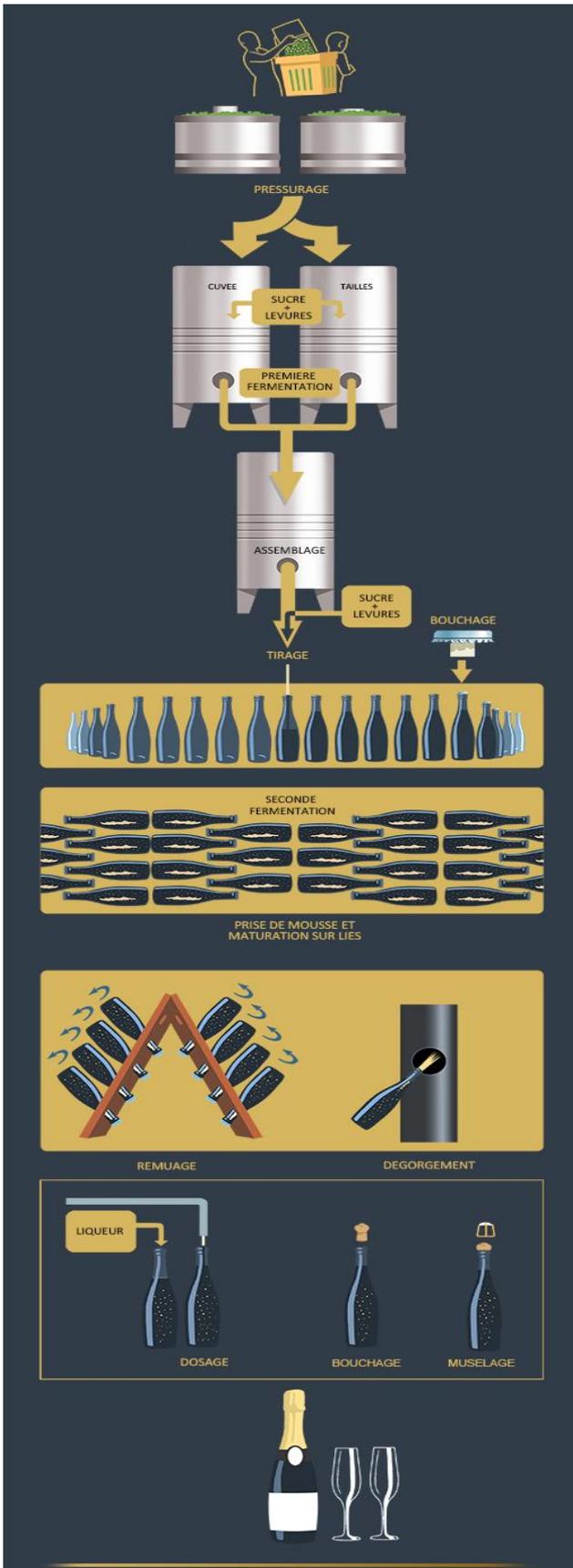


Figure 1-9 : Schéma simplifié de l'élaboration d'un vin effervescent (adapté de : <https://pernod-ricard.com/fr/medias/articles/le-processus-delaboration-du-champagne>)

A l'issue de ces deux phases, le dépôt présent au fond de la cuve, appelé « bourbes », est éliminé lors du soutirage. Cette opération consistant à séparer la phase claire du moût en pompant vers les cuves de vinification.

iv) La vinification

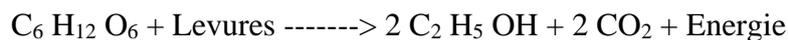
Avant la fermentation, l'œnologue réalise une opération dite de "chaptalisation" si besoin. Il s'agit de rajouter au moût du saccharose pur. Dans les années d'enseillement exceptionnel, au cours desquelles le raisin est mûr, la chaptalisation n'est parfois pas nécessaire.

Les agents de fermentation (ou levures indigènes) naturellement présents sur la pellicule des grains de raisin ne sont pas adaptés à la fermentation alcoolique. C'est pourquoi des levures naturelles, sélectionnées et multipliées, sont ajoutées dans les cuves de moût : c'est l'opération de "levurage".

Suite au levurage, deux fermentations ont lieu, dont les principes sont détaillés ci-dessous.

(1) Première fermentation alcoolique

Les enzymes contenues dans les levures décomposent les sucres naturels (glucose et fructose) et les sucres éventuellement ajoutés en alcool éthylique, en gaz carbonique et en produits secondaires de fermentation. L'équation exothermique de la fermentation alcoolique est la suivante :



En 1860, Pasteur a démontré que cette réaction n'est opérante que pour environ 95 % du sucre transformé. Pour les 5 % de sucres non transformés, des produits secondaires se forment comme le glycérol, des alcools supérieurs, de l'acide lactique, de l'acide acétique, etc. Dès les premières heures, la fermentation se traduit par une effervescence du jus de raisin qui donne l'impression de bouillir. Le vinificateur doit maintenir constamment une température entre 16 et 20° C pour favoriser une fermentation régulière sans évaporation des arômes. Le moût se transforme ensuite en un vin tranquille par transformation des derniers grammes de sucre. La fermentation alcoolique dure, selon les conditions, entre une et deux semaines.

(2) La fermentation malolactique

La fermentation malolactique s'est répandue en Champagne à partir des années 50. Elle a été découverte au 19^{ème} siècle simultanément en Suisse et en Allemagne. Elle semblait dégrader le vin et, à l'époque, on essayait de l'éviter. C'est un phénomène qui était considéré comme nuisible à la qualité des vins. Pasteur disait « les levures font le vin, les bactéries le détruisent ».

C'est un processus biologique qui consiste en une transformation par voie bactérienne de l'acide malique en acide lactique, avec un dégagement de gaz carbonique. Cette transformation (improprement appelée fermentation) suit la fermentation alcoolique. Cette réaction dont l'équation est la suivante provoque une chute importante de l'acidité du vin.



L'activité de la fermentation malolactique est moins intense, moins visible, mais plus longue que celle de la fermentation alcoolique puisqu'elle demande quatre à six semaines. Cette fermentation donne au vin moins d'acidité, plus de souplesse, un affinement des arômes et assure une grande stabilité dans le temps. Au contraire, les vins ayant conservé leur acide malique sont plus frais, plus acides, plus fruités. Certains opérateurs considèrent que l'acidité d'un vin est un facteur favorable à son vieillissement. En conséquence, certaines Maisons préfèrent ne pas réaliser de fermentation malolactique.

v) La clarification

Afin d'éviter des risques de précipitations protéiques dans les vins (casse protéique), il est nécessaire de coller les vins à l'aide de substances naturelles qui vont absorber l'excès de protéines puis sédimenter dans les lies à l'issue de la fermentation alcoolique.

Ces substances peuvent être de nature variée (bentonites, complexes tanins-bentonites, etc...) et sont souvent ajoutées pendant le traitement pré-fermentaire, par la technique dite du collage. Ce collage entraîne vers le fond les protéines solubles du vin. A l'issue des fermentations alcooliques, malolactiques et de la clarification, qui durent environ trois à quatre semaines, un vin clair et tranquille est obtenu.

vi) L'assemblage

Après la première fermentation, les chefs de caves et leurs équipes, dégustent les échantillons de chaque vin et les réunissent afin de les assembler dans des proportions différentes selon le style de cuvées souhaité.

Les œnologues vont entreprendre l'assemblage de vins complémentaires issus de crus, de cépages, de zones (départements), et d'années différentes, pour que le style qui fait la réputation de leur Maison soit le même chaque année. Ces assemblages serviront à réaliser des champagnes non millésimés.

Certaines années, les vins aux caractéristiques spécifiques d'une même récolte sont assemblés pour réaliser des cuvées destinées aux champagnes millésimés.

vii) Le tirage

Le terme de « tirage » désigne la mise en bouteilles du vin tranquille qui deviendra effervescent au cours de l'étape de "prise de mousse". Dans ce but, le vinificateur prépare un mélange constitué des constituants suivants :

- Le vin d'assemblage (cuvée)
- Les levures sous forme d'un levain préparé dans le but d'adapter ces dernières aux conditions de la prise de mousse
- Le sucre sous forme de liqueur de tirage de manière à obtenir une concentration de 24 g/L
- Les adjuvants de remuage. Ce sont des substances naturelles minérales (bentonites) associées ou non à des composés organiques (alginates) qui permettent, lors du remuage, de faciliter le déplacement de la lie du flacon vers le col.

Ce mélange est ensuite introduit dans des bouteilles spéciales, de type « champenoise », qui peuvent supporter des pressions de l'ordre de 30 à 40 bars. Les bouteilles sont alors obstruées à l'aide d'un opercule et d'une capsule couronne de manière à assurer l'étanchéité du flacon pendant le séjour en cave.

viii) La prise de mousse

Dès que l'opération de tirage est terminée, les bouteilles sont entreposées en cave. Elles sont stockées horizontalement pour plusieurs années, à l'abri des vibrations, de la lumière et des courants d'air. La température est comprise entre 9 et 12° C, été comme hiver. Ces conditions de température sont idéales pour la prise de mousse. En effet, à une température plus basse, elle ne se produit pas, et à une température plus élevée, elle serait trop rapide.

ix) Le remuage

Les opérations de remuage commencent généralement trois ou quatre mois avant la date prévisible de commercialisation. Elles consistent à rassembler le dépôt constitué par les lies inactives et à les faire migrer vers le col de la bouteille au contact de l'opercule conçu pour récupérer les lies.

Les bouteilles sont inclinées avec un angle d'environ 35° sur un chevalet en chêne, ou pupitre, constitué de deux faces planes assemblées par des charnières à leur sommet. Le caviste (ou remueur), donne un coup de poignet permettant de décoller le dépôt du verre. En les tenant par le fond, le caviste imprime aux bouteilles un mouvement bref et sec de rotation sur elles-mêmes de 1/8, 1/6, ou 1/4 de tour, tantôt à gauche, tantôt à droite. Il s'agit de décoller le dépôt de la paroi du verre et favoriser son déplacement vers le col. Au fil des semaines, il les redresse peu à peu, pour les amener au plus proche de la verticale, tête en bas, dans la position dite « sur pointe ». Ces mouvements longs et laborieux sont nécessaires pour décoller et entraîner le dépôts (levures, adjuvants de remuage et d'éventuels précipités tels que le bitartrate de potassium ou les matières tannoïdes) vers le col. Le remuage manuel est maintenant remplacé par un remuage mécanisé. En effet, depuis la fin des années 1970, les spécialistes ont résolu les problèmes liés au remuage mécanique qui était à l'étude depuis près d'un siècle. Les formules expérimentées à partir des années 1960 donnent désormais satisfaction, qu'il s'agisse de pupitres, de palettes, ou de conteneurs à remuage automatique ou semi-automatique

x) Le dégorgement et le dosage

La phase dite de "dégorgement" consiste à provoquer l'expulsion du dépôt présent dans la bouteille sous l'effet de la pression interne. La technique consiste à plonger le col de la bouteille tête en bas dans un bac réfrigérant de saumure maintenue à une température constante proche de -25° C. Il se forme alors un bouchon de glace sur 4 cm environ qui emprisonne le dépôt. Après quelques minutes, la bouteille est redressée et décapsulée. La pression expulse le glaçon où le dépôt est piégé.

A l'issue du dégorgement, quelques centilitres d'une « liqueur d'expédition » (un mélange de sucres de canne ou de betterave et de vieux vin de champagne) adaptée à chaque cuvée, sont ajoutés pour effectuer le dosage de sucre de la cuvée, les caractéristiques de doux à brut nature sont ensuite attribuées conformément à la réglementation européenne :

- doux : plus de 50 g de sucre par litre
- demi-sec : entre 32 et 50 g de sucre par litre
- sec : entre 17 et 32 g de sucre par litre
- extra dry : entre 12 et 17 g de sucre par litre

- brut : moins de 12 g de sucre par litre
- extra brut : entre 0 et 6 g de sucre par litre
- brut nature : entre 0 et 3 g de sucre par litre (sans adjonction de sucres)

Enfin, les bouteilles sont définitivement bouchées avec un bouchon de liège et un muselet.

xi) L'habillage

Après une courte période de repos permettant d'homogénéiser la liqueur d'expédition avec le champagne, la bouteille est habillée en collant l'étiquette, la coiffe, la collerette et la contre étiquette. La bouteille est alors prête pour son expédition et sa commercialisation.

d) Les fraudes et la contrefaçon des « vins »

xii) Historique des fraudes

Les vins et spiritueux représentent un marché mondial important avec une grande diversité de produits dont certains à forte valeur ajoutée. La plupart des produits avec un forte valeur ajoutée sont considérés comme étant des produits de luxe et constitue une cible idéale pour la contrefaçon.

La contrefaçon et le piratage sont des termes qui décrivent un éventail d'activités illicites liées aux violations des droits de propriété intellectuelle (DPI). Cette question est particulièrement sensible dans le secteur des aliments et des boissons en raison de la possibilité de contamination ou de l'utilisation d'ingrédients de mauvaise qualité pouvant entraîner des problèmes de santé. Les produits alcoolisés sont des cibles privilégiées des contrefacteurs, les vins et spiritueux étant les plus concernés en raison de leur valeur de marque et du droit d'accise qui impacte le prix final.

Les fraudes sur le vin datent de l'antiquité mais les techniques de contrefaçon se sont répandues et développées au cours du 19^{ème} et du 20^{ème} siècle. Au 20^{ème} siècle, période difficile sur un plan économique, la tromperie des consommateurs s'est particulièrement développée mais les producteurs sont aussi impactés négativement. En effet, en dehors de la moindre qualité des produits, les producteurs subissent automatiquement la dépréciation de leur produit, ce qui résulte dans une diminution des achats. Il existe de nombreux trafics, la plupart avec des impacts économiques et sanitaires directs. Au cours de ce siècle, la majorité des fraudes est de l'ordre de la tromperie sur l'origine.

Certaines affaires d'adultération de produits sont très néfastes car elles ont un impact sanitaire qui peut entraîner la mort. En effet, certaines affaires ont défrayé la chronique pour des raisons de santé publique.

Deux d'entre elles ont particulièrement marqué les années 1985 et 1986. Le premier scandale, en 1985, portait sur les vins autrichiens. Afin d'augmenter la valeur de leur vin, certains viticulteurs ont souhaité transformer leur vin sec en vin liquoreux. La méthode la plus simple pour cela est d'ajouter davantage de sucre pour obtenir une liqueur. Cette surchaptalisation étant facilement détectable, ces viticulteurs ont ajouté de l'antigel (diéthylène glycol) dans les vins blancs. Ce procédé permet de donner plus de rondeur au vin mais le diéthylène glycol est un produit toxique. Dans cette affaire, la concentration était trop faible pour rendre le vin réellement toxique, mais ce ne fut pas le cas de toutes les affaires de ce type.

En effet, un an plus tard, dans le sud de l'Italie, un cas plus dramatique a été reporté. Des producteurs peu scrupuleux ont mélangé du méthanol au vin dans le but de le rendre plus alcoolisé. Le méthanol présente de nombreux effets néfastes sur la santé pouvant provoquer des nausées, des maux de tête, des troubles de la vue ou une cécité. Ce type de mélange ingéré de façon répétée peut entraîner un empoisonnement conduisant à des troubles cérébraux par l'attaque du système nerveux jusqu'à induire la mort. Ce mélange entraîna le décès d'une vingtaine de personnes.

Les conséquences, en plus de constituer des scandales sanitaires, ont des répercussions économiques lourdes sur les produits et, indirectement sur les vins du pays entier à cause de l'image renvoyée. En effet, après ces deux affaires, les vins italiens et autrichiens ont été discrédités pendant plus d'une décennie. Cette contre-publicité entraîna une chute très importante des exportations.

Toutefois, ces deux affaires restent des exceptions. Dans la plupart des cas, les mélanges sont faits avec de l'eau ou du sucre, et sont donc sans risque pour la santé. Ils entraînent néanmoins des retombées économiques néfastes pour le secteur viti-vinicole.

xiii) Les grands types de fraudes

Deux grands types de fraudes sont généralement dénombrées dans le cas des vins et spiritueux, il s'agit de l'adultération et de la contrefaçon comme présenté dans la figure 1-10.

L'objectif de l'adultération est principalement économique et cette modification du vin est souvent réalisée pour réduire le coût d'élaboration du produit. Comme évoqué précédemment, différents produits peuvent être ajoutés comme l'antigel, le méthanol, le glycérol et/ou d'autres produits dangereux qui peuvent avoir un effet direct sur la santé. Les vins peuvent également être modifiés de façon plus classique par surchaptalisation qui consiste à ajouter du sucre (ne venant pas du fruit) avant la fermentation pour relever drastiquement le degré d'alcool du produit. Il existe aussi le mouillage qui consiste à diluer le vin avec de l'eau de façon à augmenter le volume de produits à vendre. Le vin

peut également être obtenu à partir d'une autre plante que la vigne. Par exemple, l'alcool présent dans le vin peut avoir comme origine le sucre de betterave et non de raisin.

Il existe également le problème du commerce parallèle (marché gris) qui consiste à détourner un vin authentique qui devait être vendu sur un marché A mais qui est vendu sur un marché B. Par exemple, ce produit est proposé en vente dans un autre pays et peut ainsi être vendu beaucoup plus cher.

La contrefaçon des vins peut également avoir des conséquences économiques importantes. Les techniques généralement utilisées dans ce cadre sont résumées dans la figure 1-10.

Tout d'abord, le produit d'origine peut être copié. Dans ce cas, la bouteille, l'étiquette, la contre étiquette, le bouchon, la capsule et le contenu peuvent être entièrement faux mais ressemble en tout point à l'original. Les contrefacteurs utilisent souvent l'image d'une marque connue, réputée et luxueuse pour vendre des produits « bas de gamme ». Il est alors difficile pour des personnes non expertes dans le domaine de se rendre compte de la différence.

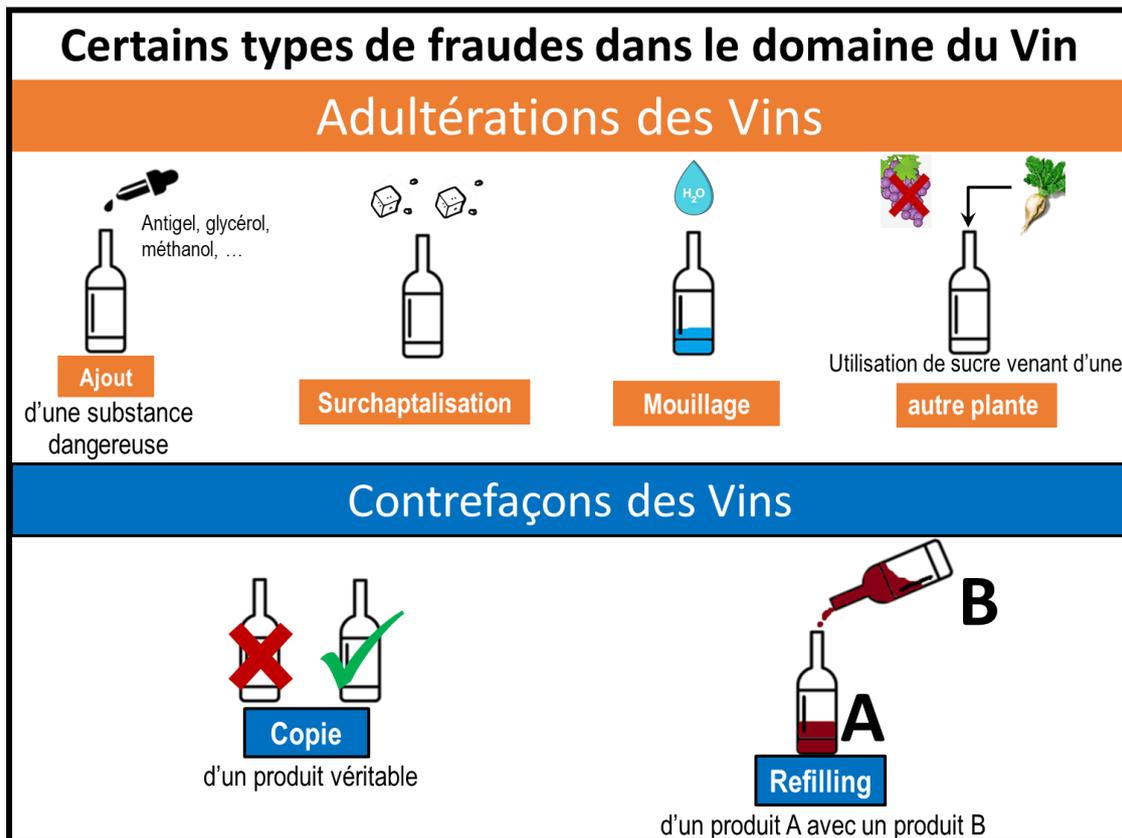


Figure 1-10 : Présentation des différents types de fraudes dans le domaine du vin

Dans le cas spécifique des vins et spiritueux, l'opération dite de refilling est la fraude la plus problématique pour les viticulteurs impactés et a pour principal objectif de mystifier l'origine du produit. Cette opération consiste à récupérer des bouteilles authentiques et vides d'un vin A haut de gamme et de les remplir avec un vin B bas de gamme. Les bouteilles sont ensuite rebouchées et habillées avec le

vrai bouchon, les vraies étiquettes puis commercialisées au prix du vin A. Ainsi, toute la matière sèche est authentique, seul le contenu est faux. Lorsque la matière sèche récupérée est de bonne qualité et apposée correctement sur le produit, la vérification de l'authenticité de la bouteille ne peut alors être obtenue qu'avec des tests sur le contenu, nécessitant l'ouverture de la bouteille.

Si le contenu des vins copiés est de très mauvaise qualité ou même dangereux, cela crée une contre publicité qui peut être dramatique en termes d'image et de vente de la marque.

xiv) Les pertes économiques liées à la fraude du vin

De façon générale, l'industrie vinicole communique peu sur le coût et les conséquences de la contrefaçon, principalement pour éviter d'effrayer les clients, de perdre leur image et leur investissement (Martin Coralie, 2015). Toutefois, selon les estimations de l'EUIPO, les entreprises du domaine des Vins et Spiritueux perdent environ 1,3 milliards d'euros de recette annuelle à cause de la vente de produits contrefaits sur le marché européen, ce qui correspond à 3,3 % des ventes de ce secteur. Ces ventes manquées se traduisent ensuite par la perte directe d'environ 4 800 emplois au niveau européen. Ces pertes d'emplois portent sur les biens produits et consommés à l'intérieur de l'UE (Wajzman, 2016). Il y a également une conséquence non négligeable sur la perte d'emploi en dehors de l'UE en raison des pertes liées aux importations.

Si l'on prend en compte les retombées de la contrefaçon sur les autres secteurs industriels associés à la production viticole ainsi qu'aux recettes publiques, en Europe, les pertes de vente peuvent être estimées à environ 3 milliards d'euros entraînant une perte de 23 400 emplois (*Trade in Counterfeit and Pirated Goods*, 2017).

Selon les estimations de l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économique), la croissance annuelle moyenne de la contrefaçon du vin était de 15,6 % jusqu'en 2019. Par ailleurs, selon une étude menée par la commission Vins & Spiritueux, les citoyens chinois consommeraient 1,5 fois plus de vins français contrefaits que de vins français authentiques. La contrefaçon est donc omniprésente et en croissance dans le monde.

En Europe, environ 10 % du vin européen est de moindre qualité par rapport à ce qui est spécifié sur l'étiquette mais la plupart des consommateurs ne sont pas en mesure de détecter la fraude car les produits ne peuvent pas être différenciés d'un point de vue organoleptique par des personnes non expertes du vin (Przyśwa Eric, 2014).

La traçabilité et l'authenticité du vin concernent donc tous les secteurs de la production et de la distribution du vin en raison des dommages économiques très importants causés par les fraudes. Malgré le fait que les fraudes aient toujours existé, les dommages économiques liés au vin contrefait sont évalués

aujourd'hui à environ 36 millions d'euros uniquement pour le marché du vin français (Lecat *et al.*, 2017).

xv) Quelques exemples de contrefaçons récentes

Ces deux dernières décennies, des fraudes de grande envergure liées à la contrefaçon ont été mises en évidence.

En 1985, l'affaire Rodenstock a connu un retentissement important. Au cours de cette affaire, un milliardaire américain, William Koch, a acheté à Hardy Rodenstock quatre bouteilles de vins vieilles de 200 ans qui auraient appartenu à Thomas Jefferson pour plusieurs milliers de dollars. En 2005, il a été prouvé que les initiales ThJ (pour Thomas Jefferson) gravées sur les bouteilles étaient fausses, celles-ci étant gravées avec une machine qui ne pouvait exister à l'époque. Hardy Rodenstock était en fait un escroc et un trafiquant de vins contrefaits (Mike Steinberger, 2009).

L'affaire Rudy Kurniawan est considérée comme la plus grande escroquerie mondiale du vin de l'histoire. Rudy Kurniawan était, dans les années 2000, un des cinq plus importants experts en œnologie, collectionneurs et marchands de vins rares du monde. Le 25 avril 2008, il a organisé une vente aux enchères à New York où des vins de prestige du bourguignon étaient proposés. Parmi ces vins, il y avait une série de millésimes Clos Saint-Denis de 1945 à 1971, estimés entre 440 et 602 000 dollars. Un collectionneur se rend compte de la supercherie et contacte Laurent Ponsot, le propriétaire de Clos Saint-Denis. Ce dernier confirme que ces millésimes sont des faux puisque le domaine a été créé en 1982. Il s'ensuit alors une opération d'une grande ampleur de démantèlement de ce réseau de faussaires et, après enquête, il s'est avéré que Rudy Kurniawan était le plus grand faussaire et escroc du monde en matière de vins d'exception (J-N. Mouretin, 2016).

Plus récemment, en 2019, plus de 10 000 bouteilles fausses de Château Haut-Brion ont été découvertes dans le sud de la Chine. La descente au siège social de la société Xiamen a également permis de découvrir 206 bouteilles de faux champagnes rosé Perrier-Jouët. Il pourrait s'agir de la plus grande saisie de premiers crus de Bordeaux effectuée ces dernières années en Chine. L'enquête serait toujours en cours et le principal suspect dans cette affaire n'a toujours pas été appréhendé (<https://vitisphere.com>).

Ces exemples montrent combien la contrefaçon est une menace permanente pour les professionnels du vin.

Des moyens et des investissements sont nécessaires pour contrer la menace des faussaires. Dans ce but, plusieurs établissements vinicoles sont en train de graver au laser les bouteilles avec un numéro de série unique, d'ajouter des marqueurs permettant de tracer les encres ou d'utiliser des scellant inviolables pour capsules. Des expérimentations sont également en cours avec des autocollants hologrammes qui servent d'étiquettes d'identification et qui se déchirent si elles sont retirées. Toutefois, lorsque la méthode de refilling est utilisée par un faussaire, ces protections extérieures ou les analyses de la matière sèche ne permettent pas de lutter efficacement (Martin Coralie, 2015; Nagore Grijalba, 2017).

xvi) Impact de la fraude sur les vins français

En France, les vignobles les plus réputés au monde sont également parmi les plus copiés. De nouvelles approches visant à réduire le commerce des vins contrefaits ont été introduites comme l'attribution de numéros de série, la gravure du verre de la bouteille par ablation laser, la variété des autocollants, etc. Toutes ces actions sont ciblées sur l'expertise de la reconnaissance de la bouteille de vin. Malgré toutes ces initiatives, le vin contrefait reste un problème sérieux puisque le vin lui-même contenu dans la bouteille peut être falsifié. Cela entraîne non seulement des pertes commerciales, mais aussi parfois un risque pour la santé si le vin contrefait contient certains composés et/ou contaminants dangereux pour la santé des consommateurs. L'image de marque du producteur est également impactée.

Les grands vins blancs et rouges sont particulièrement exposés à la contrefaçon et le marché asiatique est plus particulièrement affecté. En effet, ces dernières années, la Chine a surpassé la France concernant la consommation de vin rouge. Cette consommation en plein essor a fait croître les contrefaçons de vin au même rythme que leurs ventes. Le Comité National des Conseillers du Commerce Extérieur de la France (CNCCEF) a publié en mai 2015 un rapport affirmant que la fraude du vin n'est pas seulement une affaire de quelques bouteilles, mais comprend aussi toute une industrie clandestine. En Chine, selon la Commission des vins et spiritueux du CNCCEF, il y a au moins une bouteille de vin contrefaite pour chaque bouteille de vin français authentique. Bien que la Chine ne soit pas le seul fournisseur de vins contrefaits, la croissance rapide du marché du vin dans ce pays et l'absence de lois protégeant la propriété intellectuelle ont favorisé le marché de la contrefaçon.

À l'heure actuelle, la vérification de l'authenticité du vin est un enjeu important du contrôle de sa qualité en raison du danger potentiel de certaines substances qui peuvent nuire à la santé et à la sécurité des consommateurs, ou bien du simple respect de la réglementation européenne.

e) Les méthodes d'identification des « vins »

Le vin a une valeur économique qui est associée à celle des produits de luxe et le marché mondial du vin a besoin d'outils d'analyses objectifs permettant l'authentification, ce qui rendrait le commerce international plus transparent. La mondialisation des marchés alimentaires et la facilité avec laquelle les matières premières sont transportées à travers les pays et les continents offrent une chance inégalée de mal décrire l'origine des denrées alimentaires, ce qui est une aubaine pour les contrefacteurs. Après avoir traversé plusieurs crises (sanitaires et fraudes sur l'origine du produit) comme la grippe aviaire, la vache folle mais aussi le steak de cheval, les consommateurs portent de plus en plus d'intérêt à l'authenticité et la transparence de l'origine des produits alimentaires. Ils portent un intérêt encore plus important sur les aliments de haute qualité et de luxe. Le besoin de preuve d'authenticité et d'origine est de plus en plus prégnant. Par conséquent, il devient de plus en plus nécessaire d'avoir accès à des méthodes d'analyse fiables permettant de vérifier les informations données sur les étiquettes, que ce soit l'origine ou la composition des denrées alimentaires.

Un grand nombre d'études est disponible sur la provenance et la composition du vin en raison de la valeur relativement élevée du vin par rapport à d'autres produits agricoles et du fait que les régions productrices de vins de haute qualité sont depuis longtemps sous une législation (Kelly *et al.*, 2005). Souvent, des valeurs ou paramètres uniques ne sont pas suffisants à eux seuls pour détecter des vins frauduleux ou pour déterminer l'identité du produit. Deux concepts importants dans ce domaine sont la traçabilité et l'authenticité. La traçabilité consiste à individualiser les marqueurs chimiques pour trouver un lien entre la zone géographique où la vigne a poussé et le produit final, alors que l'authenticité fait référence à la possibilité d'identifier et de distinguer les échantillons vrais des faux par la vérification des caractéristiques déclarées sur l'étiquette ou par comparaison avec une base de données du produit original.

Cette partie porte sur une brève recherche des techniques analytiques actuelles utilisées pour l'authentification d'un vin. Les approches analytiques ont été subdivisées en deux groupes : les méthodes de vérification non invasives pour lesquelles seul l'emballage du vin est directement analysé et les méthodes de vérification invasives pour lesquelles il est nécessaire d'ouvrir la bouteille pour analyser le vin en lui-même.

Le tableau 1-3 présente une synthèse de plusieurs caractéristiques des techniques d'analyse utilisées pour la détermination de l'origine géographique et de la composition du vin.

Technique Analytique		Simplicité	Sensibilité	Temps d'analyse	Prix	Analyse
Non invasives	Ablation Laser (LA-ICPMS)	+/-	+	+	-	Elements
	Spectroscopie Moléculaire	+	+/-	+	+	Molécules
	Radioactivité	+/-	+	+/-	-	Isotopes
Invasives	<i>Spectrométrie de masse</i>					
	ICP-AES	+	+/-	+	+/-	Elements
	ICP-MS	+/-	+	+	-	Elements
	GC-MS	+	+	+/-	-	Volatile Molécules
	HPLC-MS	+	+	+/-	-	Non Volatile Molécules
	IRMS	+/-	+	+/-	-	Isotopes
	MC-ICPMS	-	+	+/-	-	Isotopes
	<i>Spectroscopie Moléculaire</i>					
	NMR	+/-	-	+/-	+	Molécules
	UV-Vis / Raman	+	+/-	+	+	Molécules
<i>Autre</i>						
Sensorielle	+/-	+/-	-	-	Couleur/Texture/Goût/ Odeur	

Tableau 1-3 : Techniques analytique utilisées pour l'authentification des vins (adapté de Nagore Grijalba Marijuan, thèse 2017) Favorable (+), modéré (+/-) and défavorable (-).

xvii) Méthodes non invasives

Les analyses non invasives permettent de conserver le bouchon, la capsule, la coiffe et la bouteille de vin intacte lors de l'échantillonnage. Par conséquent, le vin garde toute sa valeur pour les investisseurs prêts à dépenser des sommes importantes pour une seule bouteille. Pour cette raison, l'analyse de l'emballage lui-même à des fins de vérification et de traçabilité représente un grand défi du point de vue analytique et constitue un grand pas en avant contre la contrefaçon.

Parmi les techniques d'analyse utilisées pour l'analyse élémentaire du verre, l'émission de rayons X induite par protons (PIXE) et la fluorescence de rayons X (XRF) sont des techniques rapides et non destructives pour la détermination des concentrations multi-élémentaires. Cependant, en raison de la nécessité d'une installation complexe et d'un coût de fonctionnement élevé, ils ne sont pas le premier choix pour l'analyse directe du verre.

Compte tenu des caractéristiques de chaque constituant et des principaux avantages/ inconvénients des techniques pour l'analyse des emballages, l'échantillonnage par ablation laser couplé en ligne à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (LA-ICP-MS) semble être une solution intéressante (Tableau 1-3). Lorsque les impulsions laser interagissent avec la partie de la bouteille analysée, de minuscules particules se forment et sont transportées vers le plasma à couplage inductif à base d'argon

(ICP) où elles sont atomisées et ionisées. Les ions sont ensuite détectés en fonction de leur rapport masse-charge (m/z) par le spectromètre de masse (MS). Cet outil de caractérisation à l'échelle micro (5 μm) et macro (mm) présente des avantages en termes de préservation de l'intégrité de l'échantillon, de sensibilité, de résolution spatiale (de 5 μm à plusieurs mm), de polyvalence (chaque type d'échantillon solide peut être analysé) et de cadence d'analyse (quelques minutes car aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire). Cette technologie est donc un outil de choix permettant une analyse non destructive et est ainsi particulièrement adaptée aux échantillons précieux et qui n'a pas d'équivalent en termes de performance à ce jour (Fernández et al., 2007). Il n'est donc pas surprenant que cette technique analytique soit considérée comme une méthode de référence d'un point de vue juridique. A titre d'illustration, le verre brisé est souvent utilisé comme indice dans les différents scénarios associés à un crime ou un délit. Sa composition variable lui permet d'être discriminé et authentifié par des caractéristiques physiques, optiques et élémentaires. De nombreuses études ont documenté l'exactitude, la précision, la sélectivité, les limites de détection et le potentiel de discrimination du verre (Trejos et al., 2003). En outre, le verre est une matrice qui peut être considérée comme modèle par la méthode LA-ICP-MS en raison de son homogénéité, sa dureté et sa composition chimique, rendant son ablation par le laser facile et le fractionnement peut être contrôlé avec des paramètres instrumentaux appropriés.

Le verre présente des propriétés intéressantes pour la conservation des aliments car il est chimiquement inerte et ne nécessite pas de couche protectrice entre le contenu et le récipient. Le verre est composé de sable (silice), de chaux, de soude, d'alumine et d'autres agents de finissage (appelés lots) fondus ensemble à une température d'environ 1500°C (Možná et al., 2006). Des oxydes métalliques sont également ajoutés pour modifier la couleur (fer, chrome, sélénium, manganèse, etc.) ou les propriétés mécaniques/thermiques (titane, bore). Le verre recyclé (appelé calcin) est aujourd'hui un ingrédient majoritaire dans la composition du verre en plus du sable, de la chaux et de la soude. En effet, il diminue la température de fusion et permet de réduire les coûts des matières premières pures, ce qui entraîne l'ajout de minéraux qui peuvent être traçables. Chaque bouteille de vin a donc une signature caractéristique selon l'usine d'où elle provient (Ricard *et al.*, 2011).

L'étiquetage des vins indique souvent l'année de production, le cépage et le site de production par la mention « mise en bouteille au château » qui est souvent un indicateur d'un produit de grande qualité. Le ré-étiquetage et le ré-emballage de produits contrefaits ainsi que l'utilisation abusive d'étiquettes de certification portant une fausse désignation induisent donc le consommateur en erreur. *In fine*, ce sont sa santé et sa sécurité qui peuvent être affectées en raison de la possibilité de contamination du vin ou de l'utilisation d'ingrédients de mauvaise qualité (Ricard *et al.*, 2011). Le papier est principalement fabriqué à partir de cellulose avec de petites quantités d'additifs organiques et inorganiques, ce qui permet son identification et sa caractérisation. Si une étiquette peut être analysée et comparée à son original, les résultats obtenus pour le pourcentage de fibres et la composition physico-chimique du papier peuvent être comparés et utilisés à des fins d'anti-contrefaçon. Le couplage LA-ICP-MS peut être

utilisé pour la caractérisation des encres, de la capsule, des caractères spéciaux du papier, etc. Toute la matière sèche du produit (bouteille, papier encre, capsule, ...) peut être considérée en tant qu'indice et donc d'une marque de son authenticité.

La méthode d'ablation laser présente un grand nombre d'avantages (rapidité, non-destruction du produit, fiabilité, petit échantillon) pour l'authentification d'une bouteille de vin. Dans le paragraphe (lire lequel et pas précédent), les différentes formes de fraudes et de contrefaçons ont été décrites, notamment l'opération de refilling qui a tendance à se généraliser dans le domaine des vins et spiritueux. Dans ce cas, la matière sèche restant authentique, ce type d'analyse s'avère peu utile et seule une analyse du contenu permet de montrer une supercherie. Il est alors nécessaire d'accéder par des techniques invasives au contenant de la bouteille pour analyser le vin en lui-même.

xviii) Méthodes invasives : analyse directe du vin

Les techniques invasives couramment utilisées à des fins d'authentification sont principalement basées sur le prélèvement du vin et nécessitent par conséquent l'ouverture de la bouteille. La composition chimique du vin comprend plusieurs types de molécules provenant de trois sources différentes : le raisin, les additifs (souche de levure, bentonites) et les contenants utilisés pour la vinification et le stockage. La combinaison de ces substances présentes dans le produit permet de décrire toutes les caractéristiques propres du vin pour obtenir sa signature.

(3)Analyse sensorielle

En matière d'authentification, l'analyse sensorielle est peu utilisée en raison du caractère subjectif de la dégustation. Elle est pourtant le premier outil de l'œnologue à tous les stades de l'élaboration d'un vin. En effet, ce type d'analyse permet de façonner le style du vin et de détecter d'éventuelles déviations organoleptiques. L'interaction entre les principaux constituants du vin (éthanol, glycérol, sucres résiduels, polysaccharides, dioxyde de carbone, polyphénols, etc...) influence la réponse sensorielle. De nouvelles technologies, comme les « nez » ou les « langues » électroniques ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie, peuvent assister partiellement l'œnologue dans sa mission. Toutefois, compte tenu du caractère subjectif de la dégustation, les résultats restent sujets à discussion. Pour toutes ces raisons, l'analyse sensorielle reste peu ou pas recevable pour apporter la preuve de l'authenticité d'un vin lors d'une procédure judiciaire.

(4) Techniques de spectroscopie moléculaire

La spectroscopie moléculaire comprend un certain nombre de techniques, notamment la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie Raman qui peuvent être utilisées pour la caractérisation de composés organiques contenus dans le vin. Ces deux techniques sont considérées comme complémentaires car les bandes faibles du spectre IR sont parmi les bandes les plus fortes du spectre Raman. Elles sont basées sur l'excitation des électrons des atomes et des molécules par une lumière. Chaque groupe fonctionnel d'une molécule (alcool, acide carboxylique, phénols, etc...) ayant une fréquence vibratoire unique, ils sont identifiables et pris en compte comme un ensemble. Le résultat consiste en une empreinte moléculaire unique de l'identité de l'échantillon (T. Prohaska et al., 2002; Ugarte et al., 2011). De plus, hormis l'ouverture de la bouteille pour le prélèvement du vin, elles ne nécessitent aucune préparation d'échantillon et sont donc non destructives. Chaque catégorie de vin ayant ses propres caractéristiques liées au terroir, au climat et au processus de fabrication, ces techniques peuvent s'avérer intéressantes pour la discrimination et l'authentification de chaque catégorie.

(5) Analyse moléculaire

Différentes techniques peuvent être utilisées pour caractériser des molécules organiques contenues dans le vin. Parmi elles, le couplage de techniques de chromatographie en phase gazeuse (GC) et de chromatographie en phase liquide (LC) avec la spectrométrie de masse (MS) et la résonance magnétique nucléaire sont les plus répandues.

Les techniques GC-MS ou LC-MS (Figure 1-11) sont aujourd'hui parmi les plus utilisées pour identifier et quantifier des molécules organiques dans les échantillons de vin. Elles permettent de façon fiable la caractérisation structurale et la quantification de composés de faible poids moléculaire tels que les composés aromatiques, les polyphénols, les résidus de produits phytosanitaires et les composés issus du métabolisme des levures et des bactéries de vinification (Ballihaut et al., 2007; Russo et al., 2011). Ces couplages avec une détection par spectrométrie de masse sont utilisés pour le contrôle qualité des produits issus des domaines de la viticulture et de l'œnologie. Les approches métabolomiques offrent la possibilité d'étudier autant de métabolites que possible afin de distinguer ou classer les vins selon la variété, l'origine, le millésime et la qualité. Cette analyse permet également de contrôler tous les changements métaboliques du vin liés au temps et peuvent ainsi être des outils permettant d'authentifier le vin et prévenir son adultération (Ricard et al., 2011). La carte moléculaire d'un échantillon de vin pourra alors être obtenue et selon le type et la concentration des molécules présentes, les experts pourront émettre des hypothèses sur les millésimes, les cépages, le terroir et le climat. Par comparaison avec une base de données, l'authentification du produit et l'identification des contrefaçons peut également être possible.

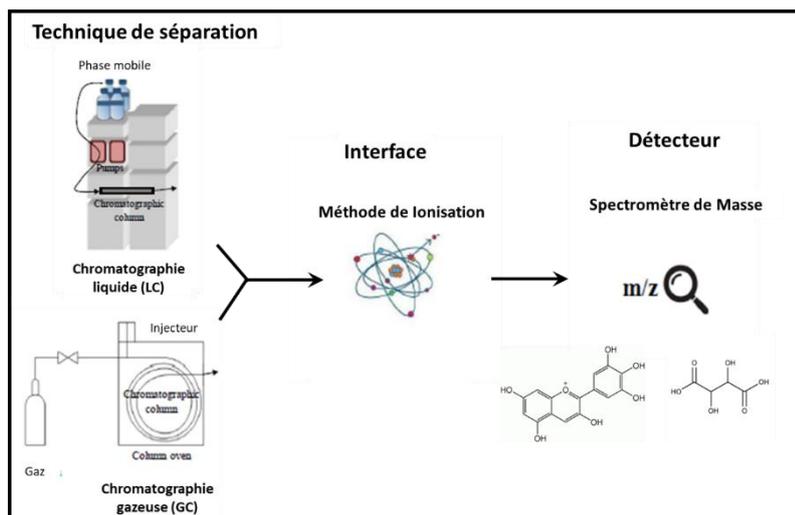


Figure 1-11 : Schéma simplifié des techniques d'analyse moléculaire par chromatographie liquide et gazeuse

La technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur la mesure de l'absorption du rayonnement de radiofréquence par les noyaux atomiques avec des spins non nuls dans un champ magnétique de forte intensité (Figure 1-12). L'absorption des noyaux atomiques est affectée par les atomes environnants, lesquels provoquent des modifications locales du champ magnétique externe. Parmi les noyaux à spin non nul, les isotopes de l'hydrogène 1 et du carbone 13 sont les plus utilisés, mais d'autres isotopes tels que l'azote 15 ou l'oxygène 18 sont également cités. La RMN est une technique analytique utilisée pour l'analyse des aliments depuis plusieurs décennies. La première application de la RMN en science des aliments date de 1957 et a été utilisée pour la mesure de l'humidité dans les aliments (Amargianitaki & Spyros, 2017). C'est toutefois depuis les années 80 que la RMN s'est généralisée dans le secteur agroalimentaire. Ce développement est en partie lié à la nécessité de mettre au point de nouvelles techniques analytiques plus efficaces pour le contrôle de la qualité (Hong et al., 2017; Minoja & Napoli, 2014) des aliments (Amargianitaki & Spyros, 2017; Danezis et al., 2016; Fotakis et al., 2013; Kamal & Karoui, 2015).

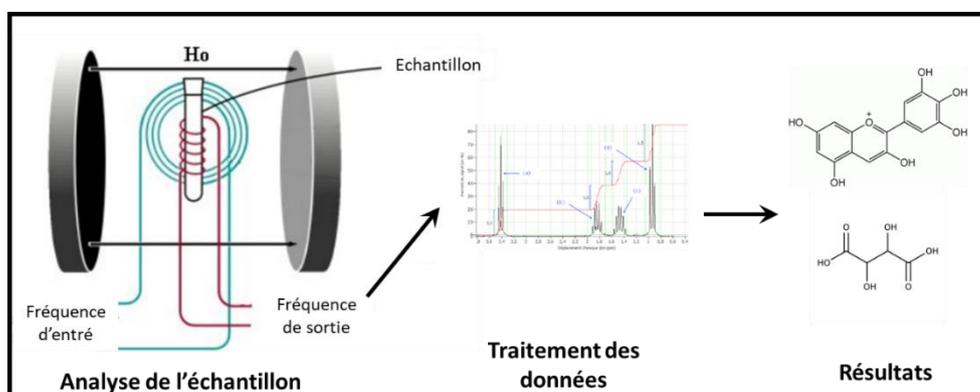


Figure 1-12 : Schéma simplifié de la technique d'analyse moléculaire par RMN

Par comparaison avec d'autres produits alimentaires, l'analyse chimique du vin constitue un véritable défi car sa composition chimique est complexe et évolue au cours du temps, particulièrement lors de son vieillissement. Le principal avantage de la RMN est que cette technique permet de doser en une seule analyse une grande variété de composés chimiques, comme des acides aminés, des acides organiques, des alcools, des sucres, ou des composés phénoliques (Anastasiadi et al., 2009; Consonni et al., 2011; Pereira et al., 2006). La pertinence de l'analyse par RMN en tant que méthodologie pour la détermination quantitative des composants du vin a été récemment démontrée dans un essai collaboratif international (Godelmann et al., 2016). Le spectre RMN obtenu pour un échantillon de vin peut être considéré comme une empreinte moléculaire de celui-ci. Cette information chimique résulte d'une multitude de facteurs incluant l'origine géographique, le cépage, les conditions pédoclimatiques, les pratiques agronomiques et les procédés de vinification. La signature RMN d'un vin peut ainsi refléter le terroir à partir duquel il a été produit. Quelques travaux sur l'influence des pratiques vitivinicoles sur la composition chimique des vins sont disponibles. Par exemple, l'analyse par RMN a été utilisée avec succès pour la classification des vins en fonction de leur origine géographique (M.A. Brescia et al., 2002). D'autres travaux ont démontré le potentiel de la RMN pour la classification des vins de différents pays (M. A. Brescia et al., 2003). Au sein d'un même pays, plusieurs études ont montré que la RMN permet une différenciation claire entre des vins produits avec le même cépage mais récoltés dans différentes régions (Galvano et al., 2008) ou dans différents terroirs d'une même région (López-Rituerto et al., 2012).

Dans la majeure partie de ces études, la proline est souvent le composé utilisé pour la discrimination des vins selon le cépage utilisé mais d'autres acides aminés comme la valine ou l'alanine sont mentionnés. D'autres composés provenant du raisin ont été jugés discriminants dans la quasi-totalité des études comme les acides organiques (malique, tartrique, citrique). De même, des composés issus des processus de fermentation ont montré leur importance dans les classifications, c'est le cas de certains acides (acides succinique, acétique et lactique) et d'alcools (butane-2,3-diol et glycérol). Selon les années, les changements macro- et microclimatiques peuvent affecter la composition chimique des raisins. Les profils analytiques obtenus par RMN présentent alors des différences selon le millésime (Anastasiadi et al., 2009; Godelmann et al., 2013).

(6) Analyse élémentaire

L'analyse des impuretés élémentaires est le plus souvent réalisée par spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS). En effet, sa grande sensibilité, sa haute sélectivité ainsi que sa possibilité d'analyse simultanée de plusieurs éléments expliquent le haut potentiel de cette technique pour l'analyse

élémentaire dans tout type d'échantillons, y compris ceux issus de l'agro-alimentaire. L'ICP-MS est composée d'une source d'ionisation, d'une interface, d'un analyseur de masse et d'un détecteur (Figure 1-13). La source d'ionisation est un plasma d'argon généré par radiofréquences (27.12 MHz). Cette source permet en théorie d'atomiser et ioniser tous les éléments ayant un potentiel d'ionisation inférieur à celui de l'Argon (15.8 eV), soit la grande majorité des éléments du tableau périodique. L'interface est un système de cônes et de lentilles permettant de focaliser le faisceau d'ions et de créer un vide pour la suite du processus. L'analyseur de masse est un quadripôle qui permet de séparer les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). Enfin, le détecteur permet de quantifier chaque ion suivant sa masse (Figure 1-13). L'ICP-MS permet de doser en routine la plupart des éléments à des concentrations massiques de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Les dernières générations d'instruments, avec divers dispositifs d'augmentation de la sensibilité et de réduction des interférences isobariques liées au gaz plasmagène, sont capables de travailler en routine sur des concentrations de l'ordre du ng/L dans des matrices simples.

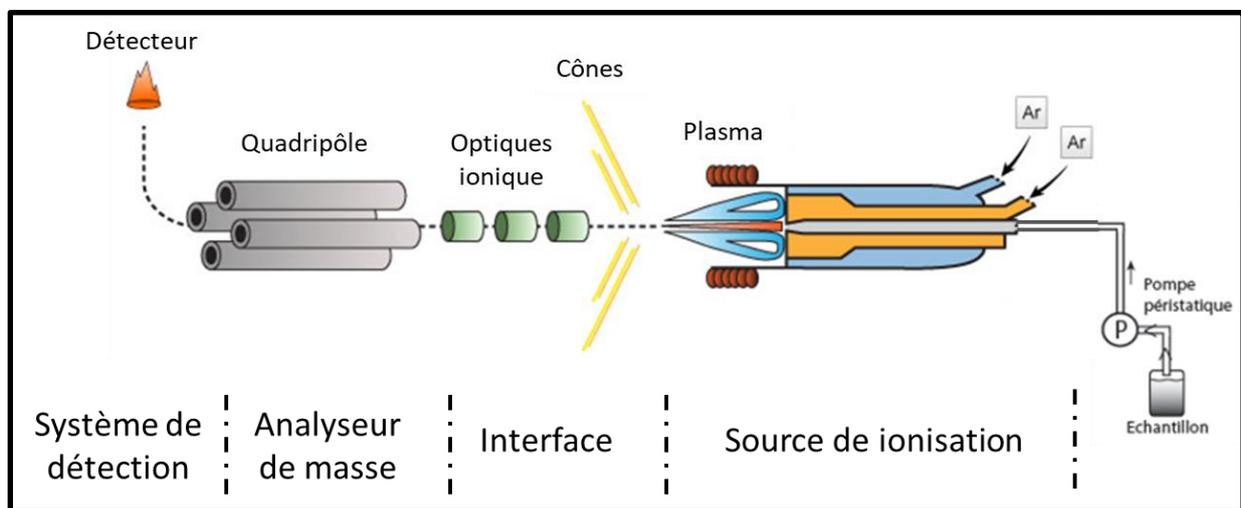


Figure 1-13 : Schéma général du fonctionnement de l'ICP-MS

Pour le vin qui reflète la composition chimique du sol, l'atmosphère et le climat où les raisins ont été cultivés, l'information obtenue sur la composition élémentaire peut être très utile pour une meilleure connaissance de l'origine géographique car elle permet d'avoir accès à la signature du produit. La spectrométrie de masse par couplage à plasma induit (ICP-MS) s'est révélée être un outil de choix pour l'analyse multi-élémentaire et la discrimination des vins d'origines géographiques différentes (Margetic et al., 2000).

L'origine de la présence de certains éléments dans le vin sont les suivantes : i) les sources naturelles ou endogènes comme l'absorption des minéraux du sol qui sont ensuite transportés vers les racines et la plante jusqu'aux raisins, ii) les interventions des vignerons dans le vignoble (utilisation d'engrais ou de pesticides /herbicides) et les procédés technologiques appliqués pendant l'élaboration et iii) la pollution de l'environnement (Koch et al., 2004). Les oligo-éléments agissent comme des marqueurs, permettant d'obtenir des informations sur l'origine des matières premières avec lesquelles un vin a été préparé.

Tout au long de son élaboration, le profil élémentaire du vin va se modifier et constituera sa propre signature élémentaire qui est issue de l'ensemble des procédés. De plus, la modification de chacun de ces paramètres (sol, l'atmosphère, cuve, traitement, cépages, intrants, etc.) aura une influence sur la signature élémentaire du produit. Ainsi chaque vin pourra être potentiellement relié à un profil élémentaire type.

(7) Isotopie par IRMS

Le spectromètre de masse à rapport isotopique (IRMS) est constitué d'une source d'ionisation, d'un secteur magnétique et d'un collecteur multiple (cages de Faradays). Les molécules de gaz sont introduites dans la source d'ionisation où elles sont ionisées par impact électronique des électrons émis par un filament chauffé électriquement, puis regroupées et dirigées par le secteur magnétique vers le détecteur. C'est l'instrument conventionnellement utilisé pour la mesure de rapports isotopiques des éléments légers et stables (H, C, N, O et S).

L'IRMS est une technique qui permet de différencier des produits en fonction des rapports isotopiques des éléments légers. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur l'origine géographique et sur les méthodes de production (Kelly et al., 2005). L'utilisation des isotopes stables dans le domaine de l'agroalimentaire a commencé officiellement en 1990 (Christoph et al., 2015). La détermination du rapport isotopique des éléments légers, comme le carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$), l'hydrogène ($^2\text{H}/^1\text{H}$) et le soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{33}\text{S}$, $^{36}\text{S}/^{34}\text{S}$), présente un intérêt majeur dans les processus biosynthétiques et biochimiques. Ils sont utilisés pour identifier l'origine de l'alcool en fonction de l'origine botanique ou pour vérifier la conformité à des règlements spécifiques qui comprennent la chaptalisation et l'édulcoration (Dutra et al., 2013).

Pour un produit alimentaire, la combinaison de l'isotopie de l'oxygène et celle de l'hydrogène permet de faire une estimation de la latitude et de la longitude de la zone où la vigne a poussé. (Meier-Augenstein et al., 2012). En effet, dans le cas de l'oxygène, l'isotope ^{18}O plus lourd que l'isotope ^{16}O s'enrichira majoritairement dans les pluies lors des précipitations. La vapeur d'eau des nuages subit un appauvrissement en ^{18}O lors du cycle de l'eau (évaporation de l'eau des océans) jusqu'à son arrivée aux pôles. De ce fait, l'analyse isotopique de l'oxygène a par exemple servi à identifier les grandes périodes glacières à l'aide des carottes prélevées aux pôles. Suivant les valeurs de l'isotopie de l'oxygène (le taux de ^{18}O restant aux pôles), on peut extrapoler sur la quantité de précipitations lors de certaines périodes de l'histoire. L'isotopie de l'hydrogène suit le même principe.

L'isotopie du carbone (^{13}C) permet de mettre en évidence l'origine botanique. Une plante peut être dite en C3 si, au cours de la respiration cellulaire (cycle de Calvin), elle utilise un précurseur contenant 3 atomes de carbone tel que le 3-phosphoglycérate ; elle est de type C4 si elle utilise un précurseur à 4

atomes de carbone comme le L-malate. L'assimilation du carbone par les plantes (capture du CO₂ par la photosynthèse) engendre un fractionnement isotopique. Suivant le type de plante (C3 ou C4), le fractionnement isotopique n'est pas le même. De plus, la vigne est une plante classée en C3 comme 95% des plantes. Les plantes classées en C4 représentent 1% des plantes mais elles sont les plus cultivées par l'Homme (canne à sucre, maïs, sorgho, etc.). De ce fait, si un contrefacteur voulait ajouter du sucre provenant de la canne ou du maïs (car moins cher), la mesure de l'isotopie du carbone permet de mettre en évidence cette supercherie.

(8) Isotopie par MC-ICP-MS

L'ICP-MS Multi collecteurs (MC-ICP-MS : Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) a été introduit au tout début des années 1990 avec pour objectif la mesure précise des rapports isotopiques d'éléments non traditionnels (Walder & Freedman, 1992). Cet instrument combine une source plasma ICP et une détection multiple s'inspirant directement de celle utilisée par TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry). Le MC-ICP-MS représente une avancée technologique majeure pour les analyses isotopiques car il a permis d'étendre très significativement le nombre de systèmes isotopiques étudiés et de démocratiser l'utilisation des isotopes stables (Yang, 2009).

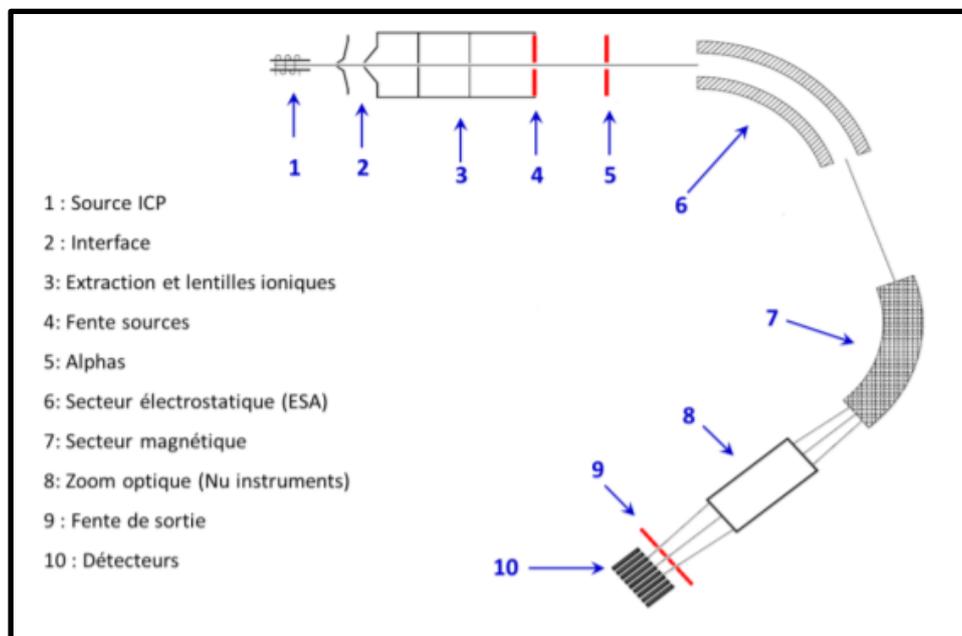


Figure 1-14 : Schéma général du fonctionnement du MC-ICP-MS

Comme le montre la figure 1-14, le MC-ICP-MS est constitué de trois grandes parties : une source d'ionisation, un analyseur de masse et un système de détection. La source d'ionisation utilisée est une source ICP conventionnelle comme décrit dans le paragraphe XX. Il s'agit d'un plasma d'argon généré

par radiofréquences (27.12 MHz). L'échantillon est le plus souvent introduit dans le système sous forme liquide, soit en condition « humide » (micro-nébuliseur et chambre cyclonique par exemple), soit en condition « sèche » à l'aide d'un nébuliseur désolvateur qui permet un gain de sensibilité d'un facteur 3 à 20. Selon les applications, des systèmes d'introduction d'échantillon bien plus complexes peuvent être couplés avec le MC-ICP-MS, dire quels systèmes, sinon enlever cette phrase. Le reste du spectromètre étant sous vide secondaire ($P_{\text{Analyseur}} \sim 5.10^{-10}$ mbar), il est indispensable d'avoir une interface spécifique avec la source. Celle-ci est composée de deux cônes (sampler et skimmer) entre lesquels un vide primaire est appliqué. Un ensemble de lentilles ioniques est ensuite positionné pour accélérer les ions, orienter et focaliser les faisceaux ioniques (Figure 1-14).

L'analyseur de masse double secteur est composé d'un secteur électrostatique (ESA : Electro-Static Analyzer) et d'un secteur magnétique. L'ESA est constitué de deux plaques chargées auxquelles on applique deux potentiels de même valeur mais de charge opposée. C'est un filtre en énergie cinétique dont le rôle est de limiter la dispersion énergétique des ions produite par le plasma. Le secteur magnétique, quant à lui, est un électro-aimant dont le rôle est de sélectionner les ions en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) (Figure 1-14).

Le système de détection est la principale caractéristique du MC-ICP-MS. Il est capable de réaliser une mesure simultanée d'ions (multi-collection) à l'aide de plusieurs détecteurs (en moyenne entre 10 et 15). Cette détection simultanée des isotopes contraste avec la détection séquentielle des ions des autres technologies ICP-MS plus couramment utilisées comme l'ICP-MS quadripolaire. Ainsi, les instabilités résultantes des processus d'atomisation et d'ionisation (inhérentes à l'ICP), celles liées à l'extraction des ions dans l'interface et celles liées à leur transmission dans le spectromètre de masse sont prises en compte de la même manière pour tous les isotopes considérés sur la période de mesure. Les différents isotopes sont donc analysés en même temps. Il en résulte une amélioration substantielle de la précision des rapports isotopiques. La cage de Faraday est le détecteur le plus utilisé pour la mesure de rapports isotopiques. C'est en effet un détecteur très stable, fiable et robuste, qui donne les meilleurs résultats en termes de précision des rapports isotopiques (Figure 1-14).

Le MC-ICP-MS est capable de mesurer des rapports isotopiques avec des précisions de l'ordre de 0.002% (Frank Vanhaecke et al., 2009) mais un biais de masse de plusieurs pourcents peut entacher la justesse des mesures. Ce biais de masse a pour origine l'effet de charge d'espace qui se produit à l'interface. Ceci se traduit par une meilleure transmission des isotopes lourds par rapport aux éléments légers et donc une surestimation de la valeur des rapports isotopiques des éléments lourds par rapports aux éléments légers. Ce biais de masse doit impérativement être corrigé et plusieurs stratégies ont été développées à cet effet. Le Sample Standard Bracketting (SSB) est une méthode couramment employée. Par cette méthode, la mesure de l'échantillon est intercalée entre deux mesures d'un étalon de composition isotopique connue. Le rapport isotopique mesuré de l'échantillon peut ensuite être corrigé par rapport à cet étalon dont on connaît exactement la composition isotopique (Albarède & Beard, 2004).

La correction externe peut aussi être utilisée. Dans ce cas, l'analyse d'un échantillon dont la valeur du rapport isotopique est certifiée permet de corriger le rapport isotopique que l'on cherche à déterminer. Une correction mathématique est appliquée au rapport isotopique mesuré en tenant compte de l'influence du biais de masse observé sur le rapport certifié. Cette correction est le plus souvent basée sur la loi exponentielle.

Afin de pouvoir atteindre des mesures les plus précises possibles, les analyses isotopiques par MC-ICP-MS doivent dans la plupart des cas être précédées d'une préparation d'échantillon spécifique et rigoureuse afin d'obtenir une solution ne contenant que l'analyte à mesurer (Yang, 2009). Pour cela, après l'étape conventionnelle de minéralisation permettant de détruire la matrice, il est souvent nécessaire de purifier l'échantillon en séparant l'analyte du reste de la matrice. Ceci est classiquement réalisé avec des résines échangeuses d'ions. Cette étape a pour but d'éviter autant les interférences spectrales que les autres effets de matrice pouvant affecter le biais de masse et donc en perturber la correction.

L'analyse isotopique joue un rôle important pour une bonne compréhension de la géochimie des éléments trace parce que les variations isotopiques des éléments permettent d'obtenir des renseignements sur l'âge des roches, les sources d'origine et d'autres processus qui ont influés sur l'évolution géologique. Plusieurs études ont porté sur la détermination des rapports isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) et du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dans le vin pour en déterminer l'origine géographique (Epova et al., 2019, 2020). La présence de plomb dans le vin résulte presque exclusivement de la pollution atmosphérique anthropique et les rapports isotopiques du strontium sont une caractéristique du sol. Par conséquent, la seule détermination du plomb et du strontium permet une caractérisation simple et complète du vin, la première donnant des informations sur l'air et la seconde sur le sol.

xix) Sélections des méthodes utilisées : Avantages et inconvénients

Les vins effervescents sont des produits dont la consommation est très importante sur le plan mondial. Ces produits sont très variés, ils sont produits dans de nombreux pays et possède chacun une particularité et une valeur qui leur sont propres. Certains de ces vins sont connus et reconnus comme des produits de luxe. Il n'est donc pas surprenant de dénombrer plusieurs méthodes permettant leur authentification qu'elles soient sensorielles, physiques ou chimiques. Les chercheurs et les vignerons ont envisagé toutes les méthodes possibles pour faire face au fléau de la contrefaçon, signe distinctif, coiffe scellée, analyse du verre, gravure laser et analyse du produit.

Toutes les méthodes présentées précédemment ont leurs avantages et leurs inconvénients. Pour obtenir des informations fiables sur l'authenticité d'une bouteille, il est nécessaire que la méthode d'analyse sélectionnée regroupe plusieurs variables fiables, sensibles, précises et stables.

Le domaine des Vins & Spiritueux fait face à un type de contrefaçon appelé refilling. Dans ce cas, toute la matière sèche (bouteille, étiquette, contre étiquette, capsule, coiffe, etc..) est authentique mais le contenu est faux. L'analyse du contenant par ablation laser couplée à l'ICP-MS du verre, du papier et de l'encre est alors inutile car le résultat sera un faux positif. Il faudra alors privilégier l'analyse du liquide avant d'émettre un avis objectif.

En ce qui concerne les analyses du contenu aussi appelées analyses invasives, plusieurs types d'analyses peuvent être mesurés :

- des molécules volatiles (GC-MS, RMN, spectro UV-Vis),
- des molécules non volatiles (HPLC-MS, RMN, spectro UV-Vis),
- des éléments trace (ICP-MS),
- des éléments majeurs (ICP-AES),
- des isotopes légers (IRMS),
- des isotopes dits non traditionnels (MC-ICP-MS)

Pour conclure sur l'authenticité de l'échantillon analysé, les résultats obtenus quelle que soit la méthode utilisée doivent être comparés avec ceux regroupés dans une base de données préalablement réalisée. L'obtention d'une base de données robuste nécessite des moyens importants car de nombreux échantillons représentatifs doivent être caractérisés. Elle doit également être stable dans le temps. Si la base de données a été réalisée l'année N, il faut que les paramètres analysés soient les mêmes pour les années N+1, N+2,, N+10 voire même N+30 pour les vieux millésimes. En effet, certains critères analytiques du vin doivent rester constants au cours du temps sinon un échantillon authentique pourrait, par exemple, correspondre à la base de données de l'année N et ne plus y correspondre à l'année N+5 et être considéré ainsi comme un faux. A l'inverse, une contrefaçon pourrait ne pas correspondre à la base de données de l'année N mais y correspondre à l'année N+5. Si les paramètres évoluent, la base de données perd son intérêt et les hypothèses émises sur l'authenticité d'un produit ne sont pas recevables. Le vin, contrairement au spiritueux (40% d'alcool), est un produit en perpétuelle évolution. Il vieillit au cours du temps, ce qui signifie que les molécules qui le composent réagissent entre elles pour former de nouveaux composés qui résultent en une modification de la composition moléculaire du vin. Les analyses moléculaires ne permettent donc pas d'obtenir des variables stables dans le temps et la base de données constituée à partir de ces analyses n'est pas suffisamment robuste pour conclure sur l'authenticité des vins. Pour les mêmes raisons, les méthodes qui consistent à analyser les molécules volatiles ou non par RMN, UV-Vis et chromatographie ne sont pas optimales pour cette étude.

En ce qui concerne l'analyse des isotopes traditionnels (H, C, N, O, S), le problème de variabilité se pose aussi. En effet, les isotopies de l'hydrogène et de l'oxygène dépendent des conditions météorologiques (notamment des précipitations), du millésime et de l'irrigation pratiquée qui peut être

différente selon les régions. L'isotopie du carbone devrait quant à elle être stable au cours du temps car elle dépend du type de plante et de l'origine du carbone utilisé lors de la photosynthèse (CO₂). L'isotopie des éléments légers n'a toutefois pas été privilégiée à cause de son manque de stabilité au cours du temps, le critère primordial étant la stabilité pendant son vieillissement et une certaine homogénéité entre les produits d'année en année.

Les méthodes sur lesquelles notre intérêt s'est porté sont celles permettant l'analyse des éléments trace par ICP-MS et l'analyse des rapports isotopiques des éléments dits non traditionnels (Sr, Pb et B) par MC-ICP-MS en raison de leur très grande précision. Ce point est primordial pour discriminer différents produits avec une précision relative. Les éléments trace (Li, B, Al, Cr, Cu, V, Ni, Mn, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb) ont pour origine le sol, l'atmosphère ou les contenants métalliques utilisés lors de l'élaboration. La concentration de ces éléments n'est pas susceptible d'évoluer à partir de la mise en bouteille sauf potentiellement pour les éléments communs au vin et au verre. Ils représentent la signature du produit et leurs concentrations retracent la vie du produit, du raisin au produit fini.

Il en est de même pour les isotopes des éléments non-traditionnels, en l'occurrence le strontium, le plomb et le bore, leurs rapports isotopiques permettent d'obtenir des informations sur le produit (âge de formation du sol, atmosphère, processus, engrais, etc.). Ces rapports isotopiques restent inchangés au cours du temps dans le produit car il n'y a pas de réaction physicochimique qui pourrait les modifier dans la bouteille de vin.

f) Présentation des variables d'intérêt pour la traçabilité des vins effervescents

xx) Intérêt de l'analyse multi-élémentaire pour l'identification des vins

Le nombre d'articles scientifique portant sur les éléments trace dans le domaine du vin a augmenté au cours de ces dernières années (figure 1-15). Les minéraux qui composent le vin sont les paramètres les plus appropriés pour les discriminer selon l'origine géographique car ils permettent d'établir une relation directe avec la composition du sol sur lequel la vigne est cultivée. Le contenu minéral du vin est influencé par plusieurs facteurs (le type de sol, l'atmosphère, l'eau, les traitements, etc) qui jouent un rôle primordial dans la distribution des éléments minéraux dans le vin (Kment et al., 2005; Kunkee & Eschnauer, 2016).

Afin de s'assurer de l'authenticité du produit à partir de son profil élémentaire, différentes techniques d'analyse ont été proposées. L'approche de choix est celle utilisant la technique ICP-MS car elle permet d'obtenir des limites de détection (LD) dans la gamme de concentration du $\mu\text{g/L}$ et du ng/L pour 70 éléments. Certains éléments comme As, Se, Cr, Fe et Ca peuvent être interférés par cette technique mais l'utilisation d'un analyseur quadripolaire équipé d'une cellule de réaction dynamique (DRC) permet d'améliorer considérablement la sélectivité des mesures.

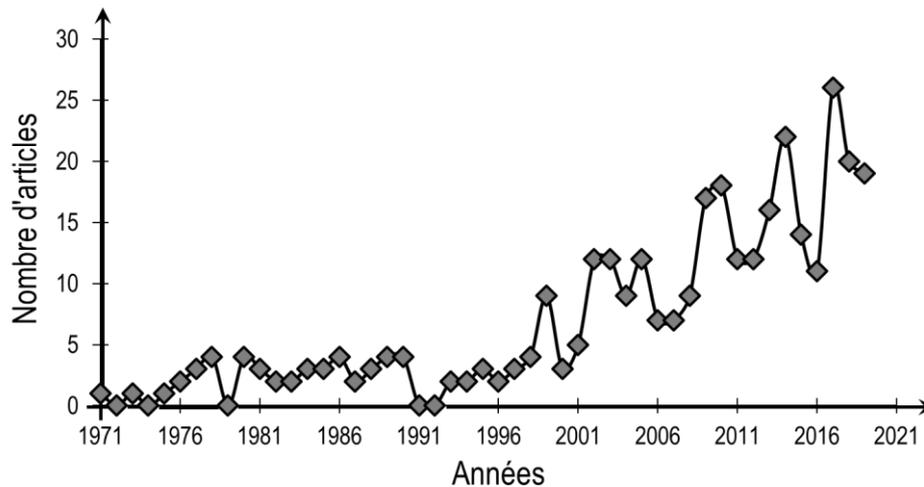


Figure 1-15 : Evolution du nombre de publications portant sur l'analyse d'éléments trace dans le vin (graphique créé sur le site Scopus à partir des mots clefs : Trace elements and wines).

Les concentrations élémentaires sont influencées par la maturité des raisins, leur variété, le type de sol dans le vignoble et les conditions climatiques pendant leur croissance (Pohl, 2007). La présence d'autres éléments est associée à une contamination externe de la vigne pendant sa croissance ou aux différents stades de la vinification (de la récolte à la mise en bouteilles) (Pohl, 2007). Pendant la croissance du raisin, les contaminations proviennent du sol, des pratiques de fertilisation et de protection des plantes, ou de la pollution environnementale. La deuxième source de contamination provient des pratiques liées à l'application de produits phytosanitaires et d'engrais pendant la période de croissance du raisin. Ces pratiques entraînent une augmentation des concentrations d'éléments comme As, Cd, Cu, Mn, Pb et Zn (Fiket et al., 2011; Kment et al., 2005; Pohl, 2007).

Toutefois, plusieurs facteurs, tels que la contamination de l'environnement, les pratiques agricoles, les changements climatiques ou les processus de vinification, peuvent modifier sensiblement la composition élémentaire du vin et fausser la relation entre le vin et la composition du sol (Taylor et al., 2003; Thiel et al., 2004). Par conséquent, l'utilisation du modèle multiélémentaire comme empreinte d'origine vinicole doit être limitée aux vins de haute qualité produits à partir de variétés de vignes spécifiques et dont l'influence des processus de vinification sur les modèles de vin avait déjà été étudiée et contrôlée en permanence (Almeida & Vasconcelos, 2003).

La relation entre les éléments présents dans la composition du vin et ceux provenant du sol a déjà été étudiée dans différentes régions viticoles comme en Argentine (Di Paola-Naranjo et al., 2011), en Afrique du Sud (Paul P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; P.P. Coetzee et al., 2014), au Canada (Taylor et al., 2003), en Nouvelle-Zélande (Angus et al., 2006), en Slovénie (Šelih et al., 2014), en Roumanie (Geana et al., 2013), en République tchèque (Kment et al., 2005), en Allemagne (Thiel et al., 2004), en Suisse (Gremaud et al., 2004), au Portugal (Almeida & Vasconcelos, 2003), en Espagne (Barbaste et al., 2002; Gonzalez et al., 2009; González et al., 2009; Iglesias et al., 2007) et en Italie (Galgano et al., 2008; Marengo & Aceto, 2003).

L'application de la chimométrie aux données obtenues pour les teneurs élémentaires est un moyen de différencier les échantillons de vins selon leur origine (Di Paola-Naranjo et al., 2011; Sperkova & Suchanek, 2005). Diverses méthodes multivariées et chimométriques ont été utilisées pour interpréter et extraire des informations à partir de données complexes obtenues à partir de l'analyse des aliments et des vins (Cozzolino et al., 2005). D'autres études montrent que la discrimination et la classification correctes des vins dépendent non seulement de la variabilité de l'échantillon mais aussi des variables utilisées pour la discrimination.

xxi) Intérêt de l'isotopie du strontium

(9) Le strontium

Le strontium (Sr) est un élément chimique appartenant à la famille des alcalino-terreux et possède un numéro atomique de 38 et une masse atomique de 87,62. C'est le 15^{ème} élément le plus abondant sur terre et constitue environ 0,04% de la croûte terrestre. Dans les roches courantes, sa teneur varie généralement entre 260 et 360 mg kg⁻¹. Il est présent principalement dans les roches métamorphiques et dans les sédiments calcaires. La teneur en strontium dans le sol dépend fortement de la roche-mère (Capo et al., 1998) et est principalement présent sous forme de sulfate de strontium (SrSO₄) et de carbonate de strontium (SrCO₃). Les composés du Sr sont peu mobiles dans le sol, avec une prédominance du cation Sr²⁺ qui est susceptible d'être adsorbé sous sa forme hydratée par des minéraux argileux. Les caractéristiques géochimiques et biochimiques du strontium sont semblables à celles du Ca et ces deux éléments sont souvent en compétition par rapport aux sites d'absorption de la plante (Gupta et al., 2018).

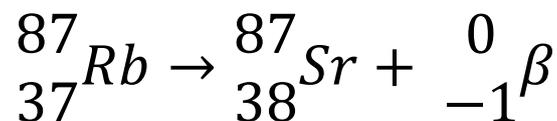
Le strontium est considéré comme un élément non essentiel pour les plantes. Les concentrations les plus faibles sont attribuées aux graines (1,5-2,5 mg.kg⁻¹) et les plus élevées se trouvent dans les feuilles de légumes (45-74 mg.kg⁻¹) et dans les parties supérieures des légumineuses et des plantes fourragères (219-662 mg.kg⁻¹).

Biochimiquement, le strontium est un analogue du calcium en raison de la même valence et du rayon ionique similaire. Il est absorbé par les racines des plantes à partir de la solution de sol suivant les exigences métaboliques de la plante pour le calcium et il est physiologiquement incorporé comme le calcium. Les organismes vivants absorbent le strontium par l'interaction avec l'environnement de leur habitat. Les quantités de strontium présentes dans les organismes vivants varient inversement par rapport à la position de l'organisme dans la pyramide trophique : les plantes affichent des niveaux plus élevés de Sr que les animaux ; les herbivores, par la nature de leur alimentation, présentent un niveau plus élevé de strontium que les carnivores (Kabata-Pendias, 2010).

(10) *Ratio isotopique du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$*

Les notions d'isotopies sont présentées et développées plus en détails en Annexe 1.

Le strontium possède quatre isotopes stables : ^{88}Sr (82,6 %), ^{86}Sr (9,86 %), ^{87}Sr (7,0 %) et ^{84}Sr (0,56 %). Les isotopes ^{84}Sr , ^{86}Sr et ^{88}Sr ne sont pas radiogènes (ce ne sont pas les produits de la désintégration radioactive) et seul l'isotope ^{87}Sr est produit par la désintégration β à partir du rubidium 87 (^{87}Rb) avec une demi-vie de $4,88 \times 10^{10}$ ans selon la réaction suivante :



Sur les échelles de temps géologiques, l'abondance des isotopes ^{84}Sr , ^{86}Sr et ^{88}Sr est invariante. Cependant, l'abondance de ^{87}Sr augmente naturellement avec le temps. La quantité actuelle de ^{87}Sr dépend de son stock initial (^{87}Sr au temps zéro) et de la quantité de Sr radiogénique générée à partir de ^{87}Rb sur des échelles de temps géologiques selon l'équation suivante :

$${}^{87}\text{Sr}_{(\text{Echantillon})} = {}^{87}\text{Sr}_{(\text{initial})} + {}^{87}\text{Rb}(e^{\lambda t} - 1)$$

Dans la matière, il y a ainsi deux sources de ^{87}Sr , celle des roches mères initiales et celle issue de la désintégration radioactive de ^{87}Rb en ^{87}Sr . La désintégration radioactive du ^{87}Rb a produit des abondances en ^{87}Sr différentes suivant les zones de la terre et au cours de son histoire de 4,5 milliards d'années. Pour mesurer les abondances de l'isotope ^{87}Sr dans divers échantillons de roches ou autres,

un isotope non radiogénique comme ^{86}Sr est généralement utilisé pour normaliser la mesure. En effet, sa quantité absolue demeure constante depuis la formation des éléments. L'utilisation du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ offre deux grands avantages par rapport à l'utilisation des abondances ^{87}Sr absolues : a) elle élimine les variations du ^{87}Sr qui reflètent les variations naturelles du Sr total et b) elle permet d'isoler les variations des abondances de ^{87}Sr qui sont uniquement fonction de la décroissance de ^{87}Rb en ^{87}Sr (Albarède & Beard, 2004).

La mesure des rapports isotopiques du strontium a tout d'abord été appliquée en géosciences chronologiques pour la datation des roches précambriennes et protérozoïques. Peu après, une étude a été publiée sur l'application des isotopes de Sr pour étudier l'origine des eaux souterraines et elle a permis d'ouvrir de nouvelles possibilités en hydrologie. Plus récemment, Åberg et al., (1995) ont utilisé les rapports isotopiques de Sr pour comprendre divers aspects des sciences de la terre et de l'eau. Au cours de la dernière décennie, il y a eu un intérêt croissant pour la mesure des rapports isotopiques du strontium et son application en tant que traceur géochimique sensible et stable, ce qui a conduit à de nouvelles applications en paléontologie, archéologie et dans les sciences alimentaires. À l'heure actuelle, le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est largement utilisé dans les domaines scientifiques suivants :

- a) Géologie : datation de la formation et de l'origine des roches et des minéraux (Banner, 2004) ; genèse du sol : traçage des sources métalliques et de la mobilité isotopique, altération chimique (T. Prohaska et al., 2005)
- b) Hydrologie : origine des eaux souterraines, traçage des sources et rechargement des voies d'eau, provenance des sédiments dans les systèmes aquatiques naturels, changements temporels dans les cycles hydrologiques et sédimentaires (Banner, 2004; Capo et al., 1998; Gourcy et al., s. d.; T. Prohaska et al., 2005)
- c) Mécanismes d'interactions au sein de différents écosystèmes : transport des cations à travers des écosystèmes variables (Grousset & Biscaye, 2005; Usman et al., 2018)
- d) Archéologie : identification de la provenance des biomatériaux et artefacts archéologiques anciens (Balcaen et al., 2010; Capo et al., 1998; Coelho et al., 2017)
- e) Études sur les migrations humaines et animales : suivi de la variabilité spatiale et temporelle (Albarède & Beard, 2004; Coelho et al., 2017)
- f) Écologie : suivi de la contamination anthropique réelle et historique des écosystèmes (Balcaen et al., 2010)

g) Criminalistique (Balcaen et al., 2010; Coelho et al., 2017; F. Vanhaecke & Degryse, Isotopic Analysis)

h) Authenticité des aliments et provenance géographique (Baffi & Trincherini, 2016; Balcaen et al., 2010; Coelho et al., 2017; Gonzalvez et al., 2009; Kelly et al., 2005; Zhao et al., 2014)

(11) *Un traceur géologique*

Au cours des deux dernières décennies, l'utilisation des variations isotopiques naturelles du strontium a été de plus en plus utilisée pour mener des études de traçabilité d'origine. Cette application est basée sur le principe que la composition isotopique de Sr du substrat rocheux et du sol est variable en raison de la désintégration radioactive et que le fractionnement isotopique de Sr peut être considéré comme négligeable au cours du cycle de la plante. Les plantes absorbent le strontium et le concentrent pour aboutir à une composition isotopique de Sr similaire à celle du sol et de la roche sur laquelle elles ont poussé (figure 1-16).

Le strontium est émis dans l'atmosphère sous forme de particules provenant de l'érosion des roches, des embruns marins des régions côtières, de l'entraînement de particules de poussière et de la remise en suspension du sol. Ces particules sont ensuite déposées sur les surfaces terrestres par déposition humide. Le flux annuel de strontium provenant des océans est d'environ 5,4 millions de tonnes. Il est alors principalement émis sous forme de carbonate de strontium et une faible quantité est également transférée directement des océans vers l'atmosphère par évaporation puis retombe sous forme de précipitation sur les continents (Capo et al., 1998). Il est généralement supposé que le strontium émis par des mécanismes naturels possède une signature isotopique qui ne reflète que la source d'origine. Par ailleurs, il n'y a pas de fractionnement mécanique lors de sa migration (figure 1-16).

Le processus de formation d'un sol débute par l'altération du lit rocheux due à son érosion. La composition minérale du sol dépend alors du type de roches mères (sédimentaires, métamorphiques et ignées) et des différentes conditions physico-chimiques présentes pendant la formation du sol. Dans un environnement géologique donné, les minéraux présents dans les sols ont des rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ différents selon l'âge de la roche mère, des rapports originaux Rb/Sr et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ initial. Ces différences sont alors utilisées pour tracer l'origine géographique. Le premier concept important pour obtenir cette information est basé sur le fait que le strontium présent dans le sol par altération de la roche mère a le même rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que cette roche mère (Capo et al., 1998), c'est-à-dire que le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les sols dépend des rapports Rb/Sr et de l'âge géologique des roches et du sol qui s'y trouvent.

(12) *Utilisation des rapports isotopiques du strontium dans les vins*

La première étude utilisant le rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour obtenir des informations sur l'authenticité et la traçabilité des aliments a été effectuée sur la matrice vin en 1998 (Horn et al., 1998). Depuis, le vin est le produit alimentaire le plus étudié. Cette application est particulièrement intéressante car les rapports isotopiques du Sr dans les sols de la zone géographique d'intérêt sont constants, cet élément est assimilé par les plantes sans fractionnement et ces rapports sont stables sur le long terme dans le vin depuis sa mise en bouteille jusqu'à sa consommation.

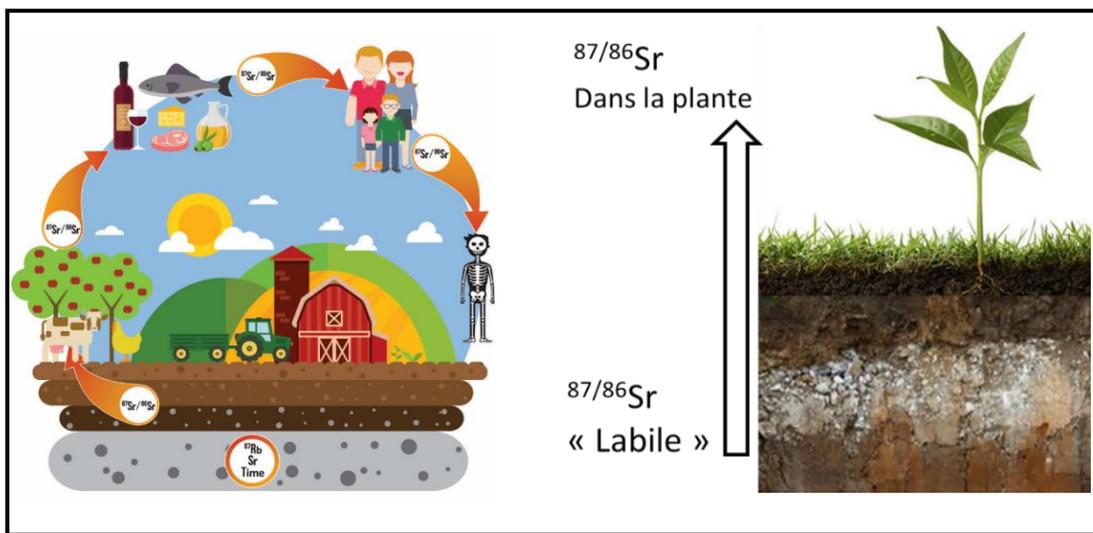


Figure 1-16 : Schéma présentant la stabilité de l'isotopie de Sr dans le cycle de vie de la plante et lors de son absorption du sol vers la plante (adapté de : Coelho et al., 2017 - Trends in Analytical Chemistry)

Les paramètres suivants sont importants pour l'obtention d'informations fiables sur l'origine géographique du vin :

1) La signature isotopique du strontium de la plante est fortement liée à la fraction biodisponible du sol (Almeida & Vasconcelos, 2004; Braschi et al., 2018; Durante et al., 2013, 2015; Horn et al., 1998; Marchionni et al., 2016; Petrini et al., 2015; Vorster et al., 2010) et cette signature ne subit aucune modification importante lors du transfert de cette fraction au végétal ;

2) La composition isotopique de Sr est stable à long terme, elle ne dépend pas de façon significative de l'activité humaine, du climat ou de la saison de production (Braschi et al., 2018; Durante et al., 2015; Marchionni et al., 2013, 2016; Petrini et al., 2015; Voerkelius et al., 2010) ;

3) Aucune variation significative des rapports isotopiques du strontium n'a été constatée au cours de la vinification et du vieillissement du vin (Almeida & Vasconcelos, 2004; Braschi et al., 2018; Castro et al., 2015 ; Durante et al., 2013; Marchionni et al., 2016; Petrini et al., 2015; Vinciguerra et al., 2016).

Les premiers résultats obtenus à partir de l'isotopie du strontium pour la traçabilité du vin ont été considérés comme prometteurs (Horn et al., 1998) et, quelques années plus tard, ces mêmes auteurs ont appliqué avec succès cette approche pour mettre en évidence une contrefaçon sur la provenance d'un vin. En effet, il a été montré que les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans de faux vins ne correspondaient pas à ceux déterminés dans des vins issus de la zone de provenance déclarée.

Ces résultats ont été obtenus par ICP-MS quadripolaire or, pour les analyses isotopiques, il a été montré que cette technique n'est pas assez précise pour s'assurer de façon certaine de l'origine géographique d'un produit. L'ICP-MS muni d'un système de multicollecion est une méthode d'une plus grande précision pour les analyses isotopiques et a été appliquée avec succès pour la discrimination d'origine géographique de 11 vins produits dans des régions géologiquement différentes (Barbaste et al., 2002). La similitude de la composition isotopique du strontium dans le vin, le raisin et le sol du vignoble a fait l'objet de plusieurs recherches approfondies (Almeida & Vasconcelos, 2004; Vorster et al., 2010).

Récemment, différentes études portant sur l'utilisation de l'isotopie du strontium pour la détermination de l'origine géographique du vin a été réalisée sur les vignobles italiens à l'aide de techniques de haute précision (MC-ICP-MS et TIMS) (Durante et al., 2013, 2015, 2016; Ghezzi et al., 2018; Marchionni et al., 2013, 2016; Mercurio et al., 2014; Petrini et al., 2015; Sighinolfi et al., 2018; Tescione et al., 2015). Les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des 45 vins analysés (Marchionni et al., 2013) ont été corrélés avec ceux de la fraction labile du substrat géologique des quatre vignobles étudiés, montrant peu ou pas de variation au sein d'un même vignoble et entre différents millésimes. Par contre, une grande variation de ces rapports a été observée pour les vins provenant de différentes zones géographiques.

Dans les travaux de Braschi et al., 2018, les résultats obtenus montrent clairement que l'isotopie de Sr dans la fraction labile du sol est directement corrélée avec celles de la vigne et des vins obtenus à partir de cette vigne. Ceci a permis de confirmer l'absence de fractionnement des isotopes du strontium depuis la solution de sol jusqu'au raisin. Plusieurs études (Banner, 2004; Capo et al., 1998) suggèrent que cette conservation de l'isotopie serait due à une différence de masse relative trop faible entre les isotopes ^{86}Sr et ^{87}Sr pour favoriser l'un d'eux pendant le transfert d'un réservoir biologique à un autre (Gupta et al., 2018). Cette explication reste à confirmer car certains isotopes plus lourds et avec des différences relatives plus faibles sont sujet au fractionnement comme les isotopes du mercure. Toutefois, à ce jour, seule cette hypothèse permet d'expliquer le non-fractionnement de Sr lors de son absorption du sol par la plante.

Le cas du Lambrusco AOP a également été étudié en considérant 186 vins individuels de quatre millésimes (2009, 2010, 2011 et 2012), obtenus à partir du même cépage mais cultivés dans différents sols dans la région de Modène (Durante et al., 2015). Les résultats ont montré un accord parfait entre la gamme isotopique des vins et celle des sols correspondants. Ces résultats renforcent l'hypothèse selon laquelle la signature isotopique de Sr des vins est liée à la fraction biodisponible de strontium du sol. Par ailleurs, cette étude n'a pas mis en évidence de variabilité significative entre les différents millésimes des vins. L'isotopie de Sr a également été appliquée aux moûts de raisin issus du cépage de Glera dans la région de Vénétie (Italie du Nord), connue pour ses Prosecco (Petrini et al., 2015). L'analyse a porté sur les moûts des millésimes 2010, 2011 et 2012 afin de s'affranchir de l'influence possible du processus de vinification et de vérifier l'absence de fractionnement isotopique Sr au sein du site d'élaboration. Pour chaque vignoble, les rapports isotopiques de Sr mesurés dans le moût et dans la fraction labile du sol correspondant sont similaires compte tenu de l'incertitude expérimentale, indiquant que la composition isotopique du strontium dans le moût peut être prévue à partir de celle du sol.

Une étude interdisciplinaire, impliquant des géologues, des chimistes et des pédologues, a été réalisée sur les vins des vignobles de Piediroso, la zone volcanique de Campi Flegrei à Naples en Italie (Mercurio et al., 2014). Les résultats obtenus ont confirmé que les rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permettent de relier le vin à son origine. En effet, dans l'ensemble de la chaîne étudiée, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés sont compris entre 0,7078 et 0,7084. Cette gamme correspond bien à celle typiquement obtenue pour les volcanites de Campi Flegrei (0,7065 - 0,7086).

La provenance du vin italien « Cesanese » de six vignobles sélectionnés dans la région du Latium a également été évaluée par la mesure du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les vins, les moûts, les sols et les roches (Marchionni et al., 2016). Les résultats ont montré que ces rapports restent constants pour les vins de différents millésimes et ne changent pas après la vinification. Une excellente corrélation des rapports isotopiques de Sr entre les substrats géologiques, les branches de vigne et les jus de raisin a été établie par Braschi et al., 2018; Durante et al., 2013; Vinciguerra et al., 2016.

La méthode des rapports isotopiques du Sr a été appliquée à la classification d'origine géographique de vins provenant d'autres pays que l'Italie comme l'Afrique du Sud (Vorster et al., 2010), l'Argentine (Di Paola-Naranjo et al., 2011), le Canada (Vinciguerra et al., 2016), le Portugal (Castro et al. 2015) et la Roumanie (Geană et al., 2017). Pour augmenter la qualité de la discrimination régionale de ces vins, des paramètres supplémentaires ont été utilisés, tels que les caractéristiques physico-chimiques (Catarino et al., 2016), les oligo-éléments (Di Paola-Naranjo et al., 2011; Geană et al., 2017), les composants organiques (Di Paola-Naranjo et al., 2011) et d'autres isotopes stables que ceux du strontium. A partir de l'utilisation de l'isotopie du strontium, les travaux d'Epova et al., 2019 ont montré des résultats très positifs pour discriminer différents vins produits sur une très faible échelle géographique. Ainsi, les vins rouges de plusieurs châteaux du Bordelais comme ceux de Pomerol, de Saint-Emilion et de Pessac Léognan ont pu être différenciés les uns des autres alors que ces vignobles ne sont séparés que de 100

km maximum et certains de seulement une dizaine de km. La stabilité entre les différents millésimes de Bordeaux a aussi été observée. L'isotopie du strontium a également permis d'identifier des bouteilles suspectes qui n'étaient pas des Bordeaux.

(13) *Limites de l'isotopie du strontium*

L'utilisation de la signature isotopique du strontium ne permet pas toujours d'obtenir une discrimination fiable car certaines régions géographiques présentent une similitude de leurs milieux géologiques. Pour augmenter le niveau de discrimination, l'isotopie du strontium peut être combinée à l'information obtenue à partir de l'analyse d'autres paramètres, tels que les rapports isotopiques stables des éléments légers (Camin et al., 2017; Fortunato et al., 2004; Franke et al., 2008; Horn et al., 1998), les teneurs en éléments trace (Ariyama et al., 2012; Dehelean & Voica, 2012; Fortunato et al., 2004; Mercurio et al., 2014) et/ou les rapports isotopiques du bore (Liu et al., 2013; Vorster et al., 2010) et du plomb (Ariyama et al., 2007, 2012; Dehelean & Voica, 2012). La combinaison des paramètres les plus discriminants comme le contenu en éléments trace et les mesures isotopiques de Sr, B et Pb avec un traitement chimométrique approprié a permis d'augmenter le pouvoir de discrimination de la méthode pour la détermination de la provenance et de l'origine des vins.

xxii) Apport de l'isotopie du plomb pour la traçabilité des vins

(14) *Les isotopes du plomb*

Les notions d'isotopies sont présentées plus en détails en Annexe 1.

Le plomb possède quatre isotopes naturels stables : ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{204}Pb . Les isotopes ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb sont des produits de la désintégration radioactive de, respectivement, l'uranium 238 (^{238}U) et 235 (^{235}U), et du thorium 232 (^{232}Th). Leur abondance varie fortement et dépend du moment où les minéraux se sont formés. Seul l'isotope ^{204}Pb est non radiogénique et a une abondance constante de 1,4 % (Tableau 1-4).

Isotopes	Pourcentage minimal	Pourcentage maximal	Source	Demi vie (année)
^{204}Pb	1,4	1,65	Non radiogénique	Non radiogénique
^{206}Pb	20,84	27,48	^{238}U	$4,46 \cdot 10^9$
^{207}Pb	17,62	23,65	^{235}U	$7,03 \cdot 10^8$
^{208}Pb	51,28	56,21	^{232}Th	$1,40 \cdot 10^{10}$

Tableau 1-4 : Abondances relatives des isotopes stables du Pb

La composition isotopique du plomb de tout minéral est le résultat de ces trois chaînes de désintégration indépendantes. Par conséquent, les compositions isotopiques spécifiques de différents types de minéraux contenant du plomb sont causées par la désintégration radioactive de U et Th en Pb, la proportion relative de U–Th–Pb dans le système et le mélange de Pb provenant de différentes sources de plomb d'origine naturelle ou anthropique (Cheng & Hu, 2010). Pour la plupart des matières naturelles, les différents rapports isotopiques du plomb se situent dans les gammes de valeurs suivantes : 14,0-30,0 pour $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; 15,0-17,0 pour $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et 35,0-50,0 pour $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Toutefois, de nombreux exemples en dehors de ces gammes sont reportés dans la littérature. L'abondance de l'isotope ^{204}Pb par rapport aux abondances des autres isotopes du plomb peut servir de référence pour estimer les quantités supplémentaires de plomb radiogénique présentes dans les roches à la suite de la désintégration de l'uranium (U) et du thorium (Th).

En raison de sa pertinence, la mesure des isotopes du plomb est très souvent préférée à celle des concentrations en plomb dans les études environnementales pour déterminer la source de pollution par le plomb et pour caractériser les voies de transport. Les principaux avantages de cette méthode sont : i) la composition isotopique de Pb qui n'est pas affectée par les variations multi-élémentaires, ni par le fractionnement isotopique, ni par l'altération géologique et l'érosion ; ii) les variations isotopiques de Pb sont assez importantes et peuvent être facilement analysées par plusieurs méthodes analytiques (F. Vanhaecke & Degryse).

La mesure des rapports isotopiques du plomb est principalement utilisée dans les contextes scientifiques suivants (Cheng & Hu, 2010; Irrgeher & Prohaska, 2016; Komárek et al., 2008; F. Vanhaecke & Degryse.). Toutefois, les applications présentées ne sont pas exhaustives et sont résumées à titre indicatif. :

- Datation géochronologique à l'aide des systèmes U-Pb et U-Th-Pb ;
- Traçage du plomb dans les sources matérielles et l'exploration des dépôts métalliques ;
- Surveillance des changements historiques et environnementaux à l'aide de l'alimentation humaine, des tissus biologiques (animaux et origine humaine), des plantes (e.g. anneaux d'arbres, lichens), des aérosols atmosphériques ;
- Examens médico-légaux par l'examen de tissus biologiques (e.g. alimentation et tissus humains) ; munitions pour identifier des cadavres ;
- Provenance des matériaux anciens et authentification des artefacts, peintures, statuettes ;
- **Traçabilité de l'origine des produits alimentaires.**

(15) *L'isotopie du plomb comme traceur de la pollution*

L'empreinte isotopique du plomb dans un échantillon peut être utilisée pour identifier les origines de sa présence et retracer sa provenance géographique dans certaines circonstances. Le principe de la traçabilité de l'origine alimentaire par cette méthode consiste à déterminer les rapports isotopiques du plomb dans les aliments et de les corrélés aux sources de plomb éventuellement présentes dans la région considérée.

Le plomb est dispersé dans l'atmosphère par des sources naturelles et anthropiques puis déposé par la poussière ou les pluies sur les sols avant d'être absorbé par les plantes. Selon différentes études, l'absorption du plomb d'origine anthropique se produit principalement par le feuillage et non par les racines (Hu & Ding, 2009; Lim & McBride, 2015; M. Mihaljevič, 2015; Martin Mihaljevič et al., 2006; Novak et al., 2010). Ainsi, les rapports isotopiques du plomb des plantes témoignent du mélange des émissions anthropiques et naturelles de plomb avec des contributions différentes. La composition isotopique du plomb des plantes provenant de plantations situées près des zones urbaines sera proche de celle des émissions de plomb des sources correspondantes (Marguí et al., 2006). À l'inverse, les plantes provenant de zones écologiquement propres présenteront une composition isotopique proche des caractéristiques géogéniques (Grousset et al., 1994).

L'identification de la source de Pb reste un défi. Malgré le fait que différents types de gisements et de sources anthropiques aient une composition isotopique du Pb spécifique et distincte, l'environnement est continuellement influencé par une combinaison de plusieurs sources importantes. Pour déterminer les impacts de chacun d'eux, des rapports isotopiques du Pb différents sont utilisés, comme $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ou $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Ellam, 2010). En comparant les compositions isotopiques du plomb de l'échantillon étudié avec des valeurs de référence, les principales sources de Pb présentées peuvent alors être identifiées (Cheng & Hu, 2010; Komárek et al., 2008; M. Mihaljevič, 2015).

Aujourd'hui, il n'existe plus de sites naturels avec du plomb d'origine totalement géogénique en raison de l'influence anthropique mondiale (Pacyna & Pacyna, 2001). Les valeurs des rapports isotopiques du plomb correspondantes à celles de l'ère préindustrielle (ou géogénique) ne sont retrouvées que dans des échantillons de carottes de glace ou de sédiments provenant de régions éloignées qui sont utilisées comme valeurs de référence (Grousset et al., 1994).

(16) *Utilisation de l'isotopie du plomb pour tracer l'origine d'un produit alimentaire*

Au cours des trois dernières décennies, l'isotopie du plomb en tant qu'outil de discrimination d'origine des produits alimentaires a permis d'obtenir des résultats prometteurs. Dean et al., 1990 ont publié des travaux novateurs à partir de ce système isotopique pour tracer l'origine géographique de poudres de lait européenne et australienne. Ils ont montré que le rapport isotopique $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtenu pour le lait australien était proche de celui du gisement minier de Broken Hill situé dans ce même pays. La comparaison de la composition isotopique du plomb dans du lait provenant d'Australie avec celui produit en Italie a révélé une différence importante (Crews et al., 1988; Dean et al., 1990). Toutefois, la précision analytique relativement médiocre obtenue par ICP-MS quadripolaire n'a pu permettre d'identifier clairement la source de contamination.

Le vin est une matrice qui a été largement étudiée pour sa composition isotopique en plomb (Augagneur et al., 1997; Barbaste et al., 2001; Fortunato et al., 2004; Goossens et al., 1994; R.Almeida & S.D.Vasconcelos, 1999; Rodushkin et al., 1999). L'utilisation de protocoles de préparation d'échantillon optimisés et de techniques spectrométriques sélectives et précises comme l'ICP-MS haute résolution (HR-ICP-MS) (Rodushkin et al., 1999) et l'ICP-MS à multi collection (MC-ICP-MS) (Barbaste et al., 2001; Fortunato et al., 2004) a permis d'augmenter significativement la précision des mesures des rapports isotopiques de Pb d'un ou deux ordres de grandeur.

La composition isotopique du plomb a été mesurée dans des vins de Bordeaux produits entre 1895 et 1995 afin d'identifier l'origine des retombées atmosphériques de cet élément au cours du siècle dernier (Medina et al., 2000). Il a ainsi été montré que les signatures chronologiques du plomb contenu dans ces vins correspondent à une empreinte d'Europe occidentale. De plus, à partir de la période où l'essence additionnée de plomb a été interdite en Europe, l'information isotopique du plomb permet de millésimer les vins (Medina et al., 2000).

Larcher et al., 2003 ont utilisé avec succès les rapports isotopiques du plomb pour déterminer l'origine des vins de différentes régions italiennes. De façon similaire, ces mesures ont pu différencier des vins de Bordeaux de vins chinois (Epova et al., 2020). Les résultats présentés figure 1-17 montrent que les rapports isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des vins bordelais sont alignés sur une même droite, permettant de conclure qu'ils sont soumis à une même source de contamination en plomb. Les vins chinois s'alignent sur une droite de pente différente, ce qui signifie une source distincte de contamination en Pb. Il est donc possible d'authentifier des vins à partir de leur signature isotopique en plomb sur une grande échelle géographique (Epova et al., 2020).

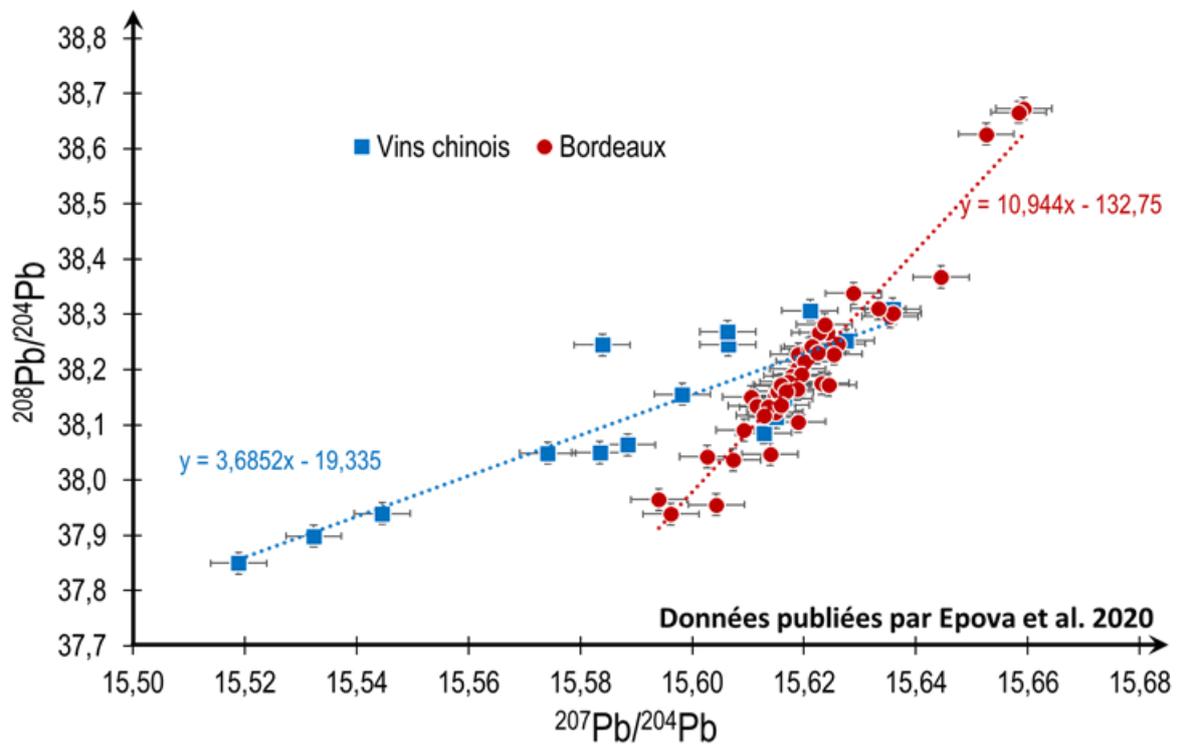


Figure 1-17 : diagramme tri-isotopiques de Pb des vins de Bordeaux et des vins Chinois (adapté de : E. Polekh, thèse 2018)

En dehors des dépôts atmosphériques, le vin peut être contaminé par du plomb au cours de son élaboration et de son vieillissement (Medina et al., 2000; Rosman et al., 1998). Certaines pratiques œnologiques, comme l'utilisation de bentonites (Jakubowski et al., 1999; Kment et al., 2005), l'utilisation de capsules de plomb-étain (Rosman et al., 1998), les alliages de laiton utilisés dans les tubes et les robinets de l'équipement de la cave (Kaufmann, 1998; Rosman et al., 1998) peuvent être des sources potentielles de contamination en plomb (Almeida & Vasconcelos, 2003; Stockley et al., 2003). Ces observations ont mené à l'interdiction légale des capsules d'étain-plomb dans l'Union européenne et aux États-Unis et à la modernisation de l'équipement vinicole en remplaçant le laiton par l'acier inoxydable. Ces dispositions ont permis de diminuer les niveaux de concentrations en plomb dans le vin (Kaufmann, 1998; Stockley et al., 2003).

(17) *Limites de l'isotopie du plomb*

Même s'il a été montré que l'utilisation des rapports isotopiques du plomb est prometteuse pour déterminer l'origine géographique des aliments, cette méthode ne permet d'obtenir des résultats satisfaisants que pour une discrimination sur des grandes régions, à l'échelle mondiale (Medina et al.,

2000; Ndung'u et al., 2011). En effet, la dispersion à l'échelle mondiale de la pollution atmosphérique au plomb et les influences simultanées de quelques sources importantes empêchent une différenciation à plus faible échelle. Selon différentes études, les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour des produits alimentaires provenant de régions géographiques où se trouve une source importante de plomb, comme celle des mines de minerais de substitution (Hu & Ding, 2009; Mackay et al., 2013; Marguí et al., 2006). L'élimination de la source de pollution relative au plomb dans les essences a modifié les signatures isotopiques du plomb atmosphérique qui se rapprochent progressivement des valeurs géogéniques reflétant des sources plus régionales de plomb (Mackay et al., 2013; Marguí et al., 2006). Par ailleurs, suite à l'arrêt des essences plombées, les concentrations en plomb deviennent très faibles dans les produits alimentaires, notamment dans les vins et les vins effervescents (concentration inférieure à 10 µg/L en 2018 (Figure 1-18). Le plomb d'origine naturelle et celui provenant des essences (presque inexistant de nos jours) se confondent, l'information est ainsi diluée et il est de plus en plus difficile de tracer l'origine du plomb dans les échantillons.

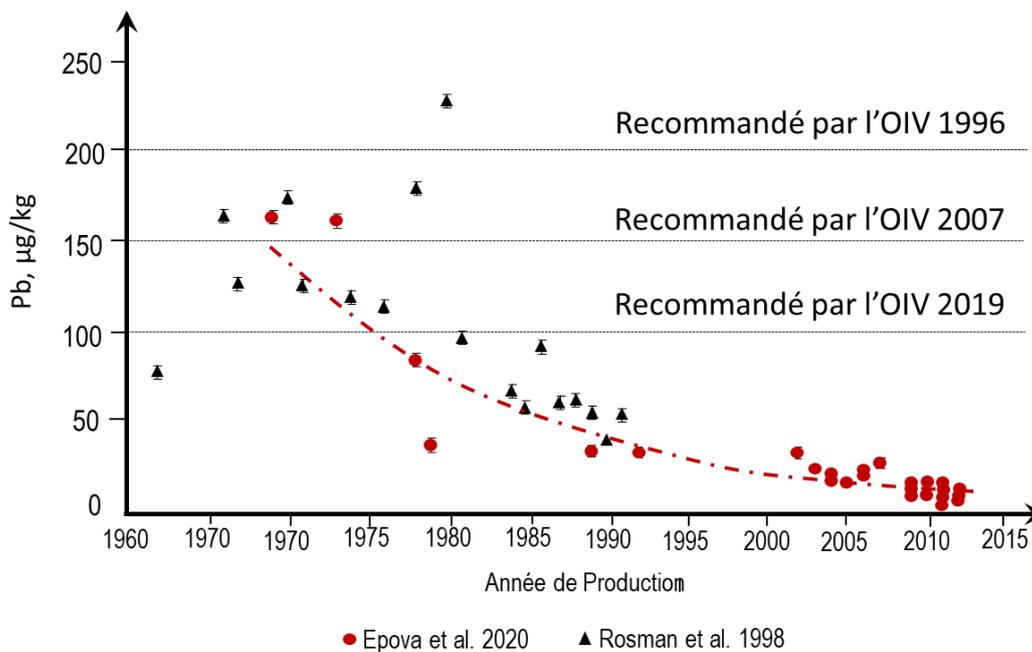


Figure 1-18 : Evolution de la concentration de Pb dans les vins rouges du sud-ouest de la France au cours du temps (adapté de E. Epova, 2020)

Il convient également de mentionner que la variation isotopique du plomb dans les produits alimentaires peut être affectée par d'autres sources de contamination comme i) les engrais et les pesticides pouvant contenir des composés du plomb utilisés pendant la période de croissance de la plante et ii) tous les additifs et substances alimentaires utilisés pendant la transformation. Ces facteurs doivent être pris en considération lors de l'interprétation des données. L'application des rapports isotopiques du plomb à des fins d'authenticité et de traçabilité des aliments reste toutefois d'un grand intérêt, notamment pour

son potentiel discrimination à grande échelle (inter pays ou inter continents) et peut être complémentaire de l'isotopie du strontium, plus pertinent à petite et moyenne échelle.

xxiii) Intérêts de l'isotopie du bore pour la traçabilité alimentaire

(18) *L'isotopie du bore*

Le bore possède deux isotopes stables ^{10}B et ^{11}B dont les abondances relatives sont respectivement de 19,8% et 80,2%. Les rapports isotopiques du bore ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) ont été mesurés dans les échantillons naturels dès les années 40 (Ingram, 1946 et Thode et al., 1948). Depuis ces premiers travaux, les techniques d'analyse ont évolué et il est possible aujourd'hui de mesurer les isotopes du bore dans de nombreux matériaux géologiques et dans des échantillons environnementaux ou alimentaires avec une précision de l'ordre de 1 ‰ ou mieux (figure 1-19). Les rapports isotopiques du bore sont également utilisés dans les études de provenance en archéologie (Devulder et al., 2013, 2014, 2015) et présentent un potentiel intéressant en agriculture pour les plantes cultivées (Geilert & Vogl, 2015; Rosner et al., 2011; Wieser et al., 2001).

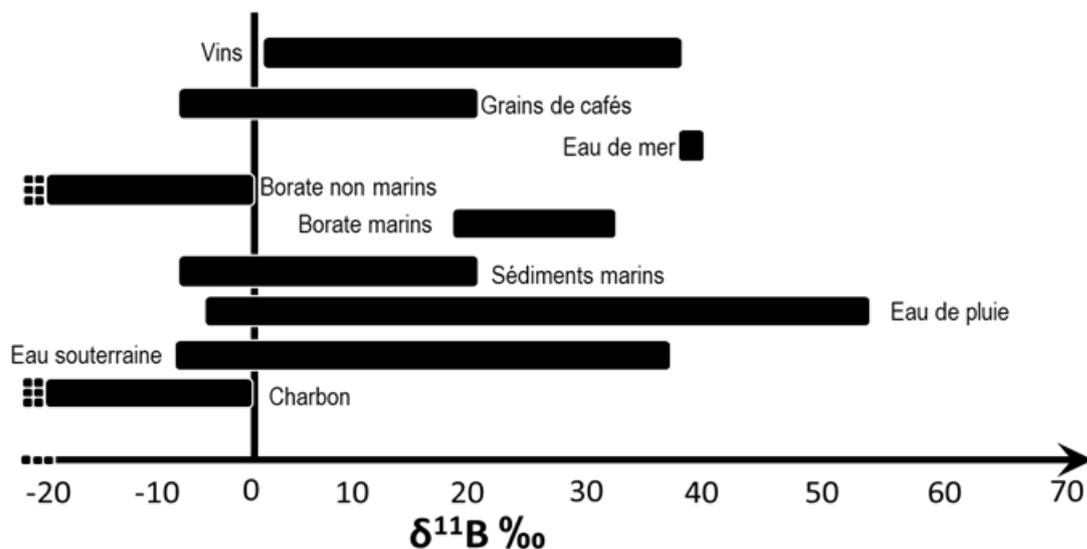


Figure 1-19 : Gamme de l'isotopie B de différents échantillons (Aggarwal et al., 2015 ; G. L. Foster et al., 2016 ; Guo et al., 2016 ; Wieser et al., 2001, Serra et al., 2001 ; Coetzee et al., 2005)

(19) *Le bore : un paléo-pH*

La variabilité du rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ dans les roches, les sédiments et les eaux naturelles est très utilisée dans les sciences environnementales, biologiques et géochimiques. Ces variations sont dues à plusieurs mécanismes. Elles pourraient être la conséquence de l'adsorption sélective préférentielle de ^{10}B par les sédiments et des précipitations d'argile dans l'eau salée. Ces phénomènes résulteraient en un enrichissement en ^{11}B et donc à une augmentation du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ dans les eaux naturelles (Serra et al., 2005; Vorster et al., 2010).

Un autre mécanisme à l'origine de ces variations est le fractionnement isotopique dépendant du pH entre l'acide borique $[\text{B}(\text{OH})_3]$ et l'ion borate $[\text{B}(\text{OH})_4^-]$ (Vengosh et al., 1994). Comme le montre la Figure 1-20 (a), le bore existe en solution sous deux formes chimiques, l'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et l'anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Ces deux formes s'équilibrent en solution et leurs proportions relatives dépendent du pH de la solution. Ces changements de forme conduisent à un enrichissement du ^{11}B dans l'acide borique par rapport aux ions borate (figure 1-20(b)). La forme anionique du bore est favorablement incorporée dans les organismes marins lors de leur croissance à partir des carbonates de calcium présents dans le milieu. La mesure du rapport isotopique $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ dans les carbonates marins est donc un substitut utile pour mesurer le paléo-pH.

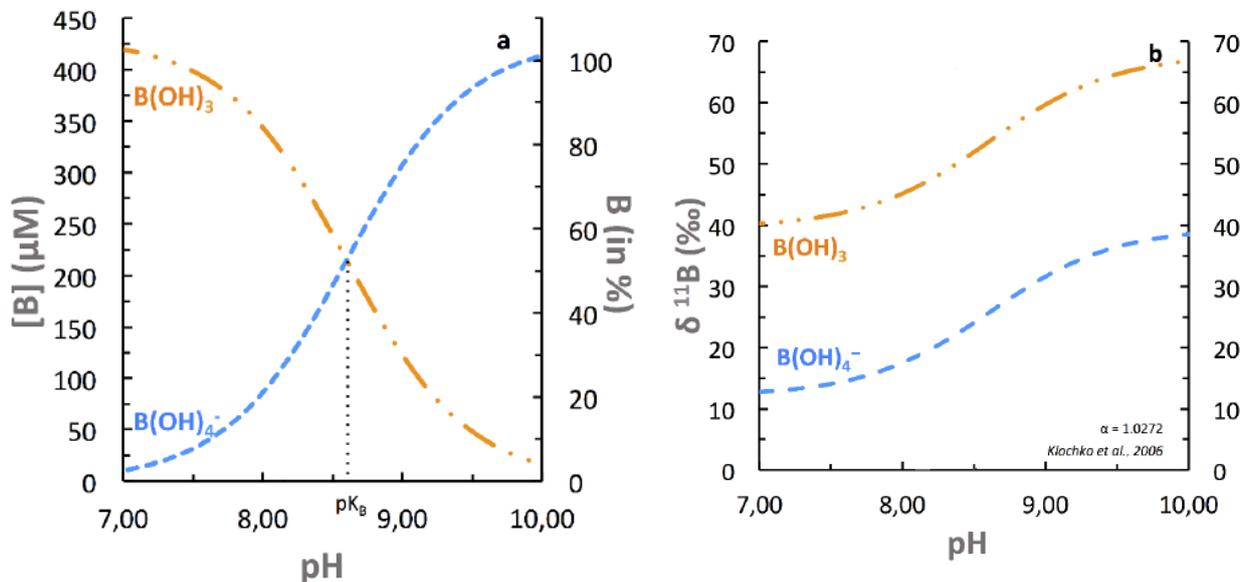


Figure 1-20 : Evolution des formes du bore (a) et de son isotopie (b) en fonction du pH (adapté de : Nina Delebecque - Etude de la bio-calcification des coccolithophoridés dans un contexte d'acidification des océans. Calibrations de proxys (B/Ca et $\delta^{11}\text{B}$) du pH dans les coccolithes (2018)

Ces différents mécanismes de fractionnement entraînent de grandes variations dans l'abondance des isotopes du bore avec une valeur $\delta^{11}\text{B}$ allant de -30 jusqu'à +60‰. Par exemple, ce paramètre peut varier de -15,9 à +2,2‰ dans les eaux lacustres, de +14 à +44‰ dans les eaux souterraines, de -7,5 à +29,3‰ pour le brocoli et le chou et de -11,6 à +36,9‰ pour des grains de café. Dans les vins, des valeurs entre

+7,5 et +29,3 ‰, ont été déterminées dans des produits provenant de différentes régions géographiques de l'Amérique du Nord et de l'Amérique centrale (Vanderpool & Johnson, 1992) (figure 1-19). Ces variations de la composition isotopique du bore devraient permettre leur utilisation pour déterminer l'origine géographique de certains produits alimentaires.

La composition isotopique du bore très utilisée dans les domaines de la paléo climatologie (paléo proxies), la géologie, l'archéologie, l'agriculture, la technologie nucléaire et la médecine est le plus souvent obtenue par différentes techniques de spectrométrie de masse comme l'ICP-MS quadripolaire, le MC-ICP-MS ou le TIMS, avec ou sans purification préalable. La purification de l'échantillon sur résine pour isoler le bore suivi d'une analyse par MC-ICP-MS l'analyse est souvent considérée comme plus précise. Toutefois, le choix de la méthode dépend de l'objectif visé. Si le but est de discriminer deux échantillons très proches l'un de l'autre au niveau de leur caractéristique chimique et géographique ou géologique, la précision du MC-ICP-MS est nécessaire. En revanche, si l'objectif est de différencier des origines géographiques très différentes, il n'est peut-être pas nécessaire d'avoir une très grande précision et l'utilisation d'un ICP-MS quadripolaire pourrait être suffisante.

(20) *Fraction de bore disponible des sols et intérêts pour la plante*

Dans les sols, les concentrations en bore total et en bore potentiellement disponible pour les plantes varient en fonction des teneurs en humus et en matière organique, la répartition de cet élément suivant généralement celle de l'humus. La teneur en bore augmente également avec les pourcentages d'argile et de limon et il est considéré que ce sont les argiles retiennent le bore. Le bore est un élément indispensable pour la croissance et la survie de la plante (García-Sánchez et al., 2020). Par exemple, la maladie du cœur de la betterave à sucre et de la mangue est provoquée par une carence en bore.

Il existe d'autre part une relation très nette entre les teneurs en bore dans la fraction disponible pour les plantes et le pH des sols avec une augmentation des concentrations dans cette fraction quand le pH des sols diminue. Ceci a été vérifié lors de travaux portant sur l'influence du chaulage des sols (Bech et al., 1983). Une autre étude a montré que la luzerne fixe moins de bore lorsque le pH des sols augmente de 5 à 7 (ABO, 1984). Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique, le bore est sous forme de composés moins solubles (minéraux à base de borate) que ceux formés en milieu acide (acide borique). Par ailleurs, des carences en bore ont également été observées dans des sols avec un pH très acide car le bore est alors entraîné par lessivage, notamment en région humide. D'une façon générale, la teneur en bore dans la fraction soluble du sol tend à augmenter quand la pluviosité diminue. Pour une bonne absorption du bore par les plantes, il est donc nécessaire que le pH des sols se situe dans une gamme assez étroite (entre 5 et 6,5).

L'acide borique domine pour des pH inférieurs à 7,0. Les borates prédominent dans les pH plus élevés. L'effet du climat et des conditions du sol sur les oligoéléments et le bore en particulier, reste assez mal connu. Peterson & Newman, 1976 ont étudié l'effet du pH sur la disponibilité du bore pour les plantes. Jusqu'au pH 6,4 l'absorption de bore par les plantes ne montre pas de différence mais à pH 7,4 l'absorption diminue de 2,5 fois.

Les limites minimales et maximales des teneurs en bore considérées comme utiles pour les végétaux sont très proches. Elles sont généralement comprises entre 0,1 et 1,5 ppm mais peuvent varier en fonction de l'espèce cultivée. Pour éviter les carences liées à des sols acides situés en zone humide, un apport de bore peut se faire sous forme d'engrais contenant du bore, généralement du borax, soit sous forme de poudre ou granulés, soit avec une solution que l'on pulvérise sur la plante. Le sol peut aussi être chaulé pour augmenter le pH en évitant toutefois un excès qui l'immobiliserait (sol trop basique). L'apport de borax concentré a également une action bénéfique sur les cultures sur sols calcaires ou à pH alcalin.

Bien que l'utilisation commerciale du borax soit connue depuis le Moyen Âge, l'importance du bore en agronomie n'a été mise en évidence qu'après la découverte de la présence de bore dans les cendres de plantes par Wittstein et Apoiger en 1857. La preuve de la nécessité du bore pour le développement des plantes a été confirmée par Sommer et Lipman en 1926. La plupart des auteurs s'accordent sur le fait qu'une teneur en bore total dans les sols comprise entre 2 et 100 ppm est nécessaire pour les plantes (Evans & Sparks, 1983).

Afin de connaître la disponibilité du bore contenu dans les sols, trois fractions du bore sont étudiées (fractions totale, soluble à l'acide et soluble à l'eau). Il est en effet souvent considéré que moins de 5 % du bore total est disponible pour les plantes et la fraction de bore soluble à l'eau peut ainsi donner des indications générales sur sa disponibilité pour la plante car c'est la fraction directement accessible.

Les sols sont donc généralement classés en trois catégories :

- 1) sols à moins de 1 ppm, le bore est insuffisant pour une croissance normale des plantes,
- 2) sols de 1 à 5 ppm, le bore est suffisant pour une croissance normale des plantes,
- 3) sols à plus de 5 ppm, le bore peut avoir des effets toxiques.

A partir de l'étude de la présence et du comportement du bore dans les sols et à l'interface sol-plante, la mesure de l'isotopie de cet élément peut s'avérer très intéressante pour discriminer différents types de sol (différents pH, argiles calcaires) et les pratiques agricoles (fertilisation en bore).

(21) *L'isotopie du bore pour la traçabilité du vin*

Jusqu'à présent, l'isotopie du bore est très peu utilisée à des fins de traçabilité et d'authentification des vins. En 2005, Coetzee et al., 2016 ont essayé de discriminer des vins de plusieurs régions d'Afrique du Sud à l'aide de la mesure de l'isotopie du bore par ICP-MS. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons dilués mais non purifiés. Les résultats montrent toutefois des différences nettes entre les échantillons de vins. Des vins Sud-Africains ont également été étudiés en ICP-MS par Vorster et al., 2010 qui ont montré que l'isotopie du bore était liée au pH du sol et aux pratiques agricoles et que ces analyses permettaient de discriminer les vins. Dans l'étude de Guo et al., 2016, l'isotopie du bore a été mesurée dans 20 vins de 9 pays. La gamme des valeurs obtenues pour l'isotopie de cet élément dans ces échantillons s'étend entre +1.73 et 46.6 ‰. Quatre groupes d'échantillons se distinguent selon les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$. Le premier groupe comprend les vins d'Afrique et d'Océanie avec des valeurs autour de 44‰. Le second groupe regroupe les vins d'Europe avec des $\delta^{11}\text{B}$ de 22‰. Ces valeurs sont assez proches du troisième groupe correspondant aux vins Chinois et Américains ($\delta^{11}\text{B}$ de 16‰ en moyenne). Le dernier groupe réunit les vins d'Amérique du Sud avec des valeurs proche de 4‰. Le bore étant un élément léger, il se fractionne facilement et la gamme de valeurs est donc assez large, ce qui peut permettre l'utilisation de ICP-MS quadripolaire qui permet d'obtenir une précision suffisante pour discriminer des vins entre différents pays.

Si la vigne ne modifie pas drastiquement l'isotopie du bore, il devrait donc être possible d'utiliser cette information pour permettre l'authentification et la traçabilité d'origine du vin. A partir de cette mesure dans le vin, il serait possible de l'associer au pH du sol et d'émettre une hypothèse sur le type de sol où pousse la vigne. Toutefois, compte tenu du nombre important de facteurs qui influence les rapports isotopiques du bore, il sera difficile, voire impossible, de connaître le mécanisme responsable du fractionnement et d'expliquer totalement la valeur obtenue. Il est tout de même possible que chaque vignoble aura une signature isotopique du bore différente car les sols, l'eau d'irrigation et les engrais seront différents.

(22) *Limites de l'isotopie du bore*

Le principal problème dans l'analyse isotopique du bore est que c'est un élément léger. Il fractionne donc très facilement que ce soit dans l'environnement, dans la plante ou même pendant le protocole d'analyse. Les analyses doivent être réalisées de façon à ne pas favoriser ce phénomène. Par ailleurs, le bore a tendance à s'adsorber sur diverses parties de l'ICP-MS engendrant un effet mémoire qui peut augmenter la variabilité des rapports isotopiques du bore.

Il convient également de noter que les pratiques agricoles, comme la fertilisation par des engrais contenant du bore, peuvent influencer le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$. De même, le bore étant indispensable pour la plante, elle le métabolise et le fractionne probablement. Vorster et al., 2010 ont étudié l'isotopie du bore dans différentes parties de la plante et ont montré que l'isotopie du bore dans les feuilles n'étaient pas la même que celle du milieu de croissance de la plante. Cependant, une modification de l'isotopie du bore du milieu de croissance entraîne son augmentation dans les feuilles. Il y aurait donc un lien étroit entre l'isotopie du bore du milieu de culture et celle de la plante.

Il est important de noter que le rapport isotopique du bore mesuré dans le vin est directement relié à celui du sol mais il est également influencé par celui de l'eau d'irrigation, des engrais et du fractionnement (léger ou important) de la plante. L'influence des pratiques d'irrigation ou d'utilisation d'engrais sur l'isotopie du bore peut toutefois être utile pour distinguer différents vignobles.

g) Objectifs de la thèse

Cette thèse, réalisée en collaboration avec MHCS, a pour objectif principal de définir des indicateurs stables dans le temps qui permettraient d'authentifier un champagne appartenant au groupe MHCS et d'identifier l'origine géographique ou la nature de toutes les contrefaçons potentielles.

Pour atteindre cet objectif, différentes méthodes devront être développées et optimisées de façon à répondre aux questions suivantes :

- Existe-t-il des signatures uniques ou combinées, stables dans le temps, permettant d'identifier une contrefaçon de manière certaine ?
- Quelles sont les démarches et stratégies analytiques nécessaires pour caractériser l'origine géographique d'un produit contrefait et/ou authentique ?
- Quelles sont les variables d'ajustement à considérer et à pondérer pour tenir compte des caractéristiques du millésime (conditions climatiques, terroir, traitements éventuels, procédé) ?
- Dans quelle mesure, le procédé d'élaboration (cépage, fraction, levurage, adjuvants, prise de mousse, assemblage, type de cuves, foudres...) peut-il influencer les signatures des produits authentiques ?
- Comment évaluer la robustesse des bases de données de référence construites à partir de produit authentiques ? Quels sont les meilleurs outils statistiques ?

Pour répondre à ces questions la thèse sera divisée en trois grandes parties :

1. L'adaptation et l'optimisation des méthodes d'analyse des éléments trace et d'isotopie de Sr, Pb et B à la matrice champagne. Observer la robustesse et la précision des mesures inter / intra bouteilles.
2. L'étude du cycle d'élaboration du champagne : Analyser les raisins, les moûts, les vins tranquilles, les produits finis, un cycle temporel de bouteille, les intrants en éléments majeurs, traces et isotopie de Sr, Pb et B afin d'observer l'effet de l'élaboration mais aussi l'effet des millésimes et des cépages sur les données obtenues dans le but de comprendre les paramètres des produits finis et de les discriminer des autres vins effervescents et des contrefaçons.
3. Créer une base de données champagne robuste puis une base de données des autres vins effervescents concurrents et étrangers, comparer les bases de données, observer les différences, discriminer les champagnes des autres vins, identifier les variables les plus discriminantes.

Références :

ABO, F. (1984). Influence du bore et du manganèse sur la nutrition, le développement et la production du blé sur les sols de régions tempérée et aride. Université de Paris VII.

Albarède, F., & Beard, B. (2004). *Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes*. 40.

Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2003). Multielement Composition of Wines and Their Precursors Including Provenance Soil and Their Potentialities As Fingerprints of Wine Origin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(16), 4788-4798. <https://doi.org/10.1021/jf034145b>

Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2004). Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*, 85(1), 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.05.003>

Amargianitaki, M., & Spyros, A. (2017). NMR-based metabolomics in wine quality control and authentication. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 4(1), 9. <https://doi.org/10.1186/s40538-017-0092-x>

Anastasiadi, M., Chorianopoulos, N. G., Nychas, G.-J. E., & Haroutounian, S. A. (2009). Antilisterial Activities of Polyphenol-Rich Extracts of Grapes and Vinification Byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(2), 457-463. <https://doi.org/10.1021/jf8024979>

Angus, N. S., O'Keeffe, T. J., Stuart, K. R., & Miskelly, G. M. (2006). Regional classification of New Zealand red wines using inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 12(2), 170-176. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2006.tb00057.x>

Ariyama, K., Aoyama, Y., Mochizuki, A., Homura, Y., Kadokura, M., & Yasui, A. (2007). Determination of the Geographic Origin of Onions between Three Main Production Areas in Japan and Other Countries by Mineral Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(2), 347-354. <https://doi.org/10.1021/jf062613m>

- Ariyama, K., Shinozaki, M., & Kawasaki, A. (2012). Determination of the Geographic Origin of Rice by Chemometrics with Strontium and Lead Isotope Ratios and Multielement Concentrations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(7), 1628-1634. <https://doi.org/10.1021/jf204296p>
- Augagneur, S., Medina, B., & Grousset, F. (1997). Measurement of lead isotope ratios in wine by ICP-MS and its applications to the determination of lead concentration by isotope dilution. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 357(8), 1149-1152. <https://doi.org/10.1007/s002160050321>
- Baffi, C., & Trincerini, P. R. (2016). Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry. *European Food Research and Technology*, 242(9), 1411-1439. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2712-2>
- Balcaen, L., Moens, L., & Vanhaecke, F. (2010). Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes—A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(9-10), 769-786. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.06.005>
- Ballihaut, G., Claverie, F., Pécheyran, C., Mounicou, S., Grimaud, R., & Lobinski, R. (2007). Sensitive Detection of Selenoproteins in Gel Electrophoresis by High Repetition Rate Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(17), 6874-6880. <https://doi.org/10.1021/ac0709145>
- Banner, J. L. (2004). Radiogenic isotopes : Systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Science Reviews*, 65(3-4), 141-194. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00086-2)
- Barbaste, M., Halicz, L., Galy, A., Medina, B., Emteborg, H., C. Adams, F., & Lobinski, R. (2001). Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta*, 54(2), 307-317. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00651-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00651-2)
- Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B., & Lobinski, R. (2002). Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(2), 135-137. <https://doi.org/10.1039/b109559p>
- Bech, J., Cardus, J., Lasala, M., Bouleau, A., Lamouroux, M., Quantin, P., & Ségalen, P. (1983). Etudes des sols formés sur les granites du Maresme (Catalogne, Espagne). 13.
- Braschi, E., Marchionni, S., Priori, S., Casalini, M., Tommasini, S., Natarelli, L., Buccianti, A., Bucelli, P., Costantini, E. A. C., & Conticelli, S. (2018). From vine to wine : Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils as a geologic and pedologic characterisation of vineyards. *Data in Brief*, 18, 731-735. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.078>
- Brescia, M.A, Caldarola, V., De Giglio, A., Benedetti, D., Fanizzi, F. P., & Sacco, A. (2002). Characterization of the geographical origin of Italian red wines based on traditional and nuclear magnetic resonance spectrometric determinations. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 177-186. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01532-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01532-X)
- Brescia, Maria Antonietta, Košir, I. J., Caldarola, V., Kidrič, J., & Sacco, A. (2003). Chemometric Classification of Apulian and Slovenian Wines Using ^1H NMR and ICP-OES Together with HPICE Data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(1), 21-26. <https://doi.org/10.1021/jf0206015>

- Camin, F., Boner, M., Bontempo, L., Fauhl-Hassek, C., Kelly, S. D., Riedl, J., & Rossmann, A. (2017). Stable isotope techniques for verifying the declared geographical origin of food in legal cases. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 176-187. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.12.007>
- Capo, R. C., Stewart, B. W., & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00102-X)
- Castro, F., de Pinho, M., & Catarino, S. (s. d.). Strontium isotopic ratio $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ as a marker of terroir and its analytical determination in Portuguese wines. 10.
- Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy : Current and future practices in China. *Bioresource Technology*, 101(11), 3816-3824. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.040>
- Christoph, N., Hermann, A., & Wachter, H. (2015). 25 Years authentication of wine with stable isotope analysis in the European Union – Review and outlook. *BIO Web of Conferences*, 5, 02020. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20150502020>
- CIVC - La filière Champagne : Un acteur économique majeur. (2019). CIVC.
- Coelho, I., Castanheira, I., Bordado, J. M., Donard, O., & Silva, J. A. L. (2017). Recent developments and trends in the application of strontium and its isotopes in biological related fields. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 90, 45-61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.005>
- Coetzee, Paul P., & Vanhaecke, F. (2005). Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP–mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(6), 977-984. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0093-7>
- Coetzee, P.P., Greeff, L., & Vanhaecke, F. (2016). ICP-MS Measurement of $11\text{B}/10\text{B}$ Isotope Ratios in Grapevine Leaves and the Investigation of Possible Boron Isotope Fractionation in Grapevine Plants. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32(1). <https://doi.org/10.21548/32-1-1363>
- Coetzee, P.P., van Jaarsveld, F. P., & Vanhaecke, F. (2014). Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.027>
- Consonni, R., Cagliani, L. R., Guantieri, V., & Simonato, B. (2011). Identification of metabolic content of selected Amarone wine. *Food Chemistry*, 129(2), 693-699. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.008>
- Cozzolino, D., Smyth, H., Cynkar, W., Damberg, R., & Gishen, M. (2005). Usefulness of chemometrics and mass spectrometry-based electronic nose to classify Australian white wines by their varietal origin. *Talanta*, 68(2), 382-387. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.08.057>
- Crews, H. M., Massey, R. C., McWeeny, D. J., Dean, J. R., & Ebdon, L. (1988). Some applications of isotope analysis of lead in food by ICP-MS. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 93(3), 464. <https://doi.org/10.6028/jres.093.120>
- Danezis, G. P., Tsagkaris, A. S., Camin, F., Brusica, V., & Georgiou, C. A. (2016). Food authentication : Techniques, trends & emerging approaches. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.026>
- Dean, J. R., Ebdon, L., & Massey, R. C. (1990). Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma—Mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 7(1), 109-116. <https://doi.org/10.1080/02652039009373827>

Dehelean, A., & Voica, C. (2012). DETERMINATION OF LEAD AND STRONTIUM ISOTOPE RATIOS IN WINES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY. 10.

Devulder, V., Degryse, P., & Vanhaecke, F. (2013). Development of a Novel Method for Unraveling the Origin of Natron Flux Used in Roman Glass Production Based on B Isotopic Analysis via Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 85(24), 12077-12084. <https://doi.org/10.1021/ac403176c>

Devulder, V., Gerdes, A., Vanhaecke, F., & Degryse, P. (2015). Validation of the determination of the B isotopic composition in Roman glasses with laser ablation multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 105, 116-120. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.08.038>

Devulder, V., Vanhaecke, F., Shortland, A., Mattingly, D., Jackson, C., & Degryse, P. (2014). Boron isotopic composition as a provenance indicator for the flux raw material in Roman natron glass. *Journal of Archaeological Science*, 46, 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.009>

Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., Inga, M., Ostera, H. A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J., & Wunderlin, D. A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines : Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7854-7865. <https://doi.org/10.1021/jf2007419>

Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., Manzini, D., Papotti, G., & Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.086>

Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., & Marchetti, A. (2013). Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator : A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141(3), 2779-2787. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.108>

Durante, C., Bertacchini, L., Bontempo, L., Camin, F., Manzini, D., Lambertini, P., Marchetti, A., & Paolini, M. (2016). From soil to grape and wine : Variation of light and heavy elements isotope ratios. *Food Chemistry*, 210, 648-659. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.108>

Duteurtre, B. (2010). *La Champagne—De la tradition à la science*. Lavoisier TEC&DOC.

Dutra, S. V., Adami, L., Marcon, A. R., Carnieli, G. J., Roani, C. A., Spinelli, F. R., Leonardelli, S., & Vanderlinde, R. (2013). Characterization of wines according the geographical origin by analysis of isotopes and minerals and the influence of harvest on the isotope values. *Food Chemistry*, 141(3), 2148-2153. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.04.106>

Ellam, R. M. (2010). The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3490-3492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.037>

Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Barre, J. P. G., Vacchina, V., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2020). Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines. *Food Chemistry*, 303, 125277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>

Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>

- Evans, C. M., & Sparks, D. L. (1983). On the chemistry and mineralogy of boron in pure and in mixed systems: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 14(9), 827-846. <https://doi.org/10.1080/00103628309367412>
- Fernández, B., Claverie, F., Pécheyrans, C., Donard, O. F. X., & Claverie, F. (2007). Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(10), 951-966. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.08.008>
- Fiket, Ž., Mikac, N., & Kniewald, G. (2011). Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry*, 126(3), 941-947. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.091>
- Fortunato, G., Mumic, K., Wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J. O., & Gremaud, G. (2004). Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2), 227. <https://doi.org/10.1039/b307068a>
- Fotakis, C., Kokkotou, K., Zoumpoulakis, P., & Zervou, M. (2013). NMR metabolite fingerprinting in grape derived products: An overview. *Food Research International*, 54(1), 1184-1194. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.03.032>
- France AgriMer -2016- le marché mondial effervescents du vin effervescent. (2016). France AgriMer.
- Franke, B. M., Koslitz, S., Micaux, F., Piantini, U., Maury, V., Pfammatter, E., Wunderli, S., Gremaud, G., Bosset, J.-O., Hadorn, R., & Kreuzer, M. (2008). Tracing the geographic origin of poultry meat and dried beef with oxygen and strontium isotope ratios. *European Food Research and Technology*, 226(4), 761-769. <https://doi.org/10.1007/s00217-007-0588-x>
- Galgano, F., Favati, F., Caruso, M., Scarpa, T., & Palma, A. (2008). Analysis of trace elements in southern Italian wines and their classification according to provenance. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 1808-1815. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.01.015>
- García-Sánchez, F., Simón-Grao, S., Martínez-Nicolás, J. J., Alfosea-Simón, M., Liu, C., Chatzissavvidis, C., Pérez-Pérez, J. G., & Cámara-Zapata, J. M. (2020). Multiple stresses occurring with boron toxicity and deficiency in plants. *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122713. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122713>
- Geană, E.-I., Sandru, C., Stanciu, V., & Ionete, R. E. (2017). Elemental Profile and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio as Fingerprints for Geographical Traceability of Wines: An Approach on Romanian Wines. *Food Analytical Methods*, 10(1), 63-73. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0550-2>
- Geana, I., Iordache, A., Ionete, R., Marinescu, A., Ranca, A., & Culea, M. (2013). Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chemistry*, 138(2-3), 1125-1134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.104>
- Geilert, S., & Vogl, J. (2015). Boron Isotope Fractionation in Bell Pepper. *Mass Spectrometry & Purification Techniques*, 01(01). <https://doi.org/10.4172/2469-9861.1000101>
- Ghezzi, L., Arienzo, I., Buccianti, A., Demarchi, G., & Petrini, R. (2018). Highly radiogenic Sr-isotopic signature and trace element content of grape musts from northern Piedmont vineyards (Italy). *European Food Research and Technology*, 244(6), 1027-1035. <https://doi.org/10.1007/s00217-017-3022-z>
- Godelmann, R., Fang, F., Humpfer, E., Schütz, B., Bansbach, M., Schäfer, H., & Spraul, M. (2013). Targeted and Nontargeted Wine Analysis by ^1H NMR Spectroscopy Combined with Multivariate Statistical Analysis. Differentiation of Important Parameters: Grape Variety, Geographical Origin, Year of Vintage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(23), 5610-5619. <https://doi.org/10.1021/jf400800d>

- Godelmann, R., Kost, C., Patz, C.-D., Ristow, R., & Wachter, H. (2016). Quantitation of Compounds in Wine Using ^1H NMR Spectroscopy : Description of the Method and Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 99(5), 1295-1304. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.15-0318>
- Gonzalvez, A., Armenta, S., & de la Guardia, M. (2009). Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1295-1311. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.08.001>
- González, A., Llorens, A., Cervera, M. L., Armenta, S., & de la Guardia, M. (2009). Elemental fingerprint of wines from the protected designation of origin Valencia. *Food Chemistry*, 112(1), 26-34. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.043>
- Goossens, J., Moens, L., & Dams, R. (1994). Determination of lead by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry comparing several calibration techniques. *Analytica Chimica Acta*, 293(1-2), 171-181. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00089-1](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00089-1)
- Gourcy, L., Winckel, A., Baran, N., Brenot, A., & Gutierrez, A. (s. d.). Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche du BRGM 2007. 173.
- Gremaud, G., Quaille, S., Piantini, U., Pfammatter, E., & Corvi, C. (2004). Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *European Food Research and Technology*, 219(1), 97-104. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0919-0>
- Grousset, F. E., & Biscaye, P. E. (2005). Tracing dust sources and transport patterns using Sr, Nd and Pb isotopes. *Chemical Geology*, 222(3-4), 149-167. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.05.006>
- Grousset, F. E., Quétel, C. R., Thomas, Bertrand., Buat-Menard, Patrick., Donard, O. F. X., & Bucher, Alain. (1994). Transient Pb Isotopic Signatures in the Western European Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28(9), 1605-1608. <https://doi.org/10.1021/es00058a011>
- Guo, W., Wu, Z., Hu, S., Jin, L., Qiu, K., Guo, Q., & Gan, Y. (2016). Gas collision for improving the precision and accuracy of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios determination in ICP-QMS and its application to determining wine provenance. *RSC Advances*, 6(53), 47394-47401. <https://doi.org/10.1039/C6RA05172C>
- Gupta, D. K., Deb, U., Walther, C., & Chatterjee, S. (2018). Strontium in the Ecosystem : Transfer in Plants via Root System. In D. K. Gupta & C. Walther (Éds.), *Behaviour of Strontium in Plants and the Environment* (p. 1-18). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-66574-0_1
- Hong, G., Antaris, A. L., & Dai, H. (2017). Near-infrared fluorophores for biomedical imaging. *Nature Biomedical Engineering*, 1(1), 0010. <https://doi.org/10.1038/s41551-016-0010>
- Horn, P., Hölzl, S., Todt, W., & Matthies, D. (1998). Isotope Abundance Ratios of Sr In Wine Provenance Determinations, in A Tree-Root Activity Study, and Of Pb in A Pollution Study on Tree-Rings. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 34(1-2), 31-42. <https://doi.org/10.1080/10256019708036329>
- Hu, X., & Ding, Z. (2009). Lead/Cadmium Contamination and Lead Isotopic Ratios in Vegetables Grown in Peri-Urban and Mining/Smelting Contaminated Sites in Nanjing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(1), 80-84. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9562-y>
- Iglesias, M., Besalú, E., & Anticó, E. (2007). Internal Standardization–Atomic Spectrometry and Geographical Pattern Recognition Techniques for the Multielement Analysis and Classification of Catalanian Red Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(2), 219-225. <https://doi.org/10.1021/jf0629585>
- Inghram, M. G. (1946). The Isotopic Constitution of Tungsten, Silicon, and Boron. *Physical Review*, 70(9-10), 653-660. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.653>

Irrgeher, J., & Prohaska, T. (2016). Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS - A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(2), 369-385. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9025-3>

Jakubowski, N., Brandt, R., Stuewer, D., Eschnauer, H. R., & Görtges, S. (1999). Analysis of wines by ICP-MS : Is the pattern of the rare earth elements a reliable fingerprint for the provenance? *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 364(5), 424-428. <https://doi.org/10.1007/s002160051361>

Jean-Nicolas Mouretin. (2016). Beaux vins. <https://beaux-vins.com/2016/09/rudy-kurniawan-le-plus-grand-faussaire-de-vin/>.

Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace Elements in Soils and Plants*.

Kamal, M., & Karoui, R. (2015). Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products : A review. *Trends in Food Science & Technology*, 46(1), 27-48. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.007>

Kaufmann, A. (1998). Lead in wine. *Food Additives and Contaminants*, 15(4), 437-445. <https://doi.org/10.1080/02652039809374664>

Kelly, S., Heaton, K., & Hoogewerff, J. (2005). Tracing the geographical origin of food : The application of multi-element and multi-isotope analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 16(12), 555-567. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.08.008>

Kment, P., Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., & Rohlová, L. (2005). Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 91(1), 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.010>

Koch, J., von Bohlen, A., Hergenröder, R., & Niemax, K. (2004). Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *J. Anal. At. Spectrom.*, 19(2), 267-272. <https://doi.org/10.1039/B310512A>

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., & Mihaljevič, M. (2008). Lead isotopes in environmental sciences : A review. *Environment International*, 34(4), 562-577. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005>

Kunkee, R. E., & Eschnauer, H. R. (2016). *Grape and Wine Biotechnology*.

Larcher, R., Nicolini, G., & Pangrazzi, P. (2003). Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(20), 5956-5961. <https://doi.org/10.1021/jf021064r>

Lecat, B., Brouard, J., & Chapuis, C. (2017). Fraud and counterfeit wines in France : An overview and perspectives. *British Food Journal*, 119(1), 84-104. <https://doi.org/10.1108/BFJ-09-2016-0398>

Lim, M. P., & McBride, M. B. (2015). Arsenic and lead uptake by Brassicas grown on an old orchard site. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 656-663. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.082>

Liu, W.-J., Liu, C.-Q., Zhao, Z.-Q., Xu, Z.-F., Liang, C.-S., Li, L., & Feng, J.-Y. (2013). Elemental and strontium isotopic geochemistry of the soil profiles developed on limestone and sandstone in karstic terrain on Yunnan-Guizhou Plateau, China : Implications for chemical weathering and parent materials. *Journal of Asian Earth Sciences*, 67-68, 138-152. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2013.02.017>

López-Rituerto, E., Savorani, F., Avenoza, A., Busto, J. H., Peregrina, J. M., & Engelsen, S. B. (2012). Investigations of La Rioja Terroir for Wine Production Using ¹ H NMR Metabolomics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(13), 3452-3461. <https://doi.org/10.1021/jf204361d>

- Mackay, A. K., Taylor, M. P., Munksgaard, N. C., Hudson-Edwards, K. A., & Burn-Nunes, L. (2013). Identification of environmental lead sources and pathways in a mining and smelting town : Mount Isa, Australia. *Environmental Pollution*, 180, 304-311. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.007>
- Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., Mattei, M., & Conticelli, S. (2013). High-Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(28), 6822-6831. <https://doi.org/10.1021/jf4012592>
- Marchionni, S., Bucciante, A., Bollati, A., Braschi, E., Cifelli, F., Molin, P., Parotto, M., Mattei, M., Tommasini, S., & Conticelli, S. (2016). Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chemistry*, 190, 777-785. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.026>
- Marengo, E., & Aceto, M. (2003). Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines. *Food Chemistry*, 81(4), 621-630. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00564-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00564-2)
- Margetic, V., Pakulev, A., Stockhaus, A., Bolshov, M., Niemax, K., & Hergenröder, R. (2000). A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(11), 1771-1785. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00275-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00275-5)
- Marguí, E., Iglesias, M., Queralt, I., & Hidalgo, M. (2006). Lead isotope ratio measurements by ICP-QMS to identify metal accumulation in vegetation specimens growing in mining environments. *Science of The Total Environment*, 367(2-3), 988-998. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.03.036>
- Martin Coralie, C. (2015). La spectroscopie Raman pour la lutte contre la contrefaçon et pour la sécurisation de la filière vin.
- Medina, B., Augagneur, S., Barbaste, M., Grousset, F. E., & Buat-Menard, P. (2000). Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines. *Food Additives and Contaminants*, 17(6), 435-445. <https://doi.org/10.1080/02652030050034019>
- Meier-Augenstein, W., Kemp, H. F., & Hardie, S. M. L. (2012). Detection of counterfeit scotch whisky by ^2H and ^{18}O stable isotope analysis. *Food Chemistry*, 133(3), 1070-1074. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.084>
- Mercurio, M., Grilli, E., Odierna, P., Morra, V., Prohaska, T., Coppola, E., Grifa, C., Buondonno, A., & Langella, A. (2014). A 'Geo-Pedo-Fingerprint' (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma*, 230-231, 64-78. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.006>
- Mihaljevič, M. (2015). Trace elements and the lead isotopic record in marula (*Sclerocarya birrea*) tree rings and soils near the Tsumeb smelter, Namibia. 226(6), 177.
- Mihaljevič, Martin, Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., & Chrastný, V. (2006). Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils—Tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.025>
- Mike Steinberger. (2009). Vin : Le plus grand canular de l'histoire. <http://www.slate.fr/story/9425/vin-le-plus-grand-canular-de-lhistoire>.
- Minoja, A. P., & Napoli, C. (2014). NMR screening in the quality control of food and nutraceuticals. *Food Research International*, 63, 126-131. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.04.056>

Možná, V., Pisonero, J., Holá, M., Kanický, V., & Günther, D. (2006). Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21(11), 1194-1201. <https://doi.org/10.1039/B606988F>

Nagore Grijalba. (2017). Wine counterfeiting: Development of fast, non-destructives and multifactorial laser-based spectrochemical methods for authentication of bottled wine. 430.

Ndung'u, K., Hibdon, S., Véron, A., & Flegal, A. R. (2011). Lead isotopes reveal different sources of lead in balsamic and other vinegars. *Science of The Total Environment*, 409(14), 2754-2760. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.001>

Novak, M., Mikova, J., Krachler, M., Kosler, J., Erbanova, L., Prechova, E., Jackova, I., & Fottova, D. (2010). Radial distribution of lead and lead isotopes in stem wood of Norway spruce : A reliable archive of pollution trends in Central Europe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15), 4207-4218. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.059>

OIV - 2014 World Viticultural statistics. (2014). OIV.

OIV - 2019 Statistical Report on World Viticulture. (2019). OIV.

OIV- Focus the global sparkling wine market. (2020). OIV.

Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269-298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>

Pereira, G. E., Gaudillere, J.-P., Leeuwen, C. van, Hilbert, G., Maucourt, M., Deborde, C., Moing, A., & Rolin, D. (2006). ¹H NMR metabolite fingerprints of grape berry : Comparison of vintage and soil effects in Bordeaux grapevine growing areas. *Analytica Chimica Acta*, 563(1-2), 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.007>

Peterson, L. A., & Newman, R. C. (1976). Influence of Soil pH on the Availability of Added Boron. *Soil Science Society of America Journal*, 40(2), 280-282. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000020023x>

Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F. F., Buccianti, A., Marcuzzo, P., & Tomasi, D. (2015). The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards : A tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry*, 170, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.051>

Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(9), 941-949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>

Prohaska, T., Wenzel, W. W., & Stingeder, G. (2005). ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2-3), 243-250. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.11.028>

Prohaska, Thomas, Latkoczy, C., Schultheis, G., Teschler-Nicola, M., & Stingeder, G. (2002). Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(8), 887-891. <https://doi.org/10.1039/b203314c>

Przyśwa Eric. (2014). La contrefaçon sur le marché des vins et spiritueux (p. 69).

R. Almeida, C. M., & S.D. Vasconcelos, M. T. (1999). Determination of lead isotope ratios in port wine by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-treatment by UV-irradiation. *Analytica Chimica Acta*, 396(1), 45-53. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00356-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00356-6)

- Ricard, E., Pécheyran, C., Sanabria Ortega, G., Prinzhofer, A., & Donard, O. F. X. (2011). Direct analysis of trace elements in crude oils by high-repetition-rate femtosecond laser ablation coupled to ICPMS detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(6), 2153-2165. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4403-3>
- Rodushkin, I., Ödman, F., & Appelblad, P. K. (1999). Multielement Determination and Lead Isotope Ratio Measurement in Alcoholic Beverages by High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 12(4), 243-257. <https://doi.org/10.1006/jfca.1999.0830>
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Jimi, S., Candelone, J.-P., Boutron, C. F., Teissedre, P.-L., & Adams, F. C. (1998). Lead Concentrations and Isotopic Signatures in Vintages of French Wine between 1950 and 1991. *Environmental Research*, 78(2), 161-167. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3812>
- Rosner, M., Pritzkow, W., Vogl, J., & Voerkelius, S. (2011). Development and Validation of a Method to Determine the Boron Isotopic Composition of Crop Plants. *Analytical Chemistry*, 83(7), 2562-2568. <https://doi.org/10.1021/ac102836h>
- Rundel, P. W. (1989). *Stable Isotopes in Ecological Research* (Springer, Vol. 28).
- Russo, R. E., Suen, T. W., Bol'shakov, A. A., Yoo, J., Sorkhabi, O., Mao, X., Gonzalez, J., Oropeza, D., & Zorba, V. (2011). Laser plasma spectrochemistry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(8), 1596. <https://doi.org/10.1039/c1ja10107b>
- Šelih, V. S., Šala, M., & Drgan, V. (2014). Multi-element analysis of wines by ICP-MS and ICP-OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chemistry*, 153, 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.12.081>
- Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M., Iyer, S. S., Héberger, K., & Vanhaecke, F. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(15), 2111-2115. <https://doi.org/10.1002/rcm.2034>
- Sighinolfi, S., Durante, C., Lisa, L., Tassi, L., & Marchetti, A. (2018). Influence of Chemical and Physical Variables on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios Determination for Geographical Traceability Studies in the Oenological Food Chain. *Beverages*, 4(3), 55. <https://doi.org/10.3390/beverages4030055>
- Sperkova, J., & Suchanek, M. (2005). Multivariate classification of wines from different Bohemian regions (Czech Republic). *Food Chemistry*, 93(4), 659-663. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.044>
- Stockley, C. S., Smith, L. H., Tiller, the late K. G., Gulson, B. L., Osborn, C. D., & Lee, T. H. (2003). Lead in wine : A case study on two varieties at two wineries in South Australia. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 9(1), 47-55. <https://doi.org/10.1111/j.1755-0238.2003.tb00231.x>
- Taylor, V. F., Longrich, H. P., & Greenough, J. D. (2003). Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(4), 856-860. <https://doi.org/10.1021/jf025761v>
- Tescione, I., Marchionni, S., Mattei, M., Tassi, F., Romano, C., & Conticelli, S. (2015). A Comparative $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Study in Red and White Wines to Validate its Use as Geochemical Tracer for the Geographical Origin of Wine. *Procedia Earth and Planetary Science*, 13, 169-172. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.039>
- Thiel, G., Geisler, G., Blechschmidt, I., & Danzer, K. (2004). Determination of trace elements in wines and classification according to their provenance. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(6), 1630-1636. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2444-6>

- Thode, H. G., Macnamara, J., Lossing, F. P., & Collins, C. B. (1948). Natural Variations in the Isotopic Content of Boron and its Chemical Atomic Weight. *Journal of the American Chemical Society*, 70(9), 3008-3011. <https://doi.org/10.1021/ja01189a051>
- Trade in counterfeit and pirated goods : Mapping the economic impact (p. 383-394). (2017). EUIPO. <http://link.springer.com/10.1007/s12117-017-9308-5>
- Trejos, T., Montero, S., & Almirall, J. R. (2003). Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(8), 1255-1264. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1968-0>
- Ugarte, A., Unceta, N., Pécheyran, C., Goicolea, M. A., & Barrio, R. J. (2011). Development of matrix-matching hydroxyapatite calibration standards for quantitative multi-element LA-ICP-MS analysis : Application to the dorsal spine of fish. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(7), 1421. <https://doi.org/10.1039/c1ja10037h>
- Usman, A., Ander, E. L., Bailey, E. H., Nelms, S., Pashley, V., Young, S. D., & Chenery, S. R. (2018). Optimisation of a current generation ICP-QMS and benchmarking against MC-ICP-MS spectrometry for the determination of lead isotope ratios in environmental samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(12), 2184-2194. <https://doi.org/10.1039/C8JA00290H>
- Vanderpool, R. A., & Johnson, P. E. (1992). Boron isotope ratios in commercial produce and boron-10 foliar and hydroponic enriched plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40(3), 462-466. <https://doi.org/10.1021/jf00015a020>
- Vanhaecke, F., & Degryse, P. (s. d.). *Fundamentals and applications using ICPMS*.
- Vanhaecke, Frank, Balcaen, L., & Malinovsky, D. (2009). Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(7), 863. <https://doi.org/10.1039/b903887f>
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., & Chivas, A. R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162(1-2), 155-169. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90009-4)
- Vinciguerra, V., Stevenson, R., Pedneault, K., Poirier, A., Hélie, J.-F., & Widory, D. (2016). Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chemistry*, 210, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.017>
- Voerkelius, S., Lorenz, G. D., Rummel, S., Quérel, C. R., Heiss, G., Baxter, M., Brach-Papa, C., Deters-Itzelsberger, P., Hoelzl, S., Hoogewerff, J., Ponzevera, E., Van Bockstaele, M., & Ueckermann, H. (2010). Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chemistry*, 118(4), 933-940. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.04.125>
- Vorster, C., Greeff, L., & Coetzee, P. P. (2010). The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *S. Afr. J. Chem.*, 8.
- Wajsman, N. (2016). LE COÛT ÉCONOMIQUE DES ATTEINTES AUX DROITS DE PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE DANS LES SECTEURS DES BOISSONS ALCOOLIQUES ET DU VIN. EUIPO.
- Walder, A. J., & Freedman, P. A. (1992). Isotopic Ratio Measurement Using a double focusing magnetic sector mass analyser with an inductively coupled plasma as an ion source.
- Wieser, M. E., Iyer, S. S., Krouse, H. R., & Cantagallo, M. I. (2001). Variations in the boron isotope composition of *Collea arabica* beans. *Applied Geochemistry*, 6.

Yang, L. (2009). Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS : A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(6), 990-1011. <https://doi.org/10.1002/mas.20251>

Zhao, Y., Zhang, B., Chen, G., Chen, A., Yang, S., & Ye, Z. (2014). Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability. *Food Chemistry*, 145, 300-305. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.062>

Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin – Les méthodes d'authentification

Type de produit	Origine	Nombres d'échantillons	Paramètres analysés	Instruments	Précision de ^{87/86} Sr (RSD%)	Référence
Vin	Allemagne	/	δ18O / ^{87/86} Sr	TIMS /IRMS	0,02	Horn et al.,1998
Vin	Portugal / France	6	^{87/86} Sr	ICP-MS	0,41	Almeida et al.,2001
Vin	France, Chili, USA, Australia, Portugal, Afrique du Sud	11	^{87/86} Sr	MC-ICP-MS	0,0013 - 0,0165	Barbaste et al.,2002
Vin	Portugal	8	^{87/86} Sr	ICP-MS	0,2 - 0,7	Almeida et al.,2004
Vin	Afrique du Sud	67	Rb, Li, Sc, B, δ11B, ^{87/86} Sr	ICP-MS	0,09	Vorster et al.,2010
Vin	Roumanie	13	Isotopes du Pb, Ni, Cr, Cd, As, Pb, ^{87/86} Sr	ICP-MS	0,08	Dehelean et al.2012
Vin	Argentine	48	Multi-élémentaires, ^{87/86} Sr	TIMS / ICP-MS	0,036	Di Paola-Naranjo et al., 2011
Vin	Italie	45	^{87/86} Sr	TIMS	0,001	Marchionni et al.,2013
Vin	Italie	/	multi-élémentaires, ^{87/86} Sr	MC-ICP-MS / ICP-MS	0,005	Mercurio et al., 2014
Vin	Italie	186	^{87/86} Sr	MC-ICP-MS	0,002	Durante et al.,2015
Vin	Italie	18	^{87/86} Sr	TIMS	0,0023	Tescione et al.,2015
Vin effervescent	Italie	30	^{87/86} Sr	TIMS	0,003	Petrini et al.,2015
Vin	Portugal	22	^{87/86} Sr	ICP-MS	/	Fernandes et al.,2015
Vin	Italie	42	^{87/86} Sr	TIMS	0,001	Marchionni et al.,2016
Vin	Roumanie	21	multi-élémentaires, ^{87/86} Sr	ICP-MS	0,0099 - 0,537	Geana et al.,2016
Vin	Portugal	12	^{87/86} Sr	ICP-MS	/	Catarino et al.,2016
Vin	Canada	17	^{87/86} Sr	TIMS	0,002	Vinciguerra et al.,2016
Vin	Italie	16	multi-élémentaires, ^{87/86} Sr	TIMS	0,0045	Ghezzi et al.,2018
Vin	Italie	37	^{87/86} Sr	TIMS	0,002	Braschi et al.,2018
Vin	France, Chine, Inconnue	60	multi-élémentaires, ^{87/86} Sr	MC-ICP-MS	0,002	Epova et al.,2019
Vin	Italie	/	^{87/86} Sr	MC-ICP-MS	/	Durante et al., 2013
Vin	Italie	13	^{87/86} Sr	MC-ICP-MS	/	Durante et al., 2015
Vin	Portugal	9	^{87/86} Sr	ICP-MS	/	Ribeiro et al., 2014

Tableau 1-5 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse multi-élémentaires

Type de produit	Origine	Nombres d'échantillons	Paramètres analysés	Instruments	Référence
Vin	Espagne	133	Ba, Li, Fe, Rb, Mn	ICP-MS	Latorre et al., 1990
Vin	Suisse	/	Al, B, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Zn	ICP-MS	Gremaud et al.,2004
Vin	Italie	120	61 éléments	ICP-MS	Galgano et al.,2008
Vin	Roumanie	60	Cr, Ni, Rb, Sr, Ag, Zn, Mn, Cu, Co, V, Pb, Be	ICP-MS	Geana et al.,2013
Vin	Californie	65	Zn, Be, Cd, As, Ni, Pb, Mg, Th, Ca, Co, Sr, V, Cr, Mn and Li	ICP-MS	Hopfer et al.,2015
Vin	République Tchèque	6	Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Ni, Pb, Rb, Sr, Sb, Tl, U, V and Zn	ICP-MS	Kment et al.,2005
Vin	Croatie	9	Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn.	ICP-MS	Kruzlicova et al.,2013
Vin	Turquie	43	Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	ICP-MS	Alkis et al.,2014
Vin	Portugal	/	52 éléments	ICP-MS	Almeida et al., 2003
Vin	Afrique du Sud	120	Li, B, Mg, Al, Ca, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba, Tl, U	ICP-MS	Coetzee et al.,2014
Vin	12 countries	12	K, Ca, Na, Mg, Al, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn	ICP-MS	Pohl et al., 2007
Vin	Australie	1397	56 éléments	ICP-MS	Martin et al.,2012
Vin	Argentin	57	Li, Be, V, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, Hg, Tl, Pb, and Bi	ICP-MS	Azcarate et al., 2015
Vin	Slovénie	272	17 éléments	ICP-MS / ICP AES	Šelih et al., 2014
Vin effervescent	France , Espagne	35	Zn, Mn, Fe, Cu, Al, Sr, Ba, P, Mg, Ca, Na, K, Pb, Cd, Ni, As	ICP AES	Jos et al., 2003
Vin effervescent	Espagne	18	Al, As, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Zn	ICP AES	Jos et al., 2004
Vin effervescent	Italie	4	Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V and Zn	ICP-MS	Pepi et al.,2017

Tableau 1-67 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du Sr

Chapitre 1 : Un impact économique mondial du vin – Les méthodes d'authentification

Type de produit	Origine	Nombres d'échantillons	Paramètres analysés	Instruments	Précision de $^{206/207}\text{Pb}$ (RSD%)	Référence
Vin	Italie, Australie	6	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,7	Crew et al.,1988
Vin	France	19	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,05	Rosman et al.,1998
Vin	Portugal	24	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,3	Almeida et al.,1999
Vin	Portugal	8	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,3	Almeida et al.,1999
Vin	France	/	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,3 - 0,8	Médina et al.,2000
Vin	Uruguay, Australie, Espagne, Californie, Chine, Italie, Caada, Afrique du Sd, Chili, France	20	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,14	Barbaste et al.,2001
Vin	Italie	83	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,01- 0,03	Larcher et al.,2003
Vin	Australie	2	Pb, isotopes du Pb	TIMS	/	Stockley et al.,2003
Vin	Portugal	4	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,85-1	Almeida et al.,2003
Vin	République Tchèque	19	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	0,3	Mihaljevic et al.,2006
Vin	Roumanie	13	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	/	Dehelean et al.,2012
Vin	Brésil	94	Pb, isotopes du Pb	ICP-MS	/	Almeida et al.,2016
Vin	France, Chine, Inconnue	60	Pb, isotopes du Pb	MC-ICP-MS	0,01	Epova et al.,2020
Vin	Italie	33	30 éléments, isotopes du Pb et Sr	ICP-MS	0,48	Bora et al., 2017
Vin	Roumanie	10	30 éléments, isotopes du Pb et Sr	ICP-MS	0,56	Bora et al., 2018

Tableau 1-78 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du B

Type de produit	Origine	Nombres d'échantillons	Paramètres analysés	Instruments	Précision de $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ (SD)	Référence
Vin	Brésil	89	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS / ICP AES	0,003	Almeida et al., 2017
Vin	Afrique du Sud	67	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, $^{87/86}\text{Sr}$	ICP-MS	0,015	Vorster et al., 2010
Vin	Australie	34	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS	0,002 - 0,004	Coetzee et al., 2005
Vin et Raisin	Afrique du Sud	6	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS	0,005 - 0,02	Coetzee et al., 2010
Vin	Argentine, Chili, Etats-Unis, Italie, Chine, Allemagne, France, Australie, Afrique du Sud	20	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	ICP-MS	0,002 - 0,005	Guo et al., 2016

Tableau 1-8 : Articles scientifiques étudiant l'authenticité, la provenance et l'origine géographique des vins utilisant l'analyse isotopique du Pb

**Chapitre 2 : Procédures analytiques pour la
détermination des compositions multi-
élémentaire et isotopiques de la matrice
champagne**

Partout dans le monde, les consommateurs exigent de plus en plus d'informations sur la qualité et l'origine des produits alimentaires afin d'être rassurés. La détection de la fraude alimentaire, y compris la modification, l'étiquetage erroné, la substitution ou l'altération de tout produit alimentaire, est l'un des enjeux les plus importants et les plus difficiles auxquels l'industrie alimentaire est confrontée. Le retraçage de l'origine géographique et de l'authenticité des aliments peut détecter la fausse description, la substitution d'ingrédients moins chers et la falsification, ainsi que l'étiquetage d'origine incorrecte. L'intérêt croissant pour la lutte contre la fraude et la protection des consommateurs a conduit à l'extension de la recherche scientifique et au développement de méthodes analytiques efficaces pour le contrôle de l'authenticité des aliments.

La détermination de l'origine géographique des aliments et son authentification nécessitent l'utilisation de techniques analytiques de pointe. Le nombre d'approches analytiques reconnues fondées sur la détermination de la composition élémentaire, des composants organiques, des rapports des isotopes stables et des spécifications génétiques ont été appliqués avec succès aux déterminations de la provenance de divers produits alimentaires (Drivelos & Georgiou, 2012; Gonzalvez et al., 2009). La variation naturelle de la concentration élémentaire et de la composition isotopique de Sr, Pb et B est une approche relativement nouvelle qui tient compte de leur origine géographique, géologique et les transformations au cours de l'élaboration (Baffi & Trincherini, 2016; Balcaen et al., 2010; Coelho et al., 2017; Zhao et al., 2014).

Les méthodes d'analyse traditionnellement utilisées comme l'analyse élémentaires et isotopiques de Sr, Pb et du B ont fait leurs preuves pour la traçabilité alimentaire. De plus, les développements instrumentaux ont rendu les données isotopiques obtenues par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) compétitives avec celles obtenues par TIMS, la technique de référence dans le domaine de l'analyse isotopique (Walczyk, 2004). Le MC-ICP-MS (Vanhaecke et al., 2009; Yang, 2009) est désormais reconnue comme étant une technique confirmée utilisée pour fournir une détection très juste et précise de petites variations isotopiques (Irrgeher & Prohaska, 2016).

Donc le but principal de cette étude est testé l'applicabilité des méthodes de traçage à l'aide des analyses multi-élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B pour l'évaluation de l'origine géographique du champagne, une boisson à base de matières premières d'origine végétale.

Le champagne est un produit presque inconnu, jusqu'à aujourd'hui, car il n'a jamais été étudié au niveau élémentaire et surtout en isotopie des éléments dit non traditionnels.

Ce chapitre vise à présenter la méthode d'analyse multi-élémentaire et la méthode d'analyse de l'isotopique du Sr, Pb et B d'une matrice très peu étudiée, le champagne. Elles ont été développées dans le but d'obtenir les résultats expérimentaux les plus fiables, justes et précis. Le développement analytique présenté dans ce chapitre se base seulement sur le matériau de référence Champagne « fait maison » et comprend les étapes suivantes : (1) la préparation de l'échantillon (y compris les étapes de

pré-traitement, de digestion, de purification de la matrice et de l'optimisation des appareils si besoin), (2) l'analyse élémentaire et isotopique. Le schéma figure 2-1 présente l'approche analytique générale appliqué lors de la thèse pour tous les échantillons

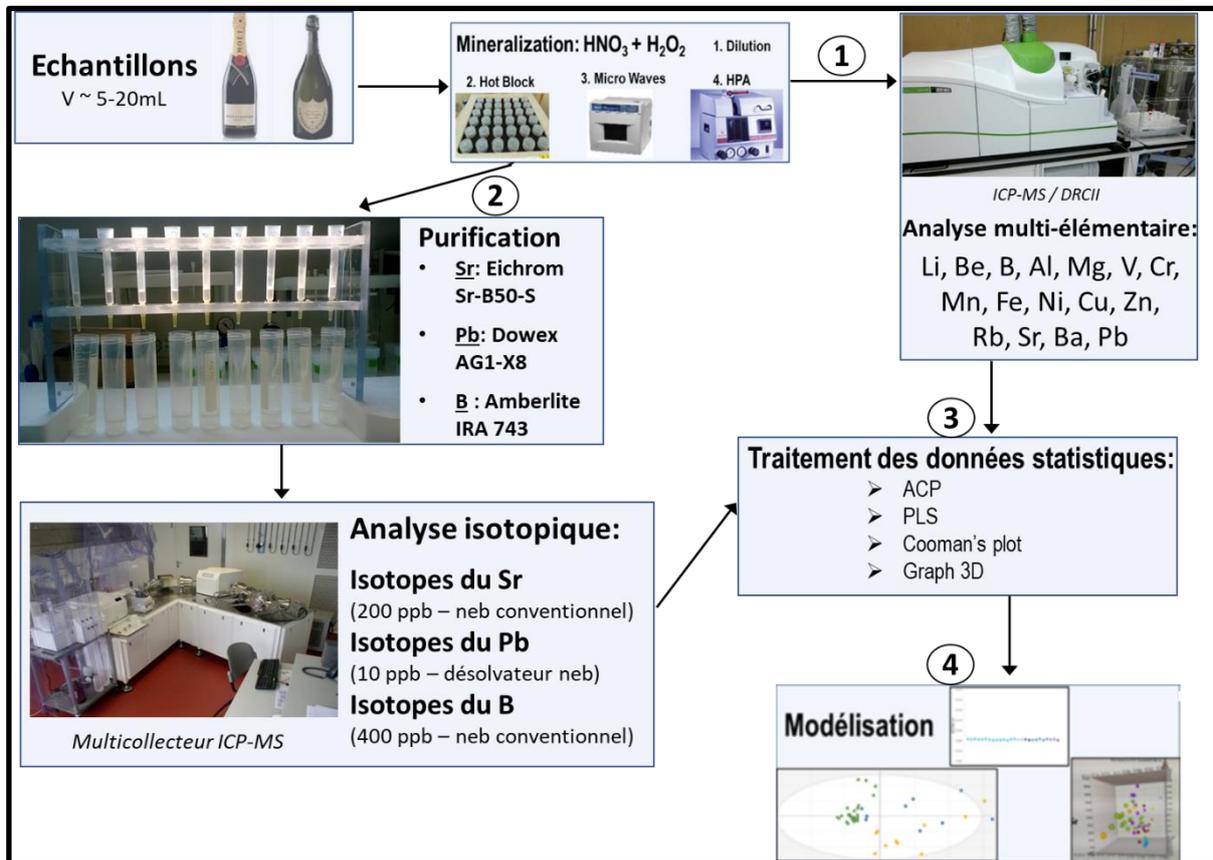


Figure 2-1 : Schéma de l'approche analytique appliquée lors de cette étude

a) Validation de la procédure analytique de l'analyse multi-élémentaire de la matrice Champagne

i) Matériels & Méthodes

(1) Réactifs

De manière générale, toutes les procédures de préparation des échantillons ont été effectuées sous une hotte dans une salle blanche (condition ISO 7). Pour la digestion et la dilution des échantillons de champagnes de l'acide nitrique ultrapure (67-70 %, ULTREX® II, J.T.Baker), du peroxyde d'hydrogène ultrapure (67-70 %, ULTREX® II, J.T.Baker) et de l'eau milliQ (18 MΩcm⁻¹) ont été utilisés. Tous les tubes utilisés ont été nettoyés préalablement à l'aide d'un bain de HNO₃ ultrapure à 10 % et d'un bain de HCl ultrapure à 10 %. Puis les récipients ont été rincés avec un bain d'eau ultrapure (18 MΩcm⁻¹).

Pour l'analyse multi-élémentaires, les solutions d'étalonnage ont été établies à partir de solutions mono-élémentaires de Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr, Ba et Pb (SCP science) de l'ordre de 0,05 à 50 µg/L pour les éléments mineurs et traces (Li, B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr, Ba et Pb) et de l'ordre de 50 à 5 000 µg/L pour les éléments majeurs (Na, Mg, K, Ca).

(2) Spectromètre de masse

Pour la détection de la concentration élémentaire et le contrôle de la mesure intermédiaire, un Q-ICP-MS Perkin Elmer Elan DRCII a été utilisé selon deux modes de fonctionnement : 1) mode standard (pas d'alimentation en gaz réactif dans la cellule) et 2) mode de cellule de collision (avec NH₃ comme gaz de collision). Un nébuliseur concentrique de 1 mL/min raccordé à une chambre de nébulisation cyclonique de 50 mL avec Helix a été utilisé pour l'introduction de l'échantillon. Les conditions générales de fonctionnement du Q-ICP-MS Elan DRCII sont présentées dans le tableau 2-1. Une correction de la dérive de Q-ICP-MS a été corrigée à l'aide d'une normalisation par des standards internes de ⁸⁹Y et ¹⁰³Rh.

Elan DRCII (Perkin Elmer)	
Spray Chamber	Glass cyclonic
Interface	Nickel
RF Power	1050 W
Operating Mode	Classic / Collision
Collision Gas	NH ₃
Plasma Gas Flow	16 L/min
Auxiliary Gas Flow	1 L/min
Nebulizer Gas Flow	0,85 L/min
Collision Gas Flow	0,7 mL/min
Dwell Time	100 ms
Sample Uptake Rate	0,9 mL/min
Number of replicates	3
Replicate time	12 s
Isotopes	<u>On Classic mode:</u> Li, B, Rb, Sr, Ba, Pb, Mg, Na and Al <u>On DRCII mode:</u> V, Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Ca and K

Tableau 2-1 : Paramètre de Q-ICP-MS pour l'analyse multi-élémentaire

(3) Standards

Pour chaque session analytique, tous les échantillons ont été préparés et analysés en trois exemplaires. Pour le contrôle de la contamination, plusieurs répétitions de blancs de procédure (blancs qui ont subi la préparation d'échantillon) ont été préparés et analysés. L'exactitude et la précision des mesures ont été vérifiées en analysant les matériaux de références certifiés SLRS-5 « River water

reference material for trace metals » (NRCC, Canada) et le SRM 1640a (National Institute of Standard Technology, U.S). Les eaux de références ne subissent pas de minéralisation, elles permettent donc de contrôler les potentielles dérives analytiques de Q-ICP-MS. Les recouvrements étaient d'environ 100 +/- 11 % selon l'élément. Les concentrations déterminées et certifiées sont présentées au tableau 2-2.

Eléments	SLRS 5 - Eau de rivière (µg/L)		SRM 1640a - Eau non naturelle (µg/L)	
	Mesurée	Certifiée	Mesurée	Certifiée
B	/	/	297 +/- 4	300 +/- 3
Na	5216 +/-134	5380 +/- 100	/	/
Mg	2234 +/-223	2540 +/- 160	/	/
Al	45,7 +/- 4	49,5 +/- 5	54,7 +/- 3	52,6 +/- 1,8
K	802 +/- 67	839 +/- 36	/	/
V	0,308 +/- 0,05	0,317 +/- 0,033	14,8 +/- 1	14,9 +/- 0,21
Cr	0,303 +/- 0,07	0,208 +/- 0,02	38,3 +/- 2	40,0 +/- 0,28
Mn	0,09 +/- 0,01	0,08 +/- 0,006	38,1 +/- 2	40,0 +/- 0,35
Fe	88,2 +/- 7	91,2 +/- 5,8	39,1 +/- 3	36,5 +/- 1,7
Ni	0,705 +/- 0,1	0,476 +/- 0,06	24, 2 +/- 3	25,1 +/- 0,12
Cu	16,9 +/- 1	17,4 +/- 1,3	83,4 +/- 2	85,0 +/- 0,48
Sr	51,2 +/- 2	53,6 +/- 1,3	122 +/- 4	125 +/- 0,86
Ba	13,9 +/- 1	14 +/- 0,5	148 +/-6	150 +/- 0,7
Pb	0,071 +/- 0,01	0,081 +/- 0,006	12 +/- 1	12 +/- 0,04

Tableau 2-2 : Concentrations élémentaires certifiées et déterminées des matériaux de références SLRS 5 et SRM 1640a

La matrice champagne est en général composée de 80% d'eau, 12,7% d'alcool, 4% de sucres, 1,3% d'acidité totale, 3% de matières sèches avec de nombreux composés traces tels que les tanins. Son analyse par Q-ICP-MS, contrairement aux eaux naturelles (et donc aux matériaux de référence SLRS-5 et SRM 1640a), nécessite donc une minéralisation. Afin de valider la procédure d'analyse complète (de la minéralisation jusqu'à l'analyse), un échantillon de champagne certifié est nécessaire. Comme il n'existe pas de vin ou de champagne de référence afin de valider la qualité de chaque session analytique sur les différentes années de l'étude, un matériau de référence « fait maison » avec une matrice similaire à celle du champagne et des échantillons de vin mousseux a dû être élaboré.

Ce matériau de référence « fait maison » a été préparé en utilisant 6 bouteilles identiques (75 cL) du même champagne de la même année (2009). Ces bouteilles ont été mélangées dans une bouteille de Teflon 5L. Ensuite, ce matériau de référence du Champagne a été soigneusement dégazé en utilisant un grand bain ultra-sonique pendant plus de 24 heures. Suite à ces procédures minutieuses, 4,5 L de champagne homogène et entièrement dégazé ont pu être utilisé comme matériau de référence pour toute l'étude. Ce matériau de référence Champagne (ChRM) a été stocké dans une cave à vin spéciale à 8°C tout au long de l'étude. La routine typique était le prélèvement d'une petite quantité nécessaire pour une analyse en triplicata du ChRM, puis une minéralisation de la même manière que les autres échantillons.

(4) Les méthodes de minéralisation

Afin, d'analyser les concentrations élémentaires d'un échantillon de vin ou de champagne, il est nécessaire de minéraliser l'échantillon pour éviter l'obstruction du nébuliseur de Q-ICP-MS et d'obtenir des résultats plus justes et plus précis.

Avant d'analyser le matériau de référence (ChRM), il faut connaître la meilleure méthode pour minéraliser cette matrice. Comme il n'y a eu aucune étude sur la minéralisation de vins effervescents, il est donc nécessaire de tester plusieurs méthodes de minéralisation et de sélectionner la plus optimale pour l'étude. Quatre méthodes de minéralisations différentes ont été testées pour la détermination de l'analyse multi-élémentaire du matériau de référence (Tableau 2-3).

La première approche a été de diluer l'échantillon par 100 avant de l'injecter directement dans Q-ICP-MS. Le vin effervescent est, malgré tout, une matrice simple, une dilution importante pourrait être suffisante pour une analyse multi-élémentaire optimale (Dehelean & Voica, 2012). Cette méthode consiste à prélever 100 μ L du matériau de référence Champagne (ChRM) et de le diluer dans 10 mL d' HNO_3 2%. Il est ensuite directement analysé par Q-ICP-MS (Tableau 2-3).

La deuxième approche consiste en une minéralisation à température ambiante des échantillons. Environ 2mL d'échantillon est mélangé avec de l'acide nitrique (1 :1 v/v) pendant 8h puis une solution de peroxyde d'hydrogène est ajoutée (1 :2 v/v) et est laissée réagir pendant 3h (Durante et al., 2015) (Tableau 2-3).

Nom de la méthode	Appareils	Volume d'acides ($v_{\text{acide}} : v_{\text{échantillon}}$)		Température	Pression	Durée de minéralisation	Nbre d'échantillon/cycle
		HNO_3 (69%)	H_2O_2 (32%)				
Sans minéralisation (Dilution)	/	/	/	Ambiante	Atmosphérique	1 min	nd
Ajout d'acides	/	1 : 1	1 : 2	Ambiante	Atmosphérique	11h	nd
Hot Block	Hot Block	1 : 1	1 : 2	80°C	\approx Atmosphérique	11h	\approx 36
Micro-ondes	Micro-ondes	1 : 5	2 : 1	200°C	\approx 40 bar	4h	12

Tableau 2-3 : Description des paramètres des différentes méthodes de minéralisation

La troisième méthode est semblable à la seconde mais utilise un Hot Block, celui-ci fournit une énergie plus importante pour la digestion des échantillons. Similairement à la deuxième méthode, 2mL de l'échantillon sont prélevés et mélangés avec de l'acide nitrique (1 :1 v/v) pendant 8h à 80°C puis une solution de peroxyde d'hydrogène est ajoutée (1 :2 v/v) et est laissé réagir pendant 3h à 80°C (Tableau 2-3).

La quatrième méthode de minéralisation a été effectuée à l'aide d'un micro-ondes (MARS VI CEM Corporation). 1mL de l'échantillon est prélevé puis de l'acide nitrique (1 :5 v/v) est ajouté ainsi que du peroxyde d'hydrogène (2 :1 v/v). Le programme micro-ondes standard pour la digestion fournit une température de 200 °C et une puissance de 1600W. Les étapes comprennent une montée en température de 20 min (de 20°C à 200°C), le maintien de la température à 200°C pendant 200 min, et le refroidissement de 20 min (de 200°C à 20°C). Entre chaque cycle de minéralisation, un cycle de lavage (température 200 °C, puissance 1600W) est réalisé avec de l'acide nitrique concentré (Durante et al., 2015; Epova et al., 2019, 2020) (Tableau 2-3).

ii) Résultats des différentes méthodes de minéralisation du matériau de référence Champagne (ChRM)

Afin de tester les 4 minéralisations, le matériau de référence (ChRM) a été dopé avec des solutions de B, de Rb, de Sr, de Fe et de Mn à trois concentrations différentes pour chaque élément. Ces 5 éléments ont été choisis car ce sont des éléments importants pour la suite de la thèse et/ou ont des concentrations et des masses atomiques différentes. Le but de l'expérience est d'analyser les différents échantillons spikés et minéralisés de 4 manières différentes puis de vérifier que les concentrations en B, en Rb, en Sr, en Mn et en Fe correspondent bien à ce que l'on a ajouté. Si les concentrations mesurées ne correspondent pas aux concentrations théoriques cela signifie que la méthode de minéralisation n'est pas optimale. En effet, le but est d'identifier les potentiels effets de matrice qui pourraient perturber la mesure Q-ICP-MS.

Les concentrations théoriques finales ont été choisies arbitrairement en multipliant par 1,25 ; 1,5 et 2 la concentration initiale des éléments de l'échantillon. Les concentrations finales théoriques des échantillons de champagne enrichies pour chaque élément et chaque gamme d'enrichissement (Spike) ont été résumées dans le Tableau 2-4. Le matériau de référence Champagne avait été analysé une première fois pour connaître la concentration élémentaire sans spike.

Concentration Théorique	B (µg/L)	Rb (µg/L)	Sr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (µg/L)
Sans spike	2 600	225	215	700	1 050
Spike 1	3 250	290	280	875	1 300
Spike 2	3 900	340	330	1 050	1 650
Spike 3	5 200	450	430	1 400	2 200

Tableau 2-4 : Description des concentrations théoriques finales des échantillons de ChRM enrichis en B, Rb, Sr, Mn et Fe

Tous les échantillons ont été analysés en triplicats par Q-ICP-MS lors de la même session. Les concentrations en B, Rb, Sr, Mn et Fe obtenues sont présentés respectivement sur les figures 3 A, B, C, D et E. On trouve en orange la digestion par micro-ondes, en bleu par Hot Block, en rouge par ajout d'acides et en vert sans digestion (simple dilution).

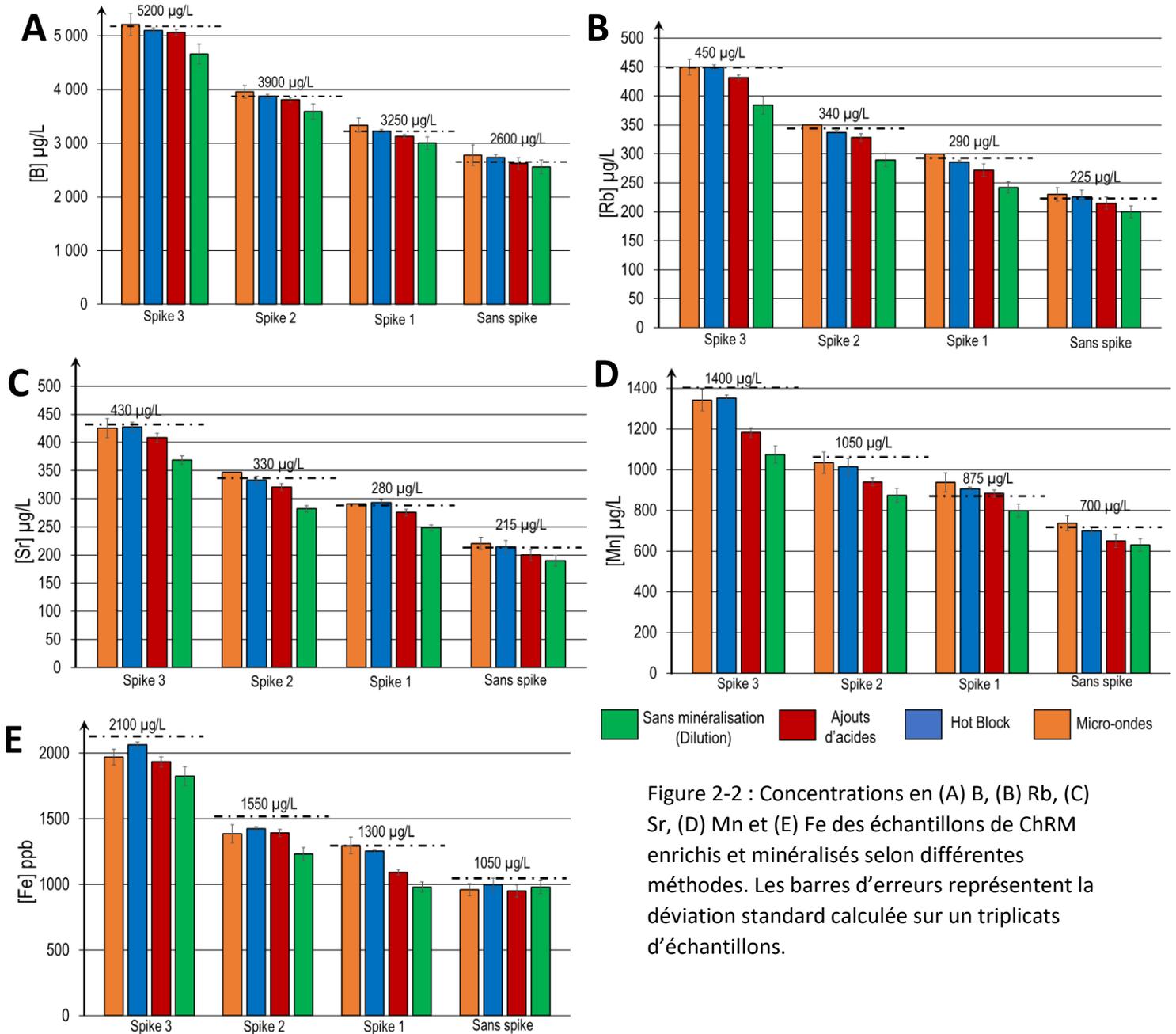


Figure 2-2 : Concentrations en (A) B, (B) Rb, (C) Sr, (D) Mn et (E) Fe des échantillons de ChRM enrichis et minéralisés selon différentes méthodes. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée sur un triplicats d'échantillons.

La méthode la moins adaptée parmi les 4 méthodes utilisées pour minéraliser le champagne est la simple dilution (vert). On remarque que pour les 5 éléments et pour les trois différents spikes, la simple dilution n'est pas suffisante pour retrouver la concentration théorique ajoutée. La concentration est toujours inférieure à la valeur théorique et le biais augmente progressivement avec la concentration. En effet plus la concentration ajoutée est grande (spike 3) moins l'analyse réalisée semble précise après une simple

dilution. La simple dilution comme méthode de préparation des échantillons de champagne ne suffit pas pour l'analyse multi-élémentaire de la matrice champagne.

La méthode par ajout d'acides (rouge) donne des résultats proches des valeurs théoriques mais légèrement inférieures pour tous les éléments et les différents spikes. Comme pour la simple dilution, il semble que plus la concentration soit élevée moins l'analyse soit précise plus particulièrement pour le Fe et le Sr. Cette méthode ne semble pas optimale non plus pour l'analyse multi élémentaire de la matrice champagne.

Les méthodes Hot Block (bleu) et Microondes (orange) donnent des résultats très similaires et justes par rapport aux valeurs théoriques des spikes pour tous les éléments et la grande majorité des concentrations. Toutefois, la méthode de minéralisation par micro-ondes semble moins précise. Les déviations standards calculées sur un triplicat sont plus grandes que pour la méthode HotBlock. De plus pour une étude de 3 ans sur plus de 200 échantillons, il est nécessaire d'avoir une méthode certes juste et précise mais surtout optimale pour minéraliser le plus d'échantillons en même temps. En effet, un cycle de minéralisation par la méthode micro-ondes dure 4h et contient seulement 12 échantillons. La méthode Hot Block quant à elle peut minéraliser 36 échantillons en même temps. Afin de favoriser la précision des mesures et optimiser le temps de préparations des échantillons, la méthode « micro-ondes » n'est pas choisie comme méthode de minéralisation de la matrice pour l'analyse multi-élémentaire.

À la suite de ces résultats de spikes et en vue d'une étude longue et riche en nombre d'échantillons, la méthode Hot Block a été sélectionnées pour les analyses multi-élémentaires de la matrice vin effervescent. Cette méthode apporte des résultats justes, précis et est viable sur le long terme. Elle sera utilisée pour la suite de la thèse comme méthode de minéralisation des échantillons de vins pour l'analyse élémentaire.

iii) Carte de contrôle du matériau de référence Champagne (ChRM)

Après avoir sélectionné la méthode optimale pour minéraliser la matrice champagne pour l'analyse multi – élémentaire, la répétabilité des analyses multi-élémentaires sur le matériau de référence Champagne (ChRM) a été étudiée.

Lors de chaque session d'analyse, le ChRM a été minéralisé, dilué et analysé par Q- ICP-MS comme les autres échantillons. Il a servi de contrôle qualité pour chaque session d'analyse multi – élémentaire. Sur 3 ans de recherches et d'analyses, le ChRM a été analysé 45 fois avec un Q- ICP-MS (Perkin Elmer DRC II).

Les éléments mesurés ont toujours été le Li, B, Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr, Ba et le Pb. La moyenne des concentrations obtenues pour chaque élément est représentée dans le tableau 2-5 avec la déviation standard (SD) et la déviation standard relative (RSD).

	Unité	K	Mg	Ca	Na	B	Fe	Al	Mn	
ChRM (n=45)	mg/L	392,8	74,6	67,5	10,3	2,7	1,1	0,8	0,7	
SD	mg/L	17,8	6,0	6,3	0,8	0,1	0,1	0,1	0,1	
RSD	%	5%	8%	9%	8%	4%	9%	10%	8%	
	Unité	Rb	Sr	V	Cu	Ba	Cr	Ni	Pb	Li
ChRM (n=45)	µg/L	236	227	71	42	36	17	15	6,2	3,3
SD	µg/L	16	16	6	4	3	1,9	1,6	0,5	0,47
RSD	%	7%	7%	8%	10%	9%	11%	10%	8%	14%

Tableau 2-5 : Moyennes, déviations standards (SD) et déviations standards relatifs (RSD) des concentrations élémentaires du matériau de référence sur 45 répliques, 4 Q-ICP MS, 3 ans et 15 sessions

Pour tous les éléments, la RSD sur les 45 répliques est toujours inférieure à 15% et pour la grande majorité des éléments, elle est même inférieure à 10%. La méthode de digestion et l'analyse multi-élémentaires semblent donc justes et précises pour mesurer tous les éléments dans la matrice champagne. On peut noter que les analyses sont restées stables dans le temps puisque cette étude se déroule sur 3 ans et dans l'espace puisque les analyses ont été réalisées un Q-ICP-MS.

Sur la figure 2-3 (A, B, C et D), toutes les analyses multi-élémentaires réalisées sur le ChRM en B, Rb, Sr et Pb au cours du temps sont présentées. Il s'agit de 4 éléments importants pour la traçabilité des vins dont la détermination de la concentration s'avère indispensable pour l'analyse isotopique. Une mesure précise de la concentration dans les échantillons est primordiale pour une analyse isotopique optimale car l'analyse isotopique il est nécessaire d'avoir des échantillons au mêmes concentrations que les standards pour une bonne correction par bracketing. La concentration en Rb des échantillons est aussi une variable très importante pour la discrimination des échantillons que l'on développera dans un autre chapitre.

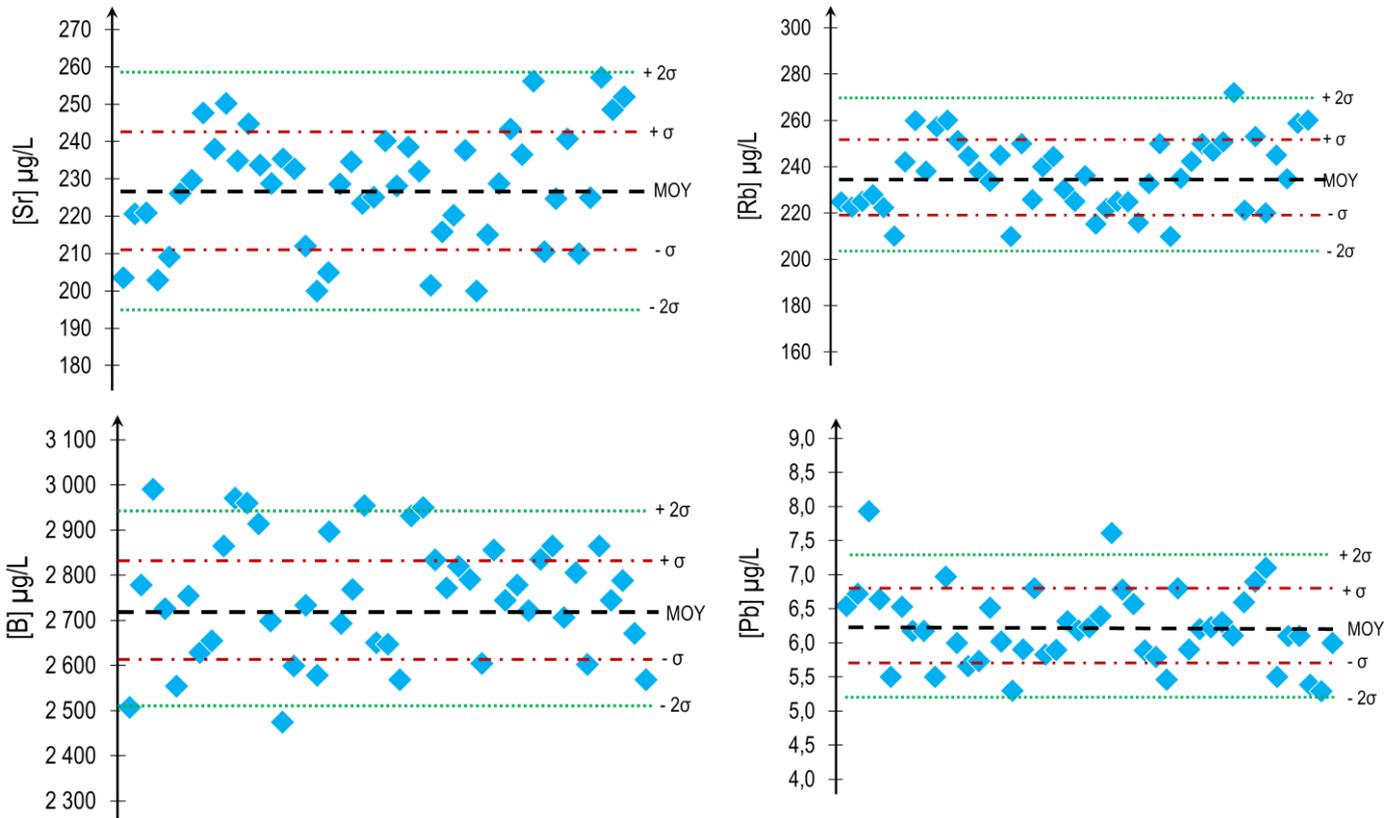


Figure 2-3 : Répétabilité externe de l'analyse élémentaire du (A) B, (B) Rb, (C) Sr et (D) Pb du matériau de référence Champagne ChRM lors de 15 sessions par Q-ICP-MS sur 3 ans.

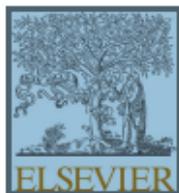
Sur cette figure 2-3, la stabilité des analyses multi-élémentaires sur 3 ans d'études et sur 4 Q-ICP-MS différents est observable. Pour l'analyse du B, la concentration moyenne du ChRM sur 45 analyses est de 2735 µg/L avec une SD de 125 µg/L (soit 4%), 90% des résultats sont compris dans la 2SD. Pour le Sr, la concentration moyenne est de 227 µg/L avec une SD de 16 µg/L (soit 7 %), 100% des résultats sont compris dans la 2SD. Pour le Rb, la concentration moyenne est de 236 µg/L avec une SD de 16 µg/L (soit 7 %), 98% des résultats sont compris dans la 2SD. Pour le Pb, la concentration moyenne est de 6,2 µg/L avec une SD de 0,5 µg/L (soit 8 %), 95% des résultats sont compris dans la 2SD. La minéralisation et l'analyse multi-élémentaire du champagne donnent des RSD inférieur à 10% pour la très grande majorité des éléments et surtout pour les éléments d'intérêt pour cette thèse (Sr, Pb, B et Rb).

La méthode de minéralisation des échantillons de champagne (Hot Block) développée ainsi que les paramètres instrumentaux choisis pour l'analyse multi-élémentaire permettent d'obtenir des concentrations justes et précises et seront donc utilisés pour la suite de la thèse.

b) Stratégies analytiques de l'analyse isotopique du Sr et du Pb dans la matrice Champagne (Article)

Résumé de l'article :

Des stratégies analytiques pour la détermination des rapports isotopiques du Sr et du Pb dans les des Champagnes et des vins effervescents ont été développées. A des fins d'authentification, toutes les étapes d'analyse ont été soigneusement développées et validées à partir de la préparation des échantillons, de la minéralisation et de la purification sur résine ainsi que de la mesure de la composition isotopique par MC- ICP-MS. De plus, une approche globale utilisant un matériau de référence de champagne (ChRM) a été promue ainsi que des conditions analytiques de routine pour garantir la détermination de la qualité de la mesure isotopique des échantillons sur 3 ans et sur 3 différents MC- ICP-MS. Ces développements ont permis de sélectionner les meilleures conditions à toutes les étapes pour atteindre la meilleure précision. La méthode optimale de minéralisation a été sélectionné avec un système de Hot block permettant à la fois l'efficacité dans la digestion et l'échantillonnage élevé. Les conditions détaillées de purification des isotopes Sr et Pb ont été validées et discutées. Cela a également permis d'intercomparer les performances respectives sur la précision des 3 MC-ICP-MS. Ils donnent des résultats de qualité équivalente pendant toute la durée de l'étude. Ces différentes étapes globales de validation sur l'ensemble de la chaîne analytique permettent d'estimer une précision globale qui sera utilisée de manière routinière pour distinguer l'origine des différents échantillons de Champagne. Pour l'analyse isotopique Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), la précision externe globale basée sur les répliques de préparation de ChRM est de $2\sigma = 0,000024$ (n=36) et pour l'analyse des isotopes du Pb ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), la précision obtenue sur ChRM est de $2\sigma = 0,0024$ (n=15). Enfin, nous avons utilisé ces développements pour combiner les rapports isotopiques Sr et Pb afin de distinguer l'origine de vins effervescents du monde entier. La signature isotopique combinée utilisant à la fois des rapports isotopes Sr et Pb permet une nette discrimination entre le champagne et les autres vins effervescents européens et non européens.



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Analytical strategies for Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines

Robin Cellier^{a,b,*}, Sylvain Berail^a, Julien Barre^c, Ekaterina Epova^c, Fanny Claverie^a, Anne-Laure Ronzani^a, Stanislas Milcent^b, Patrick Ors^b, Olivier F.X. Donard^{a,c}

^a Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR CNRS 5254, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053, Pau, France

^b MHCS, 20 Avenue de Champagne, 51200, Epernay, France

^c Advanced Isotopic Analysis, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053, Pau, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Champagne authenticity
Sr and Pb isotopic Signatures
Sample preparation
Traceability

ABSTRACT

Wine is one of the most counterfeit product and therefore, requires certifying of its origin and provenance. For authentication purposes, analytical strategies for the determination of Sr and Pb isotopic ratios were adapted for Champagne and sparkling wines. All analytical steps have been carefully adapted and optimized regarding sample preparation, mineralization, and purification by resins as well as isotopic composition measurements on 3 different MC ICP-MS instruments. Further, a global approach using an "in-house" reference material of Champagne (ChRM) was realized and used throughout as well as routine analytical conditions to guaranty samples isotopic quality determination over 3 years. These developments allowed to select the best conditions at all steps for reaching the best precision and accuracy to be used under routine conditions for samples origin discrimination. The best condition of mineralization was obtained with a hot block system allowing both efficiency in digestion and high sample throughput. Detailed conditions of purification for both Sr and Pb isotopes were also optimized and discussed. These different optimization steps on the whole analytical chain allowed to estimate a global precision suitable to be used routinely to discriminate the origin of different Champagne samples. For Sr isotopic analysis ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), the overall external precision based on preparation replicates of ChRM was $2\sigma = 0.000024$ ($n = 36$) and for the Pb isotopes analysis ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), the precision obtained on ChRM was $2\sigma = 0.0024$ ($n = 15$). Finally, we have applied these developments by combining both Sr and Pb isotopic ratios in order to discriminate the origin of sparkling wines from around the world. The combined isotopic signature, using both Sr and Pb isotopes ratios, permitted a clear discrimination between certified Champagne wines and other European and Non-European sparkling wines.

1. Introduction

Tracking food provenance has become a topic of critical importance in Europe. The increasing demand for high quality food products safe for consumption, is increasing leading to the implementation of strict regulations requiring to demonstrate the authenticity and geographical origin of foods to protect both producers and consumers from frauds. In France, labels such as AOP (Appellation d'Origine Protégée), AOC (Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) or IGP (Indication Géographique Protégée) promoted by the French ministry of economy and finances established for some decades clearly illustrate this trend (<https://www.economie.gouv.fr/particuliers/aop-aoc-igp-stg-labe>

[is-certification-alimentation](#)). With respect to the wine trading economy, it was estimated that 30% of the bottles sold are counterfeited [1]. For decades, the leading wine producers have been Europeans: Italy, France and Spain. These three countries account for more than half of the world production estimated at ~263 million hectoliters (hL). Italy is the world's leading producer with 46.6 million hL followed by France with 41.9 million hL and Spain below 35 million hL (<https://www.isvin.fr/la-filiere-vin/la-filiere-vin-dans-le-monde-et-en-france/>). Among the different wine categories, France is the largest sparkling wine-producing country in the world, with 3.5 million hL produced in 2013. Among the sparkling wines, champagne due to its rich history represents more than 15% of the sparkling wines produced in the world [2].

Wines are by far the most studied food products and the wine market requires certifying their origin and provenance. For this reason, there is a need to develop and test reliable and valid scientific protocols able to trace the geographic provenance of wines. Winemaking is influenced by many criteria such as soil composition, weather, local climate, sun exposition, and water chemistry, which gives it its own and specific signature to the wine. Therefore, wine biogeochemical composition is associated with its environmental setting. The need for authentication and quality of wines has triggered the development of a large array of analytical techniques to determine their geographical origins.

Analytical strategies to detect tainted wines or falsification of their origins have mostly been based on organic compounds characterization via chromatographic methods (HPLC, GC) or spectroscopic techniques (UV-Vis, IR, NMR). All these techniques target specific organic molecules that however may change overtime. The inorganic chemical composition on the contrary remains stable in time and is connected to the soils and production processes [3–9]. More particularly stable isotope ratios can be determined and provide useful insights. The “traditional isotopes” (e.g. H, C, N, O and S analyzed by IRMS) can contribute to identify a large scale geographical origin (H and O) whereas N and C are mostly used for characterizing plant metabolism and assessing agricultural practices [10,11].

Over the last 30 years, thanks to the development of Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), the scope of the so called “non-traditional” isotopes such as Sr, Pb, B, Cu, Zn, Hg,.. has been considerably enlarged. An array of “non-traditional” isotopes is now being used to address the geographical provenances. For this study, two isotopic systems (Sr & Pb) were selected to be tested (individually or together) to characterize the geographical origin of Champagne wines at high precision. Excellent discrimination of origin using Sr and Pb isotopic systems have already been obtained on red wines [12,13]. Strontium isotope ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) was first applied in 1993 to assess food authenticity and geographical origin issues and since has been continually applied [14]. Strontium is not a bio-essential element for grapevine, yet plants absorb it during water uptake [15]. Therefore, the Sr present in a given wine can be directly connected with the soil Sr isotopic signature it grew upon [16] and used to infer the wine’s geographical origin. This has long been evidenced previously. Indeed, the wine Sr isotopic ratio is directly related to the Sr isotopic ratio of the labile fraction of the soil where the vine was grown [3–9,17]. The fractionation occurred when Sr is being transported from the soil to the plant, or to the fruit and even ultimately in the wine is completely negligible compared to the natural variability in geographical region [18–20]. Recent articles that analyzed a selection of authentic Italian wines have shown that: 1) Sr isotope composition of wine remained constant through time and between vintages 2) the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ is not modified during the winemaking processes; and 3) the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in wine can be forecasted based on pedological settings [4,5,7,21].

Similarly, isotopic ratios of other “non-traditional” elements such as lead (Pb) have also been of significant interest in the food industry to address traceability issues. The first application of Pb isotope ratios in food and beverage for characterizing geographical origin aimed to analyse both Pb concentration and isotopic ratio by ICP-MS to differentiate Australian and European wines [22]. Lead isotopic signature in plants and wines results from the influence of both anthropogenic and natural lead sources. The aerial part of the plant was responsible for absorbing most of the Pb [18–21]. One of the first application of Pb isotope ratios for origin identification in food products was performed on milk powder and wine and demonstrated their potential to identify geographical origins [23,24].

The aim of this study is to promote a most robust and reliable analytical strategies to yield high quality trace element and isotopic analysis (Sr and Pb). Data were obtained over a three years period using 3 different MC ICP/MSs. All the critical sample preparation steps have been carefully optimized (e.g. mineralization, purification using ion-exchange resins, and MC-ICP-MS measurement). One “in house

reference” material has been developed to generate a strict quality control throughout the whole procedure. A special focus and optimization was performed on Pb isotopes determination since Pb concentrations are relatively low in Champagne wines. The overall robustness of the method was validated by analyzing the variability of several series of samples of Champagne, Cava, and Prosecco.

2. Materials & Methods

2.1. Reagents and materials

All sample preparation procedure was performed under a fume hood in an ISO 7 cleanroom conditions. Ultrapure HNO_3 (67–70%, ULTREX® II, J.T. Baker), ultrapure HCl (33–36%, ULTREX® II, J.T. Baker™), ultrapure H_2O_2 (67–70%, ULTREX® II, J.T. Baker), ultrapure HBr (44–49%, Optima™, Fisher Scientific) and ultrapure water ($18\text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) were used for sample digestion, sample purification and dilutions prior to measurements. The pre-concentration of samples, when necessary, was performed by evaporation in 15 or 30 mL PFA Savillex vials (Savillex Corporation, USA) under a fume hood, with closed evaporation device (Evapoclean, Analab, France). All vessels used were 15 mL and 30 mL Teflon vessels (Savillex, USA) and were washed using consistently a bath of 10% ultrapure HNO_3 and of 10% ultrapure HCl. The vessels were then rinsed with ultrapure water ($18\text{ M}\Omega\text{cm}$).

2.2. Samples & standards

2.2.1. Standard reference materials

For Sr isotopic analysis, the isotopically certified standard NIST SRM 987 (high purity carbonate, NIST, USA) was used as both bracketing standard and quality control. Lead isotope ratio determination was controlled by using the Pb isotopic standard SRM 981 (high-purity lead metal, NIST, USA) for the bracketing procedure and for-quality control of the purification step. A thallium isotopic standard SRM 997 (high-purity thallium metal, NIST, USA) was used for the mass bias correction of the MC-ICP-MS as an internal standard. The standard analytical session for both Sr and Pb isotopic analysis by MC-ICP-MS is detailed in Fig. S1.

Multi-element standards CCS-4 and CCS-6 (Inorganic Ventures, USA) were used for quantitative analyses. Accuracy and precision of the quantitative measurements were controlled by CRM SLRS-5 (river water reference material for trace metals, NRC, Canada) and NIST 1643a (trace elements in water, NIST, USA).

2.2.2. Preparing an “in house” Champagne Reference Material: ChRM:

Since there is neither wine nor Champagne certified reference material for Sr or Pb isotopic/elemental compositions, an “in house” reference material of champagne was prepared and used throughout every analytical session. This “in house reference material” of Champagne named hereafter ChRM was elaborated by pooling together 6 bottles (75 cl) of the same Champagne produced the same year in a 5 L Teflon bottle. Then, ChRM was carefully degassed using an ultra-sonic bath for more than 24 h. Prior to analysis, wine samples and ChRM were stored in a special wine cellar at 8 °C. Our in-house reference material was always prepared and analyzed with the exact same procedure as for the wine samples.

2.2.3. Samples

Champagne: To demonstrate the potential of Sr and Pb isotopic signature to discriminate origins of sparkling wines, nine Champagnes brands were selected, one of which was used as reference material. These are 9 Champagnes (given by a company) from 1983 to 2015, from 3 different main brands of Champagne of the Marne region in France. These 9 bottles of Champagne represented the same harvest (vintage) or four or five successive harvests. In addition, five bottles of Champagne of the same production/vintage were control of the inter-bottle

repeatability of the isotopic measurements.

European sparkling wines: A selection of 3 different brands of Spanish Cava and Italian Prosecco were selected for this study because they are, with Champagne, one of the most produced and popular sparkling wines in the world. In addition, three bottles of Cava of the same production/vintage were used as well to control of the inter bottle repeatability of isotopic measurements.

Non-European sparkling wines: To enlarge the scope of comparison of the different Sr and Pb isotopic signatures, some non-European sparkling wines originating from USA (California), Brazil, Chile, China, Argentina, South Africa, England and Australia were also selected for this study.

2.3. Sample preparation methods

Prior to all handling and analyses, all samples were first degassed from dissolved CO₂ in a 50 mL tubes with an Ultrasonic bath during 15–20 min.

It is always, at first, required to perform an elemental analysis in order to determine the Sr and Pb concentrations. This important information allows to determine the volume of the sample needed for mineralization to reach the suitable Sr and Pb concentrations for isotopic measurements on MC-ICP-MS: 200 µg L⁻¹ for Sr and 20 µg L⁻¹ for Pb. The mineralization for elemental analysis of wine samples and ChRM was performed as follows: an amount of sample of 1 mL was combined with 1 mL of HNO₃ and heated at 80 °C for 8 h using a hot block. Then 0.5 mL of H₂O₂ was added to the digest and heat up for another 3 h at 80 °C to achieve a complete decomposition of organic matter. Finally, the obtained solution was diluted up to 10 mL.

A series of different mineralization methods was performed in order to optimize sample digestion procedure for further isotopic analysis. This always requires an efficient preliminary separation of analytes from sample matrix using ion-exchange resins [25]. Therefore, a complete decomposition of organic matter was necessary to ensure an efficient retention of the analyte and to avoid an effect on resin saturation. Four different mineralization methods were examined for the later routine application on the samples. *Method 1*: a room temperature digestion of the samples was conducted for an amount of sample 2–18 mL depending

of the Sr concentration in Savillex vials with the addition of HNO₃ (1:1 v/v). After 8 h of digestion, a solution of hydrogen peroxide was added (half the volume of the sample) for 3 more hours [21]. *Method 2*: The second mineralization method was similar to the first one, completed by heating on a hot block at 80 °C for 8 h with HNO₃ for 3 h and addition of H₂O₂. *Method 3*: The third mineralization approach was performed by using a closed vessel microwave digestion system (Mars VI CEM Corporation). The standard operating program for digestion was as follows: ramping from ambient temperature up to 200 °C during 20 min, holding for 20 min at 200 °C and cooling during 20 min. Previously, this protocol was successfully applied for Sr and Pb isotopic analysis of wines [12,13, 21]. *Method 4*: A high pressure asher (HPA, Anton Paar) was used to mineralize the samples under temperature of 300 °C and a pressure of 100 bars. The operating program was as follows: ramping from ambient temperature to 120 °C during 20 min – ramping from 120 °C to 300 °C during 30 min – heating at 300 °C during 180 min [26]. For methods 1 and 2, the initial sample volume was required to be around 12 mL to get enough quantities of Sr and Pb for the isotopic analysis. For methods 3 and 4, only 2 mL of wine could be mineralized in each reaction and digestion vessel, therefore, six individual digestions from the same wine sample were mixed to collect needed amount of Sr and Pb.

As it has been noted above, a precise and accurate determination of Sr and Pb isotope ratios by MC-ICP-MS requires a separation of Sr or Pb from the sample matrix [26]. First of all, the major matrix elements with high ionization capacity namely Ca, K, Na and Mg can interrupt the stability and influence the precision of measurements, and therefore, need to be removed from the analyzing solution. For Sr isotopic analysis, the Rb needs to be eliminated entirely because of an isobaric

interference on ⁸⁷Sr from ⁸⁷Rb.

For Sr purification (Rubidium matrix removal), columns of ion-separation (2 mL, Triskem International, France) were filled with 120 mg of Sr selective resin Eichrom® (SR-B50-S). The resin washing was performed with the addition of 10 mL of HNO₃ (3 M) and then the addition of 20 mL of ultrapure water. The conditioning of the columns was performed with 2 mL HNO₃ (3 M). After that, the sample previously evaporated and dissolved in 4 mL of HNO₃ (3 M) was added to the column. The elution matrix was realized with 8 mL of HNO₃ (3 M). The elution of the Sr was obtained after rinsing these columns twice with 5 mL of H₂O (adapted from J. Martin et al., 2013) [27]. The procedure is detailed in Fig. S2.

For Pb purification, columns (2 mL, Triskem International, France) were filled with 300 µL of the Pb-selective ion exchange resin (Dowex® 1 × 8100–200 mesh, Acros Organics, France) after dilution by 2 in a solution of HCl (6 M). Then, the columns were cleaned successively with 1 mL of Ultrapure water, 0.5 mL HBr (0.5 M) and 0.5 mL HCl (6 M) twice. The conditioning of the column was performed with 1 mL of HBr (0.5 M). The sample was then diluted in 1 mL of HBr (0.5 M) and injected in the columns. The matrix elution was conducted with a 1 mL of HBr (0.5 M) twice and then the sample was eluted with 1 L of HCl (6 M) six times (adapted from Ortega et al., 2012) [28]. The procedure is detailed in Fig. S3.

2.4. Instrumentation and measurements

All the multi-elemental analyses were performed with an ELAN DRCII ICP-MS. A 1 mL min⁻¹ concentric nebulizer connected to a 50 mL twister spray chamber with Helix CT was used for sample introduction. To remove potential polyatomic interferences, a 0.7 mL min⁻¹ of NH₃ gas flow as a reaction gas was added for the analysis of Mg, Na, Ca and K. These elements were selected to follow the purification process when using the resin later in the analytical steps. The other analytes (i.e. Rb, Sr, Tl and Pb) were determined in standard mode. The optimization of the ICP-MS was performed with a multi-elemental solution to reach for the best sensitivity, stability and low oxide level (below 3%). The instrumental and data acquisition parameters are given in Table 1. The calibration standard solutions were prepared by successive dilution from

mono-elemental solutions of Sr, Rb, Pb, Tl, K, Ca, Na and Mg (SCP science). Those multi-elemental calibration standard solutions were analyzed at the beginning and at the end of the session to correct for potential drift. The NIST 1640a reference material of natural water as well as the “Champagne Reference Material; ChRM” sample were regularly analyzed (each 40 samples) to check for stability and

Table 1
Operating conditions of the Q-ICP-MS.

lan DRCII (Perkin Elmer)	
Spray Chamber	Glass cyclonic
Interface	Nickel
RF Power	1050 W
Operating Mode	Classic/Collision
Collision Gas	NH ₃
Plasma Gas Flow	16 L min ⁻¹
Auxiliary Gas Flow	1 L min ⁻¹
Nebulizer Gas Flow	0.85 L min ⁻¹
Collision Gas Flow	0.7 mL min ⁻¹
Dwell Time	100 ms
Sample Uptake Rate	0.9 mL min ⁻¹
Number of replicates	3
Replicate time	12 s
Isotopes	On Classic mode: ⁸⁷ Rb, ⁸⁶ Sr, ²⁰⁸ Pb, ²⁴ Mg and ²³ Na On DRCII mode: ⁴² Ca and ³⁹ K

validation of the results.

Due to the length of the series of analysis to be performed over 3 years, both Sr and Pb isotopic measurements were performed on 3 different MC-ICP-MSs (from Nu Instruments, Wrexham, UK). This approach was used since the overall project embracing this study required a very large number of analysis to be run. The first one was a Nu Plasma one from the company Advanced Isotopic Analysis in Pau (France). The other two were a Nu Plasma HR and a High Resolution MC/ICP/MS Nu 1700 both hosted at the IPREM (University of Pau, France). The main instrumental parameters are presented in Table 2. The routine analyses of Sr and Pb isotopic measurements were performed on these MC-ICP-MS. For all the instruments, signal and peak shapes were daily optimized to provide the best sensitivity and stability. In order to promote intercomparable measurements performed with the 3 different MC ICP/MS, a detailed operational routine procedure involving the intercalation of NIST reference material as well as the use of the ChRM has been optimized and is detailed in the supplementary material. This well-structured procedure allowed obtaining a full inter-comparison of the performance and data of the different Champagne wines analyzed over 3 years. It also allowed comparing the respective performance of the different MC ICP/MS.

The Sr isotopic analysis were performed under wet plasma conditions using as sample introduction a self-aspirating micro concentric nebulizer ($200 \mu\text{L min}^{-1}$) combined with a glass cyclonic spray chamber. Under these conditions, the typical sensitivity ranged from 41 to 53 V/ppm depending on the instrument used. This is equivalent to a typical signal for ^{88}Sr ranging from 34 to 44 V depending on the instrument used and the analytical sessions. All the MC-ICP-MS have approximately the same sensitivity, the performance depends on the analytical sessions rather than of the MC-ICP-MS used. All samples were analyzed following a Sample-Standard-Bracketing (SSB) sequence using the NIST SRM 987 was analyzed as primary standard every two samples. The instrumental blank was subtracted using the On Peak Zero approach (OPZ), the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was corrected for mass bias using the constant $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratio of 0.1194, and from the potential remaining interferences from traces of ^{87}Rb using the $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ ratio of 2.5926. A second correction was then applied regarding the standard bracketing in agreement with the study of Albarede et al. (2004) [29]. The value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for

NIST SRM 987 applied for data processing was 0.710255, according to Waight, Baker, and Peate (2002) [30] (Table 2).

For the determination of Pb isotopes, the analyses were performed only under dry plasma condition due to the relatively low concentrations of Pb in the Champagne samples (between 5 and $45 \mu\text{g L}^{-1}$). Samples were introduced using a desolvating nebulizer (DSN-100, Nu Instruments, Wrexham, UK). The Pb concentrations, previously determined, were adjusted between 15 and $20 \mu\text{g L}^{-1}$ in 2% HNO_3 (v/v). Under these conditions, the typical sensitivity ranged between 500 and 600 V/ppm depending on the instrument used. This represents a typical signal for ^{208}Pb ranging from 240 to 280 V. A Sample Standard Bracketing calibration sequence was used with the NIST SRM 981 as primary standard and analyzed every two samples. The instrumental blank was subtracted using the ESA deflect method. The correction for the isobaric interference from ^{204}Hg on the mass $m/z = 204$ was performed by monitoring the isotope ^{202}Hg following by the subtraction of the ^{204}Hg contribution on this mass ($^{204}\text{Hg} = ^{202}\text{Hg} \times 0.229$). For instrumental mass bias correction, isotopically certified Tl (NIST SRM 997, $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2.387131$) was added to the sample prior to analysis to reach a Tl concentration ranging from 1.5 to $2 \mu\text{g L}^{-1}$. All the Pb isotopic ratios were then corrected using the measured $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ and fitted to an exponential law. An additional correction was applied regarding the bracketing measurement in agreement with the study of Albarede et al. (2004) [29] using references values for NIST 981 proposed in Thirlwall and al. (2002) [31] (Table 2). The standard acquisition, for Pb and Sr isotopic analysis, was composed of 3 blocks of 20 cycles of 10 s each.

3. Results & discussion

3.1. Comparison of mineralization method for sparkling wine Sr isotopic analysis

3.1.1. Mineralization for isotopic analysis

Four different sample mineralization conditions were tested (Fig. 1). The 2009 Champagne sample was also previously analyzed by an independent commercial laboratory via Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) and is represented by the red point ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.708146$) in Fig. 1. The sample preparation of this analyzed sample by the independent commercial laboratory is unknown. As usual for TIMS, the errors bars are always smaller than the dot in the figures.

In Fig. 1 are summarized all the different mineralization methods. At first, the procedure blank for the Sr isotopic analyses was similar for the five mineralizations and below 1% of the total Sr. All methods gave similar results within the precision determined. They all allowed to yield a precise and accurate measurement of the Champagne matrix and gave a good recovery rate (86–90%). Our results are in agreement with a previous study that showed that on the Sr separation column, for analytes recoveries higher than 70%, no significant fractionation could be observed [32]. Our new findings question that approach because an incomplete mineralization of the Champagne matrix might lead to unsatisfactory analyses of Sr and Pb isotope ratios in terms of precision and accuracy. The raw data are detailed in Fig. S4.

The choice of the routine preparation of the samples was then based on ease and speed of operation. Both methods using digestion procedure using the HPA and microwave were not retained because they were time consuming as well as equipment dependent (reaction vessels cleaning). The acid digestion method gave similar results compared to the hot block method. Taken all together, our data suggest that the method using the Hot Block appeared to be more flexible, user friendly and much more productive in terms of number of sample preparation performed simultaneously. Therefore, the Hot block method was selected for digesting all subsequent samples.

Table 2
General operating conditions for the three MC-ICP-MS.

MC-ICP-MS (Nu 1700, Nu plasma, Nu plasma HR)	
General Parameters	
Plasma gas flow rate (L.min^{-1})	13
Auxiliary flow rate (L.min^{-1})	0.8
RF power (W)	1300
Acceleration voltage (V)	6000
Mass resolution	Low
Sr measurements	
Plasma mode	Wet
Sample Introduction	$200 \mu\text{L min}^{-1}$ nebulizer + cyclonic spray chamber
Interface sampler cone	Ni, type A
Interface skimmer cone	Ni, type A
Sensitivity ($V_{^{88}\text{Sr}}/\text{ppm}_{\text{Total Sr}}$)	34 to 44
Acquisition	600 s
Uptake flow rate (mL.min^{-1})	0.2
Blank	OPZ acquired during 60 s
Pb measurements	
Plasma mode	Dry
Sample Introduction	DSN 100 desolvating nebulizer
Interface sampler cone	Ni, type B
Interface skimmer cone	Ni, type B
Sensitivity ($V_{^{208}\text{Pb}}/\text{ppm}_{\text{Total Pb}}$)	240 to 280
Acquisition time	600 s
Uptake flow rate (mL.min^{-1})	0.1
Blank	ESA deflected during 30 s

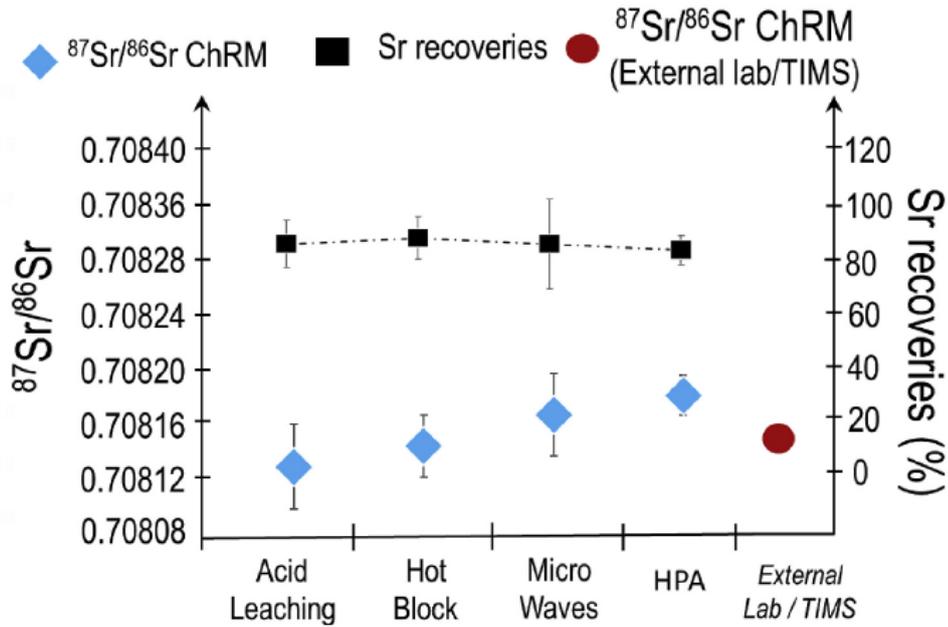


Fig. 1. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio of Champagne Reference Material (ChRM) for different mineralization methods. The error bars represent two standard deviation (2σ , $n = 3$). The dashed line represents the Sr isotopic value of the same ChRM analyzed by TIMS in an external laboratory. The errors bars are smaller than the size of the dot.

3.2. Sparkling wine sample purification for Sr isotopic analysis

The typical Sr typical recoveries obtained after purification for the ChRM ranged between 80 and 110% and levels for potential interfering element (Rb and Ca, Na and Mg) were around 0.1% for the alkali and around 1% for the Rb.

A typical elution profile for purification and separation for Sr isotope determination was also performed on the Champagne Reference Material (Fig. 2). The continuous multielemental profile allows for checking

the selectivity of the different elution of the elements during each purification phase. This careful elution control permitted the separation of Sr with regards to Rb and other elements from the matrix. The procedure blank of the purification was below $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of Sr.

Fig. 2 highlights that all the Sr was effectively desorbed in the first 6 mL of the sample elution phase. More than 98% of the Rb was removed with the matrix and the alkaline elements. Sometimes, to eliminate 99% of the Rb, the elution of the matrix lead to a slight loss of Sr (up to 10%) as indicated in Fig. 2. Yet, it was negligible because it did not affect the

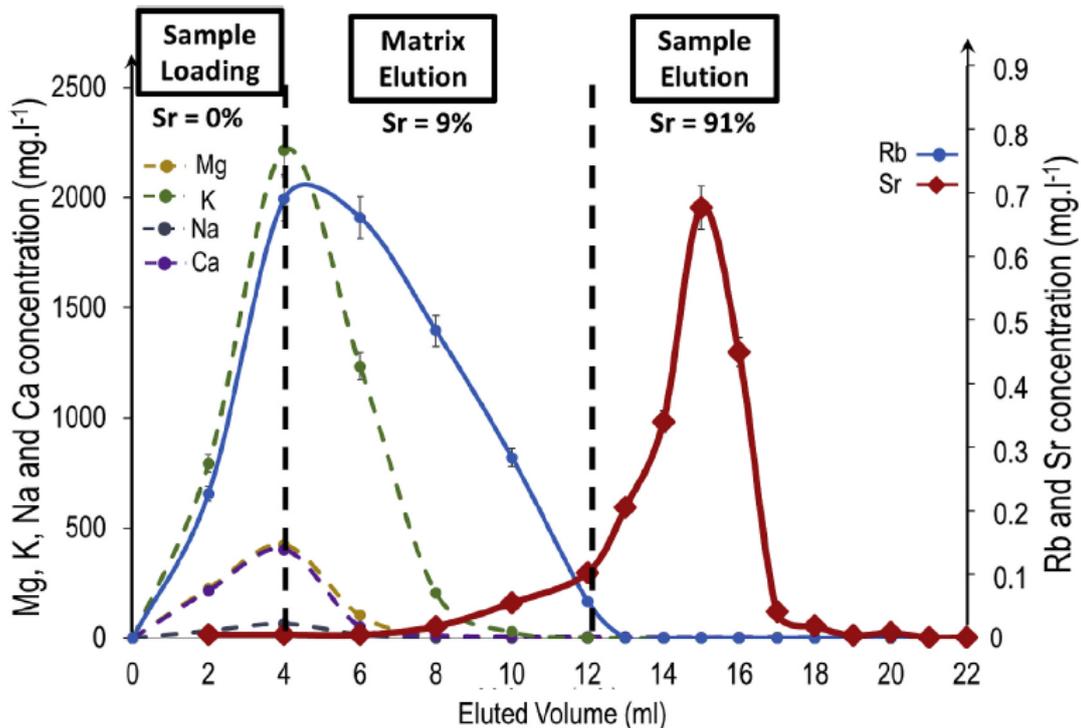


Fig. 2. Typical Sr purification elution profiles for the ChRM Champagne reference sample.

isotopic ratio and there was no fractionation of Sr isotopes on the column. We decided to recover only 90% of the Sr in order to eliminate 100% of Rb and avoid any interferences [33]. The critical step of this procedure was to fully wash-out the Rb: for example, when using only half of the volume of HNO_3 injected for the washing step (e.g., 4 mL instead of 8 mL), a recovery of 95% was achieved despite that some Rb was still present in the matrix (Fig. 2).

3.2.1. Effect of Rb on Sr isotopic analysis by MC-ICP-MS

In some specific samples, when the Rb levels can be very high and not fully eliminated from the matrix after purification, some isobaric interferences on mass 87 can occur during isotopic analysis on MC-ICP-MS. A mathematical correction for the presence of ^{87}Rb on the calculation of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio is commonly used. However, applying this mathematical correction might not be enough if the level of ^{87}Rb is too high [34–36]. To assess the quality of the determination of Sr isotopic ratio, we carefully quantified the impact of the remaining Rb on the precise determination of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio on the different MC-ICP-MS used since there could be some slight differences due to the different geometries of the instruments.

For this purpose, we prepared Sr standard solution of NIST 987 at $200 \mu\text{g L}^{-1}$ spiked with increasing concentration of Rb with the following increments: 0; 0.12; 0.25; 0.5; 1; 2; 3; 4; 5; 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. The NIST 987 solution spiked with Rb was then analyzed on 2 different MC ICP-MS (Nu Plasma and Nu 1700).

The results of this experiment are displayed in Fig. 3. We can see that the bias induced increased linearly with the increase of Rb/Sr levels [bias is defined as (measured value/measured value-reference value)/measured reference value] $\times 1\,000\,000$]. Such effect was also observed by Y. Zhu et al. (2014) [35] but for higher ratios of Rb/Sr ratios (0.5; 1; 2 and $5 \mu\text{g L}^{-1}$). Yang et al. (2011) [37] also reported an effect of the Rb when the ratio $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ was higher than 0.05. They observed that the precision and accuracy were also deteriorating rapidly with higher Rb concentration. The bias observed was higher for the Nu plasma compared to that of the Nu 1700 (Fig. 3). This difference may be due to specific geometry of the Nu 1700. Each MC-ICP-MS has its own Rb sensitivity response to Rb correction for Sr isotopes analysis (see Fig. 4).

Fig. 3 displays that, for the Nu 1700 with a Rb/Sr ratio below 0.025, the bias became inferior to 100 ppm which was an acceptable bias

having very little effect on the overall precision. Therefore, for this study, we concluded that the upper limit of 0.025 in Rb/Sr signal (which represented a signal of ^{87}Rb of 0.2 V and of 10 V for the ^{86}Sr) ratio was acceptable for a precise Sr isotopic analysis. This upper limit represented a bias of 150 ppm for the Nu plasma and 100 ppm for the Nu 1700. In comparison, Yue-Heng Yang et al., 2011 [37], also investigated the impact of Rb interferences with another model of MC-ICP-MS (Thermo Neptune). They observed that the upper limit for a precise Sr isotopes analysis was obtained with an $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ signal around 0.05. In the present study, the value of Rb/Sr signal of 0.05 corresponded to bias of 200 ppm for the Nu 1700 and a bias of 250 ppm for Nu plasma. The results from this experiment showed that the Rb effect slightly depended on the type of MC-ICP-MS used.

Further, for sample with a higher amount of Rb after purification, we considered that beyond this value, a second purification was necessary. During our whole study, none of the samples analyzed exceeded the limit of an Rb/Sr signal of 0.025 after only one purification. Therefore, a second purification was never necessary.

3.2.2. Pb purification in sparkling wines

A special attention was given to the determination of Pb isotopic ratios since the average concentrations of Pb are very low and are less than $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in most samples. Similarly to the Sr isotopic approach, it was necessary to purify and isolate the Pb from the matrix. An ion-exchange resin Dowex AG1-X8 was used [26] and we applied the procedures presented by Ortega et al. (2012) [28]. As always, the concentration of Pb during the different procedures were controlled by quadrupole-ICP-MS throughout the whole procedure of separation/purification. The general yields of recoveries were spreaded between 70 and 100% and this for more than 70% of the ChRM.

Similarly, to the elution profile operated for the Sr isotopic ratios, the elution profile for the Pb was also performed on the ChRM Champagne reference material (Fig. 4). After the sample-loading phase, most of the Pb was recovered between the 5th and the 10th mL of elution with an average recovery rate of 90%. All other elements that could interfere with the measurement were removed during the matrix elution step. After purification, the percentage of the interfering elements such as Na, Ca, and K were between 0 and 1% of the initial amount. The procedure blank of the purification was below $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb.

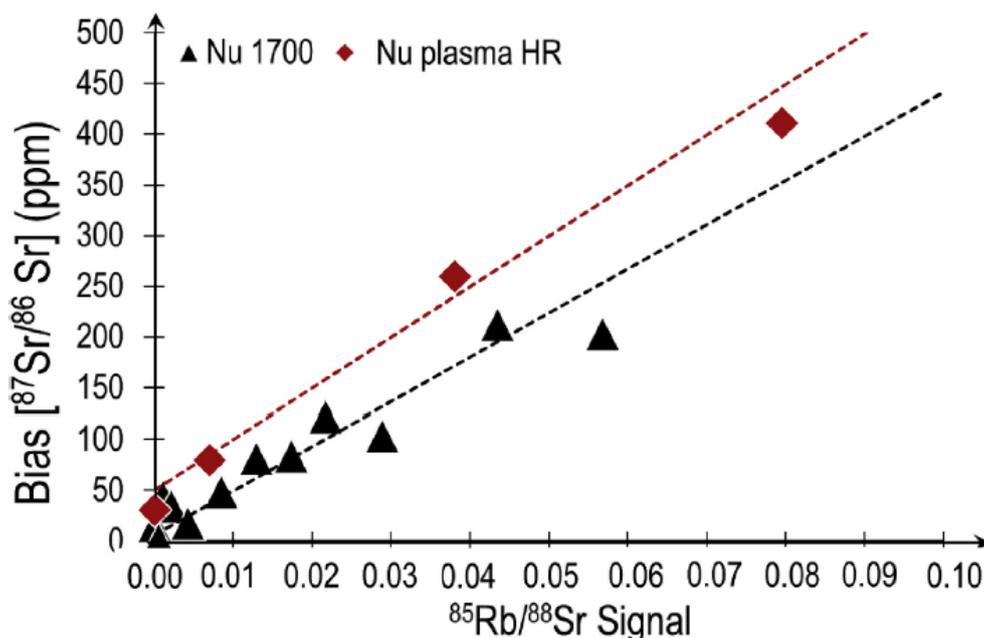


Fig. 3. Effect of Rb/Sr signal on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bias of NIST 987 certified reference samples spiked with different amounts of Rb analyzed at $200 \mu\text{g L}^{-1}$ of Sr by two different MC-ICP-MSs.

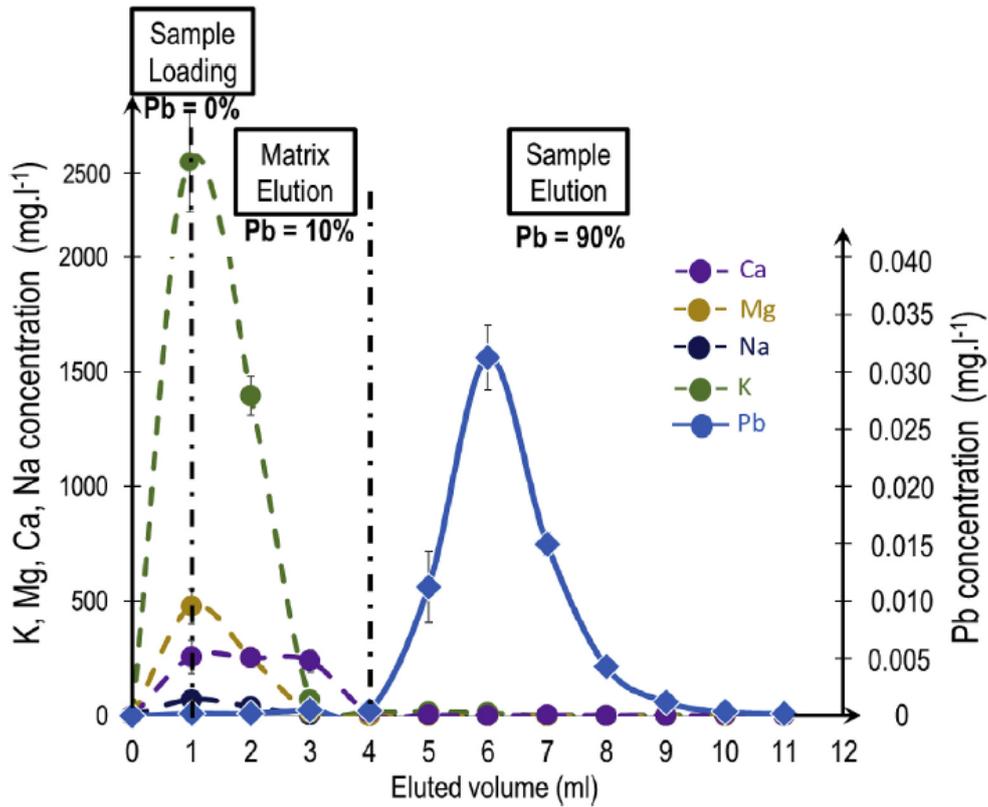


Fig. 4. Typical Pb purification elution profiles for the Champagne Reference Material (ChRM).

3.3. Overall quality assessment

3.3.1. Long term control chart: precision and accuracy for Sr and Pb isotopic analysis

Time series of samples analysis were organized with specific samples sequencing during each session over a 3 years period (see supplementary material). Such analytical series over long time period allowed building an overall long-term analytical chart because the ChRM was always analyzed during each session. The entire procedure of Sr isotopic analysis of the ChRM Champagne Reference material was performed 36 times over 12 sessions (mineralization + purification + analysis) with three different MC-ICP-MS for a period of 3 years. The precise determination of the Sr isotopic ratio analysis was always performed with a

final concentration in Sr of $200 \mu\text{g L}^{-1}$ in wet plasma conditions after proper dilution adjustments to yield the best intercomparable data sets. The results are presented in Fig. 5 for the three different MC-ICP-MS. The results show an intermediate precision of the entire Sr isotopic analysis procedure for the ChRM determination. In order to access an independent external value from an independent team using a different analytical technique, the ChRM was also analyzed by a commercial laboratory using a TIMS instrument. Our data obtained with the MC ICP-MS clearly displayed that all analytical series run over 3 years were accurate and gave an uncertainty of $2\sigma = 0.000036$ ($n = 36$). Repeated analyses of NIST SRM-987 gave an isotopic ratio value of 0.710262 (± 0.000024 , 2σ , $n = 36$). This result is very similar to previous studies [8,12,21] that reported for the NIST SRM 987 an isotopic ratio for

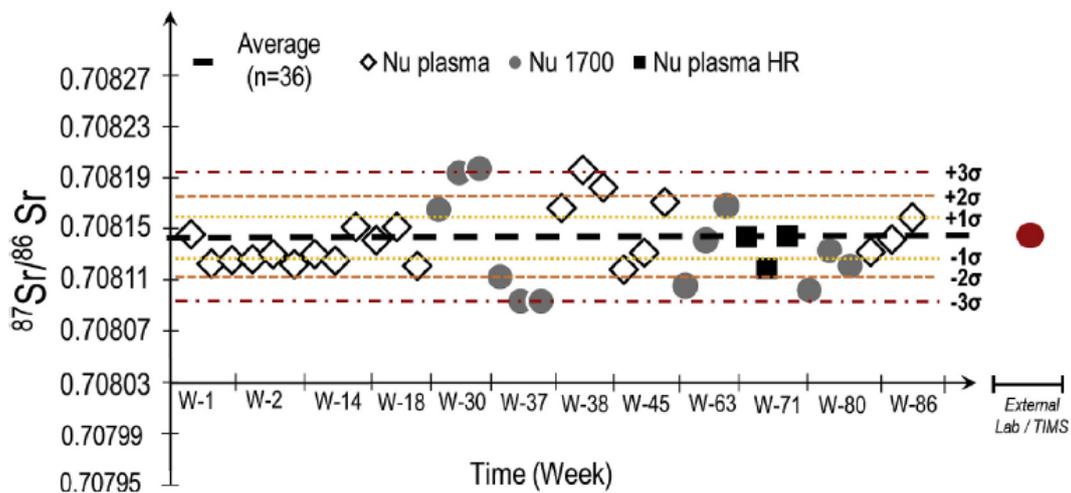


Fig. 5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic analysis results of the Champagne Reference Material (ChRM) obtained by three different MC-ICP-MSs over a three years period.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.71027 (± 0.00002 , 2σ), 0.71025 (± 0.00003 , 2σ , $n = 18$) and 0.710255 (± 0.000026 , 2σ), respectively.

The overall series of measurements of ChRM were both very accurate: with over 36 samples, we have determined a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio value of 0.708146 ($2\sigma = 0.000036$, $n = 36$). This is again in full agreement with the results of wine samples measured in a previous study [8]. A slight difference in terms of precision was observed under our routine condition, on three different MC-ICP-MS, compared to fewer series performed on a TIMS system. It is well known that TIMS always yields higher precision than MC-ICP-MS (and the errors bar are always smaller than the dot in the graphs). Further, our 2σ deviations are based 36 analyses obtained after 12 different sessions on three different MC-ICP-MS, which will necessarily account for slightly larger 2σ . Moreover, this is the same standard deviation as mentioned in the review of G. Fortunato et al., 2004 [36] on Sr isotopes ratios in food. When we compared these values with those of an independent laboratory using a TIMS ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70143 \pm 0.000008$), the same accuracy was found in the present study. Finally, we can state that our strategy of analysis was very robust because there are no significant differences between the three different MC-ICP-MS used in this work over a 3 years period.

Similar long-term control was also performed for Pb isotopes ratio measurements. The long-term precision assessment was obtained with multiple measurements (15 analyses of complete mineralization/isolation step) of the Champagne Reference material (ChRM) during 5 different sessions MC-ICP-MS over the 3 years period (Fig. 6). The analysis was also performed with a final concentration in Pb of $20 \mu\text{g L}^{-1}$ under dry plasma conditions after appropriate adjustments similarly, to what has been done for the Sr isotopic ratio determination. The different Pb isotopic ratios obtained were $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.09830 \pm 0.0024$ (2σ , $n = 15$); $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.8574 \pm 0.003$ (2σ , $n = 15$); $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.625 \pm 0.015$ (2σ , $n = 15$); $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.211 \pm 0.015$ (2σ , $n = 15$); $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.204 \pm 0.02$ (2σ , $n = 15$). For this study we were mainly interested in $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ because ^{208}Pb and ^{206}Pb are the more abundant Pb isotopes and with these two isotopes, we have obtained an excellent precision on the isotopic ratio ($2\sigma = 0.0024$). The precision for the Pb isotopic ratios, when using the isotope 204, were always lower since the 204 isotope represented only 1.4% of the abundance. The isotope ^{204}Pb was also the only non-radiogenic Pb isotope. To analyses precisely the ^{204}Pb at only $20 \mu\text{g/L}$ of Pb by MC-ICP-MS, a good sensitivity is required. In this study the precision of the Pb isotopic ratio included the ^{204}Pb were in

agreement with other studies [13,38,39].

Here again, we can see that our overall measurement series resulted in very precise measurement [2σ average ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) = 0.0024, ($n = 15$)]. These results are also fully in lines with those reported in other studies on red wine samples and exactly in the same precision range but here with much longer analytical series spreading over 3 years on three different MC-ICP-MS. In comparison with the results obtained by Epova et al., 2020; Weiss et al., 2004; White et al., 2000 [13,38,39], the standard deviation was in the same range for all the isotopes [$0.001 < 2\sigma$ ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) < 0.006].

3.3.2. Potential influences of the sample purification recoveries

In addition to long-term quality control, the potential effect of the sample purification recovery level on the isotopic analysis of the Champagne Reference Material was also evaluated. The recoveries were estimated with the quadrupole -ICP-MS of both Sr and Pb content prior and after the sample purification procedure. The results of the recoveries yield for both Sr and Pb are presented in Fig. 7A and B. The results clearly show that all recoveries on the same ChRM samples, gave a variation between 70 and 110% for Sr and between 68 and 105% for Pb. When the number were slightly superior to 100%, it was assumed being due to some imprecision in the measurement of the ICP-MS analysis and the level of the blank that can be $>$ to 1%. The most important fact is, that in both cases, the recoveries were randomly distributed on both sides of the isotopic value average. This is a major finding since it clearly demonstrated that throughout our whole procedures, we cannot observe any effect of the yield of recovery and any relation with direct bias in the final isotopic ratio.

3.4. Reproducibility of isotopic ratios between different bottles of the same sparkling wine

For assessing the origin of a food product, an extremely accurate and robust isotopic analysis is required. In most cases, we can only obtain one single bottle to check for the isotopic ratio. As indicated above, the procedure used on the ChRM yields both high precision and accuracy results. To evaluate the variability between different bottles of the same sparkling wine (from the same "cuvée", so with the same year of harvest), we applied the same procedures to different sparkling wines of the same producer and of the same vintage. We have analyzed both the isotopic ratios of the five different bottles of Champagne (from the same

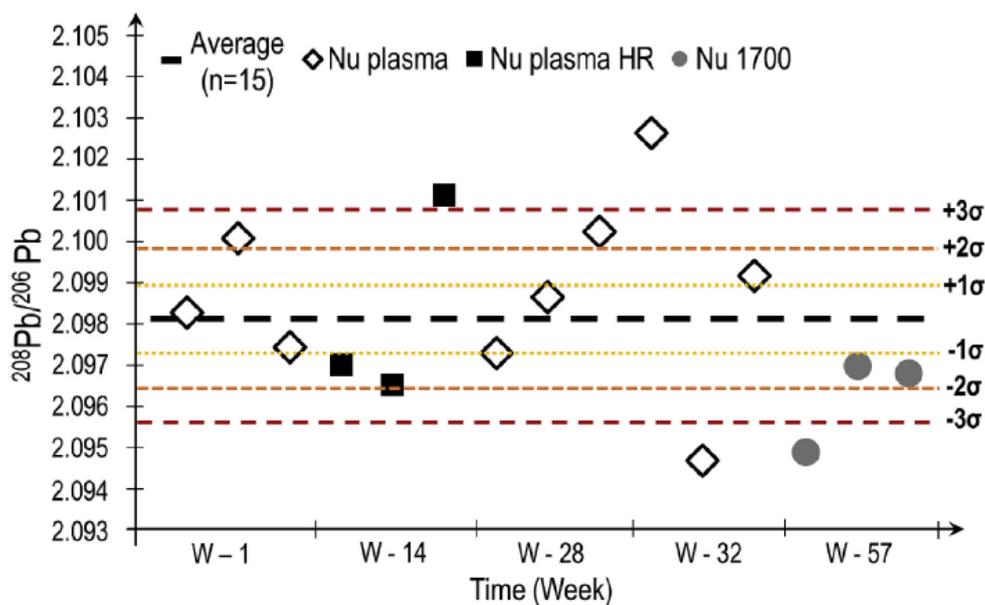


Fig. 6. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic analysis results of the Champagne Reference Material (ChRM) obtained by three different MC-ICP-MS over a three years period.

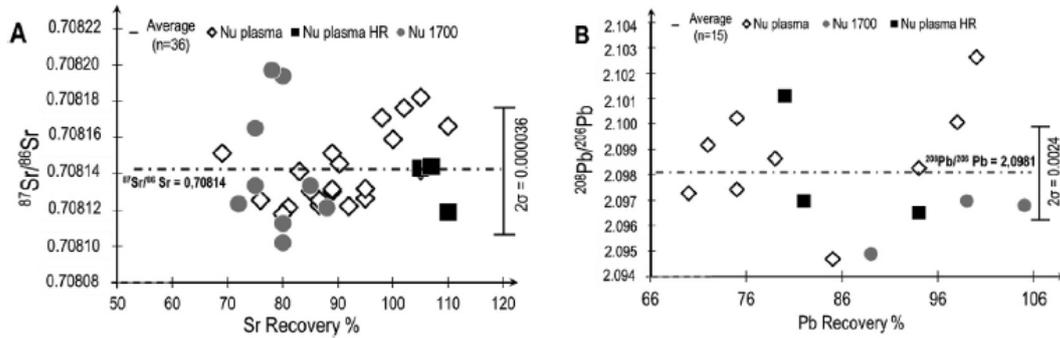


Fig. 7. Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ with regards to the Sr sample purification recovery for the ChRM (A) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ in function of the Pb sample purification recovery for the ChRM (B).

“cuvée” and therefore of the same year of harvest) and on three different bottles of the same Cava (same year).

The results are presented on Fig. 8A and B. For the five samples of Champagne, an average value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($n = 5$) 0.708148 was determined. The standard deviation between these five identical bottles of champagne is $2\sigma = 0.000039$. We typically obtained the same precision between the analyses of five identical bottles. This value and the RSD obtained were also the same of that of the ChRM used for routine quality control overtime ($2\sigma = 0.000036$; Fig. 5). The precision obtained between bottle evaluations was also very close to that obtained for five successive determinations of the NIST reference solution under the overall exact same procedures. The values obtained of 2σ was 0.000024, which was slightly lower than the value obtained with the Champagne samples but within the error range. The same type of observation can be made for the three Cava samples with an average value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.711193$ ($n = 3$). The standard deviation between these three identical bottles of sparkling wine was $2\sigma = 0.000007$. This was even better in term of precision than the results obtained on the NIST, in average ($2\sigma = 0.000024$). This was again within the analytical error and we cannot deduce any other trends concerning the overall precision.

Similar results were obtained for the determination of the isotopic precision of the Pb isotopic ratios. For the five samples of Champagne, an average value of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ of 2.0961 ($n = 5$) with $2\sigma = 0.0012$ was determined. The value of the ChRM routinely obtained was: 0.0024.

3.5. Application to a selection of Champagnes and sparkling wines for geographical traceability

By combining both isotopic signature of Sr and Pb, we can unravel the geographical origin of the sparkling wine samples studied. Adding two high discrimination systems integrating soil origin (based on Sr isotopes) and atmospheric environment (based on Pb isotopes) enable us to propose a very high discriminating potential between the wide array of Champagnes and sparkling wines from around the world (Fig. 9B).

Fig. 9A and B shows the combined signature of both $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for nine samples of different Champagnes (France), six sparkling wines from Italy (Prosecco), and six sparkling wines from Spain (Cava). Additional sparkling wines from different continents and originating from California, Brazil, Chile, Argentina, England, South Africa, China, and Australia are also plotted in Fig. 9A and B too to illustrate the span of geographical provenance. The $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio was applied because this pair of isotopes appeared to be the most discriminants compared to other Pb isotopic signatures and it was also used throughout in other studies [13].

European samples (Champagne, Prosecco and Cava mainly) form a distinct group (Fig. 9A). Further, the Champagne samples are different from the others European sparkling wines (Cava and Prosecco). All the Champagne samples have the same $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values at 0.70814 (± 0.000032 , 2σ) with little to no variation at all suggesting homogenous geological origin. Additionally, the value of the Sr isotopic ratio for the bottle of Champagne was very close to the Sr isotopic ratio from the type of soil (limestone, chalk and marl) where the Champagne grapevine grew upon which ranged from 0.7078 to 0.7085 [44]. The Sr isotopic ratio was not affected by the winemaking processes and remained unchanged from the labile fraction of the soil to the Champagne [4,5,45, 46]. It is important to note that some Champagne samples spanned from 1983, 1883, 2000, to 2012 and that the Sr isotopes ratios did not change throughout these years. Our results confirmed similar findings obtained from wine samples [5,21,45]. The constant Sr value could be explained by the homogeneous geological formation present underneath the Champagne region [47]. It is also worth mentioning that the different Champagnes are traditionally elaborated from three types of grape varieties (Chardonnay, Pinot Noir, Meunier) assembled in different proportions. Here also we demonstrated that the grape variety did not influence the Sr and the Pb isotope ratios. Similar results were reported with wines [8,48].

When examining the total Sr isotopic span for all the studied samples, they ranged from 0.70604 for the Chilean sample to 0.71463 for the

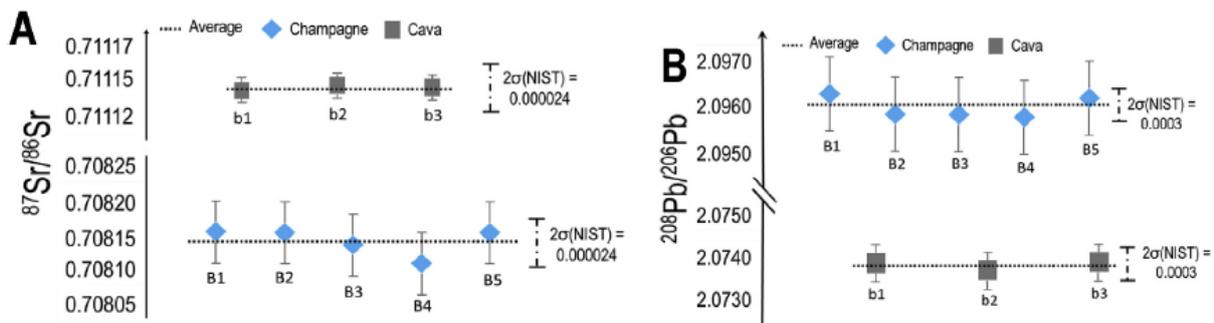


Fig. 8. Inter-bottle repeatability of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A) and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (B) for five identical bottles of Champagne and three identical bottles of Cava. (b for the different bottle of the same Cava et B for bottle of the same Champagne).

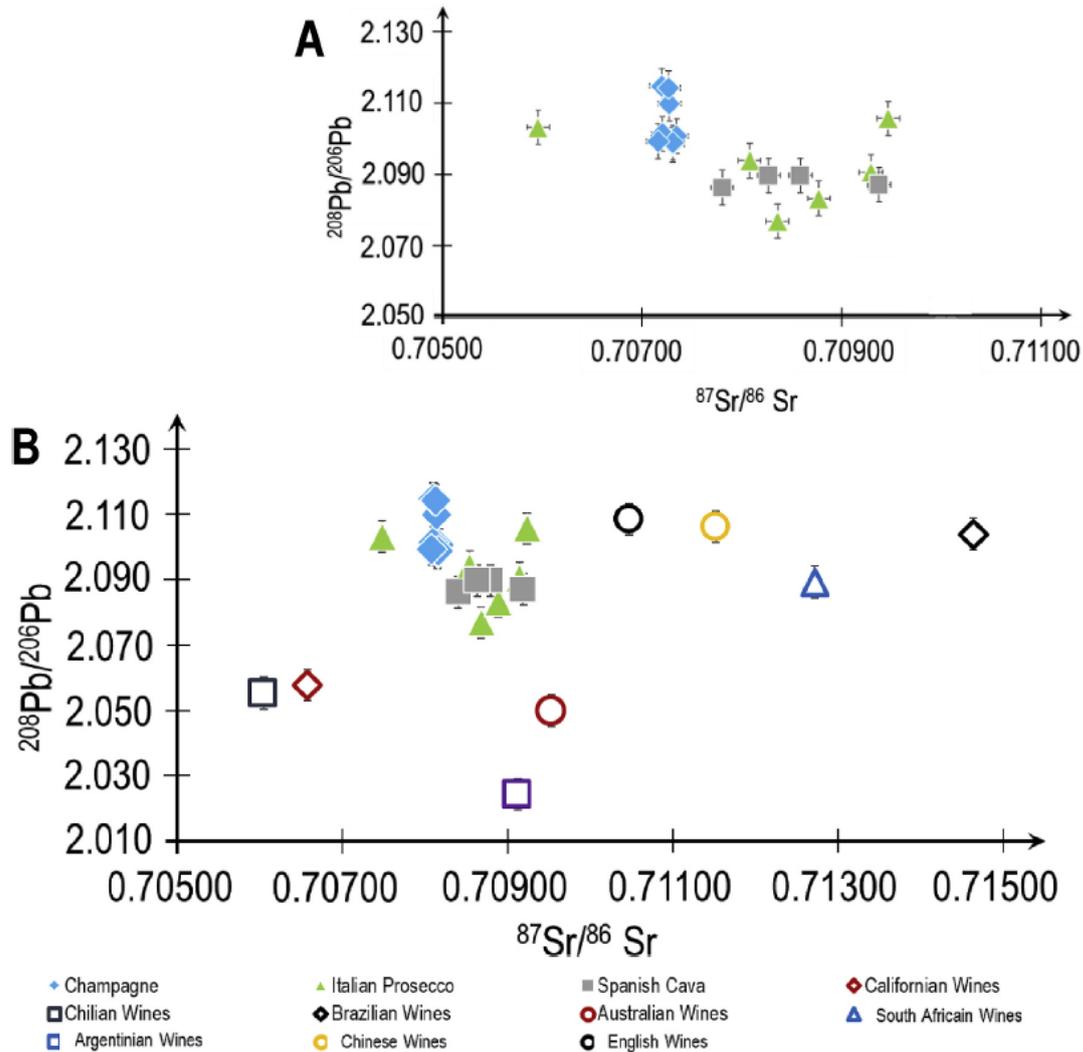


Fig. 9. Evolution of the ratios of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ as a function of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the different sparkling wines studied, (A) for the European wines and (B) for the all wines. The errors bars represent two standard deviation ($n = 3$). The errors bars are smaller than the marks when not indicated.

Brazilian sample. Among the European samples, the Sr isotopic ratio for Champagne samples was clearly different from the Prosecco and Cava Sr isotopic ratio (Italy and Spain). If we increase the Sr isotopic scale between 0.7070 and 0.7095, we can clearly also differentiate all the Cava and Prosecco samples. In general, all the other sparkling wine samples originating from other continents were clearly out of this scale. The first X-axis Sr isotopic plot already highlighted the highly discriminating power of the Sr isotopic signatures.

These overall aspects are even further full enhanced when looking at contribution brought by the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic Y axis. When looking at the span of the Pb isotopic ratios in the Champagnes samples, we can observe slight differences. These differences would come from the different vintage spreading from 1988 to 2012 [13,40,49]. The $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio was around 2.099 for most of the samples but for some old vintages, this ratio was then 2.112. The same observation has been noticed by Epova et al., 2020 for some old Bordeaux wines [13]. A Bordeaux wine from 1978 has a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.112$ ($2\sigma = 0.048$) and one from 2011 has $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.098$. The very same trend was therefore observed for the Champagne samples with similar values related to the same years of harvesting. The increase of the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio observed with time was due to the decline of Pb concentration in the early 1980 from leaded gasoline observed since 1988 as reported in

European aerosols [43]. The Pb concentration in the aerosol was decreasing over time. The Pb “signature” was absorbed by the aerial part of the wine and the Pb isotopes ratio progressively tended to match the natural geogenic value.

The Spanish Cava and Italians Prosecco samples have heterogeneous Sr and Pb isotopes ratios. The soils associated with the AOC Cava and AOC Prosecco are more heterogeneous than the Champagne soils affecting their Sr isotopic signatures. The proximity of the Alpes for Prosecco can explain the differences. Depending the type of soils and bedrocks Sr isotopic ratio change rapidly because of the geological processes that occurred during the Alpes formation, i.e., this is not a homogenous soil compared to the Parisian basin which belongs to the same geological setting [47]. Regarding the Pb isotopic ratios, we do not have enough information on the vintages and their precise localization. Therefore, we assume that the differences observed in the Pb isotopes ratios may differ with from the years of harvesting or could be related to different source of anthropogenic Pb. Fig. 9B clearly demonstrates that sparkling wines samples originating from other continents (Australia, California, and Chile) have Pb isotopes ratios very distinct from the European samples. This may be explained by different presence of anthropogenic Pb sources with distinct isotope ratios versus the European ones. The combination of both isotopic ratios, when enlarging the

scale to the Pb signatures that ranged for the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio from 2.0558 up to 2.1192 clearly showed that there was no overlap between the different samples studied. This clearly demonstrated the exceptional high spatial resolution that can be obtained when combining two isotopic systems representing different modes of entry in the grape (soil and atmospheric).

4. Conclusion

This is the first study focusing on sparkling wines with the aim of adapting and verifying a robust analytical analysis for “non-traditional” isotopic ratios (Sr and Pb) in order to address differences of origins. Referring to the best mineralization strategies, the addition of nitric acid and the use of an Hot Block system was found to be the optimal and most effective in terms of sample throughput method for Champagne samples preparation. The Sr and Pb isotope ratios were determined with high precision and accuracy using three MC-ICP-MS over a three-year period. The use of intercomparable analytical procedures using the preparation of an “in house” Champagne Reference Material ChRM allowed to perform controlled different analytical series of Champagne samples on the 3 different MC ICP-MS with excellent inter-comparability of the results during the 3-year span. Careful optimization procedures for the samples purification for Sr isotopic analyses demonstrated that the effects of Rb on the measurements of Sr isotopes ratios were tested against a signal Rb/Sr of 0.025 and that no significant influence on the Sr isotopic measurement were found. These developments resulted in the establishment of a robust method with very good precision and repeatability for sparkling wine matrix. We could define a “worth case isotopic precision scenario” obtained on the whole analytical chain that later will allow us on a routine basis to assess discriminating conditions between samples of $2\sigma = 0.000035$ for the precision for Sr isotopic determination and of $2\sigma = 0.0017$ for the Pb isotopic ratios.

Several sparkling wines from all over the world were also analyzed to compare with the Champagne’s values. When combining the information of Sr and Pb isotopic signatures, we could evidence that there are significant differences between Sr and Pb isotopes ratios between Champagne and another sparkling wine originating from other countries. Champagne wines present a remarkable stable isotopic signature both in term of the small areas where they originate from as well during the different vintages analyzed. The combination of and Sr and Pb isotopes is an important tool to reliably discriminate the geographical origins.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the collaboration and the funding of MHCS and of the MARSS Project in this study, It was also performed under the C²IGNE project. We also acknowledge the reviewing of Prof. Anthony Chappaz and the advised comments from the reviewers that contributed to improve the overall quality of the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122433>.

References

- [1] Fraude (fraude sur les vins): petit lexique des fraudes et moyens de lutte - dico du vin, le dictionnaire du vin, <https://dico-du-vin.com/fraude-petit-lexique-des-fraudes/2020>.
- [2] La filière vin dans le monde et en France - ISVin. <https://www.isvin.fr/la-filiere-vin/la-filiere-vin-dans-le-monde-et-en-france/2020>.
- [3] C.M.R. Almeida, M.T. Vasconcelos, Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study, *Food Chem.* (2004) 7–12, <https://doi.org/10.1016/j.Sc.2010.00372>.
- [4] C. Durante, C. Baschieri, L. Bertacchini, M. Cocchi, S. Sighinolfi, M. Silvestri, et al., Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: a first approach for PDO Lambrusco wines from Modena, *Food Chem.* (2013) 2779–2787, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.103>.
- [5] R. Petriani, L. Sansone, F.F. Slejko, A. Buccianti, P. Marcuzzo, D. Tomasi, The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards: a tracer for the geographical origin of the Prosecco, *Food Chem.* (2015) 138–144, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.051>.
- [6] I. Tescione, S. Marchionni, M. Mattei, F. Tassi, C. Romano, S. Conticelli, A comparative $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ study in red and white wines to validate its use as geochemical tracer for the geographical origin of wine, *Procedia Earth Planet. Sci.* (2015) 169–172, <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.039>.
- [7] S. Marchionni, A. Buccianti, A. Bollati, E. Braschi, F. Gifelli, P. Molin, Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of ‘Red’ wines to validate their use as geographic tracer, *Food Chem.* (2016) 777–785, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.026>.
- [8] V. Vinciguerra, R. Stevenson, K. Pedneault, A. Poirier, J.F. Hélie, D. Widory, Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada, *Food Chem.* (2016) 121–128, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.017>.
- [9] E. Braschi, S. Marchionni, S. Priori, M. Casalini, S. Tommasini, L. Ntarelli, From vine to wine: data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils as a geologic and pedologic characterisation of vineyards, *Data in Brief* (2018) 731–735, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.069>.
- [10] S. Kelly, K. Heaton, J. Hoogewerff, Tracing the geographical origin of food: the application of multi-element and multi-isotope analysis, *Trends Food Sci. Technol.* (2005) 555–567, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.08.008>.
- [11] S.A. Drivelos, C.A. Georgiou, Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union, *Trac. Trends Anal. Chem.* (2012) 38–51, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.003>.
- [12] E.N. Epova, S. Bérail, F. Séby, V. Vacchina, G. Bareille, B. Médina, Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment, *Food Chem.* (2019) 35–45, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>.
- [13] E.N. Epova, S. Bérail, F. Séby, J.P.G. Barre, V. Vacchina, B. Médina, Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines, *Food Chem.* (2020), 125277, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>.
- [14] I. Coelho, I. Castanheira, J.M. Bordado, O.F.X. Donard, J.A.L. Silva, Recent developments and trends in the application of strontium and its isotopes in biological related fields, *TrAC Trends Anal. Chem.* mai 90 (2017) 45–61.
- [15] H. Chamayou, Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol, Presses Universitaires de France, 1989.
- [16] A. Kabata-Pendias, Trace Elements in Soils and Plants, 2010.
- [17] C. Vorster, L. Greeff, P.P. Coetzee, The determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios by quadrupole-based ICP-MS for the fingerprinting of South African wine, *S. Afr. J. Chem.* (2010).
- [18] J.L. Banner, Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy, *Earth Sci. Rev.* (2004) 141–194, [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00086-2).
- [19] R.C. Capo, B.W. Stewart, O.A. Chadwick, Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods, *Geoderma* (1998) 197–225, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00102-X).
- [20] D.K. Gupta, U. Deb, C. Walther, S. Chatterjee, Strontium in the Ecosystem: Transfer in Plants via Root System. Behavior of Strontium in Plants and the Environment, Springer International Publishing, Cham, 2018. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-66574-0_1.
- [21] C. Durante, C. Baschieri, L. Bertacchini, D. Bertelli, M. Cocchi, A. Marchetti, An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes, *Food Chem.* (2015) 557–563, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.086>.
- [22] J.R. Dean, L. Ebdon, R.C. Massey, Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma — mass spectrometry, *Food Additives and Contaminants*, janv 7 (1) (1990) 109–116, <https://doi.org/10.6028/jres.093.120>.
- [23] M. Mihaljevic, V. Ertler, O. Šebek, L. Strnad, V. Chrástný, Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils—tracers of lead origin, *J. Geochem. Explor.* (2006) 130–133, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.025>.
- [24] X. Hu, Z. Ding, Lead/cadmium contamination and lead isotopic ratios in vegetables grown in peri-urban and mining/smelting contaminated sites in nanjing, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2009) 80–84, <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9562-y>.
- [25] C. Cloquet, J. Carignan, G. Libourel, Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens, *Atmos. Environ.* (2006) 574–587, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.073>.
- [26] M. Lim, Arsenic and lead uptake by Brassicas grown on an old orchard site, *J. Hazard Mater.* (2015) 656–663, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.082>.

c) Validation de la procédure analytique de l'analyse isotopique du B

Plusieurs études ont montré que l'analyse de l'isotopie du bore est un outil utile pour l'authentification alimentaire (P. P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; P.P. Coetzee et al., 2016; de Almeida et al., 2017; Guo et al., 2016; Vorster et al., 2010). La concentration en bore des échantillons dépend de nombreux facteurs. Le type de sol joue sur sa richesse ou sa pauvreté en bore, un sol qui subit des lixiviations régulières sera pauvre en bore. Le pH du sol est aussi extrêmement important, suivant celui-ci la forme du bore change de forme (ion borate en pH basique ou acide borique en pH acide, $pK_a = 8,6$) et cela joue sur sa disponibilité et sur sa fixation par le sol et par la plante (Bech et al., 1983). Le bore 11 a plus d'affinité avec l'acide borique que l'ion borate donc lors d'un changement de pH on observe un fractionnement isotopique du B (Vengosh et al., 1994).

De plus, le bore est un élément très léger et il fractionne très facilement. Le bore 10 et le bore 11 n'ont pas les mêmes caractéristiques physicochimiques, le bore 10 a tendance à plus s'adhérer aux surfaces que le bore 11 ce qui entraîne aussi un fractionnement isotopique (Serra et al., 2005; Vorster et al., 2010).

Le bore peut aussi avoir comme origine les engrais, il est fortement utilisé dans ces produits car le bore est un élément indispensable pour la croissance de la plante. Dans les régions où le sol est pauvre en bore, la plante peut être en carence de bore ce qui entraîne sa dégénérescence. Le bore peut aussi être apporté par l'irrigation si la source d'eau est riche en bore. Il y a énormément de sources potentielles de bore et chacune d'entre elles peut modifier la concentration et l'isotopie B de la plante et donc du produit. Malgré tout, comme le bore fractionne facilement et rapidement, sa gamme de fractionnement est très large -30 à 50 ‰. Ainsi même si les sources en B et de son isotopie sont difficiles à identifier, chaque produit élaboré dans une zone géographique définit et avec une méthode précise doit avoir une signature isotopique relativement stable par rapport à d'autres produits élaborés sur un autre sol et avec une autre méthode.

i) Préparation des échantillons

(1) Minéralisation des échantillons

Comme pour l'isotopie du Sr et du Pb, nous nous sommes intéressés à la validation de la méthode d'analyse isotopique du bore dans le champagne. Aucun article scientifique n'évoque la méthode optimale de minéralisation et de la purification du champagne pour l'analyse isotopique du bore.

Pour le Pb, nous avons suivi la même méthode que pour le Sr c'est-à-dire une digestion par ajout d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène assisté par un Hot Block à 80°C degrés. Pour le cas du bore, la méthode sera différente car le bore est un élément volatil. Il ne faut pas chauffer lors de la minéralisation

sous risque de perdre une partie du bore total de l'échantillon et donc entraîner un risque de fractionnement isotopique.

Plusieurs articles scientifiques évoquent l'utilisation de la simple dilution, sans minéralisation de l'échantillon de vin, pour analyser l'isotopie du bore en Q-ICP-MS comme Paul P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; de Almeida et al., 2017; Guo et al., 2016. En effet la matrice champagne n'est pas considérée comme une matrice complexe, une simple dilution pourrait suffire pour analyser l'échantillon en Q-ICP-MS. D'autres articles ont utilisé une méthode plus adaptée à une matrice complexe, celle du micro-ondes (système fermé) pour des échantillons de sols et des feuilles de vignes (Vorster et al., 2010). Pour éviter, des effets de matrice lors de l'analyse isotopique du bore, les échantillons de champagne ont été minéralisés mais en utilisant une méthode adaptée à la matrice, peu complexe, qu'est le champagne (sans chauffage).

La minéralisation des échantillons pour la mesure de l'analyse isotopique du bore a été réalisée par l'ajout d'acide nitrique (1 :1) en laissant réagir au moins 8 heures puis ajout de peroxyde d'hydrogène (1 :2) en laissant réagir au moins 3 heures à température ambiante dans des tubes fermés.

(2) Purification de la matrice Champagne

Pour produire des mesures de haute précision du rapport isotopique du B, celui-ci doit être séparé de la matrice champagne et des éléments pouvant affecter la mesure et créer un biais comme les alcalins (Ca, Na, Mg et K) qui représentent la très grande majorité des éléments du vin. Cette étape importante de purification est réalisée lors du passage de l'échantillon minéralisé sur une résine échangeuse d'ion spécifique au bore.

L'utilisation de la résine spécifique au B, l'Amberlite IRA 743, est utilisée pour la purification du bore comme illustrée par Kiss, 1988; Leeman et al., 1991. Un volume type de 1mL de résine est utilisé pour l'extraction de quelques microgrammes de bore. On utilise donc pour la séparation B/matrice la résine Amberlite IRA-743, à échange d'ions, composée d'une solution de N-méthylglucaomine faiblement basique absorbé sur un support polymère inerte. Le protocole analytique utilisé ici pour la séparation du B et de la matrice a été adapté de Gavin L. Foster et al, 2011 en adaptant les volumes de solution proportionnellement à la capacité des colonnes utilisées.

Avant de commencer le protocole de purification, il faut nettoyer tout l'équipement : colonnes, tips, bouteilles téflon et tout le matériel qui pourrait être utilisé lors de la purification pour éliminer toutes traces de B et toute possibilité de contamination qui fausserait l'analyse. Le temps est critique lors de la purification du B, c'est le facteur principal d'une bonne purification. Les colonnes doivent être calibrées pour s'écouler à 100 µL/min. Un filtre est placé au fond de la colonne puis environ 800µL de résine

Amberlite IRA-743 concassée est ajoutée dans la colonne et un second filtre est placé au-dessus. Ensuite 2*5mL d'acide nitrique HNO₃ 2% (Ultrex) puis 2*5mL de H₂O milliQ sont utilisés pour nettoyer la colonne et la résine. Ensuite le conditionnement de la colonne est réalisé à l'aide de 1mL d'une solution tampon à pH=7-8 (B-free). La solution tampon est obtenue à partir d'acide acétique et d'acétate de sodium. La solution tampon a été préalablement purifiée sur une autre colonne pour éliminer le bore et éviter toute contamination.

La résine Amberlite IRA 743 est pH dépendant, elle fixera le bore si et seulement si le pH de l'échantillon est entre 7 et 8. Pour cela, les échantillons ont été tamponnés à l'aide d'une solution tampon B-free en ajoutant un volume de solution tampon correspondant à 2 * le volume de l'échantillon puis l'échantillon est ajusté à pH 7- 8 à l'aide d'une solution d'ammoniaque.

Après conditionnement de la colonne, l'échantillon peut être ajouté 200µL par 200µL, pour que la colonne reste à une vitesse précise d'écoulement de 100µL/min ce qui est primordial pour que le bore puisse se fixer sur la résine. Après l'ajout de tout l'échantillon, la matrice est éluée par une solution de H₂O milliQ (2*5mL) puis le bore est élué avec une solution d'acide nitrique 2% (2*5mL) en ajoutant 200µL par 200µL. Pour un volume d'échantillon de 3mL, l'opération de purification dure environ 9 - 10 H. Toutes les étapes de la purification sont détaillées sur le tableau 2-6.

Purification B	
Nettoyage	
0,5M HNO ₃	5 mL
	5 mL
H ₂ O mQ	5 mL
	5 mL
	5 mL
Conditionnement	
Tampon	1 mL
Chargement	
Echantillon	
7 < pH < 9	addition successive de 200µL
Elution Matrice	
H ₂ O mQ	5 mL
	5 mL
Elution Matrice	
0,5 M HNO ₃	5 mL
	5 mL

Tableau 2-6 : Procédure de séparation du B de la matrice pour l'analyse de l'isotopie B

(3) Profil d'élution

Au cours de ces procédures longues et délicates, la concentration en B a été contrôlée à l'aide d'un Q-ICP-MS avant et après la séparation B/matrice. En général lors de cette étude, si la vitesse d'élution dans les colonnes est maintenue à 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, les taux de récupération de routine obtenus variaient entre 95 et 103 %. Des recouvrements en B de 100% (+/- 5%) sont absolument nécessaires pour l'analyse précise de l'isotope B. Un recouvrement trop faible entraîne un fractionnement du bore dans la colonne favorisant le ^{10}B au ^{11}B . La différence relative entre le ^{10}B et le ^{11}B étant grande, le fractionnement dans la colonne est important. Un recouvrement trop grand est dû à une contamination en B liée à un mauvais nettoyage des équipements, des colonnes ou de la solution tampon.

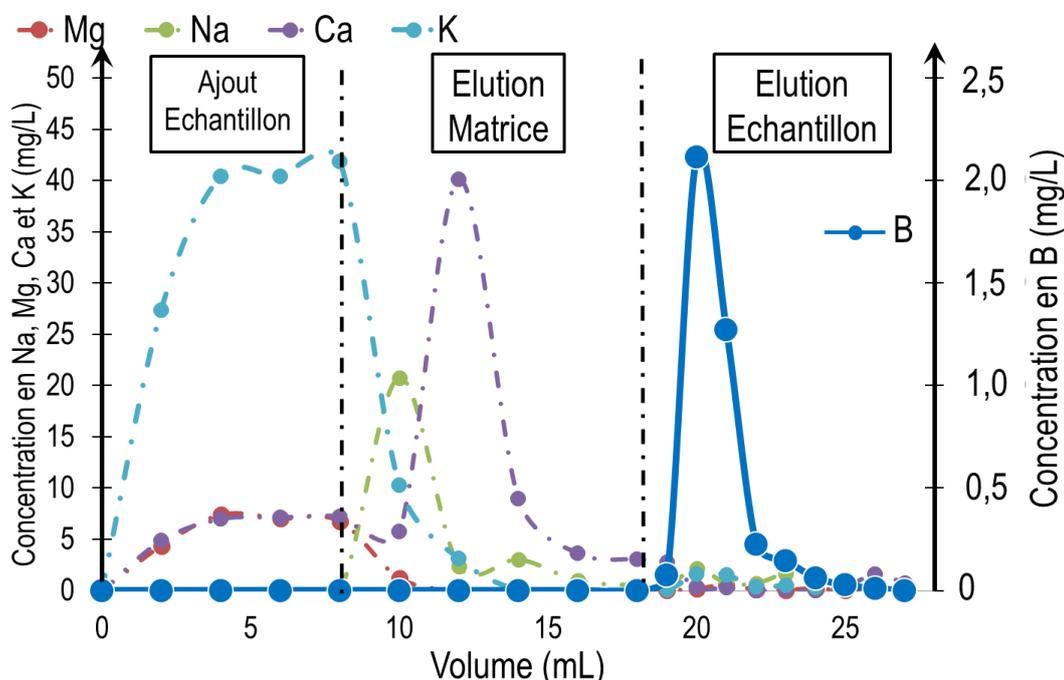


Figure 2-4 : Profil d'élution typique du B lors de la séparation sur résine (Amberlite IRA-743)

Un profil d'élution typique de la purification du bore a été réalisé sur le matériau de référence Champagne (ChRM) comme le montre la figure 2-5. Le profil d'élution permet de vérifier la sélectivité des différents éléments lors de chaque phase de purification. Ce contrôle minutieux permet d'observer la lixiviation du B et des autres éléments interférant lors de l'élution afin d'adapter si besoin les volumes pour récupérer tout le B et éliminer tous les alcalins. En effet, la présence en trop forte concentration d'alcalins (K, Mg, Ca et Na) pourrait créer un biais lors de l'analyse du $\delta^{11}\text{B}$ avec le MC-ICP-MS.

La figure 2-4 souligne le fait que le B est effectivement désorbé dans les 5 premiers millilitres de la phase d'élution de l'échantillon. Les autres éléments K, Mg, Na et Ca sont élués lors des phases d'élution

de la matrice ou du chargement de l'échantillon. Lors de la phase de récupération de l'échantillon, ces éléments interférant ont été éliminés en très grande majorité. Il reste seulement 0,06% du Mg, 2% du Na, 0,09% du Ca et 0,03% du K dans l'échantillon après purification. D'après toutes nos données, le recouvrement de la purification du B moyen est de 98 %. Dans les articles de Conrard et al [1972]; Lemarchand et al [2002], les recouvrements obtenus sont supérieurs à 95% ce qui est nécessaire pour éviter un fractionnement isotopique du B. Les blancs sont très importants lorsqu'on analyse l'isotopie du B car le bore est un élément présent sur toutes les surfaces et de manière non négligeable, les contaminations en B sont donc très fréquentes. Les blancs de purification du B ont été analysés et représentent moins de 1% du B total soit moins 0,4 µg/L.

ii) Adaptation aux objectifs de l'étude : plusieurs méthodes d'analyses possibles

Malgré tout, comme décrit précédemment la purification du bore est très longue, minutieuse et incertaine car elle dépend énormément de la vitesse d'élution de la colonne (100 µL/min). Si la vitesse d'élution est trop rapide le bore n'a pas le temps de s'adsorber sur la résine et il y a une perte de bore qui peut entraîner un fractionnement isotopique du bore et une mesure faussée. De plus, les volumes à passer sur la colonne sont importants (5mL à 15mL pour les échantillons de champagnes) par rapport à la vitesse d'écoulement de la colonne. Pour résumer, la purification d'un échantillon de 10 mL (volume échantillon (quantité suffisante de bore) + tampon 2*(le volume de l'échantillon) + ajustement du pH) sur une colonne met environ 10 heures. Pour finir, maintenir les colonnes à une vitesse de 100 µL/min est une opération assez difficile, la vitesse d'écoulement des colonnes change continuellement, ce qui peut poser des problèmes dans la justesse des résultats.

Sachant les problématiques de la purification du bore sur résine et du nombre d'échantillons à analyser lors de cette thèse, des tests d'analyse de l'isotopie du B avec différents instruments et différentes méthodes ont été réalisés. Dans la littérature quelques papiers étudient l'efficacité d'une analyse par Q-ICP-MS quadripolaire sans purification pour l'authenticité des vins. (P. P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; Guo et al., 2016). Dans ces articles, les concentrations utilisées pour l'analyse isotopique du B (sans purification) en Q-ICP-MS sont entre 35 et 120 µg/L suivant les échantillons. Les précisions (SD) obtenues sont entre 0,1 et 0,25% sur le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ pour l'article de Coetzee et al [2005]. Dans Guo et al [2016], les précisions (SD) du $\delta^{11}\text{B}$ est en moyenne à 1‰. Ils obtiennent des résultats prometteurs pour la discrimination des vins de pays différents, avec une incertitude relativement précise mais suffisante pour l'objectif. Même avec une précision moindre, il est possible de discriminer des vins d'horizons totalement différents. Pour ces articles les différences des rapports isotopiques du B auraient pour origine l'ajout d'engrais et l'utilisation de l'irrigation ainsi que la caractéristique des sols.

Ainsi dans cette étude, 4 méthodes de mesure de l'isotopie du bore ont été testées : 1) Purification du B et analyse au MC-ICP-MS, 2) Purification et analyse au Q-ICP-MS, 3) sans purification et analyse au MC-ICP-MS et 4) sans purification et analyse au Q-ICP-MS (Tableau 2-7). Ces 4 méthodes ont été testées en triplicats sur 14 échantillons de vins effervescents venant de plusieurs pays différents.

Méthodes	Purification	Minéralisation	Concentration (µg/L)	Instrument
1	OUI	HNO ₃ (1:1) + H ₂ O ₂ (1:2) Temperature Ambiante	400	MC-ICP-MS
2	OUI	HNO ₃ (1:1) + H ₂ O ₂ (1:2) Temperature Ambiante	100	ICP-MS
3	NON	HNO ₃ (1:1) + H ₂ O ₂ (1:2) Temperature Ambiante	100	ICP-MS
4	NON	HNO ₃ (1:1) + H ₂ O ₂ (1:2) Temperature Ambiante	400	MC-ICP-MS

Tableau 2-6 : Description des tests réalisés.

Les paramètres du Q-ICP-MS et du MC-ICP-MS ont été optimisées pour obtenir une mesure de l'isotopie B la plus juste et précise possible. Les paramètres des appareils utilisés pour l'analyse isotopique du B sont présentés sur le Tableau 2-8 A et 2-8 B. Le plus gros problème lors de l'analyse isotopique du B est l'effet mémoire car le bore adsorbe facilement aux surfaces, il faut donc prévoir de longs cycles de rinçage entre chaque échantillon.

A

Elan DRCII (Perkin Elmer)	
RF Power	1150 W
Plasma gas flow rate	15-17 L/min
Nebulizer gas flow rate	0,90 - 0,93 L/min
Auxiliary gas flow rate	1 L/min
Sample uptake rate	0,90 mL/min
Dwell time (ms)	10
Sweeps per reading	1000
Readings per replicate	1
Number of replicates	5
Replicate time (s)	26
Dead time (ns)	45

B

Nu plasma parameters for B isotopic ratio	
RF Power	1300 W
Nebulizer	micromist Glass expansion
Spray Chamber	Cinnabar cyclonic 20mL
Sample Uptake Rate	200µL/min
Interface Cone	Nickel Wet Plasma cones
Plasma Gas Flow	13 L/min
Auxiliary Gas Flow	0,79 L/min
Number of Blocks	3
Number of Mesasurements/block	20
Integration Time	10 s
Wash Time	600 s
Uptake Time	180 s
Zero	On Peak Zero
Typical sensitivity (¹¹ B - 400ppb)	3 - 3,5 V

Tableau 2-8 : Paramètre du (A) Q-ICP-MS et (B) du MC-ICP-MS lors de l'analyse isotopiques du B

iii) Résultats des différentes méthodes d'analyses isotopiques du B

Une première session de minéralisation et purification de 4 échantillons différents (2 champagnes, 1 prosecco et 1 cava) en triplicat a été réalisée puis l'analyse par MC ICP-MS et par Q-ICP-MS a été effectuée. Lors d'une autre session, ces 4 mêmes échantillons en triplicat ont été digérés puis dilués pour atteindre une concentration de 100 µg/L et de 400 µg/L pour respectivement l'analyse par Q-ICP-MS et par MC-ICP-MS. Les concentrations de 100 et 400 µg/L respectivement par Q-ICP-MS et le MC-ICP-MS ont été testées préalablement pour obtenir une intensité du signal optimale. Les résultats des 4 méthodes de l'analyse isotopique du B sont présentés sur la figure 2-5. Le rapport isotopique du bore se note et se calcule en fonction d'un standard de référence comme suit (standard : NBS 951) :

$$\delta^{11}B(\text{‰}) = \left(\frac{R_{ech} - R_{std}}{R_{std}} \right) * 1000$$

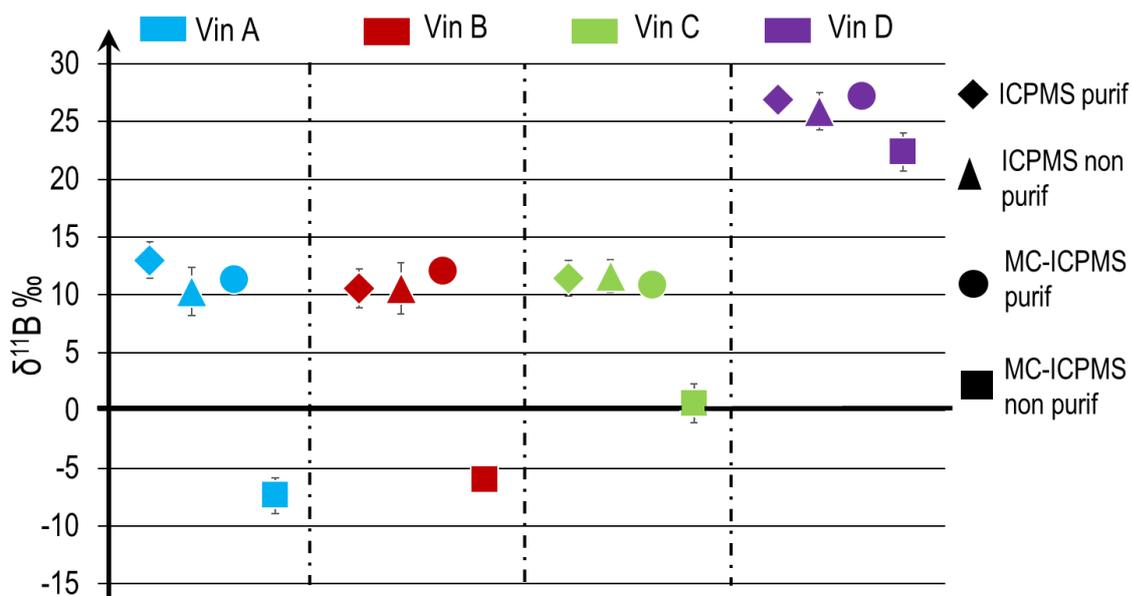


Figure 2-5 : Résultats obtenus pour 4 méthodes d'analyses isotopiques du B sur 4 différents vins effervescents. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée sur un triplicat de préparation d'échantillons.

Les 4 vins (représenté en bleu, rouge, vert et violet) ont été analysés avec 4 méthodes différentes. On remarque que les méthodes 1 (MC-ICP-MS et purification), 2 (Q-ICP-MS et purification) et 4 (Q-ICP-MS et non purification) donnent des résultats similaires, excepté les légères différences entre les déviations standards (en moyenne respectivement 2SD = 0,3‰ ; 1,4‰ ; 1,8‰). La méthode 3 (MC-ICP-MS et non purification) donne des résultats totalement différents pour 3 échantillons de vin sur les 4 mais semble relativement précise (2SD = 1,5‰). Si l'on se base sur la méthode 1 comme référence

(une purification et une analyse au MC-ICP-MS devraient être la méthode la plus juste et la plus précise), on peut dire que la méthode 2 et 4 sont toutes aussi justes (résultats similaires) mais moins précises (2SD supérieure). Cependant, la méthode 3 n'est ni juste ni précise.

On note une particularité sur la méthode 3 (non-purification et MC-ICP-MS), elle donne des résultats totalement différents de la méthode de référence excepté pour un échantillon sur les 4. Pour le vin D (violet), l'isotopie du bore se rapproche de la valeur des autres méthodes en étant toutefois significativement différente. Il faut savoir que l'analyse au MC-ICP-MS se réalise à 400 µg/L donc la plupart des échantillons sont seulement dilués par 6-7. Cela signifie qu'il y a de grandes quantités d'éléments comme les majeurs (Ca, Na, K, Mg) qui interfère lors de l'analyse de l'isotopie B au MC-ICP-MS. Cependant, l'échantillon de vin D est très concentré en B ($[B] = 5\,382\ \mu\text{g/L}$) donc contrairement aux autres (en moyenne $[B] \approx 2\,800\ \mu\text{g/L}$), cet échantillon a été dilué par 15 pour atteindre 400 µg/L c'est-à-dire que cet échantillon a été dilué plus de 2 fois plus que les autres échantillons. Cette dilution supérieure permet sûrement de diminuer les effets de matrice lors du passage de l'échantillon dans le plasma. En effet, il est possible que l'augmentation de la dilution ait assez dilué les éléments majeurs pour limiter les interférences lors de l'analyse l'isotopie du B au MC-ICP-MS. Ainsi, la dilution plus forte pourrait expliquer le fait que le vin D analysé avec la méthode 3 donne une valeur plus juste que les autres échantillons de vin analysés avec la même méthode.

Dans tous les cas d'après les résultats (figure 2-5), l'analyse isotopique du B au MC-ICP-MS sans purification n'est pas une méthode envisageable. De plus, analyser des échantillons non purifiés, seulement dilués par 7 (en moyenne) n'est pas forcément adéquat pour l'entretien du MC-ICP-MS. Cette méthode est donc rejetée pour l'analyse de l'isotopie du B.

Pour choisir sur la méthode optimale entre la 1, 2 et 4 pour l'analyse de l'isotopie du B, 10 échantillons supplémentaires ont été analysés en triplicat en utilisant ces 3 méthodes pour obtenir un vrai set d'échantillons comparables. Les résultats sont présentés sur la figure 2-6 A et 6B.

La méthode de référence est censée être la méthode au MC-ICP-MS après purification. On remarque que lorsqu'on compare 14 échantillons analysés en Q-ICP-MS purifiés avec la méthode de référence (figure 2-6A), il n'y a pas de différence significative des résultats. Les échantillons sont alignés sur la droite $Y=X$ représentée sur les figures 2-6A et 2-6B, il ne semble donc pas y avoir de différence significative entre les deux méthodes d'analyse isotopique du B.

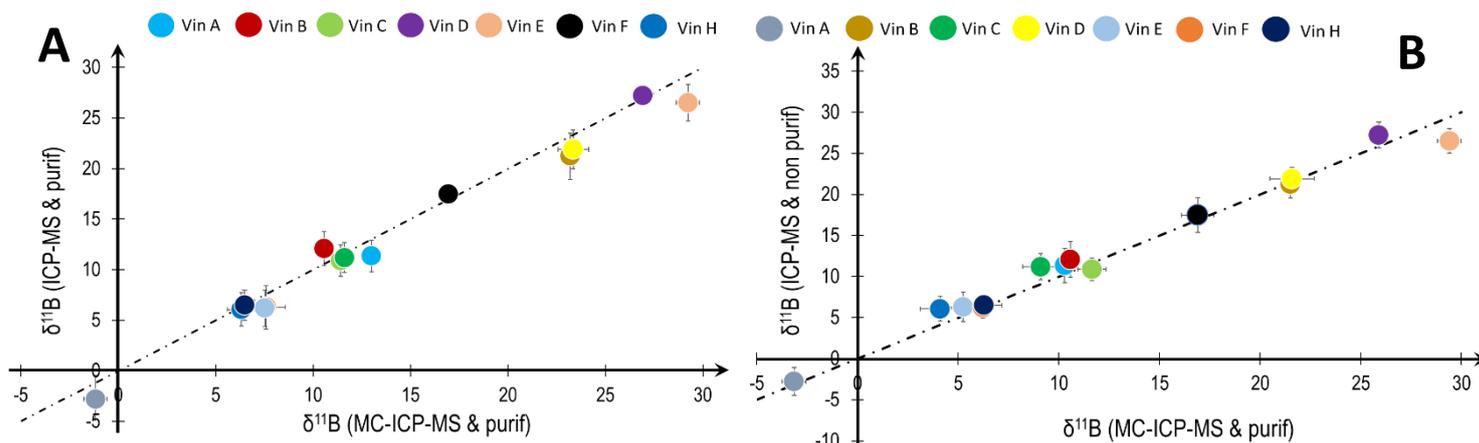


Figure 2-6 : Comparaison de l'analyse de l'isotopie B entre l'analyse à l'ICP-MS et au MC-ICP-MS après purification (A) et entre l'ICP-MS sans purification et au MC-ICP-MS après purification (B). Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée sur un triplicats de préparation d'échantillons.

De même sur la figure 2-6B, lorsqu'on compare les 14 échantillons analysés en Q-ICP-MS non purifiés en fonction de la méthode de référence (purification et MC-ICP-MS). Les échantillons sont aussi alignés sur la droite $Y=X$, les barres d'erreurs se recoupent il n'y a donc pas de différence significative entre les résultats de l'analyse isotopiques du B de ces deux méthodes. Ce qui signifie que les échantillons peuvent être analysés par Q-ICP-MS avec ou sans purification et que les résultats seront justes par rapport à la méthode de référence.

Le paramètre qu'il faut analyser et comparer, entre les différentes méthodes, est la déviation standard pour chaque échantillon. Le tableau 2-9 montre les valeurs en isotopie B et les 2SD (n=3) pour les 4 méthodes et tous les échantillons.

Vin	MC-ICPMS purif		ICPMS non purif		ICPMS purif		MC-ICPMS non purif	
	$\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$	2SD	$\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$	2SD	$\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$	2SD	$\delta^{11}\text{B} \text{ ‰}$	2SD
A	11,3	0,4	10,3	2,1	13,0	1,6	-7,4	1,5
B	12,1	0,4	10,6	2,2	10,6	1,7	-6,0	0,7
C	10,9	0,1	11,6	1,4	11,4	1,5	0,6	1,7
D	27,2	0,2	25,9	1,6	26,9	0,9	22,4	1,7
E	26,52	0,6	29,4	1,5	29,25	1,8	/	/
F	17,5	0,5	16,9	2,1	16,93	0,7	/	/
G	6,06	0,7	4,10	1,5	6,31	1,6	/	/
H	-2,79	0,6	-3,15	1,7	-1,17	2,3	/	/
I	21,24	0,5	21,5	1,7	23,19	2,3	/	/
J	11,2	0,2	9,1	1,6	11,61	1,5	/	/
K	21,9	0,8	21,6	1,4	23,35	1,9	/	/
L	6,3	1	5,24	1,8	7,58	2,1	/	/
M	6,2	0,5	6,2	1,28	7,53	1,8	/	/
N	6,5	0,4	6,3	1	6,48	1,5	/	/

Tableau 2-9 : Données de l'isotopie B des 4 méthodes d'analyses sur 14 échantillons de vins effervescents et de la déviation standard (2SD) calculée sur un triplicat de préparation.

D'après le tableau 2-9 et la figure 2-6A et 2-6B, quel que soit le vin, les valeurs des méthodes 1, 2 et 4 ne sont pas significativement différentes. Cependant, la déviation standard de chaque méthode diffère. En moyenne, la 2SD de la méthode 1 (MC-ICP-MS et purification) est de 0,4 ‰. Pour la méthode 2 (Q-ICP-MS et purification), elle est de 1,7 ‰. Pour la méthode 4 (Q-ICP-MS et non purification), elle est de 1,6 ‰. L'erreur relative pour la méthode 2 et 4 (avec ou sans purification en Q-ICP-MS) est semblable, cela sous-entend que la purification n'apporte pas de précision dans la mesure pour l'analyse au Q-ICP-MS de l'isotope B.

L'erreur relative de la méthode 1 est 3 fois inférieure à celle de la méthode 2 et 4. La méthode 1 reste sans surprise la méthode la plus précise pour analyse l'isotopique du B.

Dans la littérature, Wei Guo et al [2016] ont obtenu des erreurs relatives de 1,2 ‰ pour des analyses en isotopie du bore dans des vins par Q-ICP-MS sans purification ce qui est légèrement plus précis mais dans le même ordre de grandeur que les résultats obtenus dans cette étude avec cette méthode (1,6 ‰). Dans Foster et al [2013] et dans la revue de Schmitt et al [2012], on trouve des erreurs relatives comprises entre 0,2 et 0,5‰ pour des analyses réalisées au MC-ICP-MS ce qui correspond totalement aux erreurs relatives de cette étude pour la méthode 1.

Finalement, d'après ces tests, on remarque qu'il est possible d'utiliser le Q-ICP-MS sans purification pour l'analyse de l'isotope B des échantillons de vin avec une précision d'environ 1,6 ‰. De plus d'après les résultats de l'isotope B de ces 14 échantillons de vins, on remarque qu'ils sont très différents les uns des autres. La gamme de l'isotope B pour ces 14 échantillons est comprise entre environ -3 et 28‰. Ainsi, une erreur relative de 1,5 ‰ est acceptable lorsque les échantillons sont si différents les uns des autres (figure 1-19). Pour cette étude, il n'est pas nécessaire de chercher à obtenir une grande précision (0,4‰) à l'aide d'une purification et une l'analyse au MC-ICP-MS, cela ne représenterait une perte de temps. Pour la suite de la thèse, toutes les analyses en isotopie B seront réalisé par Q-ICP-MS à 100 µg/L sans purification.

d) Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes d'analyse utilisées pour la détermination de la composition multi-élémentaires, isotopique du Sr, du Pb et du B dans les vins effervescents sont décrites. L'importance d'une approche analytique solide et précise est soulignée. Plusieurs méthodes de minéralisation de la matrice champagne pour l'analyse multi-élémentaire ont été testés et la méthode optimale pour cette étude a été sélectionnée pour la suite (Hot Block). Un matériau de référence Champagne a été créé et analysé de nombreuses fois pour obtenir une carte de contrôle d'une référence Champagne pour contrôler la qualité de toutes les sessions multi-élémentaires. L'analyse du matériau de référence

Champagne a été analysé plus de 30 fois sur 4 Q-ICP-MS sur 3 ans, les résultats montrent que pour tous les éléments la RSD est inférieure à 10%. Ces résultats très concluants valident la procédure d'analyse multi-élémentaire.

De même, cinq méthodes de minéralisation pour l'analyse isotopique du Sr ont été testées et la méthode optimale a aussi été sélectionnée par la suite de l'étude. Les purifications sur résine du Sr, du Pb et du B de la matrice champagne ont aussi été étudiées et adaptées pour être optimales, précises et répétables. Des profils d'éluion ont été réalisés afin de vérifier que l'élément d'intérêt a été récupéré entièrement et que les éléments interférant sont totalement éliminés. Pour s'assurer du suivi de la qualité des analyses isotopiques, un matériau de référence Champagne (ChRM) a été analysé lors de chaque session analytique pendant 3 ans. Le suivi de l'analyse de l'isotopie du Sr et du Pb sur 3 MC-ICP-MS, montre que les analyses sont justes et précises sur 3 ans. Nous avons aussi montré que peu importe la bouteille de vin au sein d'un même lot (cuvée ou marques), l'analyse isotopique du Sr et du Pb donne des résultats similaires. Il y a une répétabilité inter bouteille de l'analyse isotopique du sr et du Pb. Cette information est extrêmement importante car cela signifie que par la suite l'analyse d'une bouteille d'un « lot » suffit pour obtenir un résultat précis et interprétable au lieu d'analyser plusieurs fois des bouteilles de la même cuvée ou année ou marque.

La procédure de l'analyse de l'isotopie du B a aussi été étudiée et optimisée. La situation est légèrement différente pour l'isotopie du B, le but n'était pas d'obtenir la meilleure précision possible mais d'adapter la méthode à l'objectif. La gamme de l'isotopie B étant très large, une précision extrême n'était pas forcément nécessaire. La méthode devait être simple, rapide, juste et relativement précise pour analyser l'isotopie du B dans les vins effervescents. L'analyse par Q-ICP-MS sans purification de l'échantillon s'est révélée être une méthode donnant des résultats similaires à la méthode de « référence » (MC-ICP-MS et purification). La méthode d'analyse de l'isotopie du B par Q-ICP-MS et sans purification de l'échantillon est juste et relativement précise.

Les méthodes analytiques étant maintenant adaptées et/ou pour la matrice champagne et les objectifs de cette étude, il est temps de les utiliser dans les chapitres suivants qui concerne la caractérisation de tous les produits MHCS et la discrimination de l'origine entre les champagnes et les autres vins effervescents du monde.

Références :

Baffi, C., & Trincherini, P. R. (2016). Food traceability using the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio mass spectrometry. *European Food Research and Technology*, 242(9), 1411-1439. <https://doi.org/10.1007/s00217-016-2712-2>

- Balcaen, L., Moens, L., & Vanhaecke, F. (2010). Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes—A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(9-10), 769-786. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.06.005>
- Bech, J., Cardus, J., Lasala, M., Bouleau, A., Lamouroux, M., Quantin, P., & Ségalen, P. (1983). *Etudes des sols formés sur les granites du Maresme (Catalogne, Espagne)*. 13.
- Coelho, I., Castanheira, I., Bordado, J. M., Donard, O., & Silva, J. A. L. (2017). Recent developments and trends in the application of strontium and its isotopes in biological related fields. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 90, 45-61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.02.005>
- Coetzee, Paul P., & Vanhaecke, F. (2005). Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(6), 977-984. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0093-7>
- Coetzee, P.P., Greeff, L., & Vanhaecke, F. (2016). ICP-MS Measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ Isotope Ratios in Grapevine Leaves and the Investigation of Possible Boron Isotope Fractionation in Grapevine Plants. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32(1). <https://doi.org/10.21548/32-1-1363>
- Conrard, P. (1972). *Separation of Close Species by Displacement Development on Ion Exchangers : A Theoretical Equation of Steady-State Permutation Front. Experimental Verification in the Case of the Separation of Boron Isotopes*.
- de Almeida, C., Almeida, A. C., Saint-Pierre, T., & Godoy, J. (2017). Boron Isotopic Ratio in Brazilian Red Wines : A Potential Tool for Origin and Quality Studies? *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170043>
- Dehelean, A., & Voica, C. (2012). *DETERMINATION OF LEAD AND STRONTIUM ISOTOPE RATIOS IN WINES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY*. 10.
- Drivelos, S. A., & Georgiou, C. A. (2012). Multi-element and multi-isotope-ratio analysis to determine the geographical origin of foods in the European Union. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 40, 38-51. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.08.003>
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., Manzini, D., Papotti, G., & Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.086>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Barre, J. P. G., Vacchina, V., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2020). Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines. *Food Chemistry*, 303, 125277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>
- Foster, G. L., Hönisch, B., Paris, G., Dwyer, G. S., Rae, J. W. B., Elliott, T., Gaillardet, J., Hemming, N. G., Louvat, P., & Vengosh, A. (2013). Interlaboratory comparison of boron isotope analyses of boric acid, seawater and marine CaCO_3 by MC-ICPMS and NTIMS. *Chemical Geology*, 358, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.027>
- Gonzalvez, A., Armenta, S., & de la Guardia, M. (2009). Trace-element composition and stable-isotope ratio for discrimination of foods with Protected Designation of Origin. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28(11), 1295-1311. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.08.001>
- Guo, W., Wu, Z., Hu, S., Jin, L., Qiu, K., Guo, Q., & Gan, Y. (2016). Gas collision for improving the precision and accuracy of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios determination in ICP-QMS and its application to determining wine provenance. *RSC Advances*, 6(53), 47394-47401. <https://doi.org/10.1039/C6RA05172C>

- Irrgeher, J., & Prohaska, T. (2016). Application of non-traditional stable isotopes in analytical ecogeochemistry assessed by MC ICP-MS - A critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(2), 369-385. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9025-3>
- Kiss, E. (1988). Ion -exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Analytica Chimica Acta*.
- Leeman, W. P., Vocke, R. D., Beary, E. S., & Paulsen, P. J. (1991). Precise boron isotopic analysis of aqueous samples : Ion exchange extraction and mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3901-3907. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90085-J](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90085-J)
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Göpel, C., & Manhès, G. (2002). An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chemical Geology*, 182(2-4), 323-334. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00329-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00329-1)
- Schmitt, A.-D., Vigier, N., Lemarchand, D., Millot, R., Stille, P., & Chabaux, F. (2012). Processes controlling the stable isotope compositions of Li, B, Mg and Ca in plants, soils and waters : A review. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11-12), 704-722. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2012.10.002>
- Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M., Iyer, S. S., Héberger, K., & Vanhaecke, F. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(15), 2111-2115. <https://doi.org/10.1002/rcm.2034>
- Vanhaecke, F., Balcaen, L., & Malinovsky, D. (2009). Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(7), 863. <https://doi.org/10.1039/b903887f>
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., & Chivas, A. R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162(1-2), 155-169. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90009-4)
- Vorster, C., Greeff, L., & Coetzee, P. P. (2010). The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *S. Afr. J. Chem.*, 8.
- Walczyk, T. (2004). TIMS versus multicollector-ICP-MS : Coexistence or struggle for survival? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2), 229-231. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-2053-4>
- Yang, L. (2009). Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS : A review. *Mass Spectrometry Reviews*, 28(6), 990-1011. <https://doi.org/10.1002/mas.20251>
- Zhao, Y., Zhang, B., Chen, G., Chen, A., Yang, S., & Ye, Z. (2014). Recent developments in application of stable isotope analysis on agro-product authenticity and traceability. *Food Chemistry*, 145, 300-305. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.062>

**Chapitre 3 : Caractérisation multi-
élémentaire et isotopiques (Sr, Pb et B) des
produits MHCS**

1 a) Présentation des produits MHCS

2 i) Contexte et objectifs

3
4 L'origine géographique des produits alimentaires est devenue de plus en plus importante pour les
5 consommateurs mais aussi pour les producteurs et les distributeurs. En effet, la production d'un produit
6 provenant d'une zone spécifique est désormais considérée comme une valeur ajoutée pour le produit et
7 peut-être vendue à un meilleur prix. La possibilité de retracer l'origine géographique d'un produit est
8 une priorité en particulier pour les produits réputés pour appartenir à une appellation d'origine contrôlée
9 ou à un « terroir » comme les vins.

10
11 Il devient alors nécessaire de caractériser sans ambiguïté la notion de « terroir », élément essentiel de
12 l'appellation d'origine contrôlée (AOC). Les vins sont produits dans le monde entier. Cette grande
13 diversité de zones de production représente un véritable défi pour vérifier la provenance du vin. En effet,
14 les qualités et les propriétés du vin sont influencées par plusieurs facteurs tels que leur histoire, les
15 cépages, le sol, le climat et d'autres paramètres liés aux pratiques œnologiques comme les levures ou
16 les adjuvants de remuage, ces derniers spécifiques utilisées aux vins effervescents. La concentration en
17 minéraux ou en constituants inorganiques peut être considérée comme une variable importante qui
18 pourrait tracer géologiquement l'environnement de la vigne.

19 L'analyse des éléments traces et de l'isotopie Sr, Pb et B permet de tracer l'origine du produit. Ces
20 données permettent d'obtenir des informations sur le sol (type, âge, pH, etc...), sur l'atmosphère
21 (pollution) et sur les pratiques agricoles (engrais, irrigation) (P.P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; P.P.
22 Coetzee et al., 2014; Di Paola-Naranjo et al., 2011; Durante et al., 2013, 2015; Epova et al., 2019, 2020;
23 Marchionni et al., 2013; Medina et al., 2000; Rosman et al., 1998; Vorster et al., 2010).

24
25 L'objectif de cette partie est de créer une base de données champagne avec laquelle nous pourrons
26 comparer et discriminer les champagnes des autres vins effervescents et contrefaçons. Pour créer cette
27 base de données plusieurs marques majoritairement du groupe MHCS ont été collectées et analysées.

28 De plus, comme les variables (multi-élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B) utilisées servent à tracer
29 l'origine de la vigne (environnement du lieu où elle a poussé), il faut s'assurer de comprendre tous les
30 mécanismes et les évolutions de ces variables entre le fruit (raisin) et le produit fini (champagne) lors
31 de l'élaboration du champagne. Ce chapitre sera consacré à l'analyse de tous les produits MHCS, afin
32 de comprendre l'évolution de ces variables au cours du processus d'élaboration et leurs intérêts pour la
33 discrimination. Si une variable reste stable lors du processus d'élaboration, il sera possible de remonter
34 à la source c'est-à-dire à la vigne. A l'inverse si la variable évolue, il sera plus difficile de trouver
35 l'origine géologique ou géographique de la vigne et donc d'utiliser cette variable pour la discrimination
36 des champagnes. Le but est aussi de comprendre les variations de ces variables pour les utiliser à bon

37 escient dans le prochain chapitre lors de la comparaison avec les autres vins effervescents et les
38 contrefaçons.

39 Ainsi, les objectifs principaux de ce chapitre sont la création d'une base de données champagne solide,
40 la compréhension de l'évolution des variables et le suivi des variables lors du processus d'élaboration.

41

42 **ii) Potentiels impacts du processus d'élaboration sur les variables** 43 **d'intérêt**

44

45 En effet, la plante absorbe ses nutriments (éléments) dans le sol par les racines et les répartit au sein de
46 la plante par le xylème (Gupta et al., 2018 ; Almeida & Vasconcelos, 2004; Braschi et al., 2018; Durante
47 et al., 2013, 2015; Epova et al., 2019, 2020; Horn et al., 1998; Marchionni et al., 2013; Mercurio et al.,
48 2014; Petrini et al., 2015; Vorster et al., 2010). Tout au long du cycle végétatif et reproductif, la vigne
49 va utiliser l'énergie du soleil (photosynthèse), de l'eau, du gaz carbonique et certains éléments du sol
50 nécessaires à son développement et à la production de raisins, lesquels seront pressés pour donner un
51 jus de raisin (moût et permettra l'élaboration du Champagne (figure 3-1).

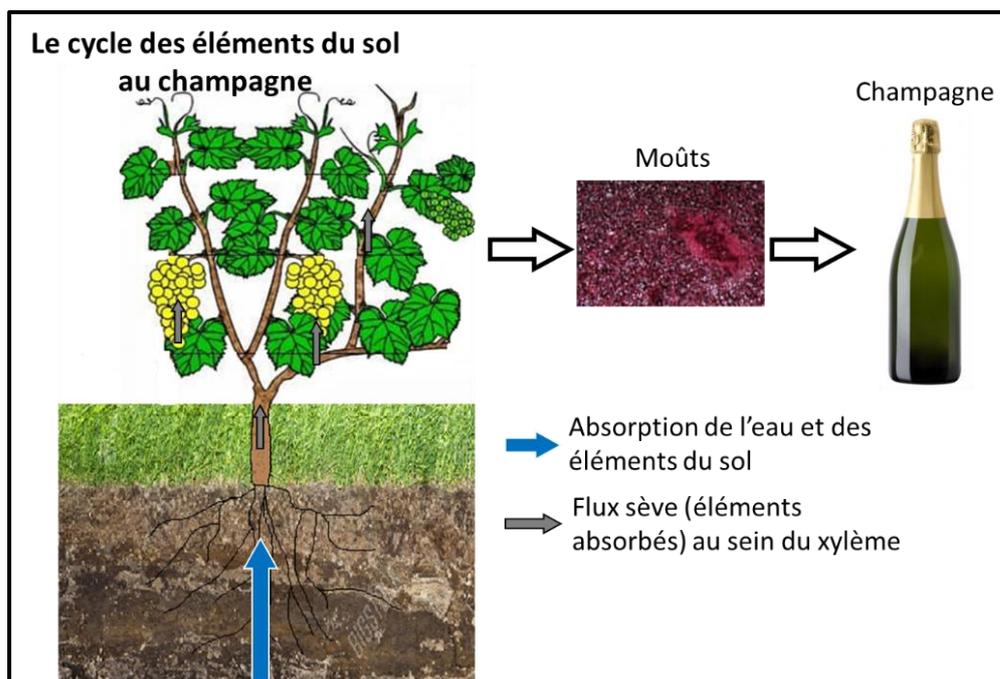


Figure 3-1 : Transfert des éléments du sol vers la plante, le fruit et le vin

52

53 Mais les raisins récoltés sont soumis à de nombreux phénomènes physiques, biologiques,
54 physicochimiques pour devenir du champagne. Ces phénomènes, les intrants ajoutés, les cuves, tuyaux,
55 etc ... pourraient modifier les valeurs des variables du raisin et ainsi perdre les informations sur sa
56 provenance.

57

58 Ce dernier comprend plusieurs étapes figure 3-2 :

59

60 - Les vendanges : Les trois cépages principaux utilisés en Champagne sont le Chardonnay, le
61 Pinot Noir et le Meunier. En Champagne les vendanges ont lieu généralement en septembre.
62 Toutefois, probablement en raison du réchauffement climatique, les champenois observent une
63 tendance à des vendanges plus précoces, fin août et début septembre

64 - Le pressurage : Sitôt cueillies, les grappes de raisin sont acheminées vers le pressoir. Le raisin
65 y est pressuré, cru par cru, cépage par cépage, et n'attend jamais plus de six à huit heures.
66 L'objectif est assez simple, il s'agit d'extraire le jus par une légère pression. Seul le jus est
67 récupéré, les pellicules et les pépins sont éliminés.

68 - La vinification : Si besoin du saccharose est ajouté aux moûts pour augmenter son futur degré
69 d'alcool. Des traitements pré-fermentaires, notamment l'addition de bentonite, sont effectués
70 afin d'éviter des phénomènes de complexation ou de certains composés du moût (protéines,
71 enzymes sécrétés par des microorganismes responsables de la nourriture, etc...). En parallèle à
72 ces traitements, les moûts sontensemencés par des levures afin de réaliser la première
73 fermentation alcoolique. La fermentation malolactique a lieu juste après la fermentation
74 alcoolique. Elle n'est pas réalisée par tous les opérateurs champenois mais elle
75 systématiquement réalisée pour les champagnes MHCS. A l'issue de ces opérations, le vin se
76 clarifie alors que la lie dépose au fond de la cuve.

77 - Le soutirage : Cette opération consiste à séparer le vin clair des lies tassées en fond de cuve afin
78 de loger dans les cuves en attendant d'être dégustés. Le vin ainsi soutiré est communément
79 désigné sous le vocable de « vin de base ».

80 - L'assemblage : Le chef de cave déguste chaque vin de base et les assemble afin de respecter le
81 style de la maison, ou bien exprimer les caractéristiques de l'année par le biais d'un assemblage
82 dit millésimé.

83 - Le tirage : Le vin assemblé est mis en bouteille avec ajout de sucre et de levure pour la seconde
84 fermentation alcoolique.

85 - Prise de mousse : La seconde fermentation alcoolique se produit en cave, dans une bouteille
86 obturée par une capsule couronne. Le gaz carbonique ne peut pas s'échapper et le vin devient
87 mousseux. C'est la « prise de mousse ». Celle-ci dure 4 à 6 semaines environ. Le vin reste en
88 cave (vieillit) entre 15 mois (durée réglementaire) jusque plusieurs années selon le temps de
89 vieillissement souhaité.

90 - Le remuage : Les bouteilles sont tournées progressivement tête vers le bas pour entraîner les
91 dépôts de levures vers le col de la bouteille.

92 - Le dégorgement : Les cols des bouteilles sont plongés dans un bac réfrigérant de saumure
93 (-25°C) pour les congeler. Puis les bouteilles sont décapsulées, le glaçon formé (qui contient les
94 dépôts) est expulsé par la pression. La liqueur d'expédition (vin + sucre) est ajoutée et la

95 bouteille est rebouchée par un bouchon de liège, maintenue par la pose d'un muselet composé
 96 d'une plaque de muselet soutenant quatre fils torsadés serrées sous la contre-bague de la
 97 bouteille, afin d'éviter que la pression interne n'éjecte le bouchon.

98 - La liqueur d'expédition permet d'obtenir la catégorie de dosage souhaitée (extra brut, brut,
 99 extra-dry, sec ou demi-sec).

100 - L'habillage : L'étiquette, la contre-étiquette et la coiffe sont ajoutées sur la bouteille. La
 101 bouteille est enfin prête pour l'expédition.

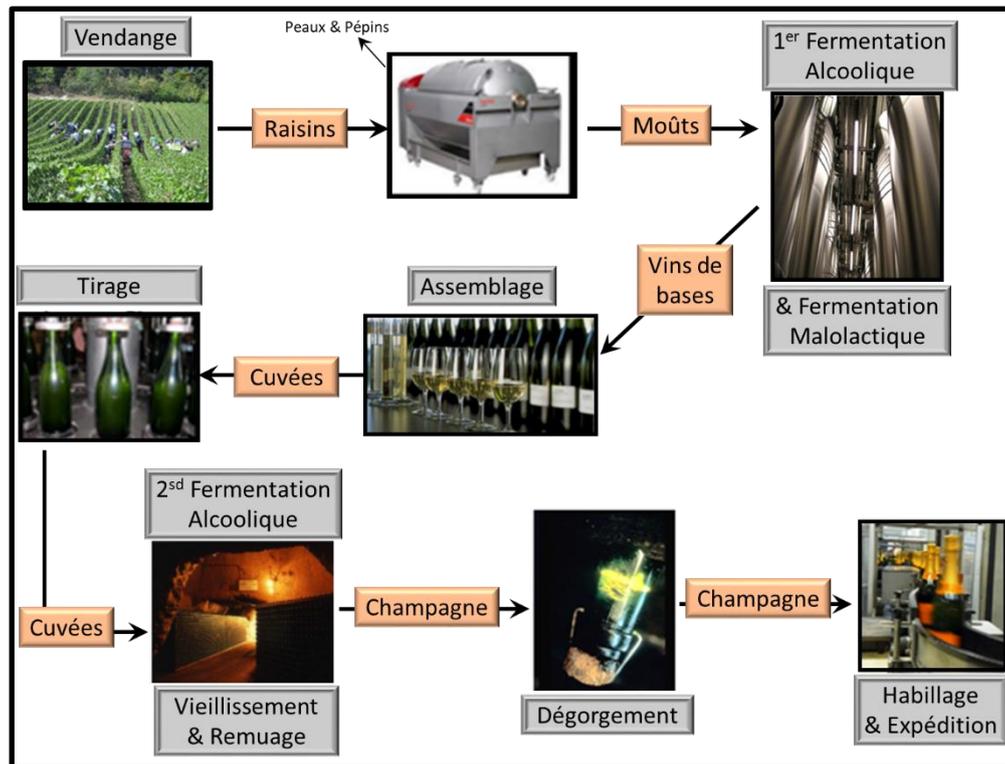


Figure 3-2 : Cycle simplifié de l'élaboration du Champagne

102

103 Comme décrit ci-dessus, le cycle d'élaboration du champagne est long et complexe. Certaines étapes
 104 peuvent modifier les concentrations élémentaires et les rapports isotopiques.

105 En effet lors du pressurage, certains éléments peuvent être perdus ou au contraire enrichis puisque la peau
 106 du raisin, riche en éléments, est lessivée par le moût qui s'écoule puis éliminée à l'issue du pressurage.

107 Ensuite lors du débourage, lorsque les particules sédimentent au fond de la cuve elles peuvent entraîner
 108 un nombre important d'éléments éliminés lors du débourage. Enfin citons le dégorgement où le dépôt
 109 de levures et certains autres composés sont emprisonnés dans le glaçon puis expulsés du produit. Les
 110 ajouts d'intrants ou le contact avec les cuves inox peuvent aussi influencer sur ces variables d'intérêts
 111 (Arvanitoyannis et al., 1999; Medina et al., 2000).

112

113 Finalement, pour pouvoir authentifier le produit champagne, il est indispensable de maîtriser et
114 comprendre tout le processus d'élaboration et surtout d'analyser le produit (du raisin au champagne)
115 pour observer l'évolution de la composition élémentaire l'isotopie Sr, Pb et B lors de l'élaboration.

116

117 Par conséquent, une étude du suivi des variables étudiées dans les étapes qui caractérisent le « cycle de
118 production » d'un vin mousseux (du sol-plante-fruit-matière première-moût-intrants-vin de base au
119 produit fini) représente l'approche holistique permettant de connaître l'origine géographique de ce
120 dernier.

121 Afin d'avoir un suivi complet de l'évolution des composés inorganiques et de l'évolution des rapports
122 isotopiques pendant le processus d'élaboration du champagne, nous avons recueilli des échantillons à
123 plusieurs étapes du processus de vinification. Les différentes étapes critiques de l'élaboration du
124 champagne sont présentées dans la figure 3-2. Pour obtenir un échantillon représentatif, une
125 collaboration avec six maisons de champagne de MHCS. Avec leur soutien, un large éventail
126 d'échantillons a été recueilli aux étapes critiques du processus d'élaboration du champagne.

127

128 **iii) Echantillonnage**

129

130 Différents types d'échantillons, de différentes années et à plusieurs stades de production ont été
131 recueillis. Ils sont détaillés ci-dessous :

132 - Échantillons de moûts : Au cours de la récolte 2018, 29 échantillons de moût ont été récupérés
133 dans toutes les zones de l'AOC Champagne. Chacun des 29 moûts proviennent d'une zone
134 viticole spécifique et délimitée. Comme décrit précédemment, chaque moût est issu d'un seul
135 cépage (Chardonnay ou Pinot Noir ou Meunier).

136

137 - Vins de base : En 2019, nous avons collecté 11 vins de base produits uniquement dans le
138 département de la Marne.

~~140~~

141 - Échantillons de champagne : 39 champagnes de 6 marques différentes de MHCS, blancs et
142 rosés, non-millésimés et millésimés (entre 1983 et 2016), bruts ou secs ont été collectés et
143 analysés. Ces 39 champagnes sont tous issus de raisins provenant de toute l'AOC Champagne.
144 Cette diversité a été mise à profit pour constituer la base de données.

145

146 - Intrants : Plusieurs intrants utilisés aux différentes étapes du processus d'élaboration du
147 champagne ont été analysés. Par conséquent, nous avons recueilli les matières premières
148 habituellement ajoutées pendant la production de champagne : des échantillons de sucre, de
149 levures et de deux types de bentonite ont été recueillis et analysés. Le sucre est ajouté lors de la
150 1ère et 2ème fermentation alcoolique et au dégorgement pour obtenir le type (extra brut, brut,
151 extra-dry, sec, demi-sec). Des levures sont également ajoutées lors de la 1^{ère} et 2^{ème} fermentation.

152 La bentonite est une argile spécifique et est ajoutée au vin de base lors de traitements
153 fermentaires et du collage (Cf Chapitre III, a, ii).

154 Ainsi avec l'analyse de ces échantillons, la base de données Champagne pourra être réalisée afin de les
155 comparer les champagnes aux autres vins effervescents du monde et aux contrefaçons. Le suivi des
156 variables lors de l'élaboration pourra être réalisé. Les valeurs des variables et leurs évolutions seront
157 mieux connues et comprises pour l'interprétation des futures données et leurs utilisations. L'objectif est
158 une connaissance parfaite des variables élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B des produits MHCS.

159

160 **b) Evolution de la signature multi-élémentaire lors du processus** 161 **d'élaboration du champagne (Article)**

162

163 Résumé de l'article présenté :

164 Les concentrations élémentaires de 39 champagnes de 6 marques différentes de l'ensemble de l'AOC
165 Champagne ont été étudiée dans le contexte de la traçabilité de l'origine géographique des produits. Les
166 moûts et les vins de bases ont également été analysés pour étudier l'évolution de la concentration
167 élémentaire au cours du processus d'élaboration d'un vin effervescent. Les résultats démontrent une très
168 faible variabilité observée pour les concentrations en Sr et en Rb (150 µg/L Rb 300 µg/L et 150 µg/L Sr
169 350 µg/L) dans les champagnes, ce qui peut s'expliquer en partie par l'homogénéité de l'AOC
170 Champagne. Les résultats de la concentration élémentaire des moûts et des vins de bases ont montré que
171 les assemblages, des moûts puis des vins de bases pour obtenir le champagne, jouent un rôle majeur
172 dans la grande stabilité de la concentration élémentaire des champagnes. Il semble que la concentration
173 élémentaire du produit ne change pas significativement pendant le processus d'élaboration, mais que sa
174 variabilité diminue tout au long du processus due à l'assemblage. Les additifs comme la levure, le sucre
175 et la bentonite ont également été analysés et il semble que, dans les quantités habituelles ajoutées, ils
176 n'affectent pas significativement la concentration totale des éléments du champagne.

177

178

179

180

181

182

Trace element concentrations in Champagnes and signatures during their elaboration process

183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222

Robin CELLIER^{1,2}, Sylvain BERAIL¹, Ekaterina EPOVA³, Julien BARRE³, Fanny CLAVERIE¹, Cornelis VAN LEEUWEN⁴, Stanislas MILCENT², Patrick ORS², Olivier F.X. DONARD¹

1 : *Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR CNRS 5254, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053 Pau (France)*

2 : *MHCS, 20 Avenue de Champagne 51200 Epernay (France)*

3: *Advanced Isotopic Analysis, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053 Pau (France)*

4 : *Univ. Bordeaux, Bordeaux Science Agro, INRAE, ISVV, F-3382 Villenave d'Ornon, (France)*

Abstract:

The elemental concentration of 39 champagnes from 6 different brands originating from the AOC Champagne are presented in the context of their relation to the geographical origin. Musts (i.e. grape juice) were also analyzed to study the evolution of the elemental concentration during the elaboration process of sparkling wine. The results demonstrate a very narrow span of variability observed for Sr and Rb concentration ($150\mu\text{g/L} < \text{Rb} < 300\mu\text{g/L}$ and $150\mu\text{g/L} < \text{Sr} < 350\mu\text{g/L}$) in champagnes, which can be in part explained by the homogeneity of the AOC Champagne soil. The results of the elemental concentrations of the musts have shown that the blendings, of the musts to obtain Champagne, play a major role in this homogeneity observed in some elements as for Rb, Sr and B. It appears that the elemental concentration of the product does not change during the elaboration process (or only marginally), but its variability decreases throughout the process due to the blending. The main oenological products used in the production process, yeast, sugar and bentonite, were also analyzed. When applied in usual quantities, these do not affect the elemental signature of Champagne.

Keywords: Champagne, winemaking process, elemental concentration, soil, blending, stability, musts, oenological products

Introduction:

The geographical origin of food products has become increasingly important for consumers but also for producers and distributors. A product from a specific and protected area is better considered when the geographical origin is documented, adding value to the product and allowing it to be eventually sold at a better price. The opportunity to trace the geographical origin of a product has become a priority especially for renowned products originating from a specific region or «terroir» (van Leeuwen & Seguin, 2006) such as wines. In order to detect adulteration of wine as well as the possible fraud of the origin the authorities in charge of controlling protected designation of origin are looking for precise and reliable scientific methods to trace the geographical origin of the grapes and therefore the wine produced from these grapes. Linking wines to their «terroir» of origin is an approach to certify genuineness. Scientists are therefore challenged to establish unambiguous parameters to identify the «terroir» that clearly defines the geographical area of grape harvest.

223 The huge diversity of winegrowing areas represents a real challenge to secure the provenance of wine. Indeed, the
224 qualities and properties of wine are influenced by several factors such as their grape variety, soil and climate as
225 well as the oenological practices such as the yeast inoculum or other inputs used. In this context, geogenic
226 concentration of minerals or inorganic component in wines and more specifically sparkling wines; can be considered
227 as an important variable that will trace the environment of the vine. The global signature of inorganic elements in
228 the wine may originate from two main sources. The first one is directly related to the uptake of the elements from
229 the soil by the plant. They may be accumulated in the grapes and transferred into the wine, if they are not eliminated
230 by the winemaking or clarifying processes. The second one originates from external inputs either through direct
231 external contamination (such as atmospheric contamination as in the case of lead (Pb) (Barbaste et al., 2001;
232 Epova et al., 2020; Medina et al., 2000) or through the pulverization of pesticides (bio-pesticides such as salt of
233 copper) or through the additional of specific products that are added during the wine making process. They may
234 also be released from containers and packaging material. The inorganic and mineral signature of wines has already
235 been used as a possible fingerprint for the characterization of the geographic origin of wines (Taylor et al., 2003).
236 The inorganic and mineral content can be an effective signature of the geographical origin since it is closely linked
237 to the soil composition on which vines are grown. This inorganic signature is influenced by several factors starting
238 from the uptake from the soil to the addition of elements during the winemaking process or during storage (Kment
239 et al., 2005, Pohl et al., 2007). These vineyard management practices may result in an increase in the amounts of
240 elements such as arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), manganese (Mn), lead (Pb) and zinc (Zn) (Fiket et al.,
241 2011; Kment et al., 2005; Pohl, 2007). A third source can also result from direct environmental pollution (Pohl et
242 al., 2007). Additional inorganic lead contents (intended or not) may also results from the different winemaking steps.
243 For instance, the long contact of wine with materials used machinery parts, pipes and casks can also be a source
244 of additional inorganic concentration in the wines (such as increase of aluminium (Al), Cd, chromium (Cr), Cu, iron
245 (Fe) and Zn) (Cerutti et al., 2019; Fiket et al., 2011; Kment et al., 2005; Pohl et al., 2007).

246
247 All these studies were performed on still wine, for which the elaboration process is quite different. For the sparkling
248 wines, at first, only the juice of the whole bunches is recovered by a gentle pressing of the grapes. This procedure
249 limits the contact between the skin and the juice, so minimizes the release of elements from the skin to the juice.
250 Second, the first alcoholic fermentation is followed most of the time by a malolactic fermentation and another
251 alcoholic fermentation in the glass bottle. In general, the sparkling wine remains between 1 and 7 years in the bottle
252 in contact with the yeast. Hence, the sparkling wine production encompasses more steps and time than still wine
253 production.

254
255 Therefore, an a priori systematic study of the performance of the investigated indicators along the steps that
256 characterize the “production cycle” of a sparkling wine, soil-plant-fruit-raw materials-must- inputs-blend and finished
257 product, represents a holistic approach enabling to develop a model for its geographical origin. The objective of
258 this study was to improve the knowledge of the fate of several geographical traceability indicators during the whole
259 winemaking process of Champagne from the fruit to the sparkling wine. All the multi-elemental signatures were
260 followed along the different steps of the Champagne sparkling wine making process. To do so, the grapes, musts
261 and other constituents used for and the Champagne making process were analyzed for their elemental
262 concentrations. This is a fundamental prerequisite for establishing a possible link between the final product and its
263 geographical origin for future authentication of Champagne and identification of counterfeited products.

264
265

266 **Materials and Methods**

267 **Reagents**

268 All sample preparation procedures were performed in a ISO 7 cleanroom. Ultrapure HNO₃ (67-70%, ULTREX® II,
269 J.T.Baker), Ultrapure H₂O₂ (67-70%, ULTREX® II, J.T.Baker) and Ultrapure water (18 MΩcm⁻¹) were used for
270 digestion, purification and dilutions prior to measurements.

271 The pre-concentration of samples, when necessary, was performed by evaporation in 15 or 30 mL PFA Savillex
272 vials (Savillex Corporation, USA) under a fume hood.

273 The sample evaporation was performed with closed evaporation device (Evapoclean, Analab, France).

274 All vessels used were 15 mL and 30 mL Teflon vessels (Savillex, USA) and were washed using bath of 10%
275 Ultrapure HNO₃ and bath of 10% Ultrapure HCl. The vessels were rinsed with bath of Ultrapure water (18 MΩcm).

276

277 Standard

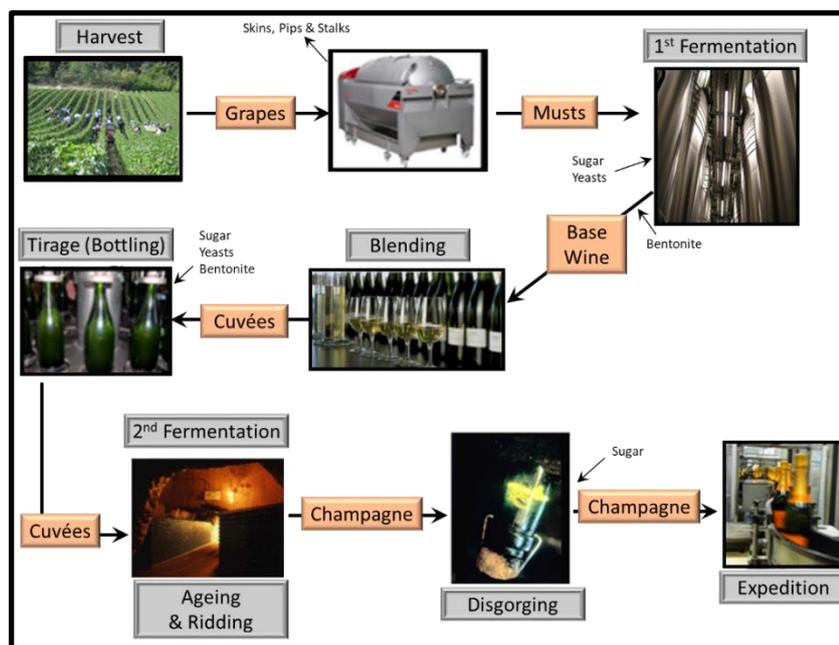
278 Quality control was used for each session of multi elemental analysis with a Quadrupole – Induced Coupled Plasma
279 Mass Spectrometry (Q-ICPMS). Quality control were performed with the use of analyzing Certified Reference
280 Material of a standard of river water SLRS5 (NRC Canada) and a natural water NIST1640a. An inhouse reference
281 material of Champagne (ChRM) was also analyzed in triplicate during each session to assure the quality of the
282 mineralization of the sample and of the analysis. This Champagne reference material was elaborate in a previous
283 study (Cellier et al., 2021). A series of calibration solutions were prepared in the range of 0.005 – 50 g.kg⁻¹. During
284 ICP-MS analysis a drift correction for ICP-MS was controlled using normalization to Yttrium (⁹⁰Y) or Rhodium
285 (¹⁰³Rh).

286

287 Origin of the samples and Champagne winemaking sampling

288 In order to have a comprehensive assessment of the total inorganic composition during the Champagne
289 winemaking processes, samples were collected at all the stages involved. The different critical steps of Champagne
290 elaboration are presented in Figure 1. The grapes are then gently pressed to expel the juice and to obtain the must
291 (grape juice). The must is blended and left in the tank for alcoholic and malolactic fermentation (for 3 weeks) to
292 obtain the base wines. The base wines are then blended to obtain the desired “cuvées”. Following, the base wine
293 is bottled with the addition of yeast, bentonite and sugars necessary for the second alcoholic fermentation.
294 At the end, a “liqueur d’expédition”, made of matured wine and sugar is added in various proportion to level the
295 champagne sugar content before shipping.

296 In our study, to obtain a representative sample set, a collaboration with six local Champagne houses has been
297 established. With their support, a large array of samples has been collected at all critical step of the wine making
298 procedure.



299

300 **Figure 1:** Simplified scheme of elaboration process of Champagne

301

302 Samples are originating from large Champagne production companies. In general, the Champagne produced by
303 large brands relies on the blending of wines from several years. Different types of samples from different years and
304 at different production stages were collected. These are detailed below:

305

- 306 - *Musts samples:* During the 2018 harvest, 29 musts samples were recovered from all areas all the AOC
307 Champagne. It is the juice originating from the grapes after gentle pressing. Therefore, the skins, the pips

308 and the stalks are removed immediately. Each of the 29 musts has been collected from a specific and
309 delimited wine growing area from the AOC Champagne and each must was from only one grape variety
310 (*Chardonnay, Pinot noir or Meunier*).

311
312
313 - *Champagne samples*: 39 Champagnes from 6 different brands, produced in different vintages between
314 1983 and 2016, white and rosé, with vintage indication or not, *brut* and *dry* were collected and analyzed.
315 These 39 Champagnes had all been elaborated with from grapes produced by vines growing all over the
316 AOC Champagne. The Champagne is the final product obtained after blending of the base wines and
317 bottling. During this process, 2 alcoholic fermentations will take place and the Champagne is then left for
318 ageing on the lees during in average between 2 and 3 years for non-vintage wines and between 4 and 10
319 years for wines with vintage indication.

320
321 - *Inputs collected during the process*: To follow entirely the evolution of the inorganic signatures during the
322 elaboration of the Champagne, besides the initial inputs (the juice of the grapes), all additional potential
323 inputs used at different steps of the Champagne making process have been analyzed. Therefore, raw
324 material of the inputs used during the Champagne production were collected such as: samples of sugar,
325 yeasts and two types of bentonite used in Champagne were analyzed. The sugar is added during the 1st
326 and 2nd alcoholic fermentation and at the end of the elaboration process to determine the type of
327 champagne (*brut nature, extra brut, brut, extra dry, medium dry to sweet*). Yeast is also added during the
328 1st and 2nd fermentation. Bentonite is a specific clay which is added to the base wine to facilitate the
329 clarification of the Champagne by generating the settling and sedimentation of particles in suspension.
330 The bentonite used is a mix of Ca and Na-bentonite.

331

332

333 Samples preparation

334 For elemental analysis, all samples were first mineralized. For the mineralization steps of liquid samples such as
335 must and Champagne, 1 mL of sample were mixed with 1 mL of HNO₃ (67 -70%) and heated at 80°C with a Hot
336 block (heating plate) for 4H. Then 0,5 mL of H₂O₂ (strong oxidation agent to destroy the organic matter content)
337 was added and the solution was heated at 80°C for 2 hours (Cellier et al., 2021). Much more energetic
338 mineralization conditions were used when solid samples were mineralized. We then used a High-Pressure
339 mineralizer (HPA Anton Parr) operation at 300 °C and 300 Bars. These procedures allowed to have very clear and
340 fully dissolved samples from grape, sugar, yeast and bentonite. Amount of 1g was set in the High-Pressure vials.
341 It was then completed with 5mL of HNO₃ (at ambient temperature and pressure). After 5 hours, 0,5 mL of H₂O₂ was
342 then also added then the digestion vials were closed and the HPA cycle was turned on (4H, 320°C, 130bar). The
343 samples were finally diluted by 100 with ultra-pure H₂O and then analyze with a Q-ICPMS.

344

345 Instrumentation and operating conditions

346 All the multielemental analysis were performed with an ELAN DRCII ICPMS. A 200µL.min⁻¹ PFA ST nebuliser was
347 connected to a 50mL twister spray chamber with an Helix CT and was used for sample introduction. To remove
348 any potential polyatomic interferences, a 0,7 mL.min⁻¹ of NH₃ gas flow was added for the analysis of - Mg, Al, Mn,
349 Ni, Cu, Cr, Fe, Ca and K - as a reaction gas (Table 1). The other analytes (Li, B, Rb, Sr, Ba and Pb) were analysed
350 in standard mode. The optimisation of the ICP-MS was performed with a multielemental solution to reach for the
351 best sensitivity, stability and low oxide level (below 3 %). The instrumental and data acquisition parameters are
352 given in table 1. The calibration standards solutions were prepared by successive dilution from mono-elemental
353 solutions of Sr, Rb, Pb, Tl, K, Ca, Na and Mg (SCP science, Plasma CAL, Canada). A 6-point calibration was
354 carried out and LOD calculated for the elements listed in Table 2.

355 These multielemental calibration standard solutions were analysed at the beginning and at the end of the session
 356 to correct for potential drift. NIST1640a Reference material from natural water as well as an “in house Champagne
 357 reference material” made on purposed (Cellier et al., 2021) sample were regularly analysed (after every 40
 358 samples) to validate our results.

Elan DRCII (Perkin Elmer)	
Spray Chamber	Glass cyclonic
Interface	Nickel
RF Power	1050 W
Operating Mode	Classic / Collision
Collision Gas	NH ₃
Plasma Gas Flow	16 L/min
Auxiliary Gas Flow	1 L/min
Nebulizer Gas Flow	0,85 L/min
Collision Gas Flow	0,7 mL/min
Dwell Time	100 ms
Sample Uptake Rate	0,9 mL/min
Number of replicates	3
Replicate time	12 s
Isotopes	<u>On Classic mode:</u> Li, B, Rb, Sr, Ba, Pb, Mg, Na and Al
	<u>On DRCII mode:</u> V, Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Ca and K

359 **Table 1.** Operating conditions of the ICPMS
 360

361
 362
 363

364 Results and discussion

365

366 Concentration of inorganic elements in musts

367

368 Inorganic concentrations: Before implementing an in-depth study of the inorganic evolution during the whole cycle
 369 of the Champagne making process, the determination of the inorganic and trace element contents in the final
 370 products in 39 Champagnes were obtained.

371 The elemental analysis of the Champagne samples was performed by Q-ICPMS. The inorganic content monitored
 372 focused on major elements selected for their potential link with the soil composition (B, Na, Al, K, Mn, Fe and Sr).
 373 The trace elements analyzed were Cr, Ni, Cu, Rb, Ba, and Pb (Table 3).

Element	m/z	Mode ^a	LOD ^b (µg/L)
Li	7	ng	0,355
B	11	ng	0,220
Rb	85	ng	0,003
Sr	88	ng	0,024
Ba	137	ng	0,015
Pb	208	ng	0,004
Mg	24	ng	1,370
Na	23	ng	0,595
Al	27	ng	0,700
V	51	NH ₃	0,015
Mn	55	NH ₃	0,012
Ni	60	NH ₃	0,009
Cu	63	NH ₃	0,021
Zn	66	NH ₃	0,180
Cr	52	NH ₃	0,009
Ca	43	NH ₃	1,23
K	39	NH ₃	0,67
Fe	56	NH ₃	0,32

^a ng : no gas; NH₃ : Ammoniac

^b Limit of detection (LOD); n=10 calibration of blank measurements; 99% confidence interval

Table 2. Monitored elements together with detection mode and limits of detection (LOD).

N=39	mg/L							
	K	Ca	Mg	Na	B	Fe	Al	Mn
Average	415	82	75	12	2.84	1.6	0.9	0.8
Median	388	84	73	11	2.86	1.4	0.9	0.7
SD	104	19	13	4	0.2	0.4	0.2	0.2
RSD %	25%	24%	17%	34%	7%	28%	27%	25%
N=39	µg/L							
	Sr	Rb	Ba	Cu	Ni	Pb	Cr	Li
Average	260	216	50	36	24	17	16	3.9
Median	264	207	46	34	23	9	15	3.7
SD	54	39	14	8	9	18	4	1.3
RSD %	21%	18%	28%	22%	38%	106%	28%	33%

Table 3: Average and median elemental (major and minors) concentrations of 39 Champagnes

374

375

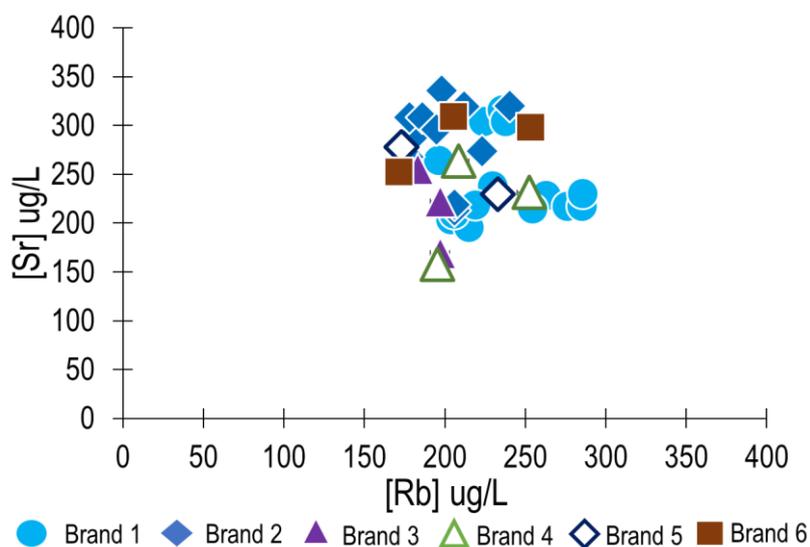
376 On the table 3, the concentration of 16 elements in Champagne are represented. Two categories of elements are
377 dissociable according to their concentrations : above 800 µg/L (K, Ca, Mg, Na, B, Fe, Al, Mn) and below 800 µg/L
378 (Sr, Rb, Ba, Cu, Ni, Pb, Cr, Li).

379 These analyses were carried out on 39 different Champagne (from 6 different brands and produced between
380 produced 1983 and 2016), the homogeneity of the samples can be noted. The RSD is below 25% for each element
381 (except for the case of Pb) and remarkably low for B, Mg, and Rb (respectively 7%, 17% and 18%). No matter the
382 year of harvest or the localization of the vineyards, these Champagnes seem to possess approximatively the same
383 elemental signature This homogeneity can be linked to the blending of musts carried out during the process of
384 elaboration of the Champagne.

385 The concentrations of Sr and B are homogeneous and remarkably different from South African samples(Coetzee
386 et al., 2014). These wines have an average concentration of 60 µg/L (3.5 times less) in Sr and 650 µg/L (4.5 times
387 less) in B mainly due to geological differences due to the geological differences of these regions. Similarly, in the
388 article of Pohl, 2007, the elemental concentrations of several wines from different countries were studied, the ranges
389 of elemental concentrations per country are very wide (Australia: 0.06 < Fe < 11.49 mg/L) compared to Champagne
390 (Champagne: 1.0 < Fe < 2.0 mg/L).

391

392 **Sr and Rb:** A special attention was paid to the Sr and Rb content for 2 major reasons. At first, Sr can generally be
393 attributed to "terroir" (bedrock and associated soil) and concentrations are higher in wines produced on calcareous
394 soils (Gupta et al., 2018). Conversely, Rb is also generally associated with siliceous soils (Gupta et al., 2018).
395 Second, during the analytical process, the occurrence Rb can affect the analytical results and is a strong potential
396 interferent with elements having a similar isotopic mass. It could potentially influence the precision of the Sr isotopic
397 ratio.

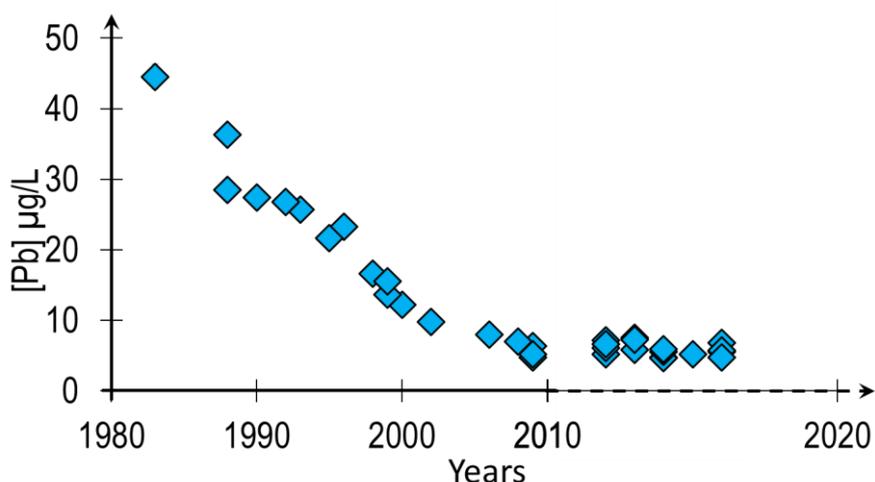


398 **Figure 2:** Sr and Rb concentrations for 39 Champagnes from 6 different brands. Errors bars are smaller than the
 399 size of the point
 400
 401

402 As observed on table 3, the figure 2 shows the same similarity which is the homogeneity of elemental concentration
 403 of Rb and Sr of all 39 champagnes samples. The variability of the concentrations is relatively small and range
 404 between 170 and 350 $\mu\text{g/L}$ for Sr and between 180 and 320 $\mu\text{g/L}$ for Rb for the 39 different Champagnes
 405 representing 6 different brands. Rb and Sr reflect soil composition, their concentration and availability depend on
 406 the geological age of the bedrock and the type of soil. The Champagnes are therefore very homogeneous in Rb
 407 and Sr concentrations, regardless of vintage (34 years) and geographical localization (sub-area within the whole
 408 AOC zone).

409 **Pb:** The Table 3 has shown that the Pb concentration was special compare to the other elements. The concentration
 410 of Pb recorded over 40 years (figure 3) clearly show a steady decrease, starting from 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ in the 1980s down
 411 to approximately 5 $\mu\text{g/L}$ in 2010 and stabilizing since. It is important to mention that a very large range of vintages
 412 has been analyzed (from 1983 to 2016) and the large RSD in Pb content in Champagne reflect the important
 413 decrease in lead content of Champagne over the years, as was observed previously in other wine growing areas
 414 (Barbaste et al., 2001; Epova et al., 2020; Rosman et al., 1998). The old Champagne vintages present a higher
 415 concentration of Pb since at this period the atmospheric contamination from leaded gasoline was still very present.
 416 Still these Pb concentrations in Champagne are always lower to the OIV recommendations.
 417
 418

419



420
 421 **Figure 3:** Evolution of the inorganic concentration of Pb in Champagne from 1983 through 2016. Errors bars are
 422 smaller than the size of the point

423

424 **Concentration of inorganic elements in musts**

425 The low variability of the total inorganic content in the Champagne produced over this area is not surprising, since
 426 the soil characteristics and the geology of the whole AOC Champagne are quite homogeneous. The AOC
 427 Champagne is located in the sedimentary basin around Paris. The Parisian basin was gradually formed layer by
 428 layer by sedimentation during several periods of transgression interrupted by retreats of the seas.

429
 430 According to the geological map of the Marne and Aube department (Vernhet, 2007), chalky (calcareous) soils
 431 cover most of the Champagne wine region. More importantly, there are predominantly 2 soil types in the
 432 Champagne region: chalky soils from the Cretaceous period and marl soils from the Cenozoic period
 433 (Oligocene/Eocene). As a result, the AOC Champagne zone, has a very homogeneous geology and this is reflected
 434 in the Sr and Rb concentration.

435

436 Each sample of musts were obtained from a single type of grape variety and from a small area of the Champagne
 437 AOC, which covers the departments of the Marne, the Aisne and the Aube. The results obtained for the
 438 concentration of inorganic elements in the musts analyzed by ICP-MS are presented in table 4.

N=29	mg/L							
	K	Ca	Mg	Na	B	Cu	Fe	Mn
Average	1 765	132	95	11	2.7	1,8	1.4	1.3
Median	1 655	129	89	10	2.7	1,9	1.2	1.2
SD	392	36	23	3	0.9	0,9	0.8	0.4
RSD %	22%	28%	24%	32%	33%	51%	56%	34%
N=29	µg/L							
	Al	Rb	Sr	Ba	Ni	Cr	Pb	Li
Average	725	495	270	61	40	12	8	1.5
Median	712	336	274	58	38	10	6	1.3
SD	367	338	87	25	14	6	5	0.9
RSD %	53%	68%	32%	41%	35%	48%	58%	63%

Table 4: Average and median of the elemental concentrations of 29 musts

439

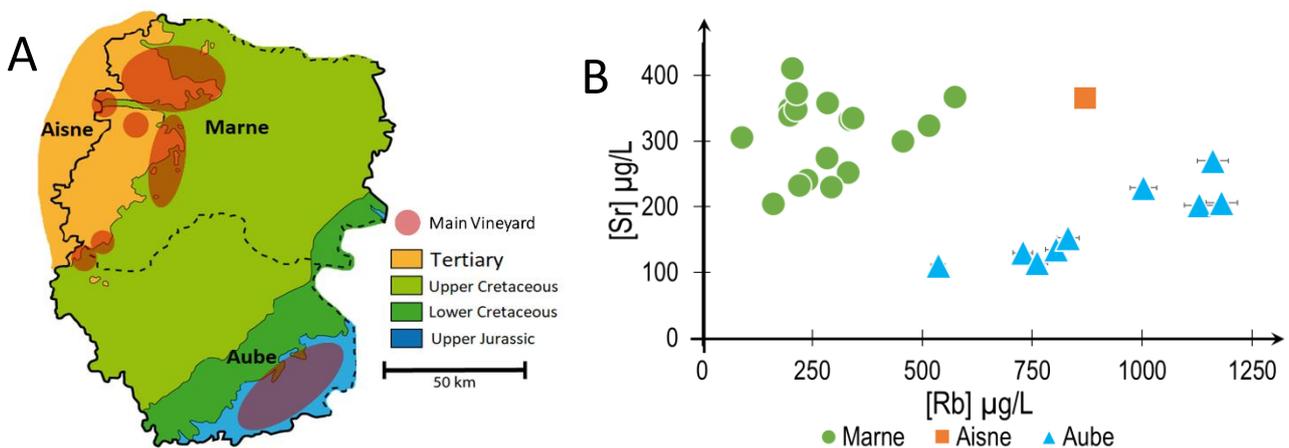
440

441 First on the Table 4, we find the same proportion of elements than in the Champagne (except for Cu). For some
 442 elements such as B, Na, Al, Cr, Mn, Fe, Sr, and Ba the concentration levels in the musts are similar to those
 443 recorded in the Champagne samples (Table 3). However, for some major elements such as K, Ca and trace
 444 elements as Cu, the levels recorded in the must are much higher than the final Champagne. This can be explained
 445 by the precipitation of some elements (K, Ca and Cu) during the winemaking (Cheng & Liang, 2012). It must be
 446 noted that the SD obtained for all measurements are much higher for the musts than those obtained on the final
 447 Champagne (between 2 and 10 times higher). The fact that the Champagne values are more homogeneous than
 448 the musts values, certainly from the blending practices of the must and the base wine, which are very common to
 449 obtain the final product.

450 It is worth mentioning that for Pb, the average content recorded is similar to those of the Champagne of the same
 451 year (2019). The low SD are attributable to the fact that all these musts are from the same year.

452 The relative dependence of Sr regarding Rb is plotted in Figure 5. For the 29 musts originating from the 3-main
 453 departments of the AOC Champagne, figure 4 clearly shows that the geographical origin of the musts can be easily
 454 traced directly by its content in Sr and Rb.

455



456

457 **Figure 5:** (A). Localization of the main vineyards of the champagne brands studied on a geological map of the
 458 region and (B). Sr and Rb concentrations for 29 musts from 3 different departments of the AOC Champagne

459 The Sr concentration in the musts are generally in the same range as those of the Champagne and spread between
 460 150 and 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$. In contrast, the Rb content displays a much larger range of values. For the musts from the
 461 Aube department, the Rb levels range between 500 and 1300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ whereas for the Marne region musts, the span
 462 is within the bracket of 50-650 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Figure 5 clearly highlights that in this case, it is relatively straightforward to
 463 discriminate the origin of the musts at local scale. These findings are most likely explained by the geology and
 464 different types and ages of bedrock from which the musts originate. The great majorities of the Aube vineyards are
 465 located on soil developed on sediments from the upper Jurassic area (Limestone and Marl) which is very different
 466 from those coming from the Marne department where the vineyards are located on a Tertiary bedrock (Limestone
 467 and Marl) or on upper Cretaceous bedrock (Chalk) (Vernhet, 2007). This can be linked to the type of bedrock
 468 mentioned previously (Gupta et al 2018). In the Marne department, the sediments are mostly chalk and in the Aube
 469 department, it is mostly chalk and dolomite.

470 For most inorganic elements, the musts present a much different level of concentration compared to the final
 471 product, which is an interesting observation potentially explained by the blending process. The musts originating
 472 from the Aube department represent only 15% of the total production of the Champagne region. To elaborate
 473 Champagne, wines from the Marne, Aube and Aisne departments are blended. The contribution of Aube
 474 department base wine inside a bottle of Champagne is usually close to 15% of the total. Thus, the blending of the

475 musts carried out during the process of elaboration average out the elemental concentrations of musts from different
476 wine-growing zones of Champagne. No Champagne analyzed in this study presented a concentration of Rb higher
477 than 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$, while all the musts of Aube display concentrations significantly higher than this value. The
478 Champagnes considered in this study are mainly made from must produced in the Marne department. The grapes
479 from Aube department (where Pinot noir is a major variety) are mainly used for red wines intended to produce
480 Champagne rosé.

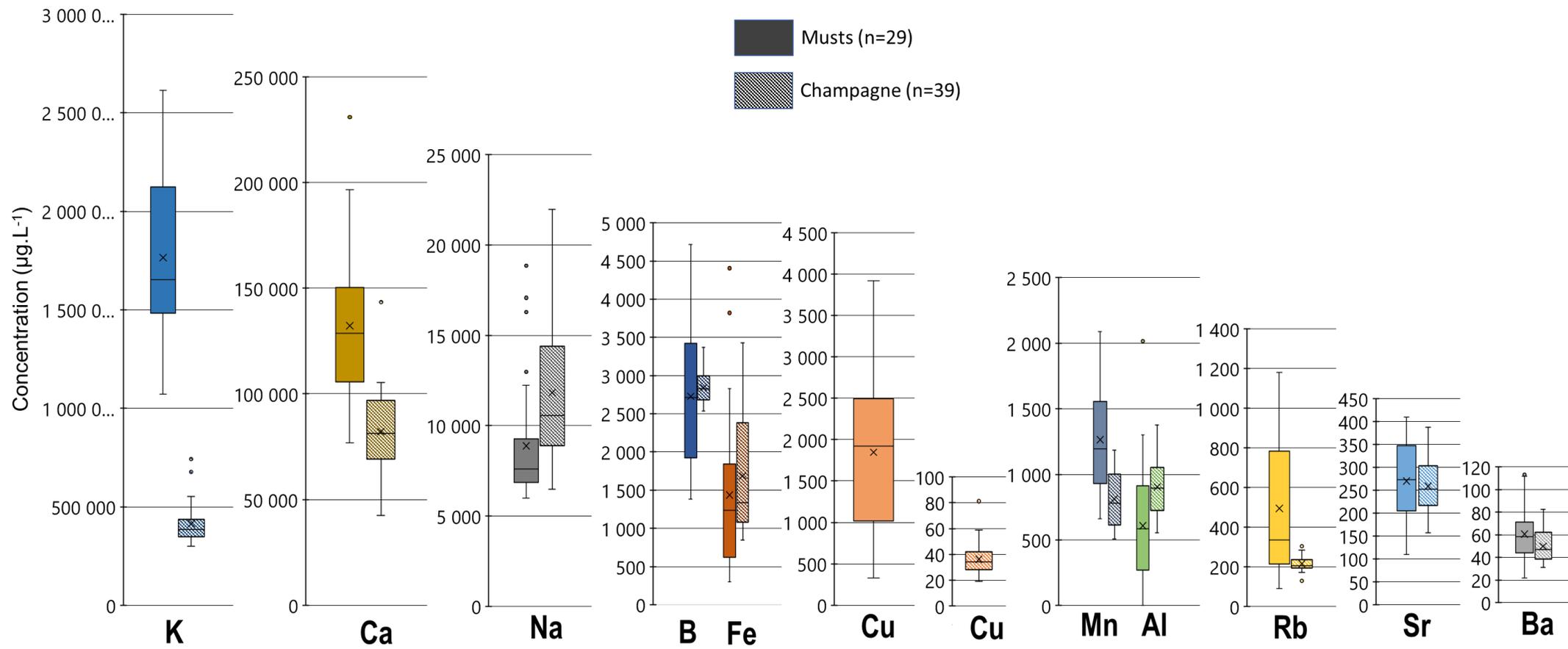
481 It is noteworthy to mention that no difference could be observed between the elemental concentration of elements
482 in the musts from different grapevine varieties. Apparently, each grapevine variety accumulates the elements which
483 the vines pick up from the soil in similar concentrations (Di Paola-Naranjo et al., 2011; Epova et al., 2019;
484 Vinciguerra et al., 2016). It would be interesting to investigate whether the rootstock differentiates the absorption of
485 the inorganic elements considered in this study. One rootstock (41B) is, however, so dominant in the Champagne
486 production area that it was not possible to collect must samples from vineyards located on similar bedrocks but
487 grafted on different rootstocks.

488
489
490
491

492 **Blending: Evolution of the elemental concentration**

493 To improve the knowledge of the elaboration process and mostly the blending of the musts on the elemental
494 concentration of the champagne, sample composition was compared across 39 champagnes and 29 musts.

495
496
497
498
499



500

501 **Figure 6:** Box plots of K, Ca, Na, B, Fe, Cu, Mn, Al, Rb, Sr and Ba ($\mu\text{g/L}$) for 39 champagnes and 29 musts

502

On the figure 6, the concentration of 11 elements of musts (before blending) and Champagne (after blending) are presented.

The average of the concentration of Rb, Sr, B, Ba, Mn, Fe, Al, Cr Na and Mg remain approximatively unchanged throughout the elaboration process. Error bars decrease along the process as a result of blending which has an “averaging” effect. This tendency is clearly visible for Rb and B. It is due to the blending of the musts. Hence, heterogenous elemental concentrations in the musts, mainly due to slight geological differences of the area which results in slight differences of soil type and inorganic concentration as Sr and Rb to the soils are fattened out by the blending process.

The decrease of Ca may be explained by its precipitation as a salt of tartaric acid during the winemaking process. This calcium precipitation is not very intense, due to the high energy needed for calcium tartrate formation. This Ca precipitation generally happens on the very old “cuvées” as an effect of low temperature and pH. The concentration of K decreases by a factor of 5 between the musts and the final product (Fig 5). This decrease is mainly observed between the must and the base wine (from 3000 to 600 mg/L). The reduction of K by precipitation of potassium tartrate and potassium bitartrate is encouraged by the winemakers (e.g. by cooling the wine) to avoid the formation these precipitates in the bottle (Rodriguez-Clemente, 1988).

Similarly, the concentration of Cu dropped by a factor of 60 between musts and champagnes. This decrease is also sought after by winemakers. Vines are treated with Cu to fight downy mildew (*Plasmopara viticola*) which explains high Cu concentration in musts. Then in the reducing environment during the fermentations, in the presence of sulfur, the Cu precipitates as CuS, which has a very low solubility. This reduction of Cu is desired by winemakers, because it avoids the risk of copper salt precipitations in the bottle. These results are consistent with Maria Goã Mez et al., (2004) who observed a similar decrease of Cu from must to wine. Generally, winemakers consider that when Cu concentration is higher than 1.5 - 3 mg/L of Cu in white wine (and champagne), there is a risk of Cu salt precipitations in the bottle.

All elements which precipitate in the tank during the winemaking processes are removed by the process of racking. When the clean wine (supernatant) is transferred to another tank, the precipitants remain at the bottom of the tank. In all cases, no minor or major elements, whether from the soil, air, or treatment, increased during the winemaking process in our study. All are relatively stable, except for a significant but desired decrease in Cu and K. The process of elaboration, therefore, has no effect on the elementary signature in the sense that most of the elements do not undergo either increase or decrease. The elemental concentrations of champagnes are similar to the elemental concentration of musts (with the exception of K and Cu) and the must elemental signature is linked of the plant and reflects mostly to the soil and its bedrock underlying the vineyard (Vystavna et al., 2015).

Impact of oenological products used in the wine making process on the inorganic signatures of Champagne

During the Champagne winemaking process, specific components are used to optimize the wine making process. Yeast and sugar are added for both alcoholic fermentations and bentonite (a specific type of purified clay) is added to clarify the wine. All the additional inputs were quantified by Q-ICP-MS after digestion with High Pressure Asher (HPA) (Cellier et al., 2021). This mineralization procedure was used since some of these inputs need high energy to be mineralized.

Sugar is the main additive in Champagne. During the “chaptalization step” (increase of the potential alcohol content of the must), approximately 16 g.L⁻¹ of the sugar is added and later during the “tirage step” another 24 g.L⁻¹ is added for the second fermentation. Further, after the “disgorgement step” again around 10 g.L⁻¹ is added.

The elemental concentration of 1g of sugar was analyzed. Based on a global average addition of 50 g.L⁻¹ of sugar in Champagne, the percentage provided by the sugar addition was calculated for a set of 12 elements

The results obtained show that , the addition of sugar does not have a major influence on the concentrations of these elements in Champagne. Their contribution represents 1,5% or less. Highest contributions were recorded for Ni, Cu, Fe and Al. Regarding the other elements that are of interest as geological tracers such as Sr, Rb, B and Pb, sugar additions represents less than 0,4 % of the overall content of the concentrations of these elements in the final Champagnes. These results clearly outline that if sugar additions are common in the Champagne wine making process, they do not influence the overall inorganic concentration of elements in the final products.

Yeast is also added to achieve the 1st and the 2nd alcoholic fermentation. The overall amount of dry yeast that is added for the fermentation step is around 100 mg.L⁻¹ (1.10⁸ cellules/mL). The elemental concentration of 1g of yeasts was analyzed and for all elements considered. The contribution of yeast to the concentration of these elements in the final product is very minimal and does not exceed 0.2% of the total concentration. The addition of yeasts does not influence the elemental signature of the final product.

Bentonite is an absorbent aluminum phyllosilicate clay consisting mostly of montmorillonite. It is a natural highly absorbent clay containing silicates sheets. It is widely used in winemaking. Exchangeable cations such as Ca, Mg, and Na are present in the interlayer of the clay. Proteins are depleted in wines due to their adsorption on the surface of the silica layers. Bentonite is added during the first fermentation and even more importantly so during the *tirage*, to prepare the second fermentation in the bottle. The bentonite added during in the first fermentation is a low amount compared to the second and it stays in contact with the product only one day.

During the overall wine making process a total of 240 mg.L⁻¹ of bentonite is added. Two types of bentonite traditionally used in the Champagne making process have been analyzed in this study. Similar concentrations of elements were obtained on both bentonites considered (Table 5). The evolution of some elements (Ba, Sr, Rb, Fe, Al and B) between the musts (before without bentonite) and the champagne (after addition and removal of the bentonite) is provided in the figure 8. The samples are the same as before which means musts from the harvest 2018 and Champagne from earlier harvest.

μg/g	Al	Fe	Ba	Mn	Sr	B
bentonite 1	51 079	4 101	3 084	83	53	40
bentonite 2	37 167	3 913	2 961	82	45	34
SD (n=3)	9 625	827	627	10	5	3
μg/g	Li	Rb	Cr	Ni	Cu	Pb
bentonite 1	12	7.8	2.6	1.9	1.7	1.3
bentonite 2	10	7.1	2.2	1.6	1.2	1.2
SD (n=3)	1.3	0.8	0.5	0.1	0.1	0.5

Table 5: Elemental concentrations of two different types of bentonites. The standard deviation has been calculated in triplicate on the bentonite 1

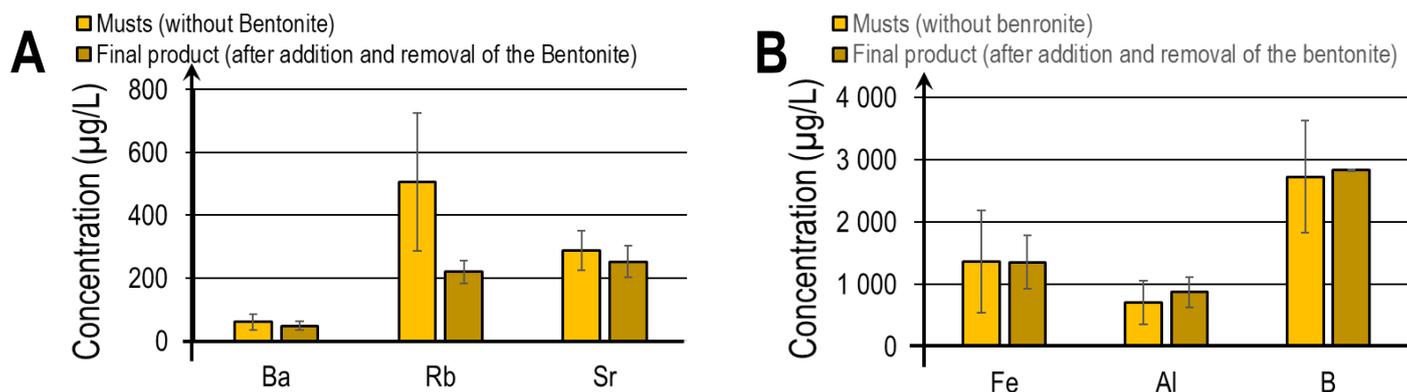


Figure 8: Evolution of the concentration of some elements (A: Ba, Rb and Sr) (B: Fe, Al and B) before (musts) and after the addition (champagne) of bentonite in the product

Regarding concentration in Ba, Rb, Sr, Fe, Al and B (fig 8) there is no significant differences between the product without bentonite (must) and the final product after contact with bentonite during several years. Same observation was made on the concentrations of Mn, Cr, Ni, Cu and Pb. Hence, these elements do not seem to migrate from the bentonite to the product. Regarding Ca and Mg in table 3 and 4, there is a diminution of the concentration during the addition and the expulsion of the bentonite. Only the Li concentration seems to increase with the addition of the bentonite. In literature, Catrino et al 2008, most of the elements increase with the bentonite including the Li, but in the specific case of champagne elaboration the bentonite is expelled (with the yeast and other conglomerate) from the product to obtain the final product. This may explain these differences. Except the diminution of Ca and Mg, inputs added in the winemaking process (bentonite, sugar and yeasts) do not influence significantly the elemental signature of the product. This observation confirms previous results which showed that the elementary concentrations of must and champagne were similar.

Conclusion

For authentication and traceability of sparkling wine purposes, a multi-elemental analysis of Champagnes was carried out. In this study, samples of Champagnes from 6 different brands were analyzed by Q-ICPMS. The results showed that the Champagnes were very homogeneous in space, samples coming from the whole AOC area, and in time, some samples dating back to vintages as old as 1983. No difference could be made between the 6 Champagnes brands. The concentrations of Sr and Rb were extremely stable for the 39 Champagne samples, which may be an opportunity for identifying potential false samples. This stability in Sr and Rb is due to the very homogeneous Champagne bedrock but also to the process of Champagne elaboration.

Musts could be differentiated according to their department of origin by Sr and Rb concentrations. The stability of Sr and Rb in Champagne may be explained by the blending of musts during the production. These blendings allow to average out the differences between elemental concentrations in musts and therefore decrease the variability of these elements in the Champagne samples.

During the elaboration process, a sharp decrease in K and Cu was observed. These phenomena are normal and desired by the winemakers. K and Cu precipitate during elaboration processes, their precipitation and elimination increase the stability of Champagne after bottling. The other elements do not undergo significant changes except the averaging caused by the blending. The main inputs in the elaboration process, i.e. sugar, yeast and bentonite, have also been analyzed. It appears that the addition of these inputs does not significantly influence the elemental signature of the product. They are either added in too small quantities or they are removed during the process (bentonite, yeast).

The analysis of minerals through the Champagne elaboration process shows that the majority of them are not influenced by the processes. The elemental signature of the final Champagne is similar to the signature of the musts and therefore likely to be linked to the soil and bedrock underlying the vineyards. Moreover, the blending, does not modify the elementary signatures but homogenizes it, providing high stability of several elements (Sr, Rb, B, etc.). This information can be considered as an open gate for future accurate authentication of Champagnes and identification of counterfeits.

References:

- Barbaste, M., Halicz, L., Galy, A., Medina, B., Emteborg, H., C. Adams, F., & Lobinski, R. (2001). Evaluation of the accuracy of the determination of lead isotope ratios in wine by ICP MS using quadrupole, multicollector magnetic sector and time-of-flight analyzers. *Talanta*, 54(2), 307-317. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00651-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00651-2)
- Cellier, R., Donard, O. F. X., Bérail, S., & Barre, J. P. G. (2021). Analytical strategies for Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines (accepted). *Talanta*.
- Cerutti, C., Sánchez, C., Sánchez, R., Ardini, F., Grotti, M., & Todolí, J.-L. (2019). Determination of trace elements in undiluted wine samples using an automatized total sample consumption system coupled to ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(4), 674-682. <https://doi.org/10.1039/C8JA00391B>
- Cheng, J., & Liang, C. (2012). THE VARIATION OF MINERAL PROFILES FROM GRAPE JUICE TO MONOVARIETAL CABERNET SAUVIGNON WINE IN THE VINIFICATION PROCESS : THE VARIATION OF MINERAL PROFILES. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36(3), 262-266. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2011.00586.x>
- Coetzee, P. P., van Jaarsveld, F. P., & Vanhaecke, F. (2014). Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.027>
- Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., Inga, M., Ostera, H. A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J., & Wunderlin, D. A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines : Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7854-7865. <https://doi.org/10.1021/jf2007419>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Barre, J. P. G., Vacchina, V., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2020). Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines. *Food Chemistry*, 303, 125277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>
- Fiket, Ž., Mikac, N., & Kniewald, G. (2011). Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry*, 126(3), 941-947. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.091>
- Gupta, D. K., Deb, U., Walther, C., & Chatterjee, S. (2018). Strontium in the Ecosystem : Transfer in Plants via Root System. In D. K. Gupta & C. Walther (Éds.), *Behaviour of Strontium in Plants and the Environment* (p. 1-18). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-66574-0_1
- Kment, P., Mihaljevič, M., Ettlér, V., Šebek, O., Strnad, L., & Rohlová, L. (2005). Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 91(1), 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.010>

- Medina, B., Augagneur, S., Barbaste, M., Grousset, F. E., & Buat-Menard, P. (2000). Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines. *Food Additives and Contaminants*, 17(6), 435-445. <https://doi.org/10.1080/02652030050034019>
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(9), 941-949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Rodriguez-clemente, R. (1988). Structural, morphological and kinetic aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39, 169-179.
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Jimi, S., Candelone, J.-P., Boutron, C. F., Teissedre, P.-L., & Adams, F. C. (1998). Lead Concentrations and Isotopic Signatures in Vintages of French Wine between 1950 and 1991. *Environmental Research*, 78(2), 161-167. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3812>
- Taylor, V. F., Longerich, H. P., & Greenough, J. D. (2003). Multielement Analysis of Canadian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Multivariate Statistics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(4), 856-860. <https://doi.org/10.1021/jf025761v>
- Van Leeuwen, C., & Seguin, G. (2006). The concept of terroir in viticulture. *Journal of Wine Research*, 17(1), 1-10. <https://doi.org/10.1080/09571260600633135>
- Vernhet, Y. (2007). *Carte géologique harmonisée du département de la Marne notice géologique* [Map]. BRGM.
- Vinciguerra, V., Stevenson, R., Pedneault, K., Poirier, A., Hélie, J.-F., & Widory, D. (2016). Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chemistry*, 210, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.017>
- Vystavna, Y., Rätsep, R., Klymenko, N., Drozd, O., Pidlisnyuk, V., & Klymenko, M. (2015). Comparison of soil-to-root transfer and translocation coefficients of trace elements in vines of Chardonnay and Muscat white grown in the same vineyard. *Scientia Horticulturae*, 192, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.05.019>

c) Evolution de l'analyse isotopique du Sr lors du processus d'élaboration du champagne (article)

Résumé de l'article présenté :

Le ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 39 champagnes de 6 marques différentes de l'ensemble de l'AOC Champagne est étudié dans le contexte de la traçabilité de l'origine géographique des produits. Les moûts et les vins de bases ont également été analysés pour étudier l'évolution du rapport isotopique du Sr au cours du processus d'élaboration d'un vin effervescent. Les résultats montrent qu'il y a une Isotopie Sr très homogène ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70812$, $n=37$) et une très faible variabilité du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($2\text{SD}=0.00007$, $n=39$) et de la concentration en Sr des champagnes, ce qui peut s'expliquer en partie par l'homogénéité du terroir de l'AOC Champagne. Les résultats du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des moûts et des vins de bases ont montré que les assemblages, des moûts puis des vins de bases pour obtenir le champagne, jouent un rôle majeur dans cette extrême stabilité de l'isotopie Sr des champagnes. De plus, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des moûts est en parfaite corrélation avec le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du sol où la vigne a poussé. Il semble que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du produit ne change pas pendant le processus d'élaboration, mais sa variabilité diminue tout au long du processus due aux assemblages.

Article

Specificity and Origin of the Stability of the Sr Isotopic Ratio in Champagne Wines

Robin Cellier ^{1,2,*}, Sylvain Bérail ¹, Julien Barre ³, Ekaterina Epova ³, Anne-Laure Ronzani ¹, Cornelis Van Leeuwen ⁴ , Stanislas Milcent ², Patrick Ors ² and Olivier F. X. Donard ^{1,*}

¹ Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie Pour l'Environnement et les Matériaux, UMR CNRS 5254, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053 Pau, France; sylvain.berail@univ-pau.fr (S.B.); anne-laure.ronzani@univ-pau.fr (A.-L.R.)

² MHCS, 20 Avenue de Champagne, 51200 Epernay, France; smilcent@moethennessy.com (S.M.); pors@moethennessy.com (P.O.)

³ Advanced Isotopic Analysis, Hélioparc, 2 Avenue P. Angot, 64053 Pau, France; julien.barre@ai-analysis.com (J.B.); ekaterina.epova@ai-analysis.com (E.E.)

⁴ EGFV, Bordeaux Sciences Agro, INRAE, ISVV, Université de Bordeaux, 33882 Villenave d'Ornon, France; vanleeuwen@agro-bordeaux.fr

* Correspondence: robin.cellier@univ-pau.fr (R.C.); olivier.donard@univ-pau.fr (O.FX.D.)

Abstract: The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 39 Champagnes from six different brands, originating from the whole "Appellation d'Origine Contrôlée" (AOC) Champagne was analyzed to establish a possible relation with the geographical origin. Musts (i.e., grape juice) and base wines were also analyzed to study the evolution of the Sr isotopic ratio during the elaboration process of sparkling wine. The results demonstrate that there is a very homogeneous Sr isotopic ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70812$, $n = 37$) and a narrow span of variability ($2\sigma = 0.00007$, $n = 37$). Moreover, the Sr concentrations in Champagnes have also low variability, which can be in part explained by the homogeneity of the bedrock in the AOC Champagne. Measurements of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio from musts and base wines show that blending during Champagne production plays a major role in the limited variability observed. Further, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the musts were closely linked to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the vineyard soil. It appears that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of the product does not change during the elaboration process, but its variability decreases throughout the process due to blending. Both the homogeneity of the soil composition in the Champagne AOC and the blending process during the wine making process with several blending steps at different stages account for the unique and stable Sr isotopic signature of the Champagne wines.

Keywords: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; Champagnes; musts; blending; Sr concentration



Citation: Cellier, R.; Bérail, S.; Barre, J.; Epova, E.; Ronzani, A.-L.; Van Leeuwen, C.; Milcent, S.; Ors, P.; Donard, O.FX. Specificity and Origin of the Stability of the Sr Isotopic Ratio in Champagne Wines. *Molecules* **2021**, *26*, 5104. <https://doi.org/10.3390/molecules26165104>

Academic Editors: Giorgos Markou and Leonel Pereira

Received: 8 June 2021

Accepted: 27 July 2021

Published: 23 August 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The geographical origin of food products has become an increasingly important issue for consumers, producers and distributors. The precise knowledge about the origin of a product in relation to a specific production area is now considered as a tool to create added value. The opportunity to trace the geographical origin is now most often, a priority for products that owe their reputation of being produced from a specific region or «terroir» such as premium wines. Linking wines to their «terroir» of origin is a certification approach increasingly applied to wines. Scientists are therefore challenged to establish unambiguous parameters to identify the geographical area of grape harvest and wine production.

The huge diversity of production areas represents a real challenge to secure the provenance of wine. The wine composition is influenced by many factors such as soil, climate, grapevine variety, training system, vineyard floor management and other parameters linked to oenological practices and the use of additives [1,2]. In this context, for all wines, and more specifically here for sparkling wines, the Sr isotopic ratios can be considered as an

important variable that will trace the “terroir” and the environment of the wine. Among different inorganic compounds, the level of Sr contained in wines directly originates from the vineyard soil. A series of studies demonstrate the continuous and conservative signature of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the system soil–grapes–wine [3–8]. The specificity of the Sr isotopic ratio has also been used to trace wines and identify the vineyards which they originated from around the world. This ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) has been applied for the identification of the geographical origin of wines from South Africa [8], Argentina [6], Canada [7], Portugal [3] and Romania [9]. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value is influenced by the age and composition of bedrocks underlying the vineyards [10]. In general, strontium is actively taken up by both plants and animals due to its similarities with calcium [11]. However, during the uptake of Sr and the metabolism pathway of the plant, the Sr isotopic ratio is unaffected so its signature is extremely conservative [5]. It remains generally unchanged throughout the process from grapes to wine [12,13].

In this study, we have followed the evolution of Sr isotopic ratio during the whole winemaking process of Champagne, from the fruit to the final sparkling wine and to fully address the final Sr isotopic signatures in a wide array of Champagne brands. The different steps of the Champagne process were investigated to monitor the potential evolution of the Sr isotopic signatures. Grapes, musts, base wines and final products were analyzed. First, the Sr isotopic ratios were analyzed in the musts, the base wines and the Champagnes originating from six major and distinct brands produced with grapes originating from the whole AOC Champagne. Second, the Sr isotopic ratios were followed in greater detail on samples originating from two specific small plots (around one hectare each, mono varietal grapevine) to better understand the evolution of Sr isotopes during the elaboration process at a small scale. These specific brands from single vineyards do not result from any blending. This study allows the establishment of a link between the final product and its territory of origin for future authentication of Champagne and later identification of counterfeited products.

2. Materials and Methods

2.1. Champagne Winemaking Process and Samples Collection

General Sr isotopic signatures of traditional Champagne products: The different critical steps of Champagne elaboration are presented in Supplementary Figure S1. Grapes are harvested at the beginning of September. The grapes are then gently pressed to expel the juice and to obtain the must (grape juice). The must is then pre-blended and left in the tank during the alcoholic fermentation for two to three weeks to obtain the base wines. The base wines are then blended to give away to the desired “cuvées”. Then the “cuvée” is bottled with the addition of the yeast and the sugar necessary for the second alcoholic fermentation. This second fermentation takes place in the bottle and lasts for several months. After this fermentation, the bottles are stored with the lees composed of dead yeast and bentonite for one to up to seven years. Then, the yeast, bentonite, and other compounds that have settled at the neck of the bottle are frozen in liquid nitrogen and expelled naturally during the disgorgement step by the pressure. The bottle is then topped up and corked to be ready for shipping. To obtain a representative sample set of isotopic Champagne signatures, a collaboration with six Champagne houses has been established. With their support, a large array of samples has been collected at all critical steps of the wine making procedure. The important and most critical step in the Champagne making process is the blending procedure that is performed to generate a stable and distinctive taste for each brand. The pre-blending consists of mixing musts coming from different sub-areas of the AOC Champagne (between 10 and 20 musts) to obtain the base wines. The types of musts and the proportion of each in the pre-blended base wine are implemented under the supervision of the oenologist (winemaker) in charge of the production. The blending is expected to have an impact on the evolution and stability of the Sr isotopic ratio in Champagnes.

The first part of the study was applied to the entire Champagne AOC. Samples were collected from the six different brands of Champagne. The recovered base wines and Champagne samples were respectively pre-blended and blended. The number of distinct Champagne samples is summarized in the Supplementary Table S1. The samples are:

- Must samples: During the 2018 harvest, 25 must samples were recovered from areas all over the AOC Champagne. Must is the juice originating from the grapes after a gentle pressing of the grape. Stalks, skins and pips were removed immediately. Each of the 25 musts were collected from a specific and delimited wine growing area from the AOC Champagne and each must be from only one grapevine variety (Chardonnay or Pinot noir or Meunier).
- Base wines: In 2019, 11 base wines produced only from the Marne department were collected. The base wines are obtained after the pre-blending of several musts.
- Champagne samples: 39 Champagnes from six different brands from vintages ranging between 1983 up to 2016, white and rosé, vintages and non-vintages, brut and dry were collected and analyzed. These 39 Champagnes were all elaborated with grapes produced in the AOC Champagne. The Champagne is the final product obtained after blending the base wines.

Sr isotopic signatures of Champagne originating from a single and specific geographical area: After unraveling the evolution of Sr isotopes on Champagnes with the primary products originating from different areas of the AOC Champagne, we have examined specific Champagnes brands originating only from the same small limited geographical location collecting samples directly from the grape to the final product. These specific brands are not blended and are sold as “vintage” every year, they originate from two small parcels producing “single vineyard” Champagne. These two parcels are also planted with a single grapevine variety; one is composed of 100% Chardonnay and the other of 100% Pinot noir. Therefore, the results from these samples will be the same, starting from the grape to the final Champagne product, without any addition or blending of grapes or musts from different geographical origins (Supplementary Table S1). The only impact on the evolution of the Sr isotopic ratio, if any, will result only from the origin and the process of elaboration. These specific samples recovered from the two plots are:

- Parcel A: 1 kg of grapes from Chardonnay, one sample of must from the same variety, a base wine from the same must and a Champagne from the same base wine.
- Parcel B: 1 kg of grapes from Pinot noir, one sample of must from the same variety, a base wine from the same must and a Champagne from the same base wine.

2.2. Reagents and Standards

All sample preparations prior to analysis were performed in an ISO 7 cleanroom. All dilution steps involved in the preparation of standards, samples, and reagents for elemental and isotopic analysis were performed with 2% HNO₃ (67–70%, ULTREX® II Ultrapure Reagent, J.T.Baker, Fisher Scientific, Illkirch, France) and were obtained by dilution with Ultrapure de-ionized water (18 MΩcm⁻¹) from a Milli-Q analytical reagent grade water purification system. For the wine sample digestion H₂O₂ (30%, ULTREX® II Ultrapure Reagent, Fisher Scientific, France) and HNO₃ were used in Savillex vials. The pre-concentration of samples was performed by evaporation in 15 or 30 mL PFA Savillex vials (Savillex Corporation, Eden Prairie, MN, USA) under a laminar fume hood. The sample evaporation was performed with a closed evaporation device (Evapoclean, Analab, France).

An “in house” reference material of Champagne (ChRM) was also analyzed in triplicate during each session to assure the quality of the sample mineralization and of the analysis [14]. The specific analytical strategy and the Champagne reference material were elaborated to yield highly stable and reproducible analytical conditions over several years on different three ICP-MS multicollector systems [14]. A strontium isotopic standard SRM 987 (pure SrCO₃, NIST, Gaithersburg, MD, USA) was used as quality control for each session of Sr isotopic analysis. The NIST SRM 987, certified for its Sr isotopic composition with

an $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ certified value of 0.710255 ± 0.00023 was used for the bracketing procedure. A general series of samples analysis and bracketing strategies were developed to obtain excellent intercomparing results between the different analytical sessions over 3 years [14].

2.3. Sample Preparation

For the Sr isotopic analyses, the samples were first preconcentrated by evaporation and the samples were then digested. After complete digestion, the samples were then purified on a Sr selective chelation column (Triskem). For the Sr matrix purification and the selective rubidium removal, the columns of ion-separation (2 mL, Triskem International, Bruz, France) were filled with 120 mg of Sr selective resin Eichrom[®] (SR-B50-S). The resin washing step was performed twice with the addition of 5 mL of Ultrapure 3 M HNO_3 and then followed by the addition of 5 mL of Ultrapure water five consecutive times. The conditioning of the columns was performed with 2 mL Ultrapure 3 M HNO_3 then the sample was added to the column (4 mL in Ultrapure 3 M HNO_3). The elution matrix was realized with 4 mL of Ultrapure 3 M HNO_3 and rinsed again twice. The final elution of the Sr isotopic analytes was obtained after rinsing these columns twice with 5 mL of H_2O . After purification, the samples were analyzed with the different MC-ICP-MSs after adjusting the solutions to yield optimal precision [14].

2.4. Instrumentation and Operating Conditions

The analysis of Sr isotopes was performed on several MC-ICP-MS (Nu Plasma, Nu Plasma HR and Nu 1700) under wet plasma conditions. The parameters for Sr isotopic analysis were optimized using the standard solution NIST SRM 987 with a concentration of $150 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ or $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ depending on the relative sensitivity of the MC-ICP-MS used. The typical signal for the isotope ^{88}Sr was about 7 V (Supplementary Table S2). All analyses were performed using a sample introduction mode using a self-aspirating micro concentric nebulizer ($200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) combined with a glass cyclonic spray chamber. A conventional sample–standard–bracketing calibration sequence with the NIST SRM 897 was used as standard bracketing. The instrumental blank was subtracted using the On Peak Zero approach (OPZ), the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was corrected for mass bias using the constant ratio $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ of 0.1194, and from the potential remaining interferences from traces of ^{87}Rb using the ratio $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ of 2.5926. A second correction was then applied to the bracketing standard in agreement with the study of Albarede et al., 2004. The value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for NIST SRM 987 applied for data processing was 0.710255, according 15.

3. Results and Discussion

3.1. Sr Isotopic Signatures in Champagne Brands and over Time

3.1.1. Sr Isotopic Ratio in Six Different Champagne Brands

The Sr isotopic ratios of 39 Champagnes from six different brands were determined by MC-ICP-MS. The harvest year of these samples is either the year of the vintages (in the case of vintage Champagne) or the predominant year of harvest of the “cuvée”. The time span of the different Champagne analyzed ranged from 1983 up to 2016 (Figure 1).

The results from Figure 1 demonstrate that there is remarkable homogeneity in the Sr isotopic ratios among the different Champagne brands from the AOC area, as well as over time. The Sr isotopic average of all the samples is $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70812 (\pm 0.00007, 2 \text{ s}, n = 39)$. The samples only display a slight variation of the Sr isotopic ratio between 0.708075 and 0.70823. The Sr isotopic ratio can be related to the overall homogeneity of the geology, homogenous nature of the soil in the AOC Champagne and the Champagne making process.

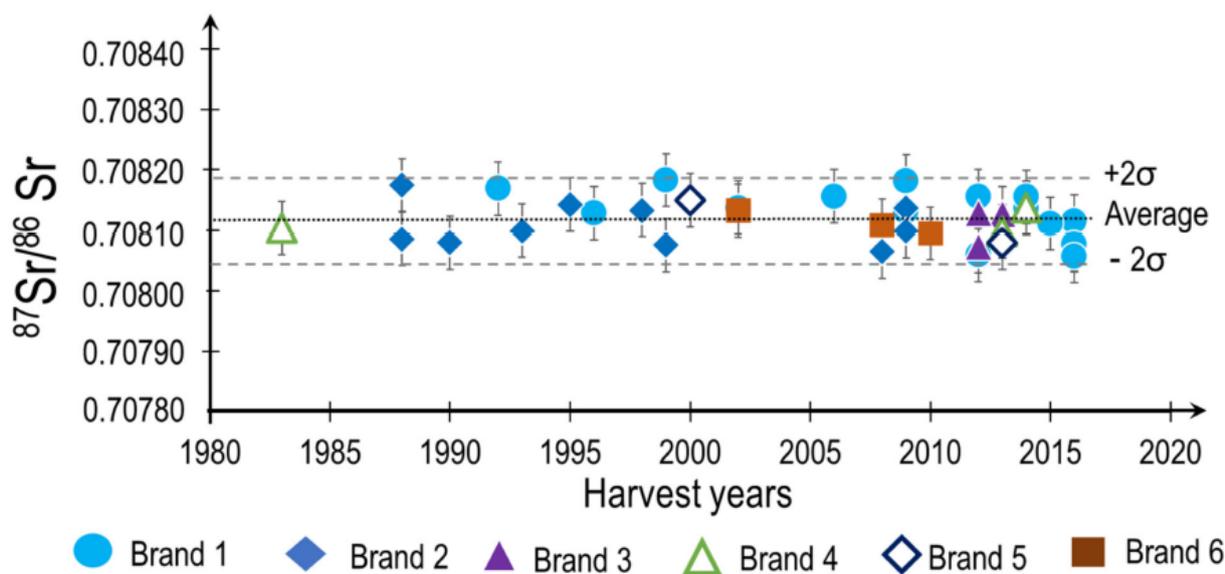


Figure 1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a function of the year of harvest of the 39 Champagnes from six different brands with the average and 2σ . The error bars (2σ) were obtained from a triplicate of the same sample.

Several studies have addressed this question and did not reveal any differences in the Sr isotopic signatures during the different stages of wine production. [3,12,13,15–23]. However, in very few specific cases, mostly dealing with white wine productions, the use of filtration and adjuvants or the removal of specific parts of the grape (skin, pips and stalks) have been reported to slightly alter the final Sr isotopic composition of the product [16]. In these studies, only still wines are considered, and the case of other sparkling wines was not investigated. For sparkling wines, the elaboration process is quite different compared to still wine. First, the skins and seeds are removed at the very beginning of the process. The juice of the grapes is then recovered by a gentle pressing of the grapes. This procedure removes a significant amount of the organic and inorganic compounds located in the solid parts of the grapes (pips and skin). These will be lost and will not appear in the final wine. These steps could also potentially alter the Sr content and its isotope composition.

Finally, it is also most remarkable to mention that $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ are also extremely homogeneous through time (over almost 40 years). This observation relevant to time is consistent with the findings of Braschi, E: From Vine to Wine: Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from Rocks and Soils as a Geologic and Pedologic Characterization of Vineyards, 2018, [17] who stated that no variations of the Sr isotopic signature could be observed for Italian wines harvested over four different years. In the case of still wines from prestigious chateaux of the Bordeaux area, only very minor variations of Sr isotopic ratios could be observed over a 10 year span [18]. It, therefore, appears that the climatic conditions of the vintage only marginally affect the uptake conditions of the Sr from the soil to the plant.

This unique Sr isotopic signature of Champagne wines (Figure 1) is compared against the range of Sr isotopic ratios of other sparkling and still wines from around the world (Figure 2). It is worth mentioning the extremely narrow span of the Sr isotopic composition, related to both the homogeneity of the soil and the blending process. It is indeed much narrower than all major European sparkling wines (European wines are between 0.7070 and 0.7120; Champagne between 0.70805 and 0.70818). It is interesting to notice that the wines from Québec display a much higher Sr isotopic ratio as well as a much larger span of signatures. These observations can be certainly related to the fact that the Quebec soils are overlying on an old granitic bedrock. It is then most likely that in this very old bedrock, the Rb has decayed to Sr over time [7]. When examining the span of the Sr isotopic ratio of the Prosecco, we can observe that is also very large (between 0.7075 and 0.7120) and this has also to do with the underlying bedrock. Indeed, the bedrock of the different wine regions of Italy are very different and massively impacted by the formation of the mountain

chains The Alps, bringing up a wide array of different bedrocks. These diversified bedrocks certainly translate in the topsoil and should explain the variation of Sr isotopic ratio of wine from Lambrusco, Aglianico and Cenanese. The span of Bordeaux wines is also large (0.7080 to 0.7105) [24]. This situation is also due to the varieties of the bedrocks in the region which originate from the Oligocene era to the Pliocene era [18]. The stability of the Sr isotopic ratio of Champagne linked to the homogeneity of the bedrock of the Champagne region is clearly observed.

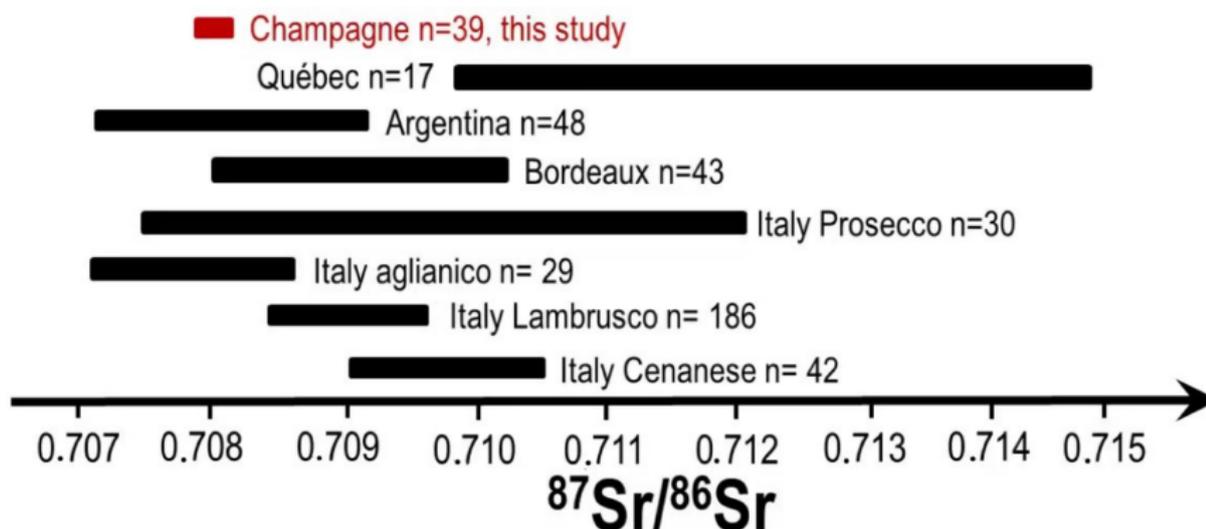


Figure 2. Values of Sr isotope ratio of some sparkling wines and still wines from around the world. Di Paola-Naranjo et al., 2011, Durante et al., 2018, 2013, Epova et al., 2019, Marchionni et al., 2013, 2016, Petrini et al., 2015 and Vinciguerra et al., 2016.

3.1.2. Unravelling the Stability Factor of Sr Isotopic Ratio Signatures in Champagne Geogenic Sr Isotopic Signature in the Musts

The musts are directly obtained from the gentle direct pressing of the grapes. They are the first stage of the different important steps of the Champagne elaboration. As musts have not been affected by the different processing steps that occur later in elaboration, their Sr isotopic ratio will reflect most closely with the geogenic signature from the soil. The entire AOC Champagne is located within the sedimentary Parisian Basin. The AOC area represents 33,000 hectares reflecting the similar nature of soils located on a large homogenous outcrop of the Parisian sedimentary basin. The vineyards of the AOC Champagne are located on homogenous bedrocks in terms of geology. The soil composition is also rather homogenous in Sr isotopic ratio in the production area. Champagne vineyards are located on chalk and dolomite originating from the Upper Cretaceous or Cenozoic areas in the Marne department and the Upper Jurassic in the Aube department. The Sr isotopic ratios measured in these geological formations ranges between 0.7075 and 0.7079 [21] which is in agreement with those obtained in all of the whole Champagne samples (0.70812). Figure 3 clearly displays that all the must samples have been collected either in the Marne department at the border of the Cenozoic and Upper-Cretaceous outcrops. All the other southern musts samples are located mainly in the Upper Jurassic outcrops. The median and the range of the Sr isotopic signatures of the musts in close relation with their geographical localization of the must's origin is presented as boxplots in Figure 3b. The distribution of the musts over the isotope ratio range is presented in Figure 3b,c. The Sr isotopic ratios of the musts are slightly less homogenous than those obtained for the final Champagne products. Nevertheless, the musts are relatively narrow (min= 0.70898 and max = 0.70832) and the average of Sr isotopic ratio of the must is $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70817 (\pm 0.00022\sigma, n = 25)$ while for the Champagne it is $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70812 (0.00007, 2\sigma, n = 39)$. The averages are quite similar, but the standard deviations are smaller for Champagne due to the blending.

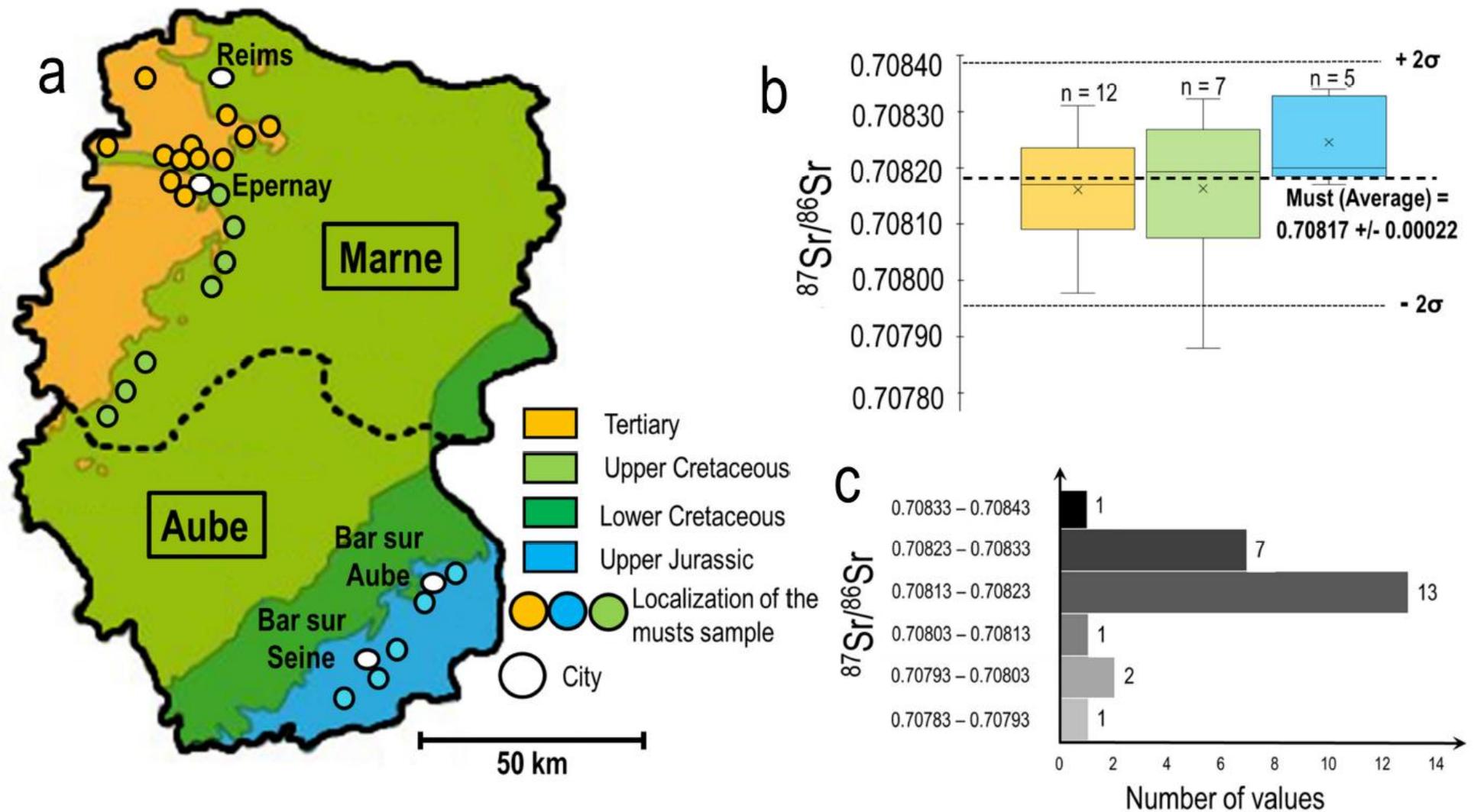


Figure 3. (a) Projection of the musts samples as a function of the type of bedrock, (b) associated Sr isotopic ratios measured in musts, (c) the distribution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the musts.

The first important factor controlling this remarkable Sr isotopic ratio in the final Champagne produced certainly lies with the similarity of the nature of the topsoil. Most of the grapes used for the white Champagne are produced in the department of the Marne ($\approx 70\%$). The Aube produces approximately 20% and the Aisne 10%. The AOC Champagne is located on bedrocks mainly composed of chalk and dolomite and extends over lower and Upper Cretaceous and Cenozoic outcrops [22]. The musts are the closest in isotopic signature to the one from the soil while the Champagne integrates the entire vinification procedures. Figure 3b presents the very small dispersion of the Sr isotopic ratios for the musts originating from the different areas, presenting only minimal average discrimination between the musts originating from the soils on top of the Cenozoic formations with those of the Upper Cretaceous, both of them being mainly evenly distributed between the Aube and Marne department. Statistical analysis was made with Matlab. The analysis of variance (ANOVA one way) was performed on the results presented in Figure 3b. The results obtained show that there is no significant difference of Sr isotopic value between the musts produced on soils from Jurassic, Cretaceous or Cenozoic bedrock with a significance ($p < 0.05$). Figure 3c shows that the blending process of the different musts already yields a median Sr isotopic signature that is very close to the final commercial bottle signature of the Champagnes.

Impact of the Grape-Wines on the Sr Isotopic Signatures in the Musts: In the AOC of Champagnes, several grapevines varieties are planted and are used to produce the musts and base wines for the different brands of Champagne. The varieties most commonly used, in the AOC champagne, are Chardonnay, Pinot noir and Meunier. Sr isotopic ratios of musts as a function of grapevine variety are presented in Figure 4.

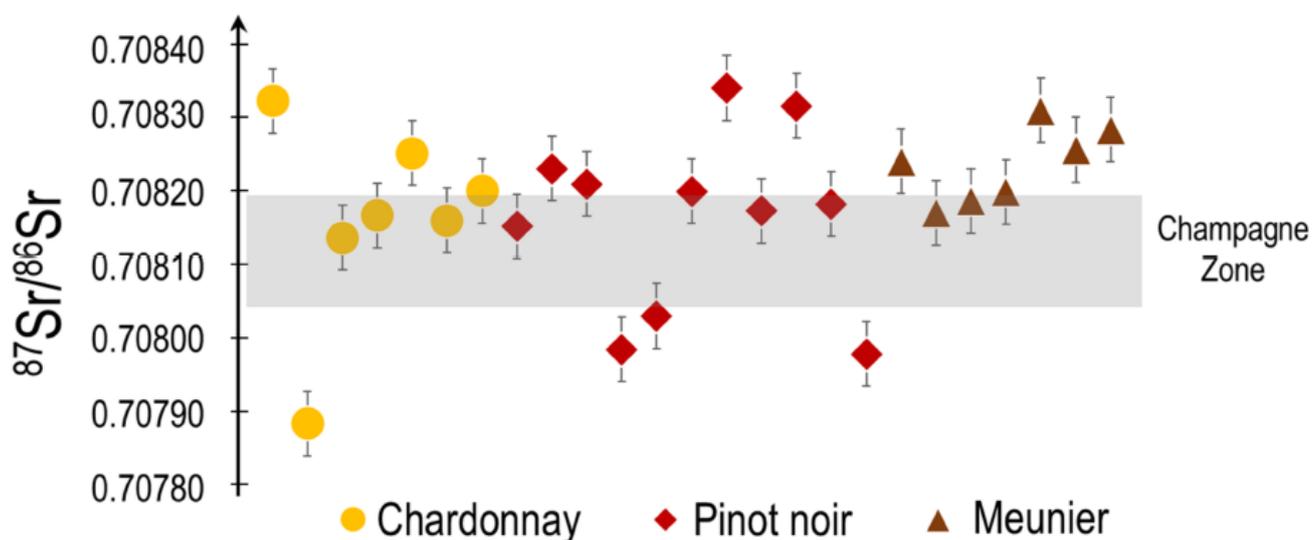


Figure 4. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of musts produced from three grapevine varieties in Champagne the average ratio in Champagne $\pm 2\sigma$. Errors bars (2σ) are from triplicate analyses.

The results presented in Figure 4 clearly display the fact that the grapevine variety does not impact the Sr isotopic signatures in the musts. All grapevine varieties behave similarly with respect to the uptake and translocation of the Sr and its isotopic signature from the soil to the plant and finally the grapes. Each grapevine variety absorbs the Sr in a similar way with apparently no significant fractionation. Similar results are reported by Di Paola-Naranjo et al., 2011 for Cabernet Sauvignon, Malbec and Syrah grapevine varieties.

The Blending is a major cause of the homogeneity of Sr isotopic ratios in musts and Champagne. The effect of blending on the evolution of the Sr isotopic ratio during the wine making process was closely followed. In order to characterize this potential effect in detail, 13 base wines from the same year of harvest (2018) and from the same department (Marne), where most of the Champagne vineyard are located, were analyzed.

There are two blending steps during the Champagne making process, which is one of the particularities of Champagne. A first blending of the musts (pre-blending) is performed to obtain the base wine, and a second blending of the base wines takes place later to obtain the final Champagne.

The effect of blending on the Sr isotopic ratio from must to Champagnes is presented in Figure 5. The effect of the different blending steps can be clearly seen in Figure 5 with the statistical analysis and the standard deviation that decreases through the elaboration process (from 0.00022 for must to 0.00007 for Champagne).

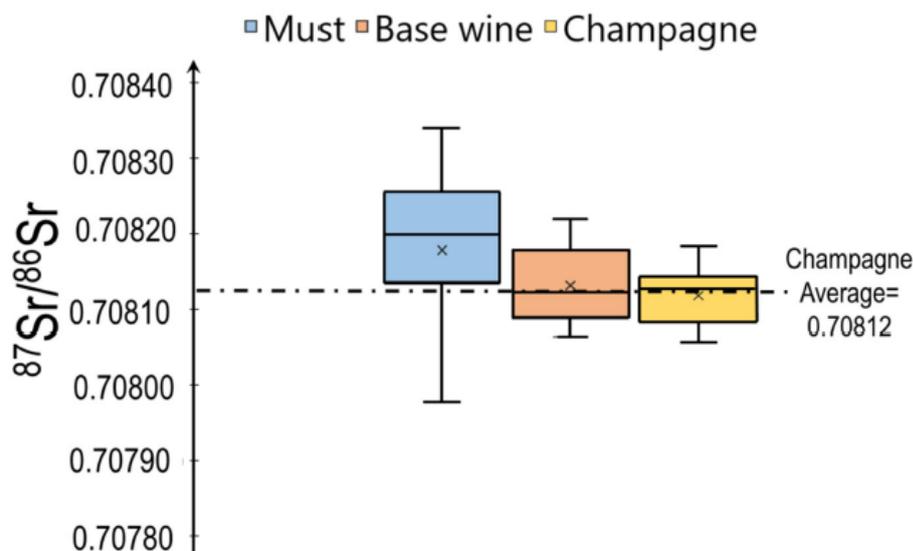


Figure 5. Evolution of the Sr isotopic ratio and the dispersion of the values (2σ) during the Champagne making processes.

The Sr isotopic signature of must, which is closest to the original signature from the soil, ranges from 0.7088 to 0.8034. This composition range is slightly higher than that of both the base wines and the Champagne, in which the ratio ranges from 0.70805 to 0.70818. These results clearly demonstrate the importance and impact of the different blending operations, resulting in a very homogenous Sr isotopic signature in the final product. We performed an analysis of variance (ANOVA one way) to test for the significance of the results obtained and displayed in Figure 5. The ANOVA results show that there are no significant differences in Sr isotopic ratios between the musts and final Champagne products and also between the base wines and final Champagne products in case of significance test with $p < 0.05$. On the contrary, a significant difference can be observed between Sr isotopic value between must and base wine. This observation is logical and can be explained by the sampling of the base wine, which is only from the Marne department.

The blending process used in Champagne mixes musts from different bedrocks. Hence, the biochemical Sr signature can be compared for musts from various origins and Champagne by plotting the Sr isotopic ratio as a function of the concentration of Sr ($1/[Sr]$) as presented in Figure 6. Despite the large variation of Sr in the soils (10 to 1000 mg/kg) [23], the overall isotopic Sr signatures in the musts do only vary in a very small range between 0.70780 and 0.70830.

These results are obtained when produced on the similar calcareous formations of the Marne, Aube and Aisne departments. The Champagne Sr isotopic signatures are close to the signature of the musts produce in the Marne department and present an even much more limited span in both the Sr concentrations (175 to 350 $\mu\text{g}/\text{kg}$) as well as in the Sr isotopic ratios (0.708059 to 0.708183). Indeed, 70% of the grapes used in most Champagnes brands are sourced from the Marne department.

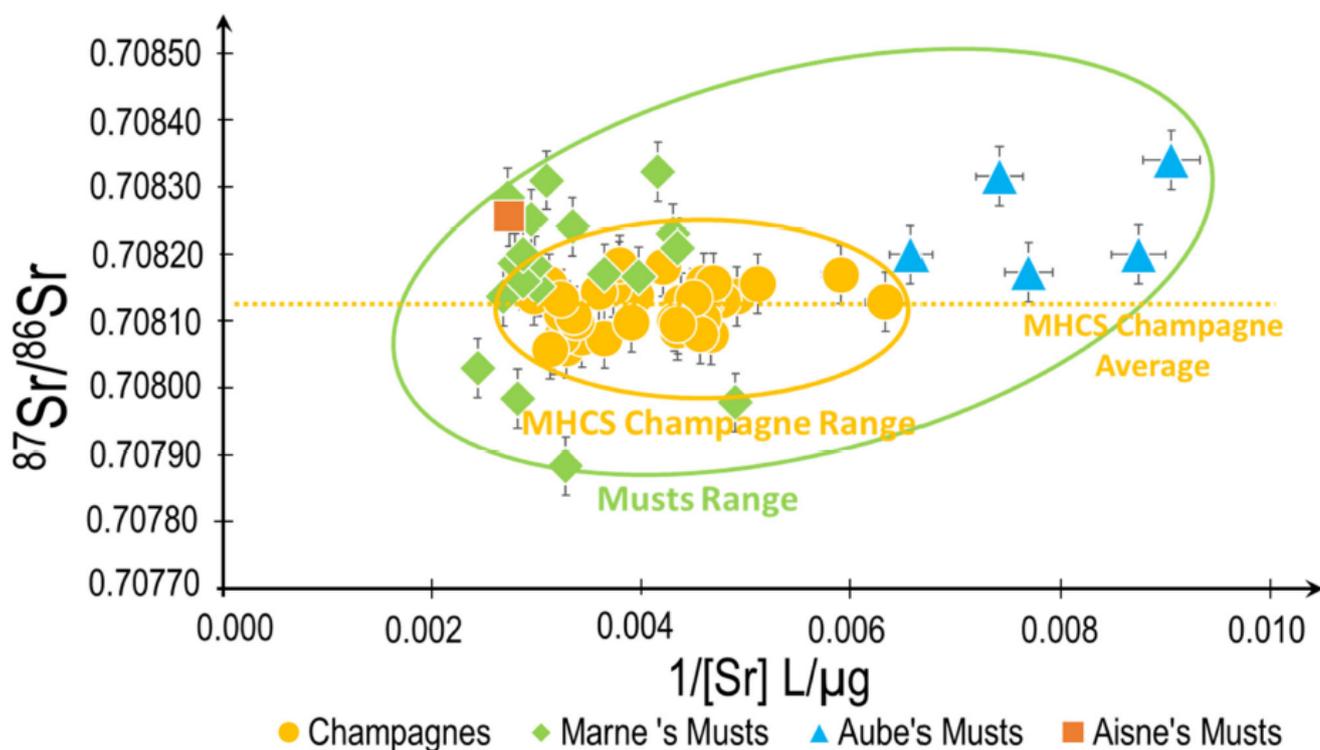


Figure 6. Sr isotopic biogeochemical mixing model applied to musts produced at specific locations in the Champagne AOC area and Champagnes.

These results highlight the homogeneity and the conservative behavior of the Sr isotopic ratio from the soil to the primary base wines as well as in the final products in the Champagne. The Sr isotopic ratios can present very slight variations when determined during the wine making process from the grapes and the soil but the overall signature is globally retained. These slight differences are then smoothed out later during the wine making process involving the numerous steps in the vinification chain and the large time span between the different procedures. The great homogeneity of the Sr isotopic ratio of the products can be explained at first by the low variability of this ratio in the geological bedrocks in the AOC Champagne. These findings are in complete agreement with the results from Braschi et al., 2018 [25], who found that the Sr isotopic ratio of must and wines is related to that of the labile part of the soil. The available Sr is absorbed from the labile part of the soil by the vine roots without modification or fractionation of the Sr isotopic ratio. For the assessment of the provenance of the Italian wine "Cesanese" from six selected vineyards in the Lazio region, the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was determined in wines, musts, soils and rocks [13]. These authors report that the isotopic ratio of Sr remains. Another excellent correlation of the Sr isotopic ratio between geological substrates, vine shoots and grape juice was also evidenced earlier by [7,17,25].

It has also been demonstrated that during the absorption, there is no fractionation of the Sr by the plant [10,24]. This conservative mirror image in the Sr isotopic ratio from the soil to the plant has been previously observed. Indeed, it is now well-known that Sr isotope ratios of wines are linked to the labile fraction of the soil where the vines have grown [3,8,13,16,17,19,25,26]. Further to the homogeneity of the soils, the overall elaboration process does not, then significantly affect the average value of Sr isotopic ratio from the musts to the final products but results in a much narrow signature both in Sr concentration and in Sr isotopic ratios. In Braschi et al., 2018 [25], the Sr isotopic ratio of the labile fraction of the soil was similar to those recorded in the plant and the resulting wine.

3.2. Evolution of Sr Isotopic Ratio in Champagnes Produced from Specific Single Vineyards

3.2.1. Sr Concentration from Grape to Champagne in the Specific Vineyards

This part of the study was performed on the two specific parcels (separated only by several kilometers) where each plot is planted with a single grapevine variety and where no blending is implemented during the Champagne elaboration process. One plot is growing the variety of Chardonnay and the other is planted with Pinot noir. These are two of the three varieties used in the AOC Champagne. Therefore, in this specific study, the modification of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ will be limited only to the effects of the grape variety eventually and the soil. The specificity of this study is that the Sr isotopic ratios were determined and followed from the grapes up to the last stage of the Champagne making process.

Prior to the determination of the Sr isotopic ratios, the concentration of Sr for each sample was measured. The results are presented in Figure 7. The Sr concentration is much higher in the grapes than in the must, the base wine, and the Champagne. The most remarkable decrease takes place when the must is recovered from the grapes. This significant decrease can be explained by the fact that skins and seeds are removed during the pressing and that only the grape juice (must) is recovered. Hence, a large part of grape Sr content, which is located in the skin and pips, is removed from the must. Once the must has been obtained, the Sr concentration remains unchanged, after the elimination of the skin and pips, regardless of the elaboration stages and the grapevine variety. Without blending, the Sr concentration remains stable between must, base wine and Champagne. Similar concentrations of Sr are observed between the two terroirs for the musts, base wines and Champagne. The Sr concentrations observed are very close to other wines when compared with other wines (Milićević et al., 2018; later by Epova et al., 2019). The Sr concentration of Champagne wines is close to those of Bordeaux wines (around $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and is lower compared to the Sauvignon blanc and Cabernet Sauvignon ($\sim 2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

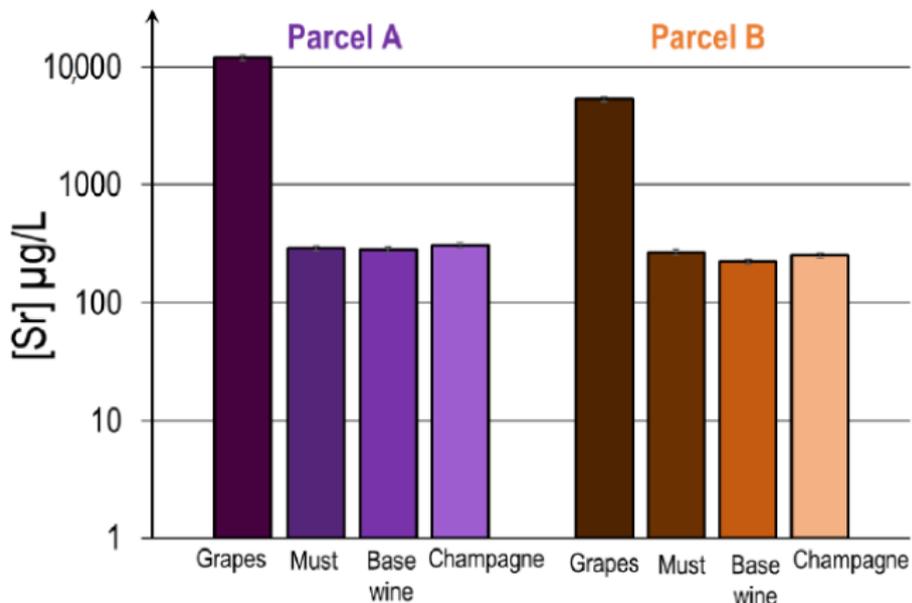


Figure 7. Evolution of the Sr concentration from grape to Champagne for two mono varietal parcels (A,B) (expressed in Log scale).

3.2.2. Evolution of the Sr Isotopic Ratio from Grape to Champagne in the Specific Vineyards

The results of the Sr isotopic ratios of grapes, must, base wines and Champagne, in Figure 8, show that the total inorganic Sr concentrations are different between the two vineyards, a difference can also be observed in the Sr isotopic ratio. The Sr isotopic ratios in the must, the base wine and the Champagne are on average 0.70815 in parcel

A and 0.70785 in parcel B and according to the measurement conditions these values are significantly different although being quite close geographically. Since there is no blending at all during the different steps of the wine making process for these single vineyard Champagnes, and that we have previously demonstrated in this paper that the grape varieties have no influence on the Sr isotopic signature, these slight but significant differences of Sr isotopic signature most likely originate from the soil composition. These values are in agreement with the results reported by Willmes et al., 2018 since the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios from chalk and dolomite in French soils (i.e., those found in the AOC Champagne) range between 0.7079 and 0.7095. These results highlight the conservation of the Sr isotopic ratio of Champagne during the wine making process and its direct reflection of the soil isotopic signature.

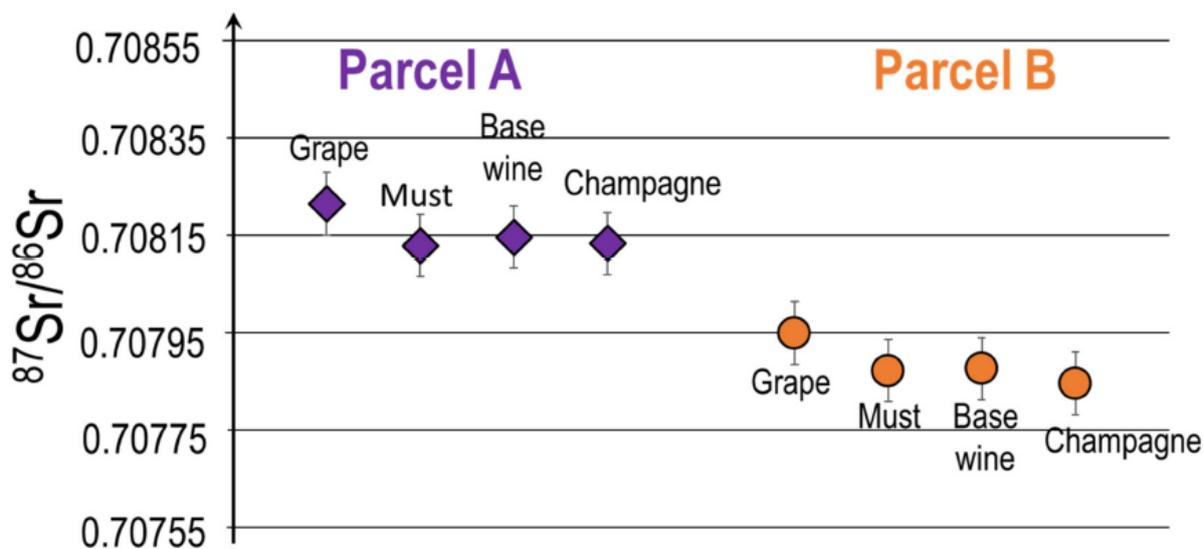


Figure 8. Evolution of Sr isotopic ratio from Grape to Champagne for two mono varietal parcels (A,B). Errors bars (2σ) are calculated on a triplicate of the same sample.

A slight trend of decrease in Sr isotopic composition can also be observed in both blocs between the grapes and the musts presented but then Sr signatures remain constant throughout the rest of the process (Figure 8). These slight differences should be linked to the removal of skins and pips during pressing, which could slightly influence the Sr isotopic ratio. Even after a loss in concentration of Sr between grapes and musts of a factor of 40 for parcel A (Chardonnay) and a factor of 20 for parcel B (Pinot noir), the Sr isotope ratios remain quite unchanged. The elaboration process does not significantly change the Sr isotopic composition of grapes/musts/base wines/Champagnes. These results are consistent with previously published data on other types of wines [12,13,16,17,19,20,27–29]. The Sr isotopic ratio of the Champagne is in general very similar to the Sr isotopic ratio of the labile fraction of the soil where the vine was grown [3,8,13,16,17,19,25,26].

The small differences in Sr isotopic signature that can be observed between these two parcels could reflect the difference in Sr isotopic signature of the soil as well as a possible impact of the grapevine variety. We have previously reported early in this paper that the grape varieties do not influence the isotopic signature. These findings have also been confirmed by several authors that have clearly demonstrated that the grapevine variety does not influence the Sr isotopic ratio [6,7]. Therefore, the difference of the Sr isotopic ratio of these two plots should be related to the difference of the Sr isotopic signatures of the soils even if their location is quite close to one another [13,17,19,21,25].

These results are very important since they also show that similarly to what has been observed on Bordeaux wines with Sr isotopic signature [30], when no blending takes place, we can discriminate the specific origin related to a small portion of land. The geogenic

signature Champagne can be discriminated within the AOC Champagne areas if the blending and general Champagne making procedure is not applied for the elaboration of the final product. These observations are paramount when using this approach to fight against fraud and counterfeiting

4. Conclusions

For authentication and traceability of sparkling wines, Sr isotopic analyses of Champagnes were carried out. In this study, 39 samples of Champagnes from six different brands were analyzed by MC-ICP-MS. The results showed that the Sr isotopic composition of Champagne was very homogeneous in space (samples originating from the whole AOC area) and in time (samples sourced from vintages spanning a period from 1983 to 2016). No difference can be made between the six Champagne brands. The isotopic ratio of Sr is extremely stable for the 39 samples of Champagnes ($2\sigma = 0.00007$) making traceability easy. It appears that this stability is due mostly to homogeneous bedrocks in Champagne soil.

The Sr isotopic ratios of some musts and base wines were also analyzed. This investigation showed that the great stability of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in Champagne was also due to the blending of musts and base wines during the elaboration. These blendings allow the averaging out of the slight differences between Sr isotopic ratio in musts and therefore decrease the variability observed in Champagne samples. It also appeared that the musts could not be differentiated according to their variety or by their department of origin, probably because the bedrock of the Champagne area is too homogeneous.

Analysis throughout the Champagne elaboration shows that the value of the Sr isotopic ratio is not influenced by the winemaking process. The Sr isotopic ratio of the final product is similar to the signature of the must and therefore linked to the soils and bedrocks on which the grapes were produced. Moreover, the blending allows the homogenization of the musts values, resulting in its high stability. This very small range of Sr isotopic ratio of Champagne is particularly precious information for traceability purposes.

Supplementary Materials: The following are available online, Figure S1: Traditional and typical steps for the elaboration process of the champagne—“Méthode traditionnelle”, Table S1: Description of the different samples analyzed for this study, Table S2: Operating conditions for the MC-ICP-MS for Sr isotopic analysis.

Author Contributions: The work was performed by R.C. It was supervised by O.F.X.D., P.O. and S.M. S.B., J.B., E.E. and A.-L.R. help in all the analytical procedures and insured the quality of the data. writing and original draft: C.V.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The funding was obtained from a research contract (CIFRE MHCS) between the MHCS group and the IPREM institute. It was also supported from an PIA ANR exceptional grant EquiPex MARSS.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data used for the publication of this paper are available on request. They will be organized in an open data basis with a control after the agreement of the MHCS group.

Conflicts of Interest: The authors have no conflict of interest.

References

1. Jackson, D.I.; Lombard, P.B. Environmental and Management Practices Affecting Grape Composition and Wine Quality—A Review. *Am. J. Enol. Vitic.* **1993**, *44*, 409–430.
2. Leeuwen, C.V.; Friant, P.; Choné, X.; Tregat, O.; Koundouras, S.; Dubourdiou, D. Influence of Climate, Soil, and Cultivar on Terroir. *Am. J. Enol. Vitic.* **2004**, *55*, 207–217.
3. Almeida, C.M.R.; Vasconcelos, M.T.S.D. Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chem.* **2004**, *85*, 7–12. [CrossRef]

4. Barbaste, M.; Robinson, K.; Guilfoyle, S.; Medina, B.; Lobinski, R. Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 135–137. [[CrossRef](#)]
5. Coelho, I.; Castanheira, I.; Bordado, J.M.; Donard, O.; Silva, J.A.L. Recent developments and trends in the application of strontium and its isotopes in biological related fields. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2017**, *90*, 45–61. [[CrossRef](#)]
6. Di Paola-Naranjo, R.D.; Baroni, M.V.; Podio, N.S.; Rubinstein, H.R.; Fabani, M.P.; Badini, R.G.; Inga, M.; Oстера, H.A.; Cagnoni, M.; Gallegos, E.; et al. Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines: Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 7854–7865. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Vinciguerra, V.; Stevenson, R.; Pedneault, K.; Poirier, A.; Hélie, J.-F.; Widory, D. Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chem.* **2016**, *210*, 121–128. [[CrossRef](#)]
8. Vorster, C.; Greeff, L.; Coetzee, P.P. The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *Afr. J. Chem.* **2010**, *63*, 207–214.
9. Geană, E.-I.; Sandru, C.; Stanciu, V.; Ionete, R.E. Elemental Profile and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratio as Fingerprints for Geographical Traceability of Wines: An Approach on Romanian Wines. *Food Anal. Methods* **2017**, *10*, 63–73. [[CrossRef](#)]
10. Banner, J.L. Radiogenic isotopes: Systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth-Sci. Rev.* **2004**, *65*, 141–194. [[CrossRef](#)]
11. Gupta, D.K.; Deb, U.; Walther, C.; Chatterjee, S. Strontium in the Ecosystem: Transfer in Plants via Root System. In *Behaviour of Strontium in Plants and the Environment*; Gupta, D.K., Walther, C., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2018; pp. 1–18. [[CrossRef](#)]
12. Durante, C.; Bertacchini, L.; Bontempo, L.; Camin, F.; Manzini, D.; Lambertini, P.; Marchetti, A.; Paolini, M. From soil to grape and wine: Variation of light and heavy elements isotope ratios. *Food Chem.* **2016**, *210*, 648–659. [[CrossRef](#)]
13. Marchionni, S.; Buccianti, A.; Bollati, A.; Braschi, E.; Cifelli, F.; Molin, P.; Parotto, M.; Mattei, M.; Tommasini, S.; Conticelli, S. Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chem.* **2016**, *190*, 777–785. [[CrossRef](#)]
14. Cellier, R.; Donard, O.F.X.; Bérail, S.; Barre, J.P.G. Analytical strategies for Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines. *Talanta* **2021**. [[CrossRef](#)]
15. Waight, T.; Baker, J.; Peate, D. Sr isotope ratio measurements by double-focusing MC-ICPMS: Techniques, observations and pitfalls. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *221*, 229–244. [[CrossRef](#)]
16. Petrini, R.; Sansone, L.; Slejko, F.F.; Buccianti, A.; Marcuzzo, P.; Tomasi, D. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Strontium Isotopic Systematics Applied to Glera Vineyards: A Tracer for the Geographical Origin of the Prosecco. *Food Chem.* **2015**, *170*, 138–144. [[CrossRef](#)]
17. Braschi, E.; Marchionni, S.; Priori, S.; Casalini, M.; Tommasini, S.; Natarelli, L.; Buccianti, A.; Bucelli, P.; Costantini, E.A.C.; Conticelli, S. From vine to wine: Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils as a geologic and pedologic characterisation of vineyards. *Data Brief* **2018**, *18*, 731–735. [[CrossRef](#)]
18. Epova, E.N.; Bérail, S.; Séby, F.; Vacchina, V.; Bareille, G.; Médina, B.; Sarthou, L.; Donard, O.F.X. Strontium Elemental and Isotopic Signatures of Bordeaux Wines for Authenticity and Geographical Origin Assessment. *Food Chem.* **2019**, *294*, 35–45. [[CrossRef](#)]
19. Durante, C.; Baschieri, C.; Bertacchini, L.; Bertelli, D.; Cocchi, M.; Marchetti, A.; Manzini, D.; Papotti, G.; Sighinolfi, S. An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chem.* **2015**, *173*, 557–563. [[CrossRef](#)]
20. Marchionni, S.; Braschi, E.; Tommasini, S.; Bollati, A.; Cifelli, F.; Mulinacci, N.; Mattei, M.; Conticelli, S. High-Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 6822–6831. [[CrossRef](#)]
21. Willmes, M.; Bataille, C.P.; James, H.F.; Moffat, I.; McMorrow, L.; Kinsley, L.; Armstrong, R.A.; Eggins, S.; Grün, R. Mapping of bioavailable strontium isotope ratios in France for archaeological provenance studies. *Appl. Geochem.* **2018**, *90*, 75–86. [[CrossRef](#)]
22. Linoir, D. Les Horizons D'accumulations Carbonatées (HAC) en Champagne-Ardenne: Répartition Régionale, Caractérisation et Conséquences sur les Transferts Hydriques. Ph.D. Thesis, Université de Reims Champagne-Ardenne, Reims, France, 2014.
23. Roussel-Debet, S.; Beaugelin, K. *Strontium 90 et Environnement*; IRSN: Paris, France, 2005.
24. Capo, R.C.; Stewart, B.W.; Chadwick, O.A. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: Theory and methods. *Geoderma* **1998**, *82*, 197–225. [[CrossRef](#)]
25. Durante, C.; Baschieri, C.; Bertacchini, L.; Cocchi, M.; Sighinolfi, S.; Silvestri, M.; Marchetti, A. Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator: A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chem.* **2013**, *141*, 2779–2787. [[CrossRef](#)]
26. Mercurio, M.; Grilli, E.; Odierna, P.; Morra, V.; Prohaska, T.; Coppola, E.; Grifa, C.; Buondonno, A.; Langella, A. A 'Geo-Pedo-Fingerprint' (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma* **2014**, *230–231*, 64–78. [[CrossRef](#)]
27. Milićević, T.; Urošević, M.A.; Relić, D.; Vuković, G.; Škrivanj, S.; Popović, A. Bioavailability of potentially toxic elements in soil-grapevine (leaf, skin, pulp and seed) system and environmental and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* **2018**, *626*, 528–545. [[CrossRef](#)]

28. Durante, C.; Bertacchini, L.; Cocchi, M.; Manzini, D.; Marchetti, A.; Rossi, M.C.; Sighinolfi, S.; Tassi, L. Development of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maps as targeted strategy to support wine quality. *Food Chem.* 2018, 255, 139–146. [CrossRef]
29. Voerkelius, S.; Lorenz, G.D.; Rummel, S.; Quétel, C.R.; Heiss, G.; Baxter, M.; Brach-Papa, C.; Deters-Itzelsberger, P.; Hoelzl, S.; Hoogewerff, J.; et al. Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. *Food Chem.* 2010, 118, 933–940. [CrossRef]
30. Epova, E.N.; Bérail, S.; Zuliani, T.; Malherbe, J.; Sarthou, L.; Valiente, M.; Donard, O.F.X. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio and multielemental signatures as indicators of origin of European cured hams: The role of salt. *Food Chem.* 2018, 246, 313–322. [CrossRef]

d) Le Pb : traçage de la pollution atmosphérique

i) Le pb dans les vins à travers les années

La variation naturelle du plomb et de ses rapports isotopiques dans les aliments et les boissons est une approche qui a fait ses preuves pour tenir compte de l'origine géographique des vins (Almeida & Vasconcelos, 2004; Médina et al., 2013). L'empreinte isotopique du Pb est une caractéristique basée sur la spécification isotopique du Pb et qui peut être utilisée pour identifier les origines de cet élément dans un échantillon et pour tracer sa provenance géographique dans certaines circonstances (chapitre I). La traçabilité de l'origine des aliments à l'aide de l'empreinte isotopique du Pb consiste à identifier et déterminer les rapports isotopiques du Pb dans un échantillon et de les comparer aux références des sources de contamination en Pb.

L'une des premières applications des rapports isotopiques du Pb à des fins d'identification de la source du Pb dans les produits alimentaires a été effectuée sur le lait en poudre et le vin. Ces études ont montré la possibilité de distinguer l'origine géographique des échantillons en raison de la spécificité de l'isotopie Pb des régions australiennes (Crews et al., 1988). En effet, le rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ enregistré dans les échantillons australiens était similaire à celui du plomb extrait du gisement de minerai local appelé Broken Hill. Peu après, l'analyse des rapports isotopiques du Pb a révélé la présence de différences significatives entre les vins australiens et européens, confirmant la composition isotopique spécifique du Pb d'un produit australien par rapport à un produit européens (Dean et al., 1990).

L'examen d'une série exceptionnelle de vins de Bordeaux produits en 1895-1995 a permis de reconstituer les retombées atmosphériques du plomb au cours du siècle dernier et de révéler que les signatures chronologiques du Pb reflétaient une empreinte régionale spécifique de l'Europe occidentale (Medina et al., 2000). Depuis, plusieurs études ont été menées sur l'origine géographique du vin en utilisant la spécification isotopique du Pb (Larcher et al., 2003; Martin Mihaljevič et al., 2006). Les compositions isotopiques du plomb ont été déterminées dans des vins provenant de pays européens (France, Allemagne, Italie, Espagne, Portugal, République tchèque, Roumanie, Moldavie), d'Amérique (États-Unis, Canada, Brésil, Uruguay, Chili), d'Asie (Chine, Japon), d'Afrique du Sud et d'Australie, et

les résultats obtenus ont été utilisés pour évaluer l'origine et la classification des vins ainsi que l'identification des sources d'émissions de Pb principalement les essences plombées.

Les émissions de Pb dans l'atmosphère de 1910 à 1940 étaient en moyenne à 130 mille tonnes par an, venant exclusivement du Pb des peintures (figure 3-3). A partir des années 1940 jusqu'aux années 1980, le Pb émis a augmenté progressivement jusqu'à 240 mille tonnes par an à cause de l'utilisation du Pb dans les essences. A partir de 1955, 100% du Pb émis avait pour origine les essences plombées. Dans les années 1975, l'utilisation du Pb dans les essences a diminué progressivement puis est devenue interdite. Il en résulte une chute drastique des émissions de Pb dans les aérosols de 1975 à 1990 (figure 3-3) et par extension jusqu'à aujourd'hui.

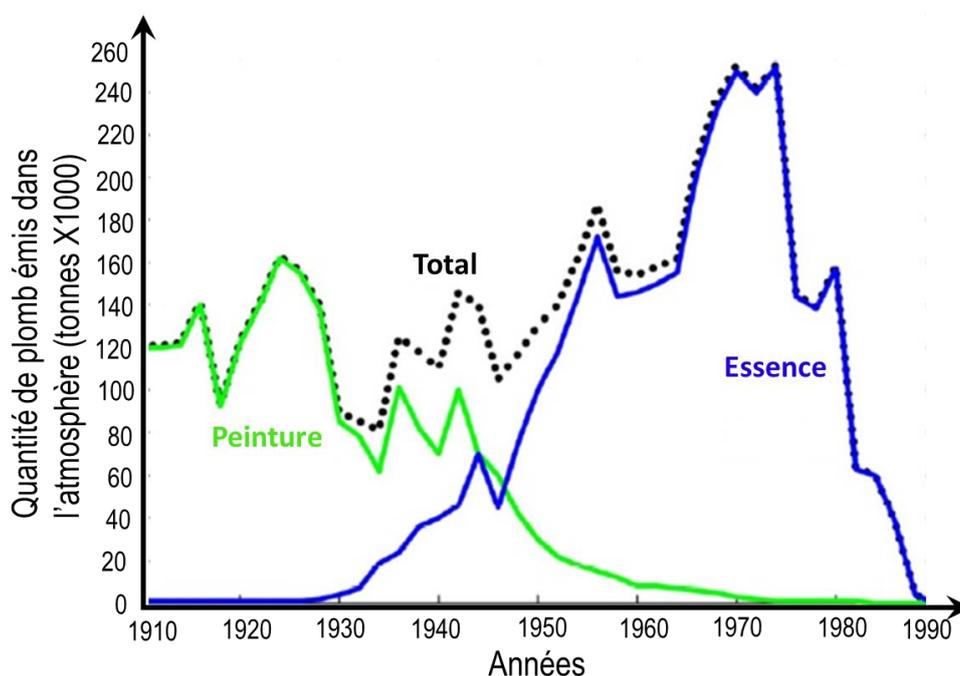


Figure 3-3 : Origine et quantité du Pb dans les aérosols entre les années 1910 et 1990

Le plomb contenu dans les aérosols est absorbé par les feuilles de la vigne puis se transmet au raisin et au vin. Par le biais de la concentration en Pb des vins pourrait permettre d'émettre une hypothèse sur les années de récolte de certains échantillons. De plus, comme expliqué dans Larcher et al., 2003; Mihaljevič et al., 2006, chaque continent (ou pays dans certains cas) avaient des sources de Pb différentes pour les essences, ainsi l'isotopie Pb permettrait de différencier les champagnes des vins effervescents d'autres pays ou continents si et seulement si l'isotopie du Pb n'est pas modifiée par l'élaboration ou par d'autre contaminations en Pb.

L'objectif principal de cette partie est d'accentuer notre connaissance de l'isotopie Pb des produit MHCS (moûts, vins de bases et champagnes), son évolution au cours du temps dans les produits et au cours de

l'élaboration du champagne. Pour atteindre cet objectif, les concentrations et les rapports isotopiques du Pb des moûts, des vins de base et des champagnes ont été déterminés selon la procédure analytique décrite dans le chapitre II. Avec cette étude, on souhaite répondre à la question de l'intérêt de l'isotopie Pb pour la traçabilité des champagnes.

ii) L'évolution de la concentration en Pb

Les champagnes MHCS (39 échantillons) ont été analysés en ICP-MS pour obtenir la concentration élémentaire de Pb. Les résultats de la concentration en Pb des champagnes sont représentés sur le tableau 3-1 et la figure 3-4. On observe une chute de la concentration en Pb des champagnes depuis les années 1980 et qui semblent se stabiliser à environ 6 µg/L à partir de 2009.

Produit	Années	[Pb] µg/L	Années	[Pb] µg/L
Champagne MHCS	1983	44,6	2009	8,0
	1988	31,5	2012	5,0
	1988	36,3	2012	7,9
	1990	27,4	2012	5,9
	1992	26,7	2012	8,3
	1993	25,7	2013	5,6
	1995	21,6	2013	7,2
	1996	21,3	2013	8,0
	1998	16,6	2014	4,6
	1999	15,6	2014	4,5
	1999	13,7	2014	5,3
	2000	12,2	2014	5,7
	2002	9,8	2015	5,0
	2006	8,0	2016	5,3
	2008	7,0	2016	6,6
	2009	6,4	2016	5,6
	2009	4,7	2016	4,6
	2009	5,2		

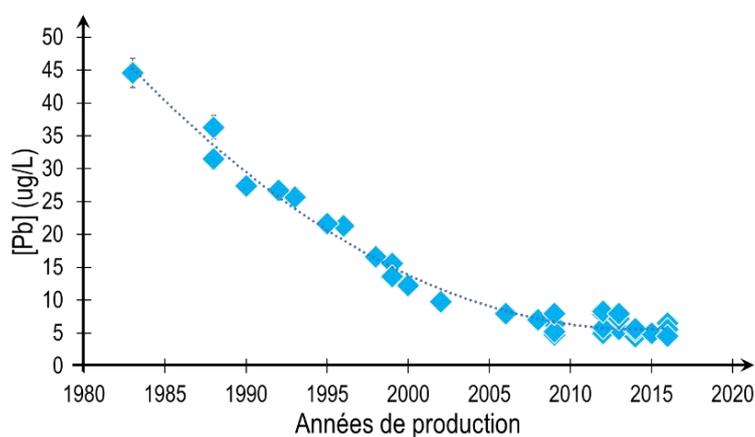


Figure 3-4: Evolution des concentrations en Pb des champagnes en fonction des années de récoltes

Tableau 3-1 : Concentration en Pb des champagnes en fonction des années de récoltes

Les changements significatifs et progressifs de la concentration en Pb des vins au cours des dernières décennies présentent un intérêt considérable pour la recherche et reflètent dans une plus grande mesure les changements globaux de l'atmosphère européenne (Larcher et al., 2003; Medina et al., 2000; M Mihaljevič, 2015; Martin Mihaljevič et al., 2006; Rosman et al., 1998). Afin de mieux évaluer la variabilité temporelle de la composition en Pb dans les échantillons étudiés, les données des champagnes ont été combinées avec les résultats obtenus dans 18 vins rouges du sud-est de la France de 1962 à 1991 (Rosman et al., 1998) et 43 vins rouges de la région de Bordeaux (Epova et al., 2020) (figure 3-5)

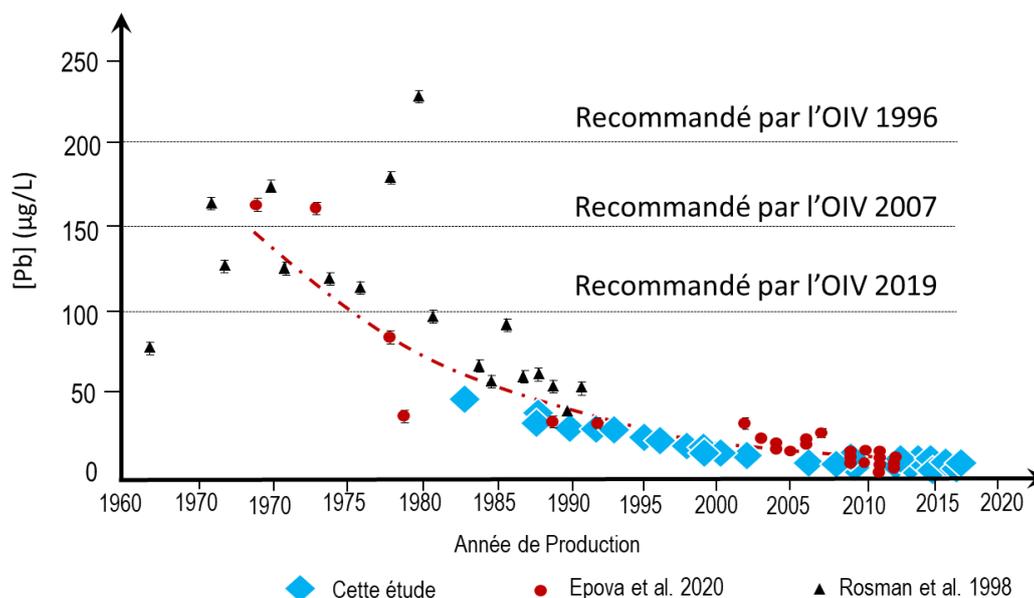


Figure 3-5 : Evolution de la concentration en Pb des vins de Bordeaux et des champagnes de 1960 à 2016

Les teneurs en plomb dans les champagnes sont cohérentes avec les études précédentes des vins du sud-est de la France, où une diminution notable de la concentration de Pb a été observée entre 1950 et 1991 (Epova et al., 2020; Rosman et al., 1998). Les concentrations totales de Pb détectées dans les vins produits avant 1980 fluctuent considérablement de 78 à 227 µg/L, la plupart des valeurs étant supérieures à 120 µg/L. Toutefois, au cours des années 1978-1985, la teneur en Pb est tombée de 120 µg/L à 50 µg/L pour les vins du sud-ouest. De même, les champagnes produits en 1983-1988 ont une concentration en Pb comprise entre 50 et 35 µg/L. Si l'on tient compte des données de Epova et al., 2020; Rosman et al., 1998, la tendance à la baisse des concentrations en Pb s'est amorcée vers les années 1980 et, depuis, on observe une diminution graduelle et constante des concentrations de Pb dans les vins français. Des dates sont totalement corrélées avec l'arrêt des essences plombées en Europe dans les années 1975. Depuis 2009, les concentrations globales de Pb stagnent entre 10 et 5 µg/L dans les vins français. Les concentrations mesurées, au cours de cette période de 50 ans, ont diminué d'un facteur 15. Cette baisse peut être attribuée à l'élimination progressive des essences plombées qui a commencé en Europe dans les années 1975.

La concentration en Pb a une spécification chronologique, les dates relatives des millésimes peuvent donc être retracées en tenant compte des dates d'événements industriels ou météorologiques importants, comme les années d'élimination progressive de l'essence au plomb. Le retrait progressif du plomb des essences et l'augmentation des taux d'autres contributeurs de Pb dans l'atmosphère européenne ont provoqué un changement dans les signatures de Pb des vins. La combinaison de la teneur totale en Pb et du ratio isotopique du Pb fournit un outil permettant de distinguer les différents millésimes avec un degré de confiance relativement élevé au cours des différentes décennies.

iii) L'isotopie du Pb : marqueur de la source de contamination

À la suite de l'analyse de la concentration en Pb, l'analyse de l'isotopie Pb des champagnes a pu être réalisée (méthode détaillée dans le chapitre II).

En comparant les rapports isotopiques du Pb obtenus dans cette étude aux données bibliographiques (figure 3-6A, B, C, D et E), les champagnes couvrent la partie centrale de la gamme des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et sont cohérents avec les valeurs des autres vins européens. On remarque des gammes d'isotopie Pb très large pour certains échantillons comme les vins italiens, américains et australiens, alors que les gammes des champagnes sont relativement limitées. Cependant, les intervalles de variabilité de confiance de certains résultats sont certainement plus grands en raison de la complexité dans la mesure de l'isotope 204 pour certains laboratoires ou dans certains échantillons. Les figures 3-6C, D sont plus restreintes en données car les analyses doivent absolument être réalisées avec précision au MC-ICP-MS pour la détermination de l'isotope de faible abondance ^{204}Pb .

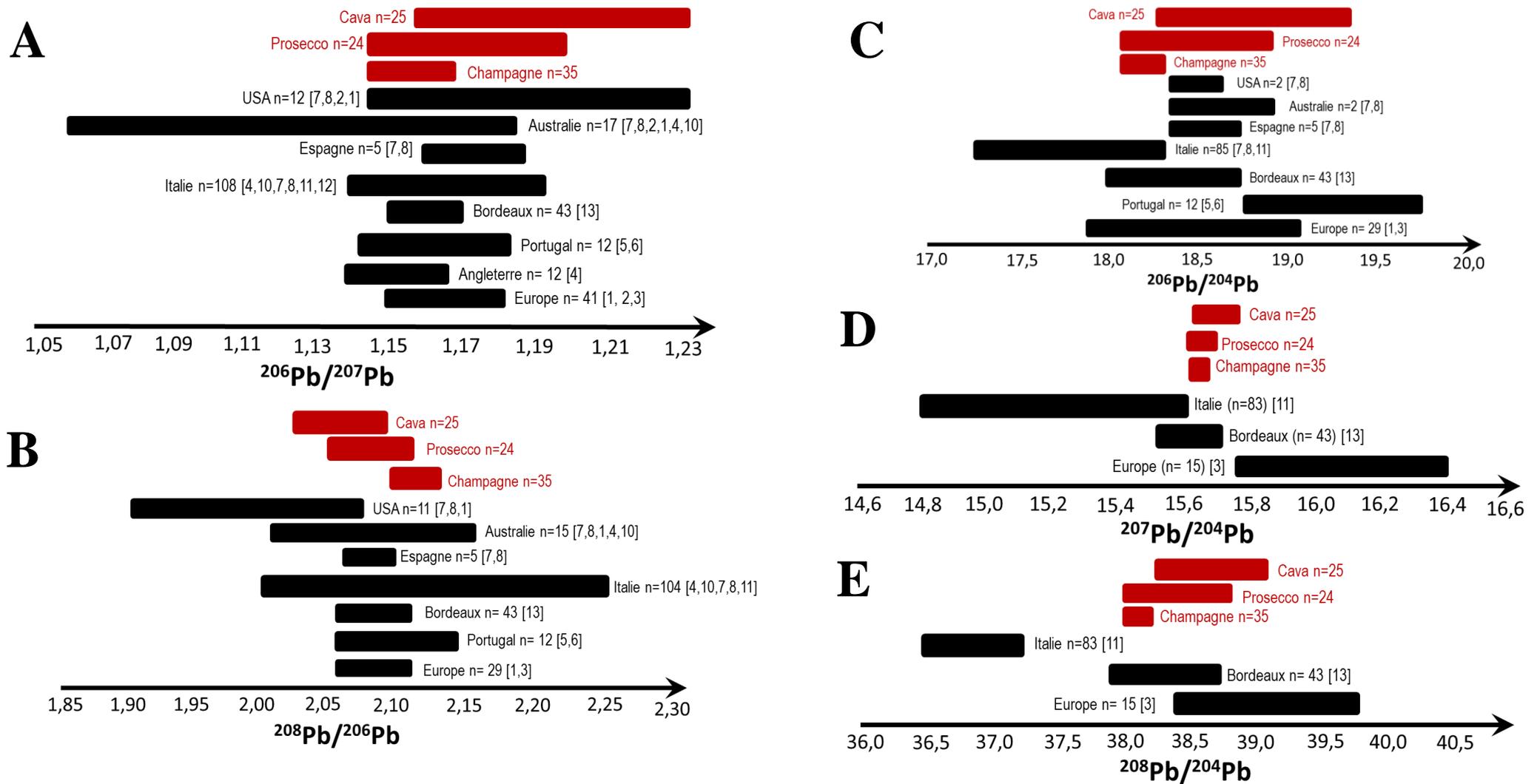


Figure 3-6 : Gamme de l'isotopie Pb de vins et vins effervescents du monde (en rouge les données de vins effervescents de cette étude, en noir les données de vin venant de la littérature). [1] – Augagneur et al., 1997 ; [2] – Rodushkin et al., 1999 ; [3] – Goossens et al., 1994 ; [4] – Dean et al., 1990 ; [5] – Almeida et al., 1999 ; [6] – Almeida et al., 2003 ; [7] – Tian et al., 2000 ; [8] – Barbaste et al., 2001 ; [10] – Crews et al., 1988 ; [11] – Larcher et al., 2003 ; [12] – Mihaljevič et al., 2006 ; [13] – Epova et al., 2020.

Malgré le fait que les concentrations donnent une première information quantitative directe sur la teneur en Pb des vins, l'introduction des signatures isotopiques Pb permet de révéler ses caractéristiques qualitatives et de nous informer sur la nature et l'origine de la teneur en plomb des vignes. Les changements temporels du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ reproduisent une tendance évidente en forme de U. Cette courbe a diminué continuellement de 1960 jusqu'au milieu des années 1980 et n'a cessé d'augmenter depuis. Cette tendance indique le mélange binaire de deux sources principales de plomb avec des proportions changeantes. L'augmentation du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ avec la baisse simultanée de la concentration de Pb observée vers 1985 pour les champagnes est similaire à celle rapportée dans les aérosols européens (Grousset et al., 1994) et est associée au début de l'élimination progressive de l'essence au plomb au début des années 1980. Les signatures de plomb des aérosols enregistrées dans l'atmosphère européenne dans les années 1960 et 1970 provenaient principalement de composés d'alkyle de plomb ajoutés à l'essence pour leurs propriétés antidétonantes (Elbaz-Poulichet, 1984; Monna et al., 1997).

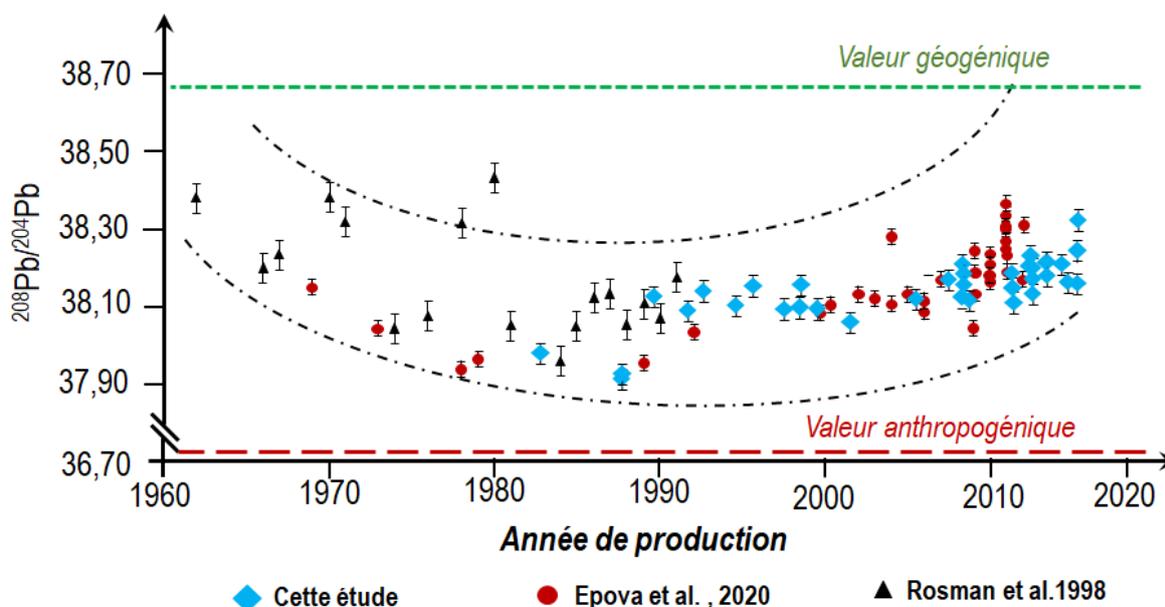


Figure 3-7 : Evolution de l'isotope Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) des vins de Bordeaux et des champagnes en fonction des années de récoltes de 1960 à 2016

En examinant la tendance sur la figure 3-7, nous pouvons identifier clairement deux sources principales de Pb dans le vin. L'élément Pb final présent dans un échantillon est un mélange avec le plomb naturel contenu dans les particules de poussière dérivées de la croûte ou du sol, dont le rapport isotopique géologique du $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour la France était environ entre 38,65 et 39,0 (Monna et al., 1997), et le Pb qui représente l'ensemble anthropique mondial du plomb industriel européen formé par le mélange de la multiplicité des émissions existantes, principalement à partir de la consommation d'essence au plomb (Grousset et al., 1994). La valeur moyenne du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans l'essence au plomb en France était de 36,71 (Monna et al., 1997). Ces deux éléments finaux forment une ligne de mélange sur laquelle

s'étale la variabilité du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les vins. La tendance à la baisse du ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ dans les années 1960-1970 a été causée par une fraction de plomb anthropique en augmentation constante. Depuis le début des années 1980, la fraction de plomb naturel commence à prévaloir progressivement sur la fraction anthropique en raison de l'élimination progressive de l'essence au plomb. Ce fait se reflète dans la tendance à la hausse du ratio $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Les valeurs des champagnes sont indiquées sur le diagramme tri-isotopique $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sur la figure 3-8. Il s'agit du diagramme le plus utilisé dans les études environnementales pour l'évaluation de la contribution des principales sources d'émissions de Pb, comme les processus naturels d'altération des roches et les émissions véhiculaires/industrielles (Ellam, 2010).

Selon Monna et al., 1997, le plomb dérivé de l'essence plombée a contribué de 40 à 80 % à la charge atmosphérique totale de plomb en France au cours des années de sa mise en œuvre. La contribution totale des gaz d'échappement des véhicules à l'atmosphère a considérablement diminué après 1980 en raison de l'élimination progressive de l'essence au plomb (Grousset et al., 1994). Afin de comparer les rapports isotopiques du Pb des champagnes avec ceux de l'environnement de croissance de la vigne, les références de deux principaux composants finaux du système de mélange binaire ont été tracées sur la figure 3-8 : à une extrémité, les sédiments préindustriels (plomb géogénique) de la France (Elbaz-Poulichet, 1984; Grousset et al., 1994) et l'autre extrémité, l'essence au plomb française comme source anthropique prédominante de Pb.

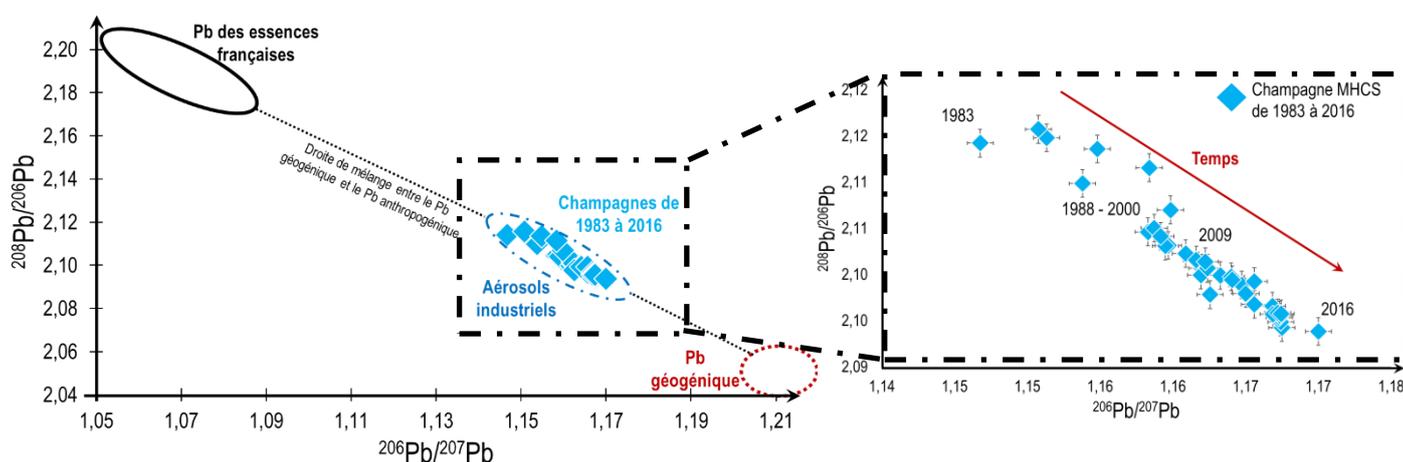


Figure 3-8 : Diagramme tri isotopique du Pb (^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb) des champagnes de 1983 à 2016 avec les valeurs des sources de Pb anthropogénique et géogénique françaises

Les points correspondant aux champagnes MHCS sont situés entre ces deux extrémités, suggérant ainsi un impact direct des sources anthropiques, telles que les gaz d'échappement industriels et urbains. Dans certains cas, il peut aussi y avoir une contamination en plomb par le matériel vinaire en bronze ou en

laiton utilisés Sur la figure 3-8, on observe la diminution progressive de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en fonction des années de récoltes des raisins utilisés pour élaborer le champagne. Cependant, le déplacement général des champagnes produits entre 2006-2012 tend vers la signature géographique naturelle, la contribution relative de Pb naturel dans l'atmosphère et donc dans les champagnes a augmenté.

La composition isotopique du Pb dans le champagne reflète l'atmosphère de la région et peut donc fournir une information utile concernant son origine géographique. Cette étude met en évidence les observations importantes suivantes :

- i) une conséquence positive directe de l'interdiction de l'essence au plomb : une diminution drastique des concentrations totales en plomb dans les champagnes et la prédominance substantielle du plomb d'origine naturelle dans les vins de production récente ;
- ii) la correspondance généralement excellente entre les signatures isotopiques Pb des champagnes ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) et celles de l'atmosphère européenne ;
- iii) Les ratios $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sont reconnus comme des critères fiables de discrimination de l'origine en raison de contributions simultanées de sources anthropiques et naturelles, en particulier pour distinguer les origines avec des niveaux de Pb naturels élevés et/ou spécifiés.

De nos jours, cela fait plus de 50 ans que les essences plombées ne sont plus utilisées et en conséquence la quantité de Pb dans les aérosols est devenu très faible. Les vins sont de moins en moins concentrés en Pb, en 1983 un champagne avait 45 $\mu\text{g/L}$ de Pb, en 2018 il en possède moins de 5 $\mu\text{g/L}$. Non seulement l'isotopie du Pb est de plus en plus difficile à mesurer avec précision en raison des faibles concentrations. De plus, l'information est diluée avec les autres sources de Pb (le sol, le processus d'élaboration) qui avant ne représentait pas un pourcentage notable du plomb total mais aujourd'hui cela représente une partie non négligeable. De ce fait, il sera de plus en plus difficile d'utiliser le plomb comme traceur chronologique ou géographique des millésimes.

iv) Evolution de la composition isotopique du Pb lors du process d'élaboration du champagne

La stabilité de l'isotopie pb lors de l'élaboration du champagne est primordiale pour interpréter les valeurs et identifier les sources de Pb. Comme pour les concentrations élémentaires et l'isotopie Sr, le suivi de l'isotopie Pb pendant l'élaboration du champagne a été étudié. Les mêmes échantillons que dans le paragraphe (a et c) sont utilisés, à savoir les champagnes, les moûts et les vins de bases. Contrairement aux concentrations élémentaires et à l'isotopie du Sr, l'isotopie Pb dépend des

années de récoltes des raisins. Or les moûts sont de l'année de récolte 2018 et les vins de bases de 2019. Pour une comparaison optimale, les champagnes utilisés pour la comparaison sont de 2014 à 2016 car d'après la figure 3-9A et B l'isotopie du Pb semble assez stable entre les années 2014 et 2019.

Sur la figure 3-9A et 3-9B, on constate l'effet du processus d'élaboration sur l'isotopie Pb. Contrairement à l'isotopie du Sr, aucun effet de l'assemblage ne semble avoir lieu. En effet, l'effet des années de récolte est prédominant sur le Pb à savoir la diminution en Pb et l'isotopie Pb qui tend vers la valeur géogénique comme on a pu l'observer dans la partie précédente. Toutefois, on remarque que pour $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, les moyennes des moûts, des vins de base et des champagnes sont similaires.

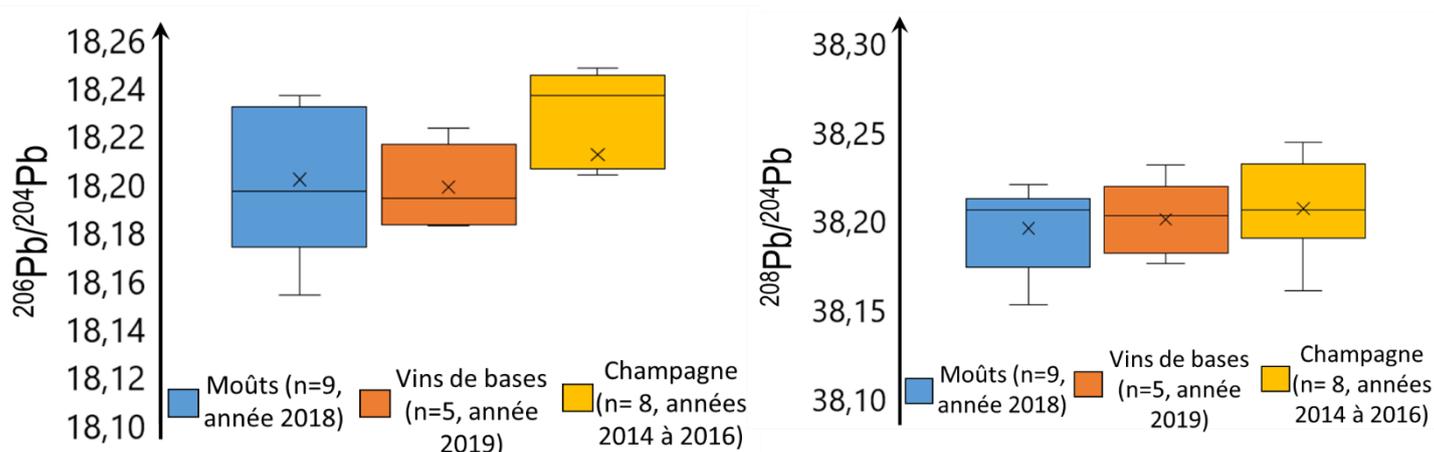


Figure 3-9 : Evolution de l'isotopie Pb (A) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et (B) $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lors du processus d'élaboration du champagne

L'isotopie du Pb ne semble pas être influencée par le processus d'élaboration du champagne sur la période des trois années considérées (2014 à 2016). L'isotopie Pb des moûts n'évolue pas et reste inchangée jusqu'à obtenir du champagne. Le seul paramètre qui semble influencer l'isotopie Pb est la pollution de l'atmosphère en Pb et par extension les années de récoltes des raisins.

e) L'isotopie du bore dans les produits MHCS

Produit	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$
Champagne	Ch1	11,5	Ch16	9,1
	Ch2	8,7	Ch17	12,5
	Ch3	10,1	Ch19	10,1
	Ch4	8,7	Ch21	8,5
	Ch5	7,6	Ch22	13,1
	Ch6	8,5	Ch25	12,9
	Ch7	10,6	Ch27	14,9
	Ch8	11,0	Ch28	12,1
	Ch9	10,6	Ch29	14,6
	Ch10	17,0	Ch35	10,7
	Ch11	12,4	Ch36	11,2
	Ch12	12,0	Ch37	14,4
	Ch13	13,6	Ch38	10,9
	Ch14	10,0	Ch39	16,3
	Ch15	11,1		
Moûts	M1	13,10	M10	7,11
	M2	3,63	M11	1,55
	M3	9,61	M12	4,48
	M4	5,11	M13	-0,05
	M5	1,89	M14	5,91
	M6	1,52	M15	6,57
	M7	-1,48	M16	6,57
	M8	-0,97	M17	10,90
	M9	8,65	M18	13,46
Vins de bases	V1	7,34	V6	8,50
	V2	5,51	V7	13,92
	V3	4,80	V8	13,12
	V4	7,40	V10	8,90
	V5	6,62	V11	6,13

Dans le chapitre II, il a été montré qu'il était possible de mesurer l'isotopie du bore avec un ICP-MS quadripolaire sans étape de purification avec une précision suffisante. Cette analyse a donc été réalisée dans les moûts, les vins de base et les champagnes avec cette méthode.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3-2.

i) L'isotopie du bore : une variable d'intérêt pour la discrimination des champagnes

D'après le tableau 3-2, la gamme des valeurs en isotopie du bore dans les échantillons de champagne varie de 7‰ à 17 ‰. Comme évoqué dans le chapitre 1, le bore fractionne facilement et plusieurs mécanismes peuvent expliquer ces variations.

Le sol de Champagne est composé majoritairement de craie (CaCO_3), le pH de ces sols est donc basique avec un pH compris entre 7,9 et 8,5 (Uijtewaal, 2014). Le bore est donc sous une forme peu disponible et le pH basique du sol tend à modifier l'isotopie du bore en favorisant l'isotope ^{11}B . En effet, la plante absorbe préférentiellement l'acide borique et, dans un sol à tendance basique, le peu d'acide borique présent est enrichi en ^{11}B car le ^{10}B a plus d'affinité avec l'ion borate. Il est toutefois difficile d'expliquer complètement l'isotopie du bore dans ces échantillons en ne considérant que le pH du sol car d'autres

paramètres entrent en jeu et influencent les résultats comme la pluviosité, les pratiques d'irrigation, l'ajout d'engrais (borax), les procédés d'élaboration du vin, etc.

La figure 3-10 présente la gamme de l'isotopie du bore mesurée pour les champagnes ainsi que celle d'autres vins effervescents produits dans le monde. La gamme des champagnes est apparait relativement homogène par rapport aux autres échantillons, ce qui pourra aider dans la discrimination des champagnes. Dans la mesure où cette gamme est confondue avec celles des vins produits dans d'autres vignobles, ce paramètre seul ne permettra pas d'émettre des conclusions fiables sur l'authenticité des champagnes.

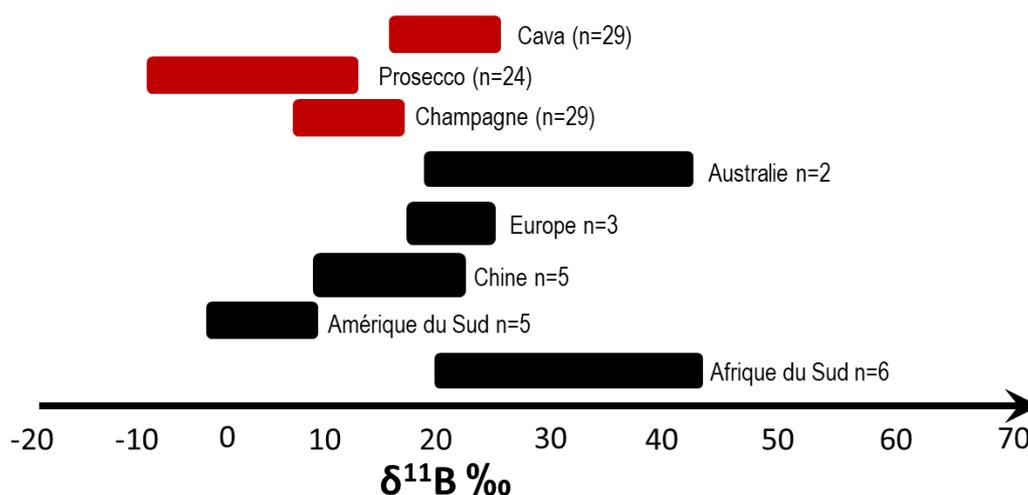


Figure 3-10 : Gamme de l'isotopie du bore pour des vins et des vins effervescents produits dans le monde (en rouge les données de vins effervescents de cette étude, en noir les données de vin venant de la littérature) [Guo et al,2016 ; Coetzee et al 2005].

ii) L'isotopie pour la traçabilité à petite échelle géographique

Pour mettre en évidence une potentielle évolution de l'isotopie du bore au cours de l'élaboration du champagne, les moûts et les vins de base ont été analysés. Ainsi, 18 moûts de 2018 venant de la Marne, l'Aube et l'Aisne ainsi que 10 vins de base datant de 2019 (après préassemblage des moûts) originaires de la Marne ont été analysés. Les résultats obtenus sont présentés figure 3-11.

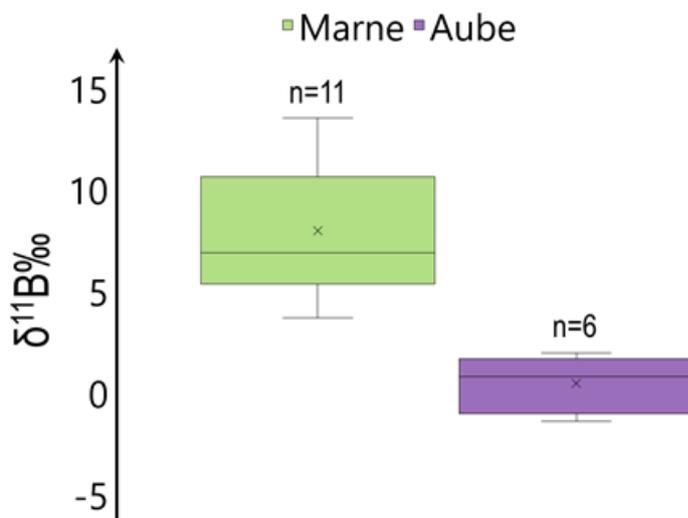


Figure 3-11 : Isotopie B des moûts de champagne venant de deux départements différents (Marne n=11 et Aube n=6)

Des différences d'isotopie du bore sont observées entre les moûts de la Marne et de l'Aube. La moyenne des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ obtenue pour les moûts de la Marne est de 8,5‰ avec un minimum à 4‰ et un maximum à 13,5‰ alors que cette moyenne est de 0‰ avec un minimum à -1,5‰ et un maximum à 2‰ pour les moûts de l'Aube. Il est difficile de comparer ces résultats avec ceux provenant de l'Aisne car seul un moût est originaire de ce département.

Les différences de valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ obtenues entre les moûts de l'Aube et ceux de la Marne s'expliquent probablement par le type de sol et son pH. En effet, d'après (Gourcy et al.), les sols viticoles de l'Aube sont des sols du jurassique supérieur (calcaire et marne) alors que ceux de la Marne datent du Crétacé supérieur (craie et dolomie) et du Tertiaire (calcaire et marne). Il ne nous a pas été possible d'obtenir des données renseignant le pH de ces différents sols. Toutefois, peut supposer que les sols à majorité calcaire (comme ceux de la Marne) sont de nature basique. A l'inverse, les sols à majorité argileux peuvent être considérés plutôt acides. Ces suppositions peuvent expliquer les différences observées pour l'isotopie du bore entre les moûts de la Marne et de l'Aube.

Toutefois, l'isotopie du bore des moûts semble assez hétérogène par rapport à celle des champagnes. Il est possible que le processus d'élaboration joue un rôle et permette d'homogénéiser les valeurs.

iii) Evolution de la composition isotopique du B lors du processus d'élaboration du champagne

La figure 3-12 présente les résultats de l'isotopie du bore dans les échantillons de moûts, de vins de base et de champagnes. Bien que ces valeurs ne soient pas statistiquement différentes, il semble que les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ tendent à augmenter au cours de l'élaboration du champagne. Les valeurs moyennes obtenues pour $\delta^{11}\text{B}$ sont de, respectivement, 6‰, 8‰ et 11‰ pour les moûts, les vins de base et les champagnes.

Cette tendance ne peut pas être due au fractionnement du B dépendant du pH car lors du processus d'élaboration, le produit est et reste en milieu acide (pH proches de 3-4) alors que le pKa du couple acidobasique acide borique/borate est de 8,6.

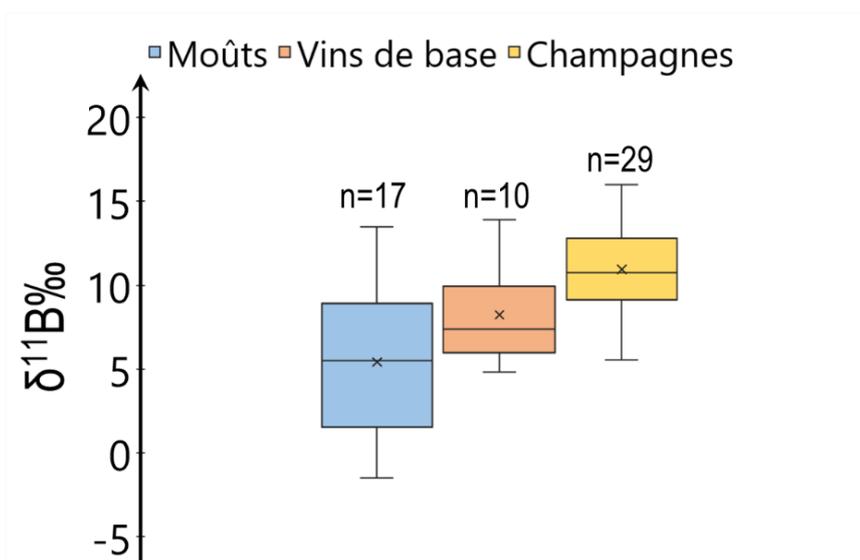


Figure 3-12 : Evolution de l'isotopie du bore lors du processus d'élaboration du champagne (moûts n=17, vins de base n=9 et champagnes n=29)

Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Dans un premier temps, il est possible de supposer que ce faible fractionnement soit dû au fait que l'isotope ^{10}B présent dans les échantillons s'adsorbent sur les surfaces du matériel utilisé en viticulture (cuve, tuyau, bentonite, etc.). En effet, différentes études ont montré que cet isotope est sujet à ce phénomène (Serra et al., 2005; Vorster et al., 2010). En conséquence, un faible appauvrissement en ^{10}B se produit au cours des étapes de production du vin et donc une légère augmentation de l'isotopie du bore entre les moûts et les champagnes.

La seconde hypothèse, qui est la plus probable, est basée sur l'effet de l'assemblage. Nous avons observé précédemment que l'isotopie du bore des moûts de l'Aube était plus faible que celle de la Marne (figure 3-11). Les moûts de l'Aube, qui sont principalement issus du Pinot noir et quelque fois du Meunier, sont très majoritairement utilisés pour élaborer les champagnes rosés. Dans une bouteille de champagne blanc MHCS, la proportion de moûts venant de l'Aube est faible (< 15%), la majorité étant issue de la Marne

et de l'Aisne. Ainsi, la moyenne des valeurs de l'isotopie du bore des moûts de la Marne est de 8,5‰ et varie de 4 à 13,5‰, ce qui se correspond aux valeurs obtenues pour les champagnes (entre 7,6 et 17‰). Il est possible que les deux hypothèses émises précédemment se produisent simultanément.

Même si l'isotopie du bore est très légèrement modifiée lors du processus d'élaboration, les valeurs ne sont pas statistiquement différentes. De plus, cette faible modification ne représente pas un effet notable par rapport à la gamme de fractionnement du bore. En effet, d'après la figure 3-10, la gamme isotopique du bore des vins du monde s'étend sur un large domaine (-20‰ à 50‰) et la gamme de l'isotopie du bore des champagnes semble se situer dans un domaine plus étroit et homogène. Ainsi, l'isotopie du bore est donc clairement un atout à coupler avec une autre variable pour l'authentification des champagnes et l'identification de faux.

f) Conclusion

La composition multi-élémentaire et l'isotopie du strontium obtenues pour les champagnes MHCS montrent des valeurs extrêmement stables qui sont très probablement due à la grande homogénéité du sol de l'AOC Champagne. En effet, l'AOC Champagne est située sur le bassin Parisien (bassin sédimentaire) formé majoritairement pendant les périodes du Crétacé et du Jurassique. Les sols sont très homogènes en ce qui concerne les calcaires, craies et dolomies. Malgré cette similarité des sols, la composition multi-élémentaire et l'isotopie du strontium permet de différencier les moûts des différents départements de l'AOC Champagne. Par ailleurs, il s'est avéré que l'assemblage, opération réalisée pendant l'élaboration du produit et spécifique aux champagnes, permet d'augmenter l'homogénéité des valeurs obtenues pour ces deux paramètres. En effet, les moûts, venant de toute l'AOC champagne, sont assemblés pour obtenir des vins de base, lesquels sont assemblés pour obtenir des champagnes.

Le plomb, quant à lui, permet de tracer la pollution atmosphérique de l'environnement de la vigne. La concentration en plomb des champagnes diminue progressivement depuis les années 1970 et s'est stabilisée depuis 2005. Cette diminution est très certainement due à l'abandon de l'utilisation de produits phytosanitaires à base de plomb et à l'interdiction des essences plombées depuis le début des années 1990. En ce qui concerne l'isotopie du plomb, des différences ont été observées selon les années de récolte des raisins utilisés pour élaborer les champagnes. Elle représente le mélange entre la source de plomb géogénique (naturelle) et la source de plomb anthropique (essences plombées). Plus le champagne est récent, plus l'isotopie du plomb tend à se rapprocher de la valeur géogénique. Nous avons également montré que le processus d'élaboration du champagne n'a pas d'influence sur la composition isotopique du plomb.

Comme pour le plomb, l'isotopie du bore ne semble pas affectée par le processus d'élaboration du champagne. L'isotopie du bore, dépendant du pH des sols, semble permettre de pouvoir différencier les

moûts de la Marne de ceux de l'Aube. L'opération d'assemblage semble également jouer un rôle sur l'isotopie du bore car les valeurs obtenues pour le champagne sont plus proches de celles des moûts de la Marne que de l'Aube. Cette conclusion semble logique puisque les champagnes sont principalement obtenus à partir des moûts de la Marne.

L'ensemble des paramètres étudiés apparaissent d'un grand intérêt car ils permettent d'obtenir des informations complémentaires pour évaluer l'origine géographique de la vigne. En effet, la composition élémentaire et l'isotopie du strontium et du bore permettent de tracer le sol, les concentrations de plomb et son isotopie sont représentatifs de l'atmosphère et la teneur de bore et son isotopie, les pratiques agricoles. Dans cette étude, la base de données champagne a pu être élaborée à partir de 39 champagnes. Il nous est maintenant apparu intéressant de comparer cette base de données avec celles de vins effervescents provenant d'origines géographiques différentes ainsi que des contrefaçons. Ce travail est présenté dans le chapitre 4.

Références :

ABO, F. (1984). INFLUENCE DU BORE ET DU MANGANESE SUR LA NUTRITION, LE DEVELOPPEMENT ET LA PRODUCTION DU BLE SUR SOLS DE REGIONS TEMPEREE ET ARIDE. Université de Paris VII.

Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2004). Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*, 85(1), 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.05.003>

Arvanitoyannis, I. S., Katsota, M. N., Psarra, E. P., & Sou, E. H. (1999). Multivariate analysis (chemometrics). 16.

Bech, J., Cardus, J., Lasala, M., Bouleau, A., Lamouroux, M., Quantin, P., & Ségalen, P. (1983). Etudes des sols formés sur les granites du Maresme (Catalogne, Espagne). 13.

Braschi, E., Marchionni, S., Priori, S., Casalini, M., Tommasini, S., Natarelli, L., Buccianti, A., Bucelli, P., Costantini, E. A. C., & Conticelli, S. (2018). From vine to wine : Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils as a geologic and pedologic characterisation of vineyards. *Data in Brief*, 18, 731-735. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.078>

Coetzee, Paul P., & Vanhaecke, F. (2005). Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP-mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(6), 977-984. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0093-7>

Coetzee, P.P., Greeff, L., & Vanhaecke, F. (2016). ICP-MS Measurement of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ Isotope Ratios in Grapevine Leaves and the Investigation of Possible Boron Isotope Fractionation in Grapevine Plants. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 32(1). <https://doi.org/10.21548/32-1-1363>

Coetzee, P.P., van Jaarsveld, F. P., & Vanhaecke, F. (2014). Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.027>

- Crews, H. M., Massey, R. C., McWeeny, D. J., Dean, J. R., & Ebdon, L. (1988). Some applications of isotope analysis of lead in food by ICP-MS. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 93(3), 464. <https://doi.org/10.6028/jres.093.120>
- Dean, J. R., Ebdon, L., & Massey, R. C. (1990). Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma—Mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 7(1), 109-116. <https://doi.org/10.1080/02652039009373827>
- Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., Inga, M., Oстера, H. A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J., & Wunderlin, D. A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines : Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7854-7865. <https://doi.org/10.1021/jf2007419>
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., Manzini, D., Papotti, G., & Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.086>
- Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., & Marchetti, A. (2013). Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator : A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141(3), 2779-2787. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.108>
- Elbaz-Poulichet, F. (1984). Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*.
- Ellam, R. M. (2010). The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3490-3492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.037>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Barre, J. P. G., Vacchina, V., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2020). Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines. *Food Chemistry*, 303, 125277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>
- Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>
- Gourcy, L., Winckel, A., Baran, N., Brenot, A., & Gutierrez, A. (s. d.). Étude réalisée dans le cadre des projets de recherche du BRGM 2007. 173.
- Grousset, F. E., Quétel, C. R., Thomas, Bertrand., Buat-Menard, Patrick., Donard, O. F. X., & Bucher, Alain. (1994). Transient Pb Isotopic Signatures in the Western European Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28(9), 1605-1608. <https://doi.org/10.1021/es00058a011>
- Gupta, D. K., Deb, U., Walther, C., & Chatterjee, S. (2018). Strontium in the Ecosystem : Transfer in Plants via Root System. In D. K. Gupta & C. Walther (Éds.), *Behaviour of Strontium in Plants and the Environment* (p. 1-18). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-66574-0_1
- Horn, P., Hölzl, S., Todt, W., & Matthies, D. (1998). Isotope Abundance Ratios of Sr In Wine Provenance Determinations, in A Tree-Root Activity Study, and Of Pb in A Pollution Study on Tree-Rings. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 34(1-2), 31-42. <https://doi.org/10.1080/10256019708036329>
- Larcher, R., Nicolini, G., & Pangrazzi, P. (2003). Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(20), 5956-5961. <https://doi.org/10.1021/jf021064r>

- Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., Mattei, M., & Conticelli, S. (2013). High-Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(28), 6822-6831. <https://doi.org/10.1021/jf4012592>
- Medina, B., Augagneur, S., Barbaste, M., Grousset, F. E., & Buat-Menard, P. (2000). Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines. *Food Additives and Contaminants*, 17(6), 435-445. <https://doi.org/10.1080/02652030050034019>
- Médina, B., Salagoity, M. H., Guyon, F., Gaye, J., Hubert, P., & Guillaume, F. (2013). Using new analytical approaches to verify the origin of wine. In *New Analytical Approaches for Verifying the Origin of Food* (p. 149-188). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857097590.3.149>
- Mercurio, M., Grilli, E., Odierna, P., Morra, V., Prohaska, T., Coppola, E., Grifa, C., Buondonno, A., & Langella, A. (2014). A 'Geo-Pedo-Fingerprint' (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma*, 230-231, 64-78. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.006>
- Mihaljevič, M. (2015). Trace elements and the lead isotopic record in marula (*Sclerocarya birrea*) tree rings and soils near the Tsumeb smelter, Namibia. 226(6), 177.
- Mihaljevič, Martin, Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., & Chrastný, V. (2006). Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils—Tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.025>
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B., & Lewis, J. T. (1997). Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom : Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. 10.
- Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F. F., Buccianti, A., Marcuzzo, P., & Tomasi, D. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards : A tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry*, 170, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.051>
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Jimi, S., Candelone, J.-P., Boutron, C. F., Teissedre, P.-L., & Adams, F. C. (1998). Lead Concentrations and Isotopic Signatures in Vintages of French Wine between 1950 and 1991. *Environmental Research*, 78(2), 161-167. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3812>
- Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M., Iyer, S. S., Héberger, K., & Vanhaecke, F. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(15), 2111-2115. <https://doi.org/10.1002/rem.2034>
- Uijttewaal, A. (2014). Améliorer l'autonomie azotée des systèmes de production en terres de craie en Champagne-Ardenne et Picardie. AGT-RT.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., & Chivas, A. R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162(1-2), 155-169. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90009-4)
- Vorster, C., Greeff, L., & Coetzee, P. P. (2010). The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *S. Afr. J. Chem.*, 8.

Chapitre 4 : Stratégies de l'authentification des Champagnes et des vins effervescents

a) Présentation des échantillons

La contrefaçon est un manque à gagner pour l'industrie viti-vinicole, d'autant plus que les contrefacteurs sont constamment à la recherche de nouvelles méthodes de contrefaçon comme le refilling (remplir à nouveau une bouteille vide). Il ne fait aucun doute que les vins contrefaits continueront d'être présents sur le marché et, par conséquent, les vignerons et l'industrie viti-vinicole devront s'adapter aux diverses formes de contrefaçons, principalement en recourant aux nouvelles techniques analytiques. Le vin a une valeur économique équivalente à celle des produits de luxe et le marché mondial du vin a besoin d'analyse objective permettant l'authentification, ce qui rendrait le commerce international plus transparent. La mondialisation des marchés alimentaires et la facilité avec laquelle les matières premières sont transportées à travers les pays et les continents offrent une chance inégalée de détourner l'origine des denrées alimentaires, ce qui constitue une aubaine pour les contrefacteurs.

Suite à plusieurs crises sanitaires comme la grippe aviaire, la vache folle mais aussi le steak de cheval, etc..., les consommateurs portent de plus en plus d'intérêt à l'authenticité et à la transparence de l'origine des produits alimentaires. Ceci est d'autant plus vrai pour les produits de haute qualité et de luxe, et la nécessité de la preuve d'authenticité est devenue impérative. Par conséquent, il devient de plus en plus nécessaire d'avoir accès à des méthodes d'analyse fiables permettant de vérifier les informations mentionnées sur les étiquettes que ce soit l'origine ou la composition des denrées alimentaires. Les méthodes d'analyse proposées dans cette étude sont l'analyse multi-élémentaires et l'analyse isotopique du Sr, du Pb et du B. Ces analyses donnent des informations précieuses sur les caractéristiques du sol (pH, âge, type, ...) où la vigne a poussé, sur la qualité de l'atmosphère à proximité de ces vignes (pollution en Pb), sur les pratiques agricoles et sur les impacts éventuels du processus d'élaboration (Paul P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; P.P. Coetzee et al., 2014; Di Paola-Naranjo et al., 2011; Durante et al., 2013; Epova et al., 2019, 2020; Guo et al., 2016; Marchionni et al., 2013; Medina et al., 2000; Petrini et al., 2015; Rosman et al., 1998; Vorster et al., 2010). Ces variables représentent l'empreinte inorganique et l'historique de vie du produit analysé.

Ce chapitre propose de tester la robustesse de la base de données (spécifique Champagne MHCS) construite à partir des échantillons de champagne MHCS (39 échantillons étudiés dans le chapitre III) en la comparant à d'autres échantillons de vins effervescents. Le but est tout d'abord de discriminer les vins effervescents des champagnes à l'aide des concentrations élémentaires et des rapports isotopiques du Sr, du Pb et du B pour ensuite vérifier si une contrefaçon et une vraie bouteille de champagne sont correctement discriminées en utilisant l'exploitation statistique de la base de données. Pour cela, des échantillons de vins effervescents du monde entier ont été étudiés. La localisation et le nombre d'échantillons sont répertoriés dans la figure 4-1. Des vins effervescents d'Amérique du Nord et du Sud,

d'Afrique du Sud, d'Australie, de Chine et d'Europe plus particulièrement de France (vins effervescents et champagne), d'Espagne (cava) et d'Italie (prosecco) ont été achetés dans le commerce ou fournis par l'entreprise MHCS. La très grande majorité des pays producteurs de vins effervescents est représentée par un ou plusieurs échantillons.

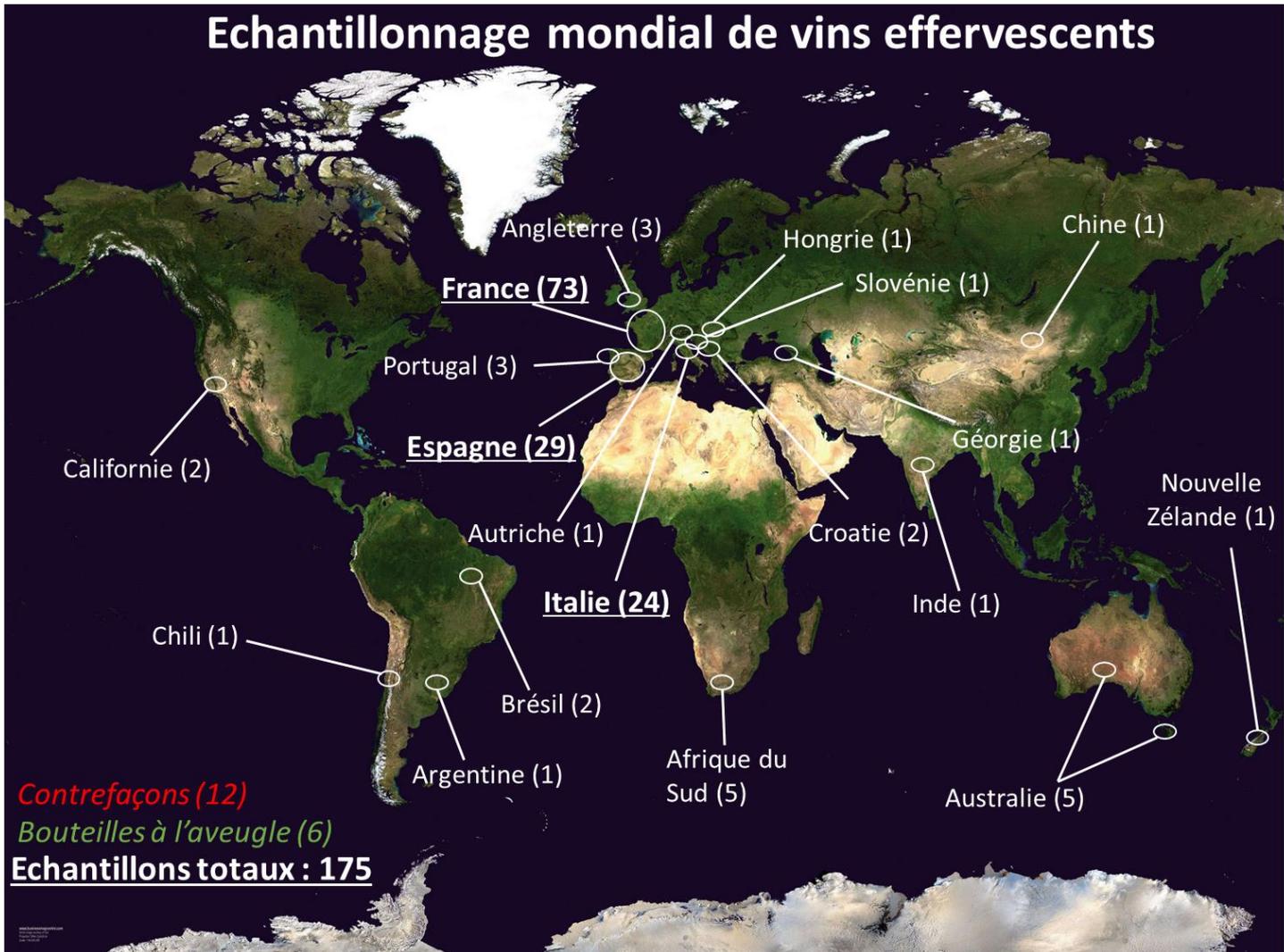


Figure 4-1 : Cartographie de l'échantillonnage mondial de vins effervescents réalisé lors de cette étude

Chaque catégorie d'échantillons et leurs intérêts géologiques et/ou géographiques sont les suivants :

- Les champagnes MHCS (n=39) : Ces échantillons ont été largement présentés et caractérisés dans le chapitre III. Ils représentent 6 marques différentes, blancs (36) ou rosés (3), de divers dosage (sec, brut ou extra-brut). Plusieurs millésimes sont présents (de 1983 à 2012) ainsi que des non millésimés, dont les années majoritaires des cuvées se situent entre 2006 et 2016.

L'AOC Champagne s'étend sur cinq départements : la Marne, l'Aube et l'Aisne qui représentent plus de 99% des vignobles champenois (figure 4-2) et Seine et Marne et Haute Marne qui représentent moins de 1%. Les variétés de raisins autorisées pour l'AOC sont le Chardonnay, le Pinot Noir, le Meunier, le Pinot Blanc, le Pinot Gris, l'Arbane et le Petit Meslier. Les champagnes MHCS sont obtenus trois cépages majoritaires : le Chardonnay, le Pinot Noir et le Meunier.

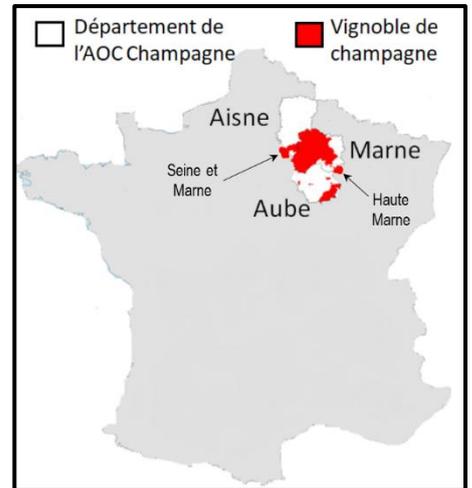


Figure 4-2 : Délimitation de la zone AOC Champagne

- Les cavas espagnols et les proseccos italiens (respectivement n=29 et n=24) : Les cavas et les proseccos étant les vins effervescents (hors champagne) les plus produits et vendus au monde, il était nécessaire d'avoir un large éventail d'échantillons de chacun d'entre eux pour compléter la base de données de vins effervescents. Cavas, proseccos et champagnes représentent entre 50 et 60% des vins effervescents du monde (*OIV- Focus the global sparkling wine market, 2020*). La discrimination des cavas/proseccos des champagnes est donc d'une importance capitale. En effet, les contrefacteurs ont tendance à utiliser les cavas et proseccos (refilling) en raison de leur faible coût.

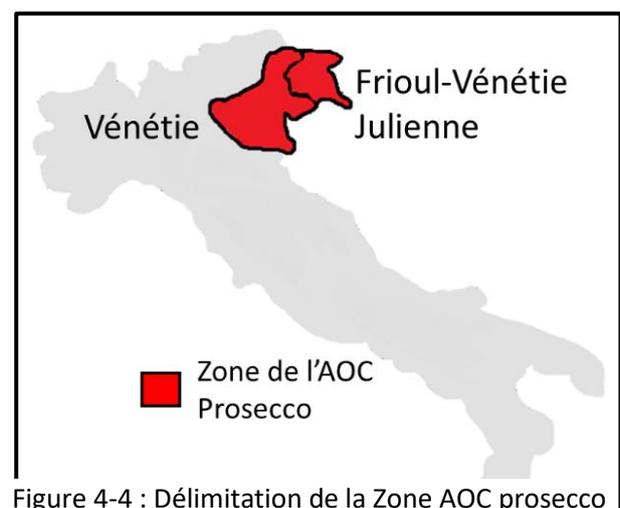


Figure 4-4 : Délimitation de la Zone AOC prosecco

L'AOC cava s'étend sur plusieurs régions d'Espagne, la principale zone de production est la Catalogne mais des cavas sont aussi produits dans quelques communes de la province de Valence, du Rioja et d'Aragon (figure 4-3). Les cépages utilisés pour l'AOC cava sont le Macabeo, la Parellada et le Xarel-lo.

L'AOC Prosecco regroupe deux régions d'Italie, la Vénétie et Frioul-Vénétie Julienne (figure 4-4). Le prosecco est élaboré principalement avec le cépage Gléra (85 à 100%). Les autres cépages autorisés sont le Bianchetta Trevigiana, le Verdiso et le Perera.

- Les autres vins européens (n=12) : Ces échantillons sont des vins effervescents provenant des pays suivants : Angleterre, Portugal, Croatie, Hongrie, Autriche, Slovénie et Géorgie. La prise en compte de ces échantillons a pour objectif de consolider la base de données afin de discriminer d'autres effervescents que les champagnes, les cavas et les proseccos. Ce groupe d'échantillons permet d'augmenter l'échelle à la taille de l'Europe et donc de tester les limites de la méthode de traçage.
- Les champagnes non MHCS (n=12) et les autres vins effervescents français (n=22) : Ces échantillons sont des marques n'appartenant pas au groupe MHCS et des vins effervescents venant de régions viticoles de France. Ils ont été retenus afin de définir les limites à petite et très petites échelles de la méthode de traçage du sol et de l'atmosphère.
- Les vins effervescents non Européens (n=19) : Ce groupe d'échantillons rassemble tous les autres vins effervescents produits hors de l'Europe (Californie, Australie, Afrique du sud, etc...). Ces échantillons ont été étudiés afin de définir les limites à très grande échelle (plan mondial) de la méthode.
- Les bouteilles supposées contrefaites (contrefaçons) (n=12) : Ce groupe d'échantillon réunit des contrefaçons de champagnes MHCS récupérées au cours des 3 ans de thèse sur le terrain par les équipes de la Direction du Global Brand Protection de Moët Hennessy. Ces échantillons seront de parfaits tests d'efficacité et de robustesse de la base de données champagne. En effet, si la méthode de traçabilité d'origine fonctionne les 12 contrefaçons devraient être discriminées des champagnes MHCS.
- Les bouteilles à l'aveugle (n=6) : Ce sont 6 bouteilles totalement neutres, dépourvues d'habillage dont l'origine ou la marque de l'échantillon est inconnue. Le but était de définir si l'échantillon était un champagne et, si ce n'était pas le cas essayer de trouver l'origine de l'échantillon.

Le chapitre 3 présentait les caractéristiques des 39 champagnes en termes de concentrations multi-élémentaires et en isotopie du Sr, Pb et B. Ces données ont permis de constituer une base de données

champagne MHCS, une référence type avec une moyenne, une médiane et des erreurs standards pour chaque variable. Ces dernières sont au nombre de 22 : [Li], [B], [Na], [Al], [K], [Ca], [Cr], [Mn], [Fe], [Ni], [Cu], [Rb], [Sr], [Ba], [Pb], $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $\delta^{11}\text{B}$.

Pour créer cette base de données, approximativement 10 sessions ICP-MS pour la composition multi-élémentaire, 7 sessions MC-ICP-MS pour l'isotopie Sr, 5 sessions MC-ICP-MS pour l'isotopie Pb et 4 sessions ICP-MS pour l'isotopie B ont été réalisées.

Cette base de données champagne MHCS servira de référence pour comparer, discriminer et authentifier les champagnes par rapports aux autres vins effervescents, contrefaçons et échantillon inconnus considérés.

Par la suite pour chaque grand groupe d'échantillons présenté précédemment, la méthode consistera à comparer tout d'abord l'analyse multi-élémentaire avec la base de référence champagne pour avoir une idée générale des caractéristiques de ces échantillons par rapport aux champagnes. Puis, la même méthode sera appliquée pour l'isotopie Sr, l'isotopie du Pb et l'isotopie du B pour mettre en valeur leur potentiel de discrimination pour chaque type d'échantillon.

Ainsi lors de ce chapitre nous allons essayer de discriminer les champagnes des autres échantillons en utilisant la base de données champagne. Nous allons essayer d'identifier les limites à petite et grande échelle de cette méthode. Enfin, après avoir étudié toutes les caractéristiques des vins effervescents des différents pays et les caractéristiques des variables, les contrefaçons de champagnes seront discriminées et identifiées par l'analyse multi-élémentaire et isotopique du Sr, Pb et B. Enfin, nous allons essayer d'identifier l'origine des bouteilles aveugles à l'aide de l'outil statistique développé. L'objectif final est de pouvoir authentifier de façon certaine une vraie bouteille de champagne MHCS, d'identifier sans aucun doute une contrefaçon et si possible d'émettre une hypothèse sur son origine.

b) Vins Effervescents Européens

Dans une première partie, les résultats se concentrent sur la comparaison du champagne avec les cavas Espagnols et les proseccos Italiens. Ces trois types de vins effervescents représentent presque 60% des vins effervescents du monde (*OIV- Focus the global sparkling wine market*, 2020). C'est pourquoi un focus a été réalisé sur les proseccos et les cavas en plus de l'étude sur la traçabilité des champagnes. Le but est de pouvoir borner la base de données champagne avec les cavas et les proseccos. Si les analyses multi-élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B permettent de discriminer les cavas et proseccos des

champagnes, cela signifie qu'au minimum 60% des vins effervescents du monde pourront être identifiés et différenciés des champagnes par cette méthode.

i) Cavas espagnols & proseccos italiens

(1) Analyse Multi-élémentaire

De la même manière que les champagnes, les cavas et les proseccos ont été analysés par ICP-MS. Lors de cette étude, 24 proseccos et 29 cavas ont été considérés en plus des 39 champagnes fournis par l'entreprise. L'analyse multi-élémentaire est un critère important pour l'authentification de produits alimentaires (P.P. Coetzee et al., 2014; Di Paola-Naranjo et al., 2011; Marchionni et al., 2013). En effet, les concentrations en Sr et en Rb du vin sont directement liées aux caractéristiques du sol sur lequel la vigne a poussé ce qui en fait un outil puissant pour la traçabilité géologique et géographique (chapitre III).

Les concentrations et les variations obtenues pour les champagnes, les cavas et les proseccos pour trois éléments permettant la discrimination d'origine (Rb, Sr et B) sont représentées par des boîtes à moustaches dans la figure 4-5.

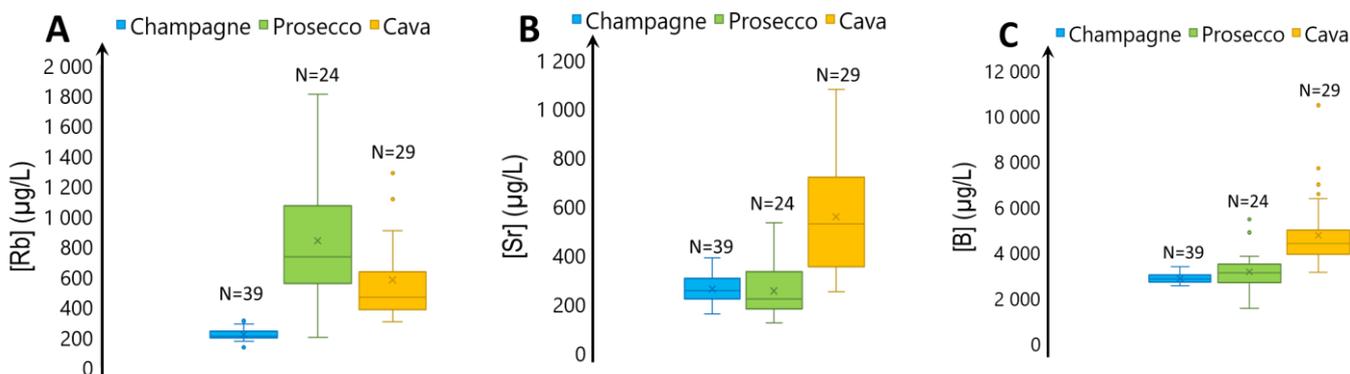


Figure 4-5 : Box plots de la concentration en (A) Rb, (B) Sr et (C) B pour 39 champagnes, 24 proseccos et 29 cavas

La figure 4-5 montre que les concentrations de rubidium, strontium et bore ont de très faibles variations pour les champagnes par rapport aux échantillons de cavas et de proseccos. Par ailleurs, les concentrations de Rb et de B dans les champagnes sont très différentes de celles des cavas. Les cavas ont des concentrations de Rb variant de 300 à 1200 $\mu\text{g/L}$ et celles de B sont comprises entre 3000 à 10 000 $\mu\text{g/L}$. Les champagnes présentent des concentrations plus faibles pour ces deux éléments ; elles varient pour Rb et B de, respectivement, 129 à 300 $\mu\text{g/L}$ et de 2500 à 3500 $\mu\text{g/L}$.

Les concentrations en strontium (figure 4-5B) dans ces deux types de vins sont proches mais celles des cavas présentent une variation plus importante que pour les champagnes. En considérant uniquement ces trois éléments, de grandes différences entre les cavas et les champagnes sont observées. Les travaux

de Jos et al., 2004 ont montré un comportement similaire et les cavas et les champagnes sont discriminés à l'aide des concentrations en Sr et en Zn. Les cavas ont de fortes valeurs en Sr par rapport aux champagnes pouvant aller jusqu'à 1,1 mg/L, soit 4 ou 5 fois plus importantes que les champagnes.

Pour les proseccos, les concentrations en Sr et B, ainsi que leur variation, sont très proches de celles des vins de champagnes. Ces éléments seront donc peu utiles pour discriminer un champagne d'un prosecco. Cependant, les teneurs en Rb apparaissent différentes entre ces deux types de vin. Dans les proseccos, le rubidium présente une large gamme de concentrations comprises entre 198 et 1800 $\mu\text{g/L}$ alors qu'elle est plus réduite pour les champagnes (entre 160 et 300 $\mu\text{g/L}$). La discrimination des proseccos semble donc possible à l'aide des concentrations en Rb. La même observation a été faite par Pepi et al., 2017. Les proseccos analysés ont une concentration en Rb élevée pouvant aller jusqu'à 3 mg/L alors que la concentration en Sr est stable autour de 150 $\mu\text{g/L}$.

Dans le cas des champagnes, l'intérêt de l'utilisation de la concentration en Sr, Rb et B (en plus de donner des informations sur le sol) est leur grande stabilité observée au sein de ces 39 échantillons. Pour rappel ces échantillons sont représentatifs des 6 marques MHCS, des trois cépages utilisés lors de l'élaboration et sont répartis au sein de toute l'AOC Champagne et sur une période de 34 ans. Cette grande stabilité au sein des champagnes, déjà observée dans le chapitre 3, permet une discrimination des autres produits avec une grande précision.

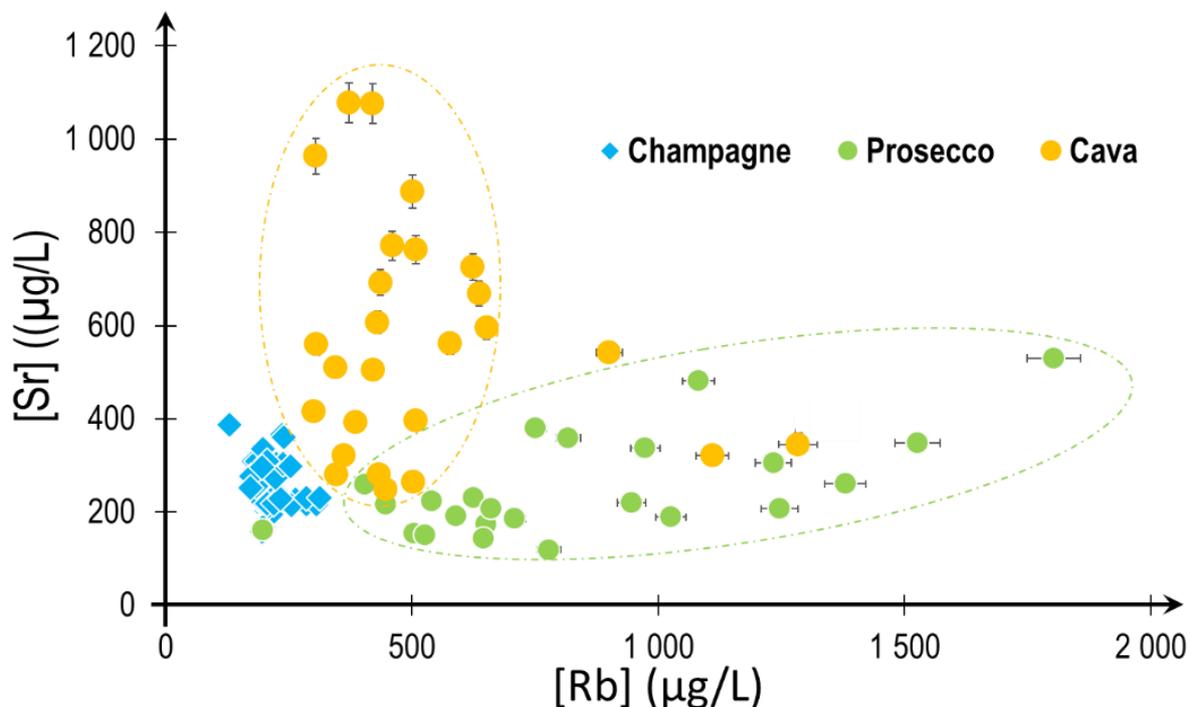


Figure 4-6 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes, cavas et proseccos. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicats de préparation d'échantillons.

La figure 4-6 montre que les échantillons de champagnes sont très homogènes alors que l'hétérogénéité définit mieux les cavas et les proseccos. Les échantillons de cavas semblent avoir toutefois des teneurs assez proches en Rb mais ils présentent un éventail très large de concentrations en Sr. A l'inverse les proseccos ont des teneurs proches en Sr mais ont une très grande gamme de concentrations en Rb. Un seul échantillon de prosecco partage les valeurs de celles des champagnes.

Ces observations correspondent aux types de sols que l'on peut trouver dans ces régions viticoles. Le strontium est un élément majoritairement présent dans les sols calcaires et le Rb dans les sols silicatés (Derron, 2004). Il a été montré que la quantité de Sr absorbée par la plante dépend de la quantité de Ca (Guennelon & Conesa, 2020). En effet, plus il y a de calcium dans le sol (sol calcaire) plus il y a de Sr et plus la plante en absorbe. Ainsi les vins issus d'une vigne développée sur un sol calcaire auront une forte concentration en Ca et en Sr alors que pour un sol silicaté c'est le potassium et le Rb qui seront en fortes concentrations.

Les cavas sont produits majoritairement en Catalogne (mais aussi dans le Rioja et dans la province de Valence, dans l'Aragon et dans l'Estrémadure). D'après France et al., 2008, les sols de la région de Catalogne sont, majoritairement des sols sédimentaires marneux et limoneux et, ces sols sont principalement calcaires. Un sol calcaire signifie une forte concentration de Ca et de Sr, ce qui explique les grandes variations dans les concentrations en Sr et la faible et stable concentration en Rb pour la grande majorité des cavas. Les cavas, qui n'ont pas ces caractéristiques, sont sûrement des cavas produits dans une autre région que la Catalogne, comme l'Aragon ou la Rioja par exemple.

A l'inverse, les sols de Vénétie et du Frioul (AOC Prosecco) doivent être des sols plutôt silicatés puisque le rubidium est présent en grande quantité dans les proseccos alors que de faibles mais stables valeurs en Sr sont observées. Les sols doivent être argileux et/ou sableux en majorité.

Ainsi, l'utilisation des concentrations en Sr et en Rb permettent de discriminer, les cavas et les proseccos des champagnes. Seul un échantillon de prosecco se trouve dans la gamme de concentrations des champagnes. L'analyse élémentaire est une première approche pour la recherche d'origine. Elle est efficace pour la plupart des échantillons de cavas et de proseccos mais pas suffisante pour discriminer l'ensemble des échantillons. Il est nécessaire d'utiliser une autre variable pour obtenir plus de précision.

(2)Analyse Isotopique Sr

La concentration élevée du Sr permet la mesure de l'isotopie Sr des échantillons avec une grande précision et devrait permettre de discriminer les échantillons de façon fiable. L'isotopie du Sr est directement liée au sol du vignoble (Almeida & Vasconcelos, 2004; Braschi et al., 2018; Durante et al., 2013, 2015, 2018; Horn et al., 1998; Marchionni et al., 2016; Mercurio et al., 2014; Petrini et al., 2015, 2015; Vorster et al., 2010). L'isotopie du Sr des vins correspond à celle de la fraction labile du sol sur lequel la vigne a poussé. Sa mesure permet donc de tracer le type de sol de la vigne d'origine du vin en question.

L'analyse isotopique du Sr a été réalisée sur tous les échantillons par MC-ICP-MS après purification.

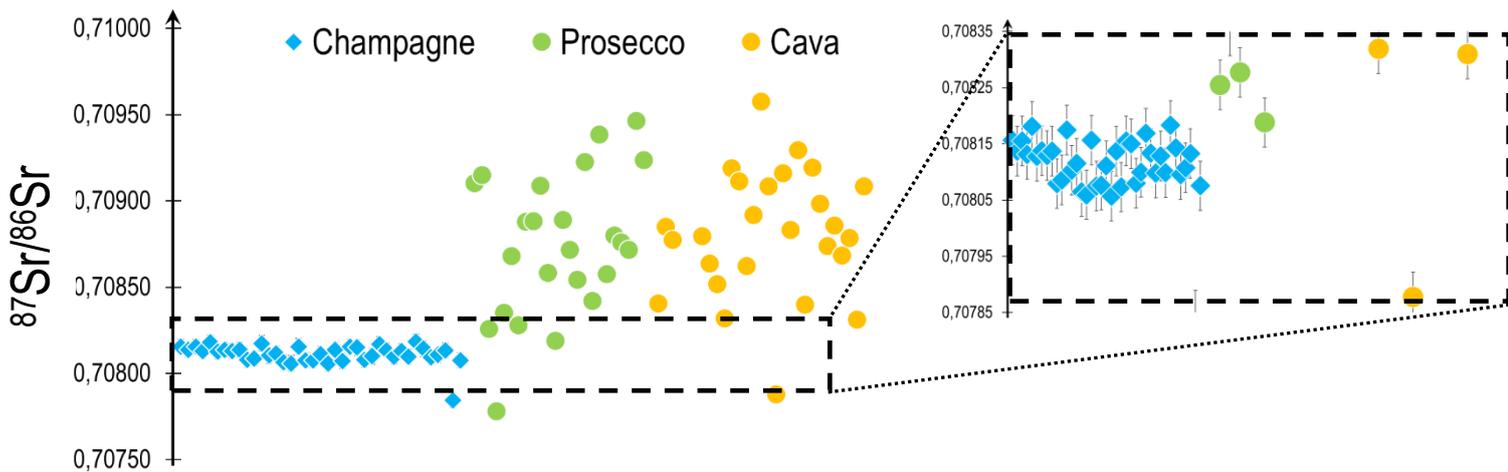


Figure 4-7 : Homogénéité de l'isotopie du Sr des champagnes par rapport à celle des cavas et des proseccos. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation d'échantillons.

La figure 4-7 présente les résultats obtenus pour l'isotopie du Sr des champagnes, des proseccos et des cavas. L'isotopie du Sr des champagnes est très stable ($2SD = 0,00007$; $n = 38$), l'assemblage, observé dans le chapitre III, en est la cause principale. Si l'on exclut le cas particulier de l'échantillon spécifique, non assemblé observé dans le chapitre III, les 38 échantillons de champagnes (différents dans le temps et dans l'espace) ont strictement le même rapport isotopique du Sr. La gamme de l'isotopie du Sr des champagnes est comprise entre 0,708057 et 0,708183 avec différence de 0,000126 entre le minimum et maximum (chapitre III). Cette stabilité est un outil extrêmement puissant pour discriminer un champagne d'un autre vin effervescent. L'isotopie Sr permet de discriminer avec précision la grande majorité des échantillons de prosecco et de cava, seuls 2 échantillons se situent dans les valeurs des champagnes.

D'autre part, on remarque que les rapports isotopiques du Sr dans les proseccos et les cavas n'ont pas la même stabilité que celle observée pour les champagnes. L'isotopie du Sr pour ces deux types de vins effervescents est très hétérogène. Pour les proseccos, la gamme de l'isotopie du Sr est comprise entre 0,707779 et 0,709461 avec une $2SD(n=24) = 0,0008$ soit 9 fois supérieure à celle des champagnes. Pour

les cavas, la gamme de l'isotopie du Sr est comprise entre 0,707877 et 0,711195 avec une $2SD(n=29) = 0,0016$ soit 22 fois celle des champagnes.

L'hétérogénéité des cavas et des proseccos s'explique également par les sols sur lesquels poussent les vignobles. D'après la position de l'AOC Cava (Catalogne pour la majeure partie), de l'AOC Prosecco (figure 4-2 et 4-3) et des cartes géologiques de ces régions (France et al., 2008), ces zones sont proches de formations géologiques importantes respectivement les Pyrénées et les Alpes. La formation de chaîne de montagne est un événement géologique d'une importance telle que les zones autour voient leur géologie totalement perturbée. La géologie proche de zones montagneuses est donc très hétérogène à cause des événements géologiques de grande ampleur menant à la formation d'une chaîne de montagne. Des roches profondes sont remontées à la surface et inversement. Le type de sol peut changer toutes les dizaines de kilomètres. La proximité des chaînes de montagne et la géologie associée explique l'hétérogénéité des échantillons de cavas et de proseccos pourtant tous produits dans la zone AOC.

A l'inverse, la zone AOC Champagne se trouve dans le Bassin Parisien qui est un bassin sédimentaire. Le Bassin Parisien s'est formé progressivement après sédimentation et recul des mers. Il s'est formé couche par couche par l'érosion des roches et de la sédimentation. La structure géologique d'un bassin sédimentaire peut être comparée à un empilement « d'assiettes creuses », les couches les plus récentes correspondent à la zone centrale, les plus anciennes aux assises extérieures (Linoir D., 2014).

Au Jurassique, le bassin Parisien est le témoin d'un grand cycle marin avec une transgression (envahissement durable de zones littorales par la mer) progressive. La nature des terrains géologiques déposés varie en fonction de leur localisation dans le bassin. Il s'agit principalement de calcaires au contenus fossilifères variés, de calcaires argileux, de marnes et d'argiles. Les reliefs calcaires définissent des cuestas (en bleu sur la figure 4-8) (Linoir D., 2014).

Au crétacé, une nouvelle transgression marine globale, une mer chaude (25°C) et peu profonde (0 à 200 mètres) a envahi de nouveau l'intégralité du bassin. Cela a entraîné le dépôt des couches de craie sur plus de 600 mètres d'épaisseur formées par la sédimentation des coques calcaire d'un type de phytoplancton (les coccolithophoridés). Aujourd'hui cette zone s'appelle la champagne crayeuse. (en vert sur la figure 4-8) (Linoir D., 2014).

Au Paléogène, le bassin de Paris est définitivement séparé des mers Alpines et s'ouvre vers la mer du Nord et le jeune océan Atlantique par l'intermédiaire de la Manche [Pomerol, 1974]. Le Paléogène est alors le témoin de dépôts de sédiments d'origines et de natures très variées : calcaires, marnes, argiles, sables, grès, (en orange sur la figure 4-8) (Linoir D., 2014).

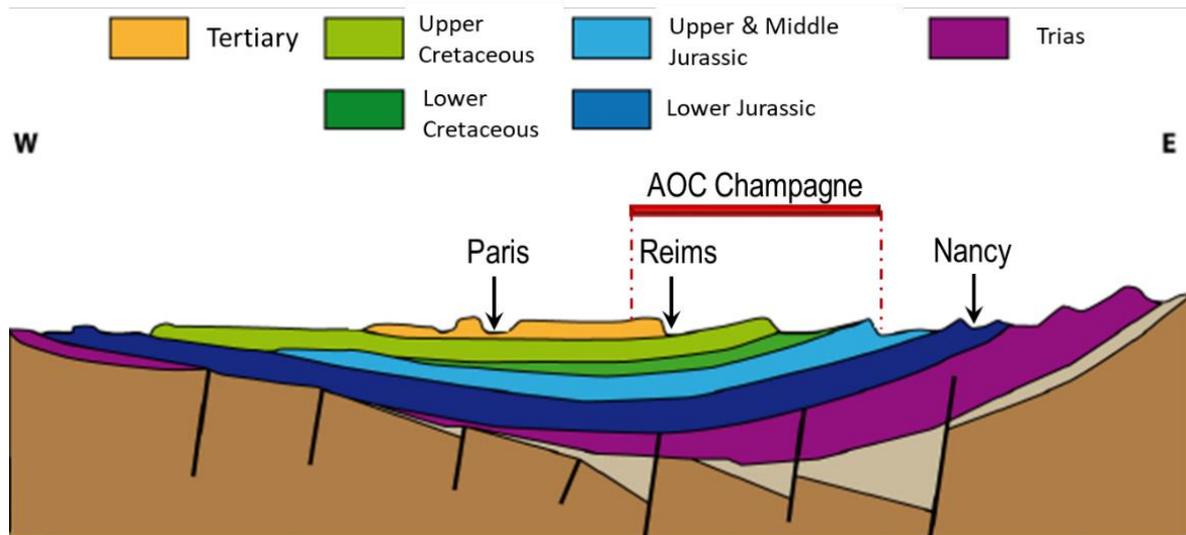


Figure 4-8 : Coupe géologique transversale du Bassin Parisien

D'après l'histoire de la formation du Bassin Parisien, c'est un sol crayeux qui est présenté dans une majeure partie de la région viticole de l'AOC Champagne (Vernhet, 2007). Seulement 3 grands types de sols composent la région de champagne : un sol crayeux du Crétacé Supérieur, un sol argilo-calcaire, plus récent, du Tertiaire (Oligocène/Eocène) et sur une petite partie du département de l'Aube un sol calcaire du Jurassique supérieur. Ainsi, la zone AOC Champagne, appartenant d'un point de vue géologique au bassin parisien, a une géologie homogène qui se retrouve avec l'isotopie du Sr (figure 4-7). L'homogénéité de la géologie du bassin sédimentaire Parisien explique la grande stabilité de l'isotopie Sr des champagnes (en plus de l'assemblage qui permet d'obtenir une moyenne de valeurs déjà stables) (chapitre 3).

De plus, d'après Willmes et al., 2018, les sols de types craies et dolomies françaises (qui sont présents en Champagne) ont une gamme de rapports isotopiques du Sr environ comprises entre 0,7078 et 0,7090, ce qui correspond parfaitement aux valeurs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mesurés dans les champagnes.

De même, en se basant sur la figure 4-9, adaptée de Jones et al., 1994, les deux types de sols en Champagne l'un du crétacé supérieur et l'autre du tertiaire correspondent à une gamme d'isotopie du Sr encore comprise entre 0,7080 et 0,7082.

De plus, si on étend les résultats de Willmes et al., 2018, aux sols espagnols de l'AOC Cava, la gamme des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des sols calcaires (AOC Cava) est comprise entre 0,7078 et 0,7110, ce qui correspond aux valeurs des échantillons de cava. De même pour l'AOC Prosecco, la gamme du rapport

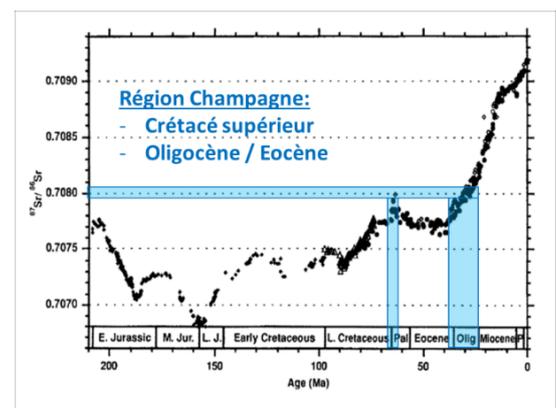


Figure 4-9 : Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des mers du Jurassique jusqu'au Tertiaire avec la formation du bassin Parisien

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des sols argilo-calcaires (AOC Prosecco) est comprise entre 0,7078 et 0,7140, ce qui correspond également aux valeurs des échantillons de prosecco.

Ainsi, l'isotopie du Sr permet de discriminer la grande majorité des échantillons de cavas et proseccos des champagnes. Seulement deux vins proseccos ont des rapports isotopiques assez proches de ceux des champagnes (figure 4-7). L'échantillon précédent qui n'était pas discriminé (P24) par l'analyse multi-élémentaire est maintenant discriminé facilement. Ainsi les échantillons sont soit discriminés par la concentration en Sr ou en Rb soit par l'isotopie du Sr. En couplant l'isotopie du Sr avec la concentration en Rb ou Sr, tous les échantillons de cavas et proseccos sont discriminés des champagnes. Le couplage des deux variables (élémentaires et isotopie Sr) apparaît comme un outil d'identification et de traçage très puissant.

(3) Analyse isotopique du B

De même que pour le strontium, la connaissance de la concentration en bore et la mesure de ses isotopies permet de discriminer les échantillons. L'isotopie du B est directement liée au pH du sol ainsi qu'aux pratiques agricoles (engrais et irrigation) (comme détaillé dans le chapitre I). Le pH du sol dépend du type de sol, un sol argileux est plus acide qu'un sol calcaire qui est plutôt basique (Vengosh et al., 1994). La concentration en B est aussi fortement liée au pH du sol. Si le sol est trop acide le bore est sous une forme disponible pour la plante mais est facilement lixivié par les eaux de pluie. Si le sol est trop basique le bore est sous une forme peu disponible pour la plante qui devient carencée et rentrer en dégénérescence. Dans ce cas, du borax, un engrais à base de bore, est pulvérisé dans les champs ou on utilise le chaulage du sol (ajout de chaux) pour réajuster le pH et rendre le bore plus disponible pour la plante (Bech et al., 1983).

L'isotopie du B et sa concentration étant toutes deux fortement liées au pH du sol et aux pratiques agricoles, elles peuvent être des outils intéressants pour la discrimination de l'origine des vins effervescents.

Produit	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	2SD ‰	Produit	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	2SD ‰	Produit	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	2SD ‰
Champagne	Ch1	11,5	1,5	Prosecco	P1	8,6	1,3	Cava	C1	23,6	1,0
	Ch2	8,7	1,8		P2	8,6	1,7		C2	24,1	2,1
	Ch3	10,1	2,0		P3	11,4	0,6		C3	25,5	2,0
	Ch4	8,7	1,8		P4	6,2	1,3		C4	21,2	2,6
	Ch5	7,6	1,7		P5	11,8	2,1		C5	21,5	1,7
	Ch6	8,5	2,0		P6	4,8	1,6		C6	21,1	2,0
	Ch7	10,6	2,8		P7	0,3	1,3		C7	26,0	1,4
	Ch8	11,0	1,7		P8	2,1	2,0		C8	26,0	2,7
	Ch9	10,6	2,6		P9	-0,5	2,0		C9	22,2	0,8
	Ch10	17,0	1,3		P10	2,6	1,3		C10	20,7	1,3
	Ch11	12,4	1,7		P11	-0,5	1,7		C11	21,6	2,4
	Ch12	12,0	2,0		P12	1,2	2,0		C12	19,6	2,4
	Ch13	13,6	2,6		P13	-0,8	1,8		C13	21,1	0,9
	Ch14	10,0	1,1		P14	0,8	1,3		C14	18,5	1,3
	Ch15	11,1	2,0		P15	-9,7	1,8		C15	16,2	1,7
	Ch16	9,1	1,5		P16	-1,8	1,3		C16	17,4	2,6
	Ch17	12,5	1,8		P17	5,2	1,7		C17	18,9	1,9
	Ch19	10,1	2,0		P18	4,1	1,1		C18	16,4	1,6
	Ch21	8,5	1,3		P19	7,1	1,1		C19	18,5	1,3
Ch22	13,1	2,5	P20		11,7	0,8	C20		17,2	1,6	
Ch25	12,9	1,7	P21		9,7	1,2	C21		21,9	1,7	
Ch27	14,9	1,2	P22		7,9	1,6	C22		16,3	2,6	
Ch28	12,1	1,6	P23		2,2	1,5	C23		19,5	1,3	
Ch29	14,6	1,0	P24		5,2	1,8	C24		20,1	1,6	
Ch35	10,7	2,1				C25	17,9		0,9		
Ch36	11,2	1,9				C26	16,8		1,7		
Ch37	14,4	1,9				C27	17,7		1,7		
Ch38	10,9	1,6				C28	25,2		1,9		
Ch39	16,3	1,0				C29	25,1				

Tableau 4-1 : Rapports isotopiques du B de 39 champagnes, 24 Proseccos et 29 Cavas

L'analyse isotopique du B a été réalisée dans tous les échantillons par ICP-MS sans purification suite au test comparatif présenté dans le chapitre 2. Les résultats sont donnés dans le tableau 4-1.

Ces mesures montrent, pour les champagnes, l'isotopie du B n'est pas aussi stable que celle du strontium. Le bore est un élément léger qui se fractionne très facilement, favorisant ainsi une gamme isotopique plus importante que pour Sr.

Malgré tout, la gamme de l'isotopie du B des champagnes est comprise entre 7,6 et 17‰ avec une $2SD(n=29) = 4,8\text{‰}$, ce qui représente une gamme assez restreinte.

Les proseccos et les cavas ont une gamme de l'isotopie du B encore plus large que celle des champagnes (figure 4-10). Cette gamme est comprise entre -9 et 11,7‰ avec une $2SD(n=24) = 10,3\text{‰}$ soit environ 2 fois supérieure à celle des champagnes pour les proseccos. Pour les cavas, la gamme de l'isotopie du B est comprise entre 16,2 et 26‰ avec une $2SD(n=29) = 6,25\text{‰}$ soit une variation similaire à celle des champagnes.

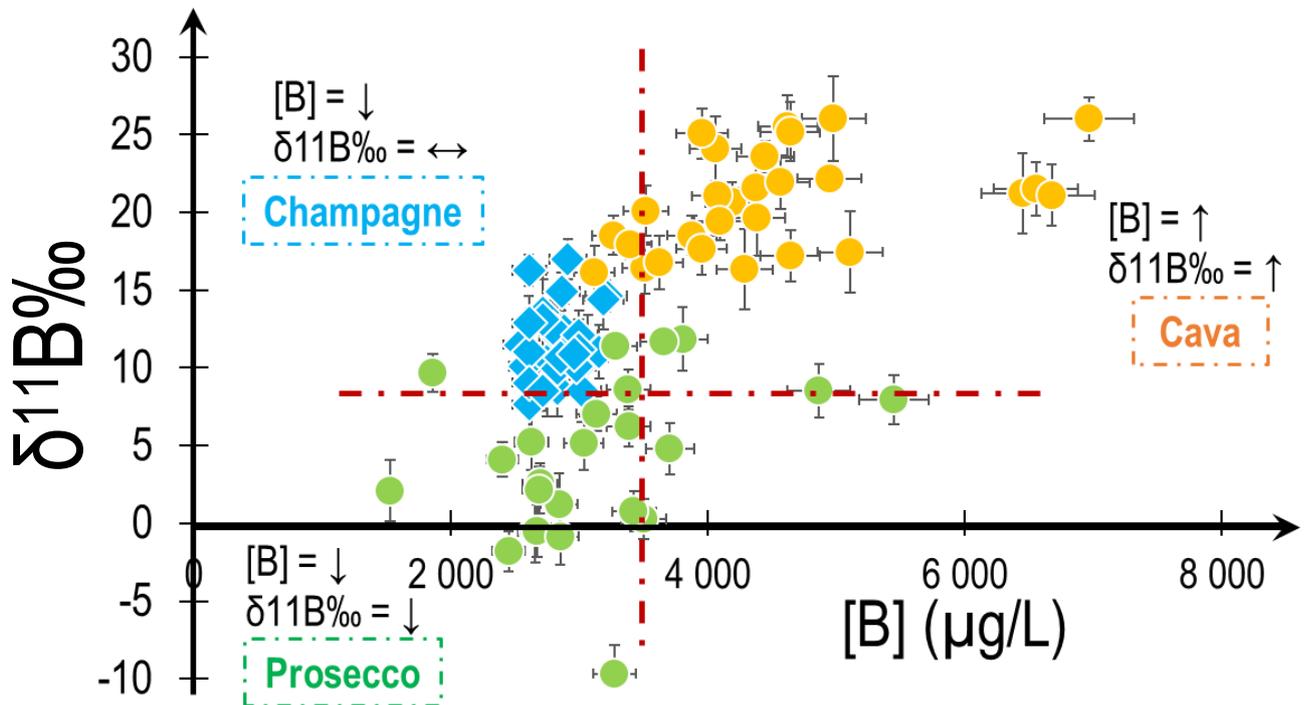


Figure 4-10 : Rapports isotopiques du B en fonction de la concentration en B des champagnes, cavas et proseccos. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation d'échantillons.

Des tendances sont clairement observées dans la figure 4-10. Les échantillons de cavas ont des concentrations en B et une isotopie du B élevées par rapport aux deux autres types de vins. Ces deux paramètres ont un comportement inverse pour une grande majorité des échantillons de proseccos (isotopie et une concentration du B assez faibles). Les champagnes présentent une isotopie B intermédiaire par rapport aux cavas et aux proseccos. La concentration en B est assez faible et similaire à celle des proseccos. Ces trois types de vins effervescents forment donc des clusters relativement nets en fonction de leurs propres caractéristiques en B.

Ces caractéristiques peuvent s'expliquer par le pH et le type de sol des zones viticoles en question. Pour la zone AOC Cava le sol est majoritairement calcaire (France et al., 2008). D'après certaines études (Bech et al., 1983) et compte tenu de ce type de sol, on peut supposer que la majorité des sols de l'AOC Cava a un pH légèrement basique compris entre 7,2 et 8,5. Le bore est donc sous forme d'ions borate, peu disponibles pour la plante, laquelle absorbe préférentiellement le bore sous sa forme d'acide borique (ABO, 1984). L'isotope ^{11}B a plus d'affinités avec l'acide borique que l'isotope ^{10}B . En conséquence, dans un sol légèrement basique l'isotope ^{11}B est majoritairement présent dans l'acide borique alors que le ^{10}B est prépondérant dans les ions borate ($\text{pK}_a = 8,6$) (chapitre I) (Bech et al., 1983). Il y a un fractionnement isotopique du B en fonction du pH lors de la transformation du bore de l'acide borique à l'ion borate. Ainsi, en milieu basique, l'acide borique absorbé par la plante est enrichi en ^{11}B et son

isotopie est donc élevée. Pour le cas des cavas, le pH du sol pourrait expliquer les valeurs élevées de l'isotopie $\delta^{11}\text{B}$.

De plus, les cavas ont une forte concentration en B alors que cet élément est peu disponible dans les sols calcaires légèrement basiques (chapitre 1). Certains vignobles producteurs de cavas ont peut-être recours à l'utilisation d'engrais à base de bore comme le borax ou à l'irrigation qui pourrait apporter une quantité de bore à la plante. En effet, le bore est un élément indispensable pour le développement et la survie de la plante (chapitre 1). Le sol peut aussi avoir été chaulé pour réajuster le pH et rendre le bore plus disponible pour la plante. L'ajout d'engrais ou l'irrigation modifierait ainsi l'isotopie du bore. Sachant que le ^{10}B reste préférentiellement retenu par les surfaces et les argiles des sols, cela favorise son fractionnement et une donc isotopie du B élevée (Serra et al., 2005; Vorster et al., 2010). L'irrigation et/ou l'utilisation du borax pourraient également être les causes de la forte isotopie du B observée. Le bore étant un élément léger, il subit beaucoup de modifications et certaines caractéristiques du bore ne sont pas encore totalement comprises. De plus, les pratiques agricoles et les pH des sols ne peuvent être connus parfaitement sur ces sols, il est donc difficile de comprendre complètement l'isotopie du B des vins effervescents étudiés.

Le même raisonnement peut tout de même être appliqué aux échantillons de proseccos. Le sol de l'AOC prosecco est un sol majoritairement argileux plutôt acide dont le pH est compris entre 4,6 et 6,1 (Ronch & Ziliotto, 2008). Le bore est donc sous forme disponible pour la plante, le ^{11}B et le ^{10}B sont tous deux présents dans l'acide borique absorbé par la plante, il n'y a pas ou peu de fractionnement dépendant du pH. Ces données sur les sols pourraient expliquer l'isotopie du B plus faible des proseccos par rapport au cava. Le rendement à l'hectare peut potentiellement aussi influencer les concentrations en B, les pieds de vignes pourraient rentrer en compétition avec la fixation et l'absorption du B sur les sols pauvres en cet élément.

Le sol de Champagne quant à lui est composé majoritairement de craie (CaCO_3), le pH de ces sols est donc plutôt basique avec un pH compris entre 7,9 et 8,5 (Uijtewaal, 2014). Le pH des sols de Champagne se rapprocherait de celui des sols de Catalogne. Le bore serait donc sous une forme peu disponible dans ce type de sol. Les concentrations en B sont en moyenne légèrement plus faibles que celles des cavas. La différence observée pour l'isotopie du B et la concentration en B est peut-être due à l'irrigation qui est absente en champagne ou à l'ajout d'engrais.

Même si une bonne compréhension de l'évolution de l'isotopie du B de ces trois différents vins effervescents reste encore à éclaircir, elle n'en reste pas moins une variable intéressante pour la discrimination d'origine. Excepté pour quelques échantillons, la grande majorité des cavas et proseccos est discriminée des champagnes (figure 4-10). De plus, les cavas sont identifiables en raison de leurs fortes concentrations en B et leurs rapports $\delta^{11}\text{B}$ élevés.

(4) Couplage de trois isotopes

Au cours de cette étude trois systèmes isotopiques différents ont été analysés (Sr, Pb et B). Chacun ayant sa particularité propre, ils permettent de tracer différentes caractéristiques du produit. L'isotopie du Sr trace l'âge et le type du sol sur lequel a poussé la vigne. En effet, selon le type de roche mère, son âge et les quantités de Sr et Rb initialement présentes, la valeur de l'isotopie du Sr évolue. L'isotopie du Pb, quant à elle, trace les résidus de pollution atmosphérique. L'héritage de la pollution du Pb des essences et la différence de source de Pb d'un continent à un autre permet une variation de son isotopie du Pb entre les différents vins. L'isotopie du B trace le pH du sol ainsi que les pratiques agricoles. En effet, le bore est très sensible aux variations de pH, il change de forme chimique (ion borate et/ou acide borique) suivant le pH, ce qui entraîne une modification de son isotopie. De plus, le bore est un élément essentiel pour la plante. Dans certaines régions les vignerons ajoutent du bore sous forme d'engrais pour la plante, ce qui peut également modifier son isotopie B. L'association de ces trois variables traçant trois caractéristiques propres de « l'environnement » de la vigne/vin constitue un outil extrêmement puissant pour différencier les différents types de vins effervescents. Les isotopies du Sr, Pb et B des champagnes, cava et proseccos sont représentées dans la figure 4-11, les barres d'erreurs (2SD) ne sont pas visibles sur ce diagramme mais elles sont inférieures à la taille des points. Cette représentation permet de montrer que les cava et les proseccos ne sont pas dans le même espace que les champagnes.

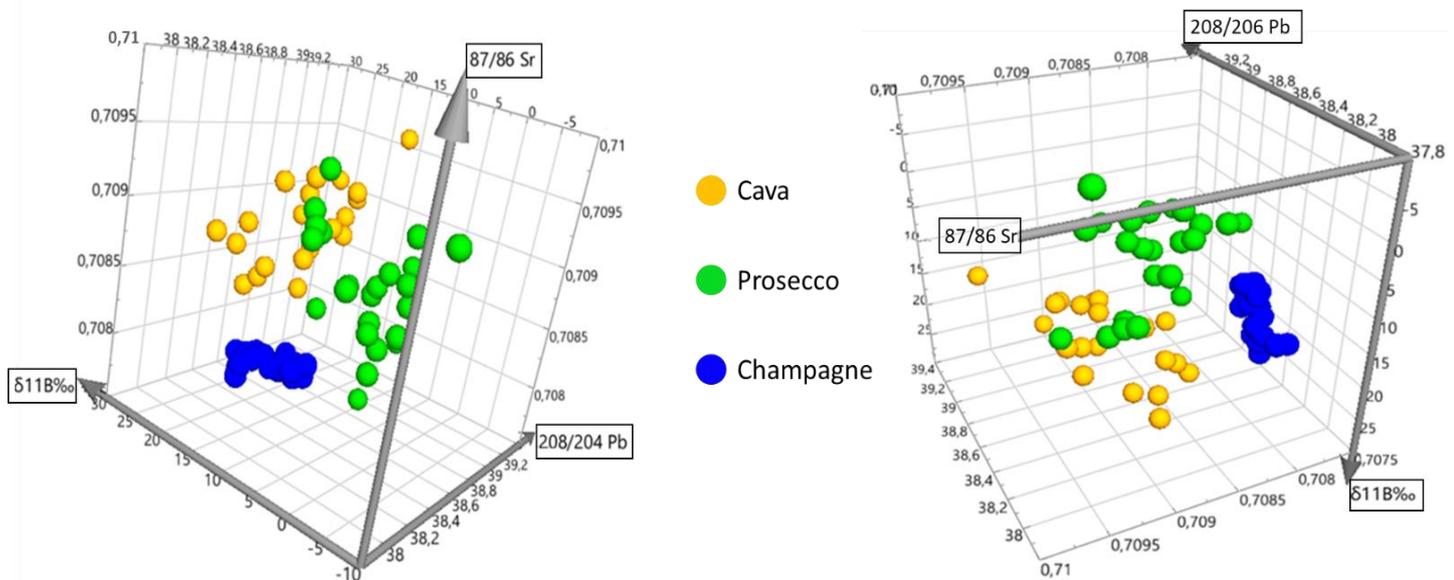


Figure 4-11 : Diagrammes 3D de l'isotopie du Sr, Pb et B des champagnes, cava et proseccos

En considérant individuellement les analyses multi-élémentaires ou les isotopies du Sr, du Pb et du B, la discrimination entre les cava/proseccos et les champagnes n'est jamais totale. De plus, certains échantillons (2 ou 3) n'apparaissent pas différents des champagnes (figure 4-7, 4-10 et 4-11). Au

contraire la figure 4-11 dans laquelle les trois systèmes isotopiques sont couplés, il est possible de discriminer totalement tous les cavas/proseccos des champagnes. Le fait que les trois isotopiques traduisent simultanément les caractéristiques du sol, de l'atmosphère et des pratiques agricoles permet d'obtenir un outil de différencier très finement des échantillons.

ii) Autres vins effervescents européens

Après avoir démontré le potentiel de l'isotopie pour discriminer les cavas et les proseccos des champagnes, il nous est apparu intéressant d'appliquer les outils développés aux autres vins effervescents européens. En effet, les pays comme l'Angleterre, le Portugal, la Slovénie ou l'Allemagne produisent également des vins effervescents qu'il est important de différencier des champagnes pour s'assurer qu'aucun produit ne pourra être confondu avec du champagne lors d'un reffilling. Le modèle développé pour le champagne utilisant les variables multi-élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B doit être robuste pour authentifier toutes les bouteilles champenoises et identifier les potentielles contrefaçons.

(1)Analyse Multi-élémentaires

De la même manière que dans la partie précédente, des échantillons de vins effervescents Portugais (3), Anglais (3), Croates (2), Autrichiens (1), Hongrois (1), Slovènes (1) et Géorgiens (1) ont été obtenus et analysés. L'analyse multi-élémentaire a montré son potentiel pour discriminer une grande partie des cavas et des proseccos. Le principe se base sur la mesure des éléments provenant du sol, chaque sol ayant ses particularités physico-chimiques. Malgré tout, le sol de champagne peut présenter des propriétés physico-chimiques proches d'autres sols. En effet, lorsque l'on augmente l'échelle, il se peut que certains vins aient des concentrations élémentaires similaires à celles des champagnes. D'autres éléments comme le Fe, le Cu, l'Al, le Mn, le Pb, le Ni pourraient être intéressants à étudier puisqu'ils peuvent être affectés par l'environnement lors de l'élaboration du vin (Cerutti et al., 2019; Fiket et al., 2011; Kment et al., 2005; Pohl, 2007).

Les concentrations des éléments traces (B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et le Pb) mesurées dans les vins effervescents européens sont présentées dans le tableau 4-2.

Produit	Pays	B	Al	Mn	Fe	Cu	Rb	Sr	Pb
		mg/L				µg/L			
Champagne	Moyenne	2,84	0,90	0,81	1687	36	216	260	13
	Médiane	2,83	0,90	0,78	1340	34	206	253	8
	SD	0,2	0,2	0,2	381	8	39	54	10
Vins effervescents Européens	Portugal	4,5 +/- 0,22	0,7 +/- 0,04	1,0 +/- 0,05	0,4 +/- 0,02	55 +/- 3	1192 +/- 36	178 +/- 7	6,0 +/- 0,3
	Angleterre	3,9 +/- 0,20	4,9 +/- 0,25	5,2 +/- 0,26	5,9 +/- 0,3	63 +/- 3	684 +/- 21	482 +/- 19	6,0 +/- 0,3
	Croatie	1,3 +/- 0,06	0,5 +/- 0,03	1,4 +/- 0,07	0,8 +/- 0,04	22 +/- 1	381 +/- 11	273 +/- 11	7,0 +/- 0,4
	Croatie	3,7 +/- 0,19	0,8 +/- 0,04	0,9 +/- 0,04	0,8 +/- 0,04	17 +/- 1	1082 +/- 32	228 +/- 39	7,8 +/- 0,4
	Angleterre	3,8 +/- 0,19	0,6 +/- 0,03	2,2 +/- 0,11	1,3 +/- 0,07	18 +/- 1	706 +/- 21	212 +/- 9	8,5 +/- 0,4
	Angleterre	4,5 +/- 0,22	0,5 +/- 0,02	1,1 +/- 0,06	0,7 +/- 0,04	52 +/- 3	1340 +/- 40	214 +/- 9	2,7 +/- 0,1
	Géorgie	4,6 +/- 0,23	0,4 +/- 0,02	0,6 +/- 0,03	0,4 +/- 0,02	118 +/- 6	1113 +/- 33	418 +/- 17	13,1 +/- 0,7
	Autriche	6,7 +/- 0,33	0,4 +/- 0,02	1,0 +/- 0,05	1,1 +/- 0,06	44 +/- 2	759 +/- 23	704 +/- 28	17,2 +/- 0,9
	Hongrie	5,6 +/- 0,28	1,7 +/- 0,09	1,3 +/- 0,07	1,7 +/- 0,09	27 +/- 1	562 +/- 17	652 +/- 26	16,8 +/- 0,8
	Slovénie	2,8 +/- 0,14	0,6 +/- 0,03	0,9 +/- 0,05	2,5 +/- 0,13	423 +/- 21	851 +/- 26	250 +/- 10	8,2 +/- 0,4
	Portugal	2,5 +/- 0,12	1,0 +/- 0,05	1,0 +/- 0,05	0,7 +/- 0,04	32 +/- 2	1269 +/- 38	257 +/- 10	14,6 +/- 0,7
	Portugal	3,7 +/- 0,19	1,2 +/- 0,05	0,9 +/- 0,07	1,3 +/- 0,07	88 +/- 4	915 +/- 27	185 +/- 7	28,0 +/- 1,4

Tableau 4-2 : Concentrations du B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des vins effervescents européens et de la moyenne/médiane des champagnes (n=3).

Dans le tableau 4-2, des différences sont observées au niveau des concentrations de Al, du Mn et du Cu entre la plupart des échantillons et la moyenne des champagnes. Par exemple, un vin d'Angleterre contient près de 5 mg/L de Al alors que la moyenne des champagnes est de 905 µg/L (+/- 241) soit une concentration cinq fois plus importante. Les vins portugais semblent contenir peu de fer (368 et 702 µg/L) par rapport aux champagnes (en moyenne 1687 µg/L).

Les concentrations en Pb dépendent principalement de l'âge des échantillons et de l'environnement des vignes (source de Pb à proximité). Les champagnes ont donc une erreur relative élevée en ce qui concerne cet élément ($[Pb]_{moyen} = 13 \mu\text{g/L}$, $SD = 10$). Parmi les 39 champagnes une partie sont des millésimes qui datent des années 1980, ce qui explique les fortes concentrations de Pb. Aucune différence importante entre les vins européens et les champagnes.

Comme pour les proseccos et les cavas, les éléments qui semblent les plus pertinents pour la discrimination de ces vins sont le Rb et le Sr. La figure 4-12 présente les concentrations en Rb et en Sr des champagnes et des échantillons de vins effervescents européens. Comme observé précédemment, les données des champagnes sont stables et homogènes avec des concentrations en Sr comprises entre 169 et 397 µg/L et en Rb comprises entre 129 et 305 µg/L. Les autres échantillons présentent des teneurs très hétérogènes, avec des concentrations en Sr allant de 185 à 705 µg/L et en Rb allant de 381 à 1341 µg/L. Même au sein d'un pays, par exemple le Portugal ou l'Angleterre, les échantillons présentent des concentrations très différents pour ces éléments. Ces vins doivent provenir de régions totalement différentes du Portugal et d'Angleterre où les sols des régions viticoles sont très hétérogènes. Un

échantillon de vin croate est toutefois assez proche des valeurs obtenues pour les champagnes même s'il se démarque significativement.

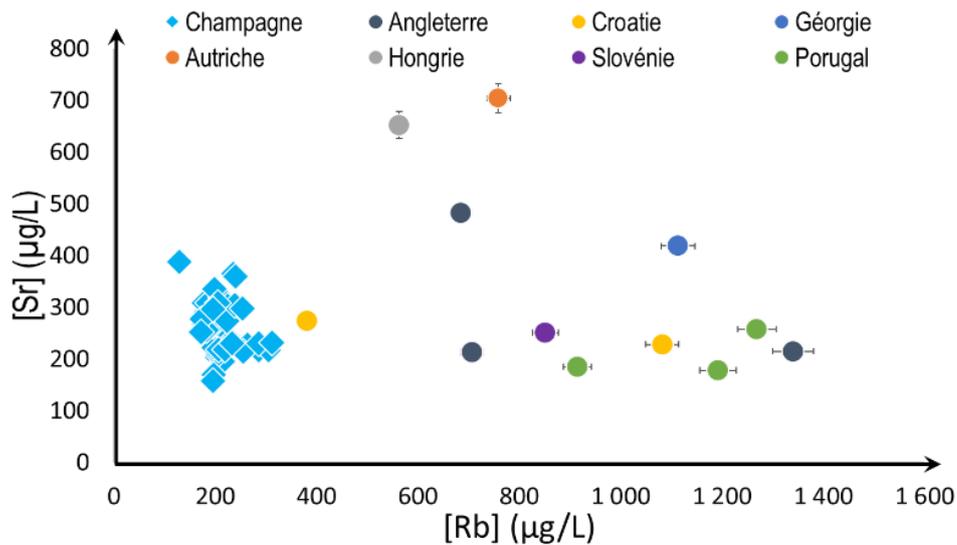


Figure 4-12 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des vins effervescents européens. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation d'échantillons.

Ainsi, aucun des échantillons de vins effervescents européens étudiés ne se situe dans les valeurs des concentrations obtenues pour le Rb et le Sr dans les champagnes. L'analyse multi-élémentaire apparaît très efficace pour discriminer les champagnes des autres vins effervescents, même à l'échelle de l'Europe.

(2) Analyse isotopique du Sr

L'isotopie du Sr des échantillons peut être réalisée pour une discrimination plus précise des échantillons européens. L'isotopie du Sr est directement liée au sol du vignoble. Pour les champagnes, nous avons montré précédemment que l'isotopie du Sr est extrêmement stable pour tous les champagnes. Elle est donc une variable optimale pour discriminer les champagnes des autres vins effervescents.

Produit	Pays	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SD
Champagne	Moyenne	0,708112	/
	Médiane	0,708128	/
	2SD	0,00007	/
Vins effervescents Européens	Portugal	0,709060	0,000044
	Angleterre	0,708827	0,000044
	Croatie	0,712841	0,000082
	Croatie	0,709664	0,000082
	Angleterre	0,710468	0,000082
	Angleterre	0,709209	0,000082
	Géorgie	0,707402	0,000082
	Autriche	0,710398	0,000082
	Hongrie	0,708480	0,000031
	Slovénie	0,710890	0,000031
	Portugal	0,709194	0,000010
	Portugal	0,709194	0,000010

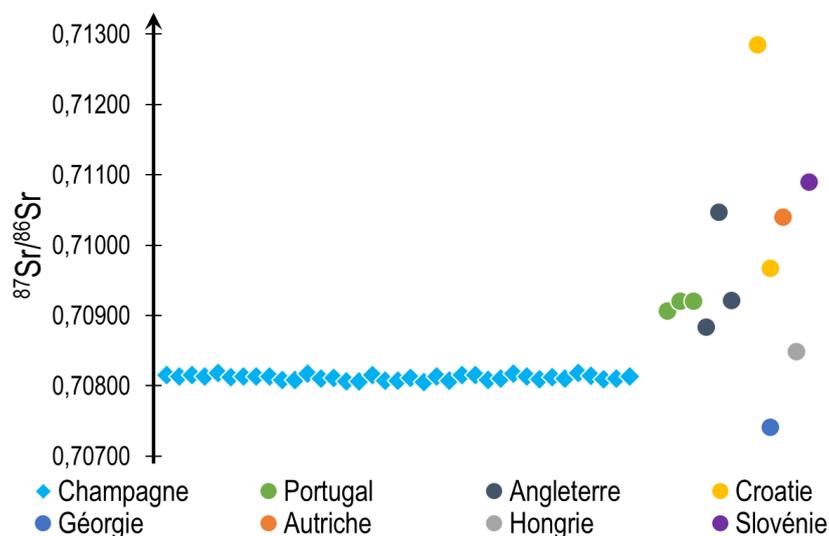


Figure 4-13 : Isotopie du Sr des champagnes en comparaison avec les vins effervescents européens. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Tableau 4-3 : Rapports isotopiques du Sr des vins effervescents européens

Les rapports isotopiques du strontium pour les vins effervescents européens sont présentés dans le tableau 4-3. La figure 4-13 comparant ces valeurs à celles des champagnes permet d'observer qu'aucun vin effervescent européen ne recoupe les valeurs des champagnes. Les vins effervescents européens étudiées sont tous significativement différents des champagnes. Le vin croate, qui pouvait rester suspicieux après l'analyse élémentaire, a une valeur en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,712841$ alors que la moyenne des champagnes est de 0,708112 (2SD= 0,00007). L'échantillon est donc discriminé par l'isotopie Sr. Le vin hongrois ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708480$) est assez proche des rapports isotopiques des champagnes mais est significativement différent si l'on considère les concentrations en Rb et en Sr qui sont deux à trois fois plus importantes que celle des champagnes.

Ainsi, la grande homogénéité des rapports isotopiques du Sr dans le champagne est un critère important pour authentifier les champagnes des autres vins effervescents même à l'échelle de l'Europe. La combinaison de l'analyse multi-élémentaire à l'isotopie du Sr rend la méthode très performante pour l'authentification des champagnes et la discrimination des autres vins effervescents de toute l'Europe.

iii) Autres vins effervescents français

Les analyses multi-élémentaire et isotopique du Sr et du B ont permis de différencier les champagnes de tous les vins européens avec une grande précision. A l'échelle européenne la méthode utilisée et la

base de données champagne sont suffisantes pour permettre l'authentification des champagnes et l'identification des échantillons non champenois.

L'objectif de cette étude considérant un plus petit terroir est de définir les limites de la méthode en diminuant l'échelle géographique. Pour cela, les champagnes MHCS ont été comparés avec d'autres champagnes et d'autres vins effervescents français. Des vins effervescents français de toutes les régions viticoles françaises ont été testés. Tout d'abord, 12 échantillons de champagne non MHCS, de plusieurs maisons différentes ont été obtenus pour essayer de différencier les maisons de champagnes entre elles. Ensuite, des vins des effervescents de la région de la Loire (2), d'Auvergne Rhône Alpes (2), d'Indre et Loire (3), de Savoie (1), d'Alsace (1), du Jura (1), de l'Aude (1), de Bordeaux (1), du Béarn (1) et de Bourgogne (9) ont été collectés.

(1) Analyses Multi-élémentaire

L'analyse multi-élémentaire des vins effervescents permet de différencier les sols sur lesquelles les vignes ont poussé. Lors de ce travail, nous allons tester la précision géographique/géologique avec laquelle cette méthode peut identifier un échantillon. Nous avons déjà montré que cette méthode s'était avérée performante pour discriminer des vins effervescents de plusieurs pays au sein de l'Europe. Le but de cette étude est de tester si l'analyse multi-élémentaire permet de discriminer des vins d'un même pays (France), d'une même zone géographique (Champagne-Ardenne et Bourgogne Franche Comté) et d'une même AOC (Champagne).

Les valeurs des concentrations des éléments traces (B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb) mesurées dans les champagnes MHCS, les champagnes non MHCS et les autres vins effervescents français sont regroupées dans le tableau 4-4.

Zone géographique		B	Al	Mn	Fe	Cu	Rb	Sr	Pb
		mg/L				µg/L			
Champagne MHCS	Moyenne	2,84	0,90	0,81	1,69	36	216	260	13
	Médiane	2,83	0,90	0,78	1,34	34	206	253	8
	SD	0,2	0,2	0,2	0,4	8	39	54	10
Autres champagnes	Champagne	3,8 +/- 0,2	0,9 +/- 0,05	1,4 +/- 0,07	1,1 +/- 0,06	345 +/- 17	233 +/- 7	238 +/- 10	8,8 +/- 0,4
	Champagne	3,9 +/- 0,2	0,9 +/- 0,05	1,2 +/- 0,06	1,3 +/- 0,06	30 +/- 2	348 +/- 10	245 +/- 10	14,8 +/- 0,7
	Champagne	2,6 +/- 0,1	0,5 +/- 0,03	0,6 +/- 0,03	0,7 +/- 0,03	44 +/- 2	356 +/- 11	110 +/- 4	6,5 +/- 0,3
	Champagne	2,6 +/- 0,1	0,3 +/- 0,01	0,5 +/- 0,02	0,6 +/- 0,03	26 +/- 1	243 +/- 7	231 +/- 9	6,8 +/- 0,3
	Champagne	2,6 +/- 0,1	0,5 +/- 0,02	1,0 +/- 0,05	1,1 +/- 0,06	32 +/- 2	171 +/- 5	231 +/- 9	6,6 +/- 0,3
	Champagne	2,4 +/- 0,1	0,4 +/- 0,02	0,5 +/- 0,03	0,7 +/- 0,03	236 +/- 12	170 +/- 5	225 +/- 9	4,9 +/- 0,2
	Champagne	2,5 +/- 0,1	0,3 +/- 0,02	0,5 +/- 0,03	0,8 +/- 0,04	28 +/- 1	228 +/- 7	221 +/- 9	6,9 +/- 0,3
	Champagne	2,6 +/- 0,1	0,5 +/- 0,02	0,5 +/- 0,03	1,1 +/- 0,06	24 +/- 1	333 +/- 10	184 +/- 7	10,6 +/- 0,5
	Champagne	2,5 +/- 0,1	0,4 +/- 0,02	0,6 +/- 0,03	0,6 +/- 0,03	370 +/- 19	251 +/- 8	195 +/- 8	11, +/- 0,6
	Champagne	2,3 +/- 0,1	0,4 +/- 0,02	0,4 +/- 0,02	0,7 +/- 0,04	26 +/- 1	174 +/- 5	226 +/- 9	6,0 +/- 0,3
	Champagne	2,3 +/- 0,1	0,4 +/- 0,02	0,5 +/- 0,02	0,8 +/- 0,04	26 +/- 1	209 +/- 6	200 +/- 8	5,2 +/- 0,3
Champagne	3,2 +/- 0,2	0,8 +/- 0,04	0,7 +/- 0,04	0,8 +/- 0,04	31 +/- 2	288 +/- 9	232 +/- 9	10,8 +/- 0,5	
Vins effervescents français	Auvergne Rhones Alpes	3,5 +/- 0,2	1,0 +/- 0,05	1,6 +/- 0,08	0,8 +/- 0,04	598 +/- 30	914 +/- 27	376 +/- 15	9,2 +/- 0,5
	Auvergne rhone alpes	3,3 +/- 0,2	0,3 +/- 0,02	2,6 +/- 0,13	0,4 +/- 0,02	26 +/- 1	762 +/- 23	147 +/- 6	5,0 +/- 0,3
	Indre et Loire	3,7 +/- 0,2	0,56 +/- 0,03	0,6 +/- 0,03	0,7 +/- 0,03	31 +/- 2	978 +/- 29	141 +/- 6	43 +/- 2,2
	Indre et Loire	3,9 +/- 0,2	0,6 +/- 0,03	0,8 +/- 0,04	0,7 +/- 0,04	20 +/- 2	811 +/- 24	44 +/- 2	4,5 +/- 0,2
	Indre et Loire	3,2 +/- 0,2	0,4 +/- 0,02	0,9 +/- 0,05	0,8 +/- 0,04	31 +/- 2	1242 +/- 37	70 +/- 3	9,0 +/- 0,5
	Pays de la Loire	3,9 +/- 0,2	1,1 +/- 0,06	0,8 +/- 0,04	0,8 +/- 0,04	24 +/- 1	623 +/- 19	140 +/- 6	14,9 +/- 0,7
	Pays de la Loire	3,9 +/- 0,2	0,8 +/- 0,04	2,8 +/- 0,14	0,5 +/- 0,03	95 +/- 5	642 +/- 19	279 +/- 11	10,3 +/- 0,5
	Savoie	4,4 +/- 0,2	0,7 +/- 0,04	0,6 +/- 0,03	0,3 +/- 0,02	63 +/- 3	919 +/- 28	127 +/- 5	6,6 +/- 0,3
	Alsace	4,2 +/- 0,2	1,23 +/- 0,06	0,9 +/- 0,05	1,7 +/- 0,09	34 +/- 2	604 +/- 18	261 +/- 10	42 +/- 2,1
	Jura	3,5 +/- 0,2	0,4 +/- 0,02	1,6 +/- 0,08	0,8 +/- 0,04	26 +/- 1	868 +/- 26	181 +/- 7	9,6 +/- 0,5
	Aude	4,7 +/- 0,2	1,0 +/- 0,05	2,3 +/- 0,12	1,9 +/- 0,1	83 +/- 4	996 +/- 30	207 +/- 8	20 +/- 1,0
	Bordeaux	3,9 +/- 0,2	1,4 +/- 0,07	1,7 +/- 0,09	1,1 +/- 0,06	376 +/- 19	843 +/- 25	286 +/- 11	20 +/- 1,0
	Béarn	3,5 +/- 0,2	1,1 +/- 0,06	1,2 +/- 0,06	1,0 +/- 0,05	59 +/- 3	896 +/- 27	210 +/- 8	10 +/- 0,5
	Bourgogne	2,7 +/- 0,1	0,3 +/- 0,02	1,1 +/- 0,05	0,7 +/- 0,04	19 +/- 1	868 +/- 26	172 +/- 7	5,2 +/- 0,3
	Bourgogne	3,0 +/- 0,2	0,7 +/- 0,03	1,1 +/- 0,05	1,3 +/- 0,07	20 +/- 1	781 +/- 23	165 +/- 7	11,7 +/- 0,6
	Bourgogne	2,7 +/- 0,1	0,6 +/- 0,03	1,0 +/- 0,05	0,8 +/- 0,04	26 +/- 1	640 +/- 19	139 +/- 6	13,6 +/- 0,7
	Bourgogne	3,1 +/- 0,2	0,4 +/- 0,02	0,9 +/- 0,05	0,6 +/- 0,03	21 +/- 1	758 +/- 23	159 +/- 6	4,9 +/- 0,2
	Bourgogne	2,6 +/- 0,1	0,4 +/- 0,02	0,8 +/- 0,04	0,5 +/- 0,03	60 +/- 3	676 +/- 20	109 +/- 4	27 +/- 1,4
	Bourgogne	2,5 +/- 0,1	0,6 +/- 0,03	1,2 +/- 0,06	0,7 +/- 0,03	49 +/- 2	705 +/- 21	155 +/- 6	6,0 +/- 0,3
	Bourgogne	3,0 +/- 0,2	0,6 +/- 0,03	1,1 +/- 0,06	0,7 +/- 0,03	24 +/- 1	1068 +/- 32	168 +/- 7	7,2 +/- 0,4
Bourgogne	2,2 +/- 0,1	0,45 +/- 0,02	0,7 +/- 0,03	0,6 +/- 0,03	22 +/- 1	605 +/- 18	140 +/- 6	8,1 +/- 0,4	
Bourgogne	3,1 +/- 0,2	0,7 +/- 0,04	1,2 +/- 0,06	1,2 +/- 0,06	14 +/- 1	980 +/- 29	173 +/- 7	13 +/- 0,7	

Tableau 4-4 : Concentrations élémentaires du B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des vins effervescents français, champagnes non MHCS et de la moyenne/médiane des champagnes MHCS

Les concentrations en B, Rb et Sr sont similaires entre les champagnes MHCS et les autres champagnes. Les vignobles des différentes maisons de champagne ne sont pas forcément séparés géographiquement, chaque maison a des vignes réparties dans toutes l'AOC Champagne. Ils partagent donc le même sous-sol, il est donc normal que les teneurs en B, Rb et Sr soient similaires. Les seules différences notables entre les champagnes MHCS et les autres champagnes concernent les éléments en Al, en Fe et en Cu. Ce sont des éléments qui dépendent principalement des conditions d'élaboration du produit. Les différentes maisons de champagne ont la même méthode générale d'élaboration (méthode traditionnelle) mais les cuves, les tuyaux de transferts, les levures, la bentonite, les sucres et les bouteilles sont différents. Il se peut que certaines maisons utilisent des procédés que d'autres n'utilisent pas comme la filtration, la précipitation, le soutirage.... Ces différences peuvent expliquer les variations de concentrations pour ces éléments. Cependant, même si certains d'entre eux diffèrent entre les champagnes MHCS et les autres champagnes, il peut être dangereux les utiliser pour les discriminer

entre eux car au sein même des champagnes MHCS les variations de ces éléments sont assez importantes. De plus, certains « vieux » champagnes MHCS (par exemple le millésime 1983) contiennent des fortes concentrations en Fe et en Al.

Certains champagnes peuvent être différentes en utilisant d'autres éléments. Par exemple, trois champagnes ont une concentration en Cu supérieure à 230 µg/L, alors que les champagnes MHCS ont une concentration en Cu moyenne de 36 µg/L (SD=8). Toutefois, dans la majorité des cas, il ne sera pas possible de discriminer avec certitude les différentes marques de champagne entre elles par l'analyse multi-élémentaire car aucune tendance apparaît clairement.

Pour les autres vins effervescents français, les concentrations en Rb et Sr diffèrent nettement de celles des champagnes MHCS. Il sera donc possible de discriminer les vins effervescents français des champagnes.

Les concentrations en Rb et en Sr sont représentées pour tous les champagnes et vins effervescents français dans la figure 4-14.

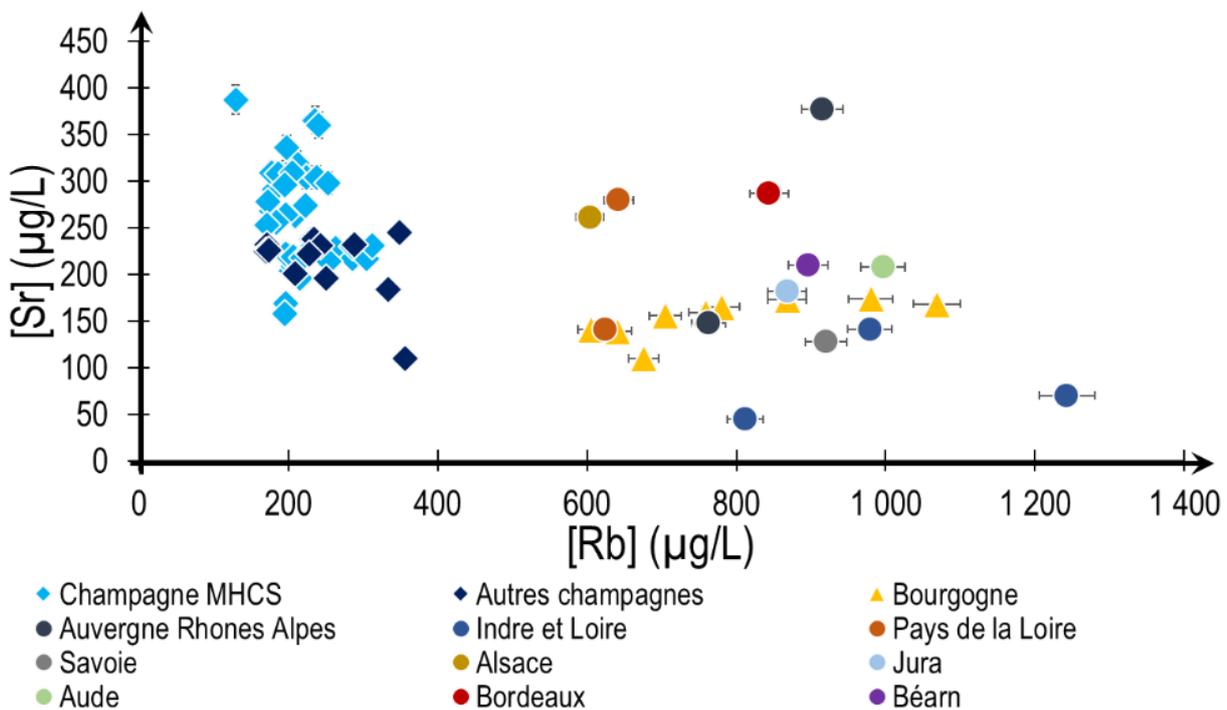


Figure 4-14 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes MHCS, des autres champagnes et des vins effervescents français. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

La figure 4-14 montre que les champagnes et les champagnes MHCS se confondent. Aucune discrimination ne peut donc être faite entre les différents champagnes en se basant sur le couple Rb/Sr.

Au niveau des autres éléments aucune tendance ne se dégage, les champagnes MHCS ne peuvent pas clairement être différenciés des autres champagnes (tableau 4-4).

A contrario, les vins effervescents français sont très bien discriminés, principalement en considérant le rubidium. Le vin effervescent ayant la concentration en Rb la plus de proche de celle des champagnes est un vin d'Alsace ($[Rb]=604 \mu\text{g/L}$) avec une concentration en Rb presque trois fois supérieure à celles des champagnes.

Les vins effervescents de Bourgogne, qui pour certains sont seulement à quelques dizaines de kilomètres des vignes champenoises, sont tous discriminés par la concentration en Rb. Les sols de Bourgogne, malgré leur proximité, sont donc différents des sols champenois. De plus, les sols du sud de la Bourgogne sont influencés par la géologie des Alpes et du Massif Centrale. Cependant, on peut noter l'homogénéité des concentrations en Sr de tous les vins effervescents de Bourgogne (environ $160 \mu\text{g/L}$ en moyenne).

L'assemblage des champagnes, discuté dans le chapitre précédent, et l'homogénéité du sol de champagne a un impact important pour la stabilité des valeurs car même les vins effervescents d'une même région, comme l'Indre et Loire, sont très différents les uns des autres.

Dans tous les cas, aucun vin effervescent français ne peut être confondu avec un champagne.

Les grands vignobles de France sont presque tous représentés par au moins un échantillon dans la figure 4-14. Il semble que le sol de champagne soit assez unique pour permettre la discrimination de tous les autres vins effervescents de France par l'analyse multi-élémentaire. Seuls les autres champagnes ne peuvent être discriminés par cette analyse.

(2) Analyses isotopiques du Sr et B

En suivant la même réflexion que pour l'analyse multi-élémentaires, nous allons tester la précision géographique avec laquelle les isotopies du Sr et du B peuvent identifier un échantillon est étudiée. Nous avons déjà montré que cette méthode permettait de discriminer des vins de plusieurs pays au sein de l'Europe. Nous allons maintenant tester si les isotopies du Sr et du B peuvent discriminer des vins d'un même pays (France), d'une même zone géographique (Champagne-Ardenne et Bourgogne Franche Comté) et d'une même AOC (Champagne).

Les valeurs des mesures isotopiques du Sr et du B des champagnes MHCS, des champagnes non MHCS et les autres vins effervescents français sont regroupées dans le tableau 4-5.

Les champagnes MHCS et les autres champagnes présentent des rapports isotopiques du Sr et du B similaires (tableau 4-5). En suivant, la même réflexion que pour l'analyse élémentaire, les vignobles champenois partagent le même sol. En conséquence, les rapports isotopiques du Sr ne sont pas différents d'une maison à l'autre. De même, l'isotopie du B dépend du pH du sol et potentiellement des pratiques agricoles (les maisons de champagnes ont le même cahier des charges). Avec ce même raisonnement, il est normal de retrouver la même variabilité des rapports isotopiques du B dans les champagnes MHCS que chez les champagnes non MHCS.

	Zone géographique	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SD	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	2SD ‰
Champagne MHCS	Moyenne	0,708112	/	11,5	/
	Médiane	0,708128	/	11,1	/
	2SD	0,00007	/	4,8	/
Autres champagnes	Champagne	0,708053	0,000044		
	Champagne	0,708177	0,000044		
	Champagne	0,708227	0,000031		
	Champagne	0,708050	0,000031	14,09	1,2
	Champagne	0,708055	0,000031	9,1	1,1
	Champagne	0,708008	0,000031	12,3	2,3
	Champagne	0,708009	0,000031	8,08	1
	Champagne	0,708125	0,000031		
	Champagne	0,708037	0,000031	11,39	1,1
	Champagne	0,708010	0,000031	12,02	1,1
	Champagne	0,708099	0,000031		
Champagne	0,708098	0,000031			
Vins effervescents français	Auvergne Rhones Alpes	0,711018	0,000044	/	/
	Auvergne rhone alpes	0,708268	0,000044	/	/
	Indre et Loire	0,709880	0,000044	/	/
	Indre et Loire	0,709686	0,000044	/	/
	Indre et Loire	0,710823	0,000044	/	/
	Pays de la Loire	0,711810	0,000044	/	/
	Pays de la Loire	0,709758	0,000044	/	/
	Savoie	0,708264	0,000044	/	/
	Alsace	0,709178	0,000044	/	/
	Jura	0,708480	0,000044	/	/
	Aude	0,710414	0,000044	/	/
	Bordeaux	0,709644	0,000044	/	/
	Béarn	0,717320	0,000010	/	/
	Bourgogne	0,711150	0,000073	-2,0	1,1
	Bourgogne	0,709999	0,000073	2,2	1,4
	Bourgogne	0,709650	0,000073	0,0	1,5
	Bourgogne	0,710692	0,000073	-2,3	1,4
	Bourgogne	0,711036	0,000073	0,0	1,1
	Bourgogne	0,710185	0,000073	-1,7	2,3
	Bourgogne	0,711071	0,000073	-3,4	1,1
Bourgogne	0,709150	0,000073	0,4	1,2	
Bourgogne	0,710817	0,000073	1,9	1,5	

Cependant, les autres vins effervescents français semblent avoir une isotopie du Sr significativement différente de celle des champagnes pour la très grande majorité d'entre eux.

La figure 4-15 montre les résultats de l'isotopie du Sr de tous les vins effervescents français et de tous les champagnes. La figure 4-16, présente l'isotopie B en fonction de la concentration en B de tous les champagnes et des bourgognes.

La figure 4-15 montre de nouveau la grande homogénéité des champagnes MHCS pour l'isotopie du Sr ainsi que celle des champagnes non MHCS. Les sols de champagnes sont composés principalement de craies et de dolomies et possèdent une isotopie du Sr similaire (Willmes et al., 2018). Comme pour l'analyse élémentaire, l'isotopie du Sr ne peut pas discriminer les différents champagnes entre eux.

Tableau 4-5 : Rapport isotopique du Sr des champagnes non MHCS et des autres vins effervescents français

Les autres vins effervescents de France sont en revanche discriminés par l'isotopie du Sr, ils ont des valeurs significativement différentes de celles des champagnes, excepté pour deux d'entre eux, celui

d'Auvergne Rhône Alpes et celui de Savoie. Ces deux vins ont des rapports isotopiques du Sr qui sont proches de celui des champagnes. L'isotopie du Sr n'est pas suffisante pour les discriminer mais l'analyse multi-élémentaire avait montré qu'ils étaient significativement différents des champagnes considérant la concentration en Rb. Ainsi, le couplage des deux variables (analyse multi-élémentaire et isotopie du Sr) permet d'avoir une discrimination beaucoup plus juste, précise et robuste. Avec cette méthode, tous les vins effervescents français sont discriminés des champagnes.

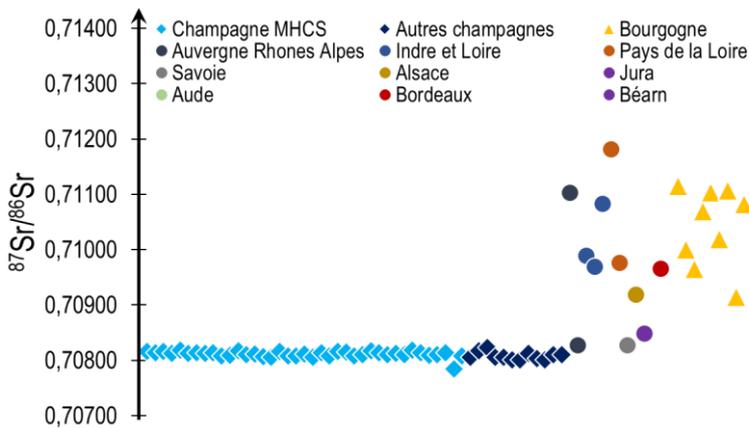


Figure 4-15 : Rapport isotopiques du Sr de tous les champagnes et des vins effervescents français. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

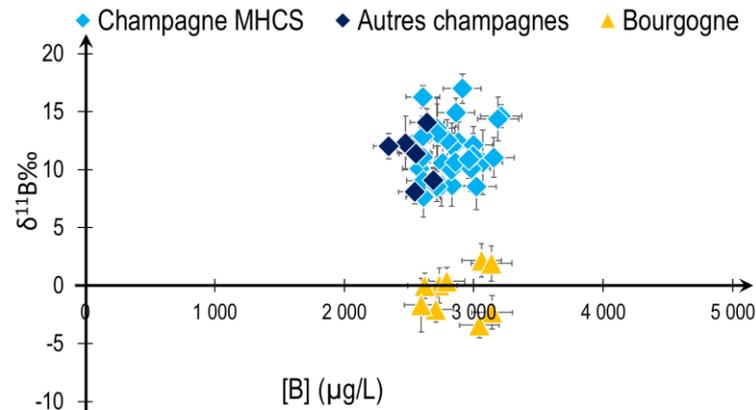


Figure 4-16 : Rapport isotopiques du B de tous les champagnes et des vins de Bourgogne. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

D'autre part, les bourgognes ont une isotopie du Sr très différente de celle des champagnes alors que certains d'entre eux sont seulement à quelques dizaines de kilomètres. L'hétérogénéité de l'isotopie du Sr des bourgognes est due aux sols de la région qui sont différents les uns des autres suivant la zone géographique. L'isotopie du Sr est une mesure très précise puisqu'elle peut discriminer un échantillon de Bourgogne d'un Champagne. Malgré tout, elle est limitée à petite échelle puisqu'elle ne peut pas différencier un champagne d'un autre.

La figure 4-16 montre les similarités entre l'isotopie du B des champagnes MHCS et des autres champagnes. Ils ne peuvent donc pas non plus être discriminés par cette analyse. En revanche, l'isotopie du B des échantillons de Bourgogne est nettement différente de celles des champagnes malgré leur concentration similaire en B. Le pH des sols de Bourgogne doit différer de celui des sols de l'AOC Champagne, et ainsi modifie l'isotopie du B des vins de Bourgogne. Cette modification peut également être due à des pratiques agricoles différentes (engrais, chaulage, etc...). L'isotopie du B est également très précise à petite échelle car elle permet de discriminer les échantillons de Bourgogne pourtant très proches géographiquement des vignes de l'AOC Champagne.

Cette étude a permis de montrer l'efficacité de l'analyse multi-élémentaire et de l'isotopie du Sr et du B pour discriminer les champagnes des vins effervescents français. Toutefois, la méthode est limitée en raison de l'impossibilité de différencier les différentes marques de champagnes entre elles par ces analyses.

iv) Chimométrie

Dans les parties précédentes, nous avons essayé de discriminer les vins effervescents européens de champagnes en corrélant deux variables simultanément. Avec l'utilisation de l'analyse de données multivariée, les discriminations entre les champagnes devraient être encore plus marquées. De plus, à l'aide de ces outils statistiques les variables spécifiques de chaque type d'échantillon et de chaque origine pourront être identifiées.

Il a en effet montré que l'analyse de données multivariées appliquée au traitement des données élémentaires et isotopiques des vins a permis de résoudre diverses questions concernant l'authenticité et la détermination de l'origine géographique (Azcarate et al., 2015; Martin et al., 2012; Tian et al., 2017).

Pour tous les échantillons, nous avons traité les données issues de l'analyses élémentaires et isotopiques du Sr, Pb et B par l'analyse en composantes principales (ACP) à l'aide du logiciel SIMCA® dans le but d'évaluer le potentiel discriminant des variables élémentaires et isotopiques. Plusieurs ACP ont été réalisées suivant le type d'échantillons. Les données ont été prétraitées en étant centrées réduites par le logiciel. Une ACP sur les champagnes et les proseccos et une autre sur les champagnes et les cavas ont tout d'abord été traitées avec toutes les variables (multi-élémentaires et isotopiques) puis les variables qui ne contribuaient pas ou très peu aux composantes principales 1 et 2 (CP1 et CP2) ont été éliminées petit à petit afin d'obtenir les ACP présentées dans la figure 4-17 pour les champagnes/proseccos et la figure 4-18 pour les champagnes/cavas. Les variables utilisées sont donc les variables les plus intéressantes pour comparer et séparer ces individus (échantillons)

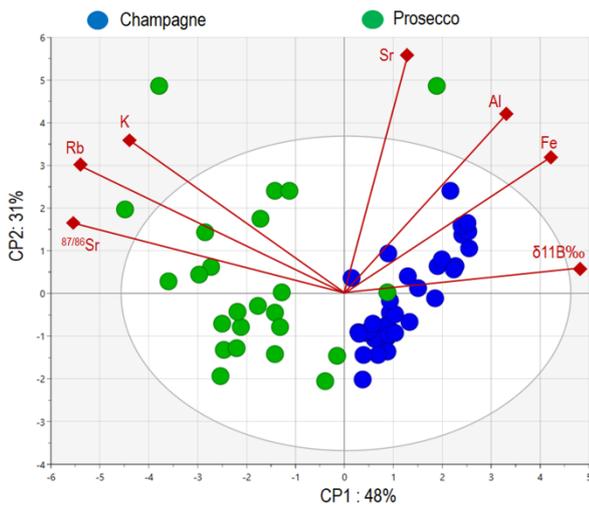


Figure 4-17 : ACP sur les champagnes et les proseccos

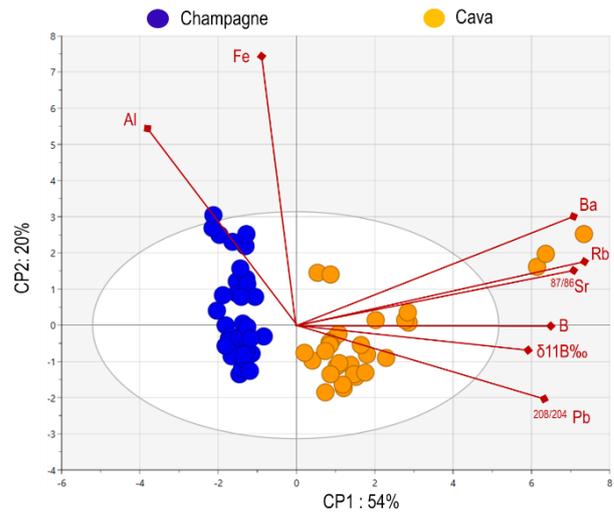


Figure 4-18 : ACP sur les champagnes et les cavas

Les deux ACP indiquent que les champagnes peuvent être identifiés très distinctement des cavas et assez distinctement des proseccos en utilisant plusieurs variables.

Dans la figure 4-17, les deux premières composantes de l'ACP expliquent 79% de la variance totale, les CP1 (composante principale 1) et CP2 (composante principale 2) en représentent respectivement 48 % et 31 %. CP1 et CP2 ont été choisies parce qu'elles permettaient la représentation la plus fidèle entre les échantillons. Deux groupes, champagnes et proseccos, sont distingués par les concentrations élémentaires du K, Rb, Al, Fe et par l'isotopie du Sr et du B qui apparaissent comme des variables d'intérêt pour différencier un champagne d'un prosecco. Dans la figure 4-17, ce sont les variables Rb et K qui sont discriminantes et corrélées car, comme vu précédemment, les sols de l'AOC Prosecco sont plutôt argileux et siliceux soit un sol riche en K et donc riche en Rb (Derron, 2004). On retrouve aussi la variable de la concentration en Rb qui est discriminante, une marque caractéristique des proseccos comme observé dans la partie précédente.

Le même travail a été réalisé avec les échantillons de cavas (figure 4-18). L'ACP explique 74% de la variance totale, les CP1 et CP2 en représentent respectivement 54 % et 20%. Deux groupes, champagnes et cavas, sont clairement distingués par les concentrations élémentaires de l'Al, Ba, Rb, B et par l'isotopie du Sr, du Pb et du B. Ces variables sont des variables d'intérêt pour différencier un champagne d'un cava. Dans la figure 4-18, on voit que les variables B, Rb, Ba, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{11}\text{B}\text{‰}$ sont très discriminantes et corrélées entre elles. En effet, ces variables ont toutes de forts liens avec le type de sol et son pH. Les variables discriminantes ne sont pas les mêmes que pour les proseccos même si certaines sont communes. Par exemple, la variable concentration en B est peu utile pour discriminer un prosecco d'un champagne cependant elle est très utile pour discriminer un cava.

La connaissance des particularités de chaque échantillon et de son origine pourra être utile lorsqu'il faudra identifier un échantillon inconnu. Des valeurs élevées de la concentration en B et de son isotopie sont une marque caractéristique des cavas comme observés dans la partie précédente.

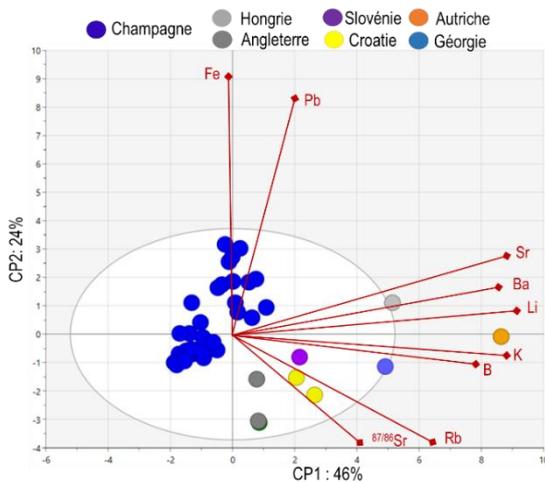


Figure 4-19 : ACP sur les champagnes et les vins effervescents européens

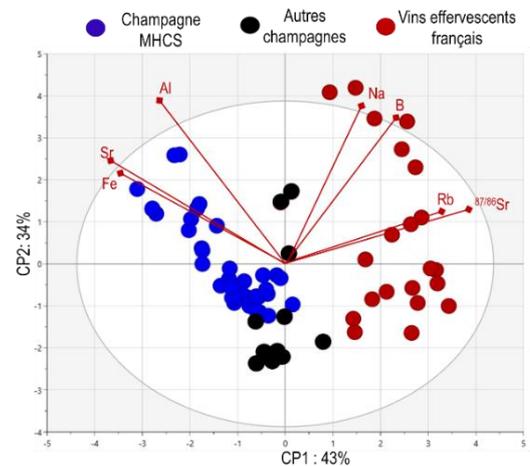


Figure 4-20 : ACP sur les champagnes et les vins français

De même, une ACP a été réalisée pour les autres vins effervescents européens (figure 4-19) et pour les vins effervescents français (figure 4-20). Dans la figure 4-19, l'ACP explique 72% de la variance totale, les CP1 et CP2 en représentent respectivement 46 % et 24%. Les champagnes forment un groupe et les autres vins effervescents européens sont distribués de façon éparse sur le diagramme. Les variables discriminantes pour distinguer les champagnes des vins européens sont le Sr, le Ba, le Li, le K, le B, le Rb et l'isotopie du Sr. On retrouve la plupart des variables utiles pour discriminer les cavas et les proseccos.

Dans la figure 4-20, l'ACP explique 77% de la variance totale, les CP1 et CP2 en représentent respectivement 43 % et 34%. Deux groupes, champagnes MHCS / autres champagnes et vins effervescents français, sont clairement distingués par les concentrations élémentaires de l'Al, Sr, Fe, Na, B, Rb et de l'isotopie Sr. Comme pour les vins effervescents européens, on retrouve la plupart des variables utiles pour discriminer les cavas et les proseccos.

On peut noter que l'isotopie du Pb, les concentrations en Pb et en Fe ne sont pas des variables d'intérêt pour discriminer les champagnes des vins effervescents européens et français. L'isotopie du Pb n'est pas une variable permettant de discriminer à petite et moyenne échelle. Au sein de l'Europe, les contaminations en Pb semblent avoir les mêmes sources et donc son isotopie Pb n'est pas pertinent pour la discrimination d'origine des vins.

Ainsi, chaque groupe est discriminé par une ou plusieurs variables suivant son origine. Certains échantillons, comme les proseccos ou les cavas, ont des tendances remarquables (respectivement les concentrations en Rb, Sr, B et l'isotopie du B) au sein de ces variables qui pourront être utilisées pour l'identification de bouteilles inconnues.

c) Vins Effervescents Non Européens

Dans la partie précédente, il a été démontré que les analyses élémentaires et isotopiques du Sr et du B permettaient une certaine discrimination des cavas et proseccos des champagnes. A plus grande échelle, ces variables et/ou une combinaison de ces variables ont aussi permis de discriminer tous les échantillons de vins effervescents d'Europe par rapport aux champagnes. A plus petite échelle, les vins effervescents français ont également pu être différenciés. Les vins du Bordelais, de l'Indre et Loire, du Pays de la Loire et même les bourgognes ont pu être discriminés à l'aide de l'analyse élémentaire et à l'isotopie du Sr. Seuls, les champagnes non MHCS n'ont pas pu être différenciés des champagnes MHCS avec ces méthodes d'analyse.

Dans cette partie, l'échelle sera étendue aux vins effervescents du monde entier pour tester la précision à très grande échelle de ces variables. Des échantillons de vins effervescents d'Afrique du Sud (5), d'Australie (5), des Etats-Unis (2), du Brésil (2), du Chili (1), de l'Inde (1), de Nouvelle-Zélande (1), d'Argentine (1) et de Chine ont été obtenus et analysés. Ces échantillons vont être tout d'abord discriminés par les caractéristiques qu'ils ont acquis par échange avec le sol puis avec l'atmosphère.

i) Traçage du sol

Les variables connus pour permettre de tracer le sol sont le Li, Rb, Sr, B, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{11}\text{B}\text{‰}$ (Paul P. Coetzee & Vanhaecke, 2005; P.P. Coetzee et al., 2014; Di Paola-Naranjo et al., 2011; Durante et al., 2013; Epova et al., 2019; Guo et al., 2016; Marchionni et al., 2013; Petrini et al., 2015; Vorster et al., 2010). Ces variables donnent des informations sur la roche mère qui compose le sol, l'âge, le type de sol et le pH du sol.

Le tableau 4-6 regroupe les données des concentrations en Li, B, Rb, Sr, Pb, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\delta^{11}\text{B}\text{‰}$ de tous les échantillons non Européens.

Produit	Pays	B	Li	Rb	Sr	Pb	^{87/86} Sr	2SD	δ11B‰	2SD ‰
		mg/L	µg/L							
Champagne	Moyenne	2,84	3,9	216	260	13	0,708112	/	11,5	/
	Médiane	2,83	3,3	206	253	8	0,708128	/	11,1	/
	SD	0,2	1,6	39	54	10	0,00007	/	4,8	/
Vins effervescents Non européens	Afrique du Sud	3,6 +/- 0,2	5,4 +/- 0,3	1857 +/- 56	505 +/- 20	43 +/- 2,2	0,712716	0,000014	25,2	1,3
	Afrique du Sud	5,5 +/- 0,3	18,5 +/- 0,9	443 +/- 13	647 +/- 26	11 +/- 56	0,713150	0,000014	26,7	1,8
	Afrique du Sud	4,5 +/- 0,2	4,0 +/- 0,2	952 +/- 29	270 +/- 11	3,3 +/- 0,6	0,710463	0,000014	10,6	1,3
	Afrique du sud	3,7 +/- 0,2	3,6 +/- 0,2	263 +/- 8	309 +/- 12	40 +/- 2	0,710516	0,000073	30,0	2,1
	Afrique du sud	2,8 +/- 0,1	3,1 +/- 0,2	1979 +/- 59	434 +/- 17	26 +/- 1,3	0,711422	0,000073	23,0	1,3
	Australie	3,3 +/- 0,2	5,2 +/- 0,3	1646 +/- 49	351 +/- 14	8,7 +/- 0,4	0,715494	0,000014	18,8	1,7
	Australie	3,7 +/- 0,2	3,3 +/- 0,2	1383 +/- 41	733 +/- 29	2,4 +/- 0,1	0,706876	0,000073	24,0	2,1
	Australie	2,8 +/- 0,1	0,6 +/- 0,03	2502 +/- 75	196 +/- 8	6,2 +/- 0,3	0,712070	0,000073	18,7	2,1
	Australie	4,2 +/- 0,2	5,0 +/- 0,3	2552 +/- 77	431 +/- 17	6,3 +/- 0,3	0,715451	0,000073	28,6	0,8
	Australie	3,2 +/- 0,2	4,2 +/- 0,2	1531 +/- 46	518 +/- 21	6,1 +/- 0,3	0,709526	0,000082	28,6	2,8
	USA	3,7 +/- 0,2	26,9 +/- 1,3	1419 +/- 43	543 +/- 22	10,6 +/- 0,5	0,706573	0,000082	13,6	1,1
	USA	5,2 +/- 0,3	14,5 +/- 0,7	1729 +/- 52	346 +/- 14	10,6 +/- 0,5	0,706872	0,000014	5,8	1,1
	Brésil	4,5 +/- 0,2	9,7 +/- 0,5	3242 +/- 92	422 +/- 17	12,8 +/- 0,6	0,714633	0,000082	-4,2	1,8
	Brésil	4,8 +/- 0,2	6,9 +/- 0,3	4834 +/- 145	490 +/- 20	7,9 +/- 0,4	0,717817	0,000014	-4,0	1,3
	Chili	4,5 +/- 0,2	4,8 +/- 0,2	1514 +/- 45	641 +/- 26	9,8 +/- 0,5	0,706048	0,000082	21,9	1,7
	Inde	5,1 +/- 0,3	4,6 +/- 0,2	1224 +/- 37	512 +/- 20	12,4 +/- 0,6	0,709557	0,000014	25,2	1,3
	Nouvelle Zelande	3,2 +/- 0,2	6,0 +/- 0,3	734 +/- 22	809 +/- 32	2,8 +/- 0,1	0,707821	0,000082	12,2	1,1
	Argentine	6,3 +/- 0,3	81 +/- 4,1	414 +/- 12	477 +/- 19	12,4 +/- 0,6	0,709122	0,000014	8,9	1,8
Chine	6,8 +/- 0,3	113 +/- 5,7	617 +/- 19	985 +/- 39	22 +/- 1,1	0,711519	0,000014	7,5	1,1	

Tableau 4-6 : Concentrations du Li, B, Rb, Sr, Pb et l'isotopie du Sr et B des vins effervescents non européens et de la moyenne/médiane des Champagnes.

Certains vins, plus particulièrement ceux d'Amérique du Sud ont une plus forte concentration en Li que tous les autres échantillons. En effet les sols d'Amérique du Sud en particulier les sols Argentins sont très riche en Li comme observé par Di Paola-Naranjo et al., 2011 pour quelques vins Argentins. La concentration en Rb est extrêmement élevée pour les deux échantillons brésiliens (entre 3 et 5 mg/L) ce qui représente entre 15 et 25 fois plus que la valeur moyenne des champagnes.

Pour tous ces échantillons, l'isotopie du Sr est strictement différente de celle des champagnes.

Dans la figure 4-21, la concentration en Rb et l'isotopie du Sr ont été combinées pour discriminer tous les échantillons non Européens des champagnes.

Cette représentation montre la grande homogénéité des champagnes en ce qui concerne la concentration en Rb et les rapports isotopiques ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr alors que ces paramètres se distribuent sur uen gamme de valeurs plus large dans le cas les vins effervescents non européens. L'agrandissement de la figure 4-21 permet de montrer qu'aucun échantillon ne recoupe les valeurs des champagnes. Même si l'échantillon de Nouvelle-Zélande a un rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr très proche de celui des champagnes, il a une

concentration en Rb 2 à 3 fois supérieure. La combinaison de l'analyse élémentaire et de l'isotopie du Sr permet une discrimination précise de l'origine d'un produit même à l'échelle mondiale.

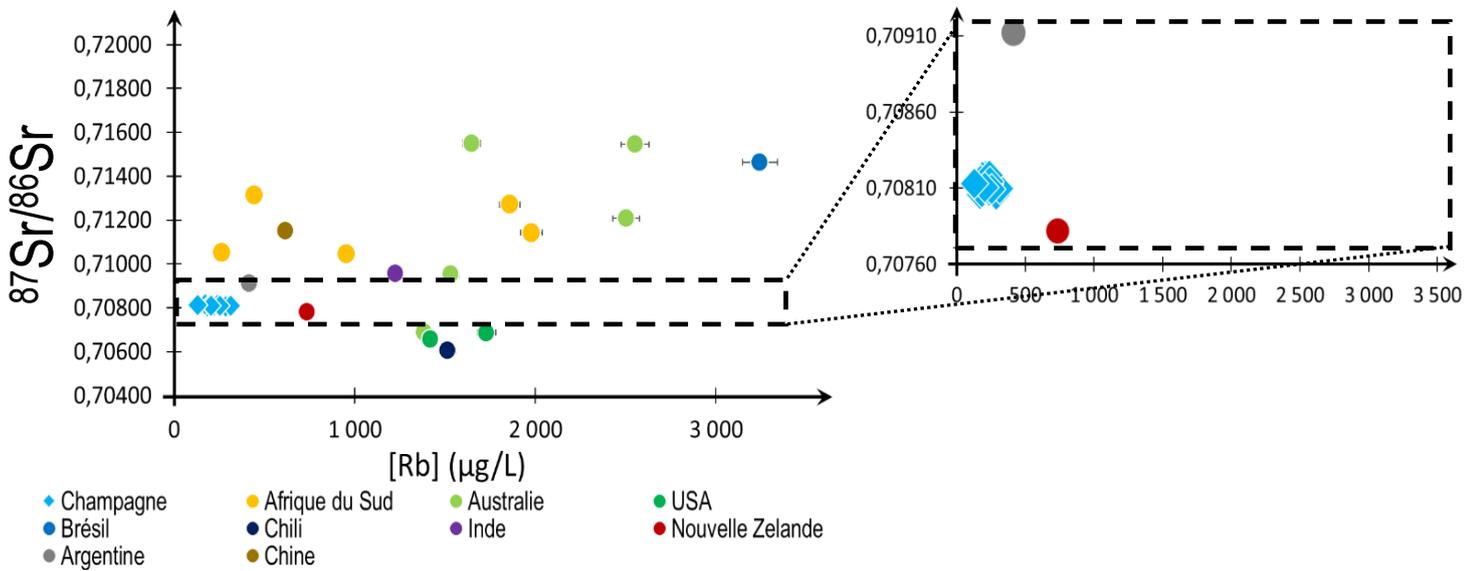


Figure 4-21 : Rapports isotopiques du Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des vins effervescents non européens. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

L'isotopie du B a permis de discriminer les champagnes des cava, des proseccos et des vins effervescents français. Il est donc intéressant de connaître son potentiel sur une échelle étendue aux vins hors de l'Europe ?

L'isotopie du B en fonction de la concentration en B est représenté sur la figure 4-22 pour tous les vins effervescents non européens. Les échantillons au sein de certains pays sont différents comme on peut l'observer pour l'Afrique du Sud alors que les champagnes, les vins australiens et brésiliens semblent relativement homogènes.

Malgré tout, à plus grande échelle, il semble que l'isotopie du B soit plus limitée pour discriminer les vins. Le pH et le type de sol de champagne ne sont pas uniques au monde, il est donc logique de trouver quelques vins avec des valeurs similaires aux champagnes. Deux vins effervescents australiens, un américain et un de Nouvelle Zélande sont tous les quatre très proches des valeurs des champagnes et pour deux d'entre eux leurs valeurs sont similaires à celles des champagnes. Le pH et type de sol où les vignes néozélandaises ont poussé doivent être similaire à ceux du sol de champagne. Les pratiques agricoles ont également pu modifier l'isotopie du B. En effet, les vignobles sud-africains, californiens et australiens sont très souvent irrigués par les viticulteurs en raison d'un climat chaud et sec. La grande majorité de ces échantillons semblent avoir une isotopie B assez élevée (>15‰) qui peut être potentiellement liée en partie aux pratiques de l'irrigation.

Toutefois, quelques particularités peuvent être notées comme pour les vins brésiliens qui ont une caractéristique en isotopie du B, négative entre -5 et 0‰.

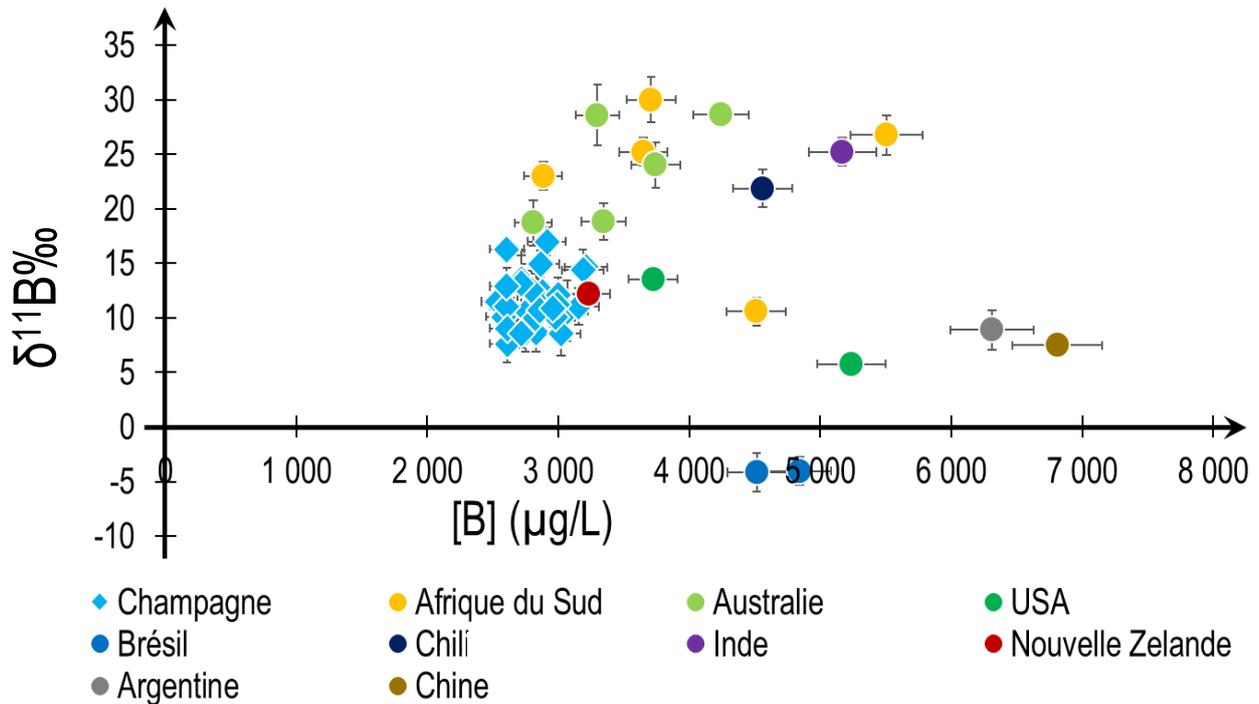


Figure 4-22 : Rapports isotopiques du B en fonction de la concentration en B de tous les champagnes et des vins effervescents non européens. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

L'isotopie du B apparaît donc intéressante pour certains échantillons mais cette variable seule ne peut pas discriminer tous les vins effervescents hors Europe des champagnes.

ii) Traçage par l'atmosphère

Au cours des trois dernières décennies, l'isotopie du plomb en tant qu'outil de discrimination d'origine a donné des résultats prometteurs. Dean et al., 1990 ont publié des travaux novateurs sur l'utilisation des rapports isotopiques du Pb pour tracer l'origine géographique des aliments. Ils ont décrit la différence entre les compositions isotopiques du plomb dans la poudre de lait européenne et australienne. Le rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtenu pour le lait australien correspondait à une signature de plomb correspondant au gisement de minerai domestique de Broken Hill. Le plomb est souvent un contaminant présent dans les aérosols. Les sources de plomb sont nombreuses, la plus connue pour tracer les vins était sa présence dans les essences plombées. Chaque pays ou continent a ses propres sources de contamination en Pb. Les isotopes du Pb peuvent être un critère de contrôle puissant pour la discrimination à grande échelle (inter pays ou inter continents) (Barbaste et al., 2002; Epova et al., 2020; Larcher et al., 2003; Mihaljevič et al., 2006).

Pour cela, l'isotopie du plomb a été mesurée dans les vins effervescents non européens, les résultats sont présentés dans le tableau 4-7.

Produit	Pays	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2SD	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2SD
Champagne	Moyenne	38,14188654	/	15,62316186	/	18,14951175	/	2,101985491	/	0,860785801	/
	Médiane	38,15349202	/	15,62398323	/	18,15559607	/	2,100668834	/	0,860575294	/
	2SD	0,164523052	/	0,021124756	/	0,17829948	/	0,01200665	/	0,007609702	/
Vins effervescents Non européens	Afrique du sud	38,315	0,006	15,640	0,003	18,339	0,0003	2,0893	0,0003	0,8528	0,0003
	Afrique du sud	38,909	0,006	15,684	0,003	18,982	0,0003	2,0499	0,0003	0,8262	0,0003
	Afrique du sud	38,217	0,010	15,624	0,004	18,264	0,0066	2,0923	0,0005	0,8554	0,0001
	Afrique du sud	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Afrique du sud	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Australie	38,667	0,006	15,663	0,003	18,664	0,0003	2,0716	0,0003	0,8391	0,0003
	Australie	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Australie	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Australie	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Australie	39,032	0,020	15,695	0,008	19,041	0,0122	2,0499	0,0005	0,8243	0,0001
	USA	38,911	0,020	15,669	0,008	18,909	0,0122	2,0578	0,0005	0,8286	0,0001
	USA	38,439	0,006	15,636	0,003	18,500	0,0003	2,0777	0,0003	0,8451	0,0003
	Brésil	38,044	0,112	15,614	0,039	18,082	0,0106	2,1039	0,0048	0,8635	0,0017
	Brésil	38,330	0,006	15,635	0,003	18,371	0,0003	2,0861	0,0003	0,8510	0,0003
	Chili	38,848	0,020	15,670	0,008	18,904	0,0122	2,0553	0,0005	0,8290	0,0003
	Inde	38,325	0,006	15,635	0,003	18,299	0,0003	2,0943	0,0003	0,8544	0,0003
	Nouvelle Zelande	38,862	0,005	15,681	0,003	18,905	0,0006	2,0556	0,0002	0,8294	0,0001
Argentine	39,340	0,006	15,723	0,003	19,434	0,0003	2,0243	0,0003	0,8090	0,0003	
Chine	38,208	0,006	15,606	0,003	18,141	0,0003	2,1061	0,0003	0,8602	0,0003	

Tableau 4-7 : Rapport isotopiques du Pb des vin effervescents non européens et de la moyenne/médiane des champagnes

D'après le tableau 4-7, les valeurs des rapports isotopiques des champagnes ne sont pas stables car, comme détaillé dans le chapitre III, l'isotopie du Pb dépend de la source en Pb mais aussi de l'année de récolte des raisins. Les raisins récoltés en 1983 étaient plus riches en plomb que les raisins de 2012 car les aérosols des années 80 étaient plus contaminés en Pb à l'époque car les essences plombées étaient encore autorisées. C'est pourquoi contrairement à l'isotopie du Sr, l'isotopie du Pb n'est pas homogène au sein des champagnes mais cette caractéristique pourrait permettre de dater les bouteilles de champagnes authentiques et de discriminer les vins d'autres continents par rapport aux champagnes (figure 3-4).

Une différenciation plus fiable des vins d'origine européenne et non européenne peut être obtenue en traçant les rapports isotopiques ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb en fonction des rapports isotopiques ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb comme présenté dans la figure 4-23. L'introduction de données sur l'isotope géogénique ²⁰⁴Pb dans les études environnementales reflète la contribution des sources naturelles de Pb (Ellam, 2010). En combinant les isotopes radiogéniques ²⁰⁸Pb et ²⁰⁶Pb, on peut tenir compte simultanément de la multiplicité des émissions de Pb existantes (Ellam, 2010). Négrel, 2008 a souligné la prédominance du plomb d'origine

géogénique dans les sites agricoles européens. Par conséquent, l'utilisation des rapports $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ peuvent permettre de déterminer l'origine des vins.

La détection de l'isotope mineur ^{204}Pb exige une précision instrumentale très fine parce que son abondance ne représente que 1 % du plomb total. L'utilisation de MC-ICP-MS permet d'atteindre ce niveau requis de précision.

Alors que les échantillons de champagnes sont étroitement regroupés dans l'intervalle 37,9 - 38,2 pour le rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et entre 17,9 et 18,3 pour le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, les vins effervescents non européens sont majoritairement dispersés dans l'intervalle 38,3 - 39,3 pour le rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et entre 18,3 et 19,4 pour le rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

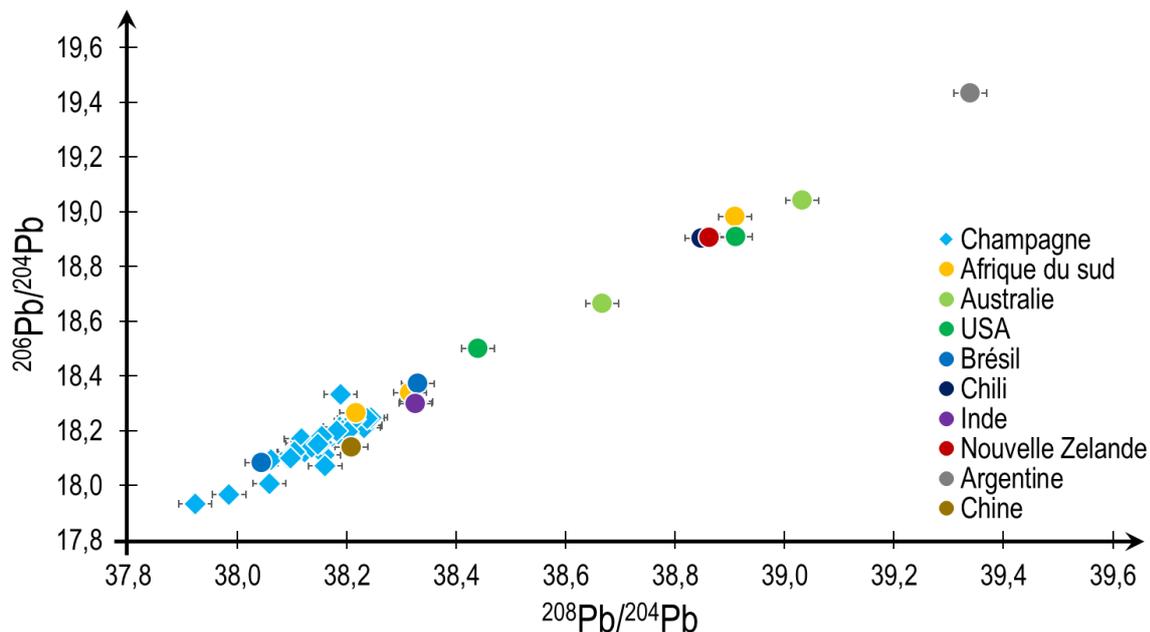


Figure 4-23 : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des champagnes et des vins effervescents non européens. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Ainsi d'après la figure 4-23, la plupart des vins effervescents non européens sont différenciés par l'isotopie du Pb. Il a été montré dans différentes études que l'isotopie du Pb soit utile pour la discrimination à très grande échelle comme observé dans (Epova et al., 2020; Larcher et al., 2003; Mihaljevič et al., 2006). Il permet de différencier les différentes sources de plomb de zones (pays ou continents) (Grousset et al., 1994; Monna et al., 1997; Sen et al., 2016).

Actuellement, la décroissance du plomb dans les aérosols rend difficile la mesure de son isotopie pour la traçabilité alimentaire. La commercialisation des essences sans plomb a commencé dans les années 80 et depuis la quantité de plomb dans les aérosols diminue. La plante absorbe de moins en moins de plomb et les quantités retrouvés dans le fruit sont également plus faibles. Les teneurs en plomb dans les vins plus faibles depuis l'interdiction de son utilisation dans les essences. Par exemple, la teneur dans

un champagne de 1983 est de 45 µg/L alors qu'elle est seulement de 5 µg/L pour un vin de 2016. Ces faibles concentrations rendent l'isotopie du Pb de plus en plus difficile à mesurer avec précision et cause également une perte d'information des sources de contamination. En effet, le marquage du plomb lié à la contamination atmosphérique se retrouve dilué par les autres sources de plomb (sol, processus d'élaboration) qui avant représentait un pourcentage négligeable de la quantité de Pb totale mais aujourd'hui cela représente une partie significative.

iii) Chimométrie

La chimométrie a été utilisée pour discriminer les vins effervescents non européens des Champagnes par l'analyse de données multivariée.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 4-24. L'ACP indique que les champagnes peuvent être identifiés très distinctement des vins effervescents non européens en utilisant plusieurs variables. Les CP1 et CP2 représentent respectivement 41 % et 34 % de la variance totale. Les champagnes forment un groupe isolé et les vins effervescents non européens sont dispersés sur les plans CP1 et CP2. Les variables discriminantes sont l'Al, Fe, B, Ba, Sr, Rb, et l'isotopie du Pb. Il faut noter que l'isotopie du Sr, qui a toujours été une variable d'intérêt pour discriminer les cava, les proseccos, les vins effervescents français et tous les autres vins effervescents européens des champagnes, n'est ici pas une variable d'intérêt. L'isotopie du Sr n'est représentative ni sur CP1, ni sur CP2 et n'est donc pas présente sur l'ACP. A très grande échelle, l'isotopie du Sr qui est dépendante du type de sol où la vigne a poussé devient une variable moins spécifique. A très grande échelle, la probabilité de trouver des sols avec des caractéristiques similaires à celles des sols champenois devient plus grande. Le même raisonnement peut être fait pour l'isotopie du B. Toutefois, les concentrations en Sr, Rb, Al, Fe et B restent des variables d'intérêt pour la discrimination.

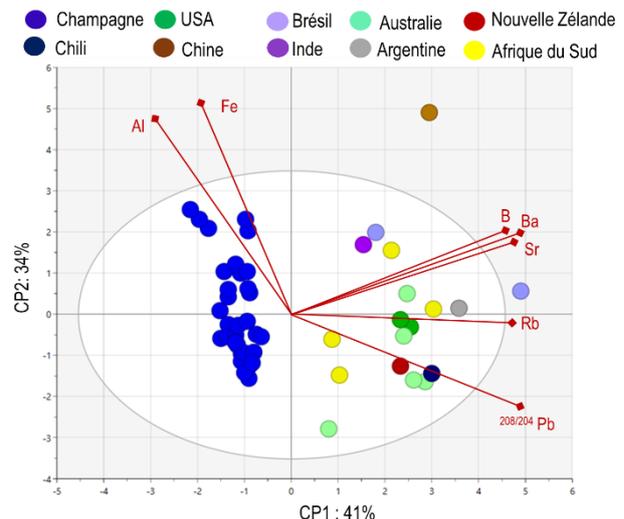


Figure 4-24 : ACP pour discriminer les champagnes des vins effervescents non européens

Ainsi, l'isotopie du Pb a pu être identifiée comme la variable la plus discriminante pour différencier les champagnes des vins effervescents non européens, alors qu'elle ne l'était pas pour les échantillons européens. L'outil statistique montre une nouvelle fois que cette variable est utile pour la discrimination à grande échelle (inter continental). Cette variable serait donc susceptible de permettre d'obtenir des informations pour l'authentification des bouteilles d'origines inconnues.

Une représentation en 3D obtenue en combinant les trois variables isotopiques observables est présentée (figure 4-25). Une première dimension trace le type et l'âge du sol (isotopie du Sr), une seconde la contamination atmosphérique (isotopie du Pb) et une dernière les caractéristiques du sol et les pratiques agricoles (isotopie du B). Les champagnes sont regroupés alors que les vins effervescents non européens sont distribués de façon plus hétérogène. En prenant en compte, ces trois variables la précision de la discrimination devient très grande car elles permettent de cerner les trois axes principaux retraçant « l'histoire » des échantillons et leurs caractéristiques.

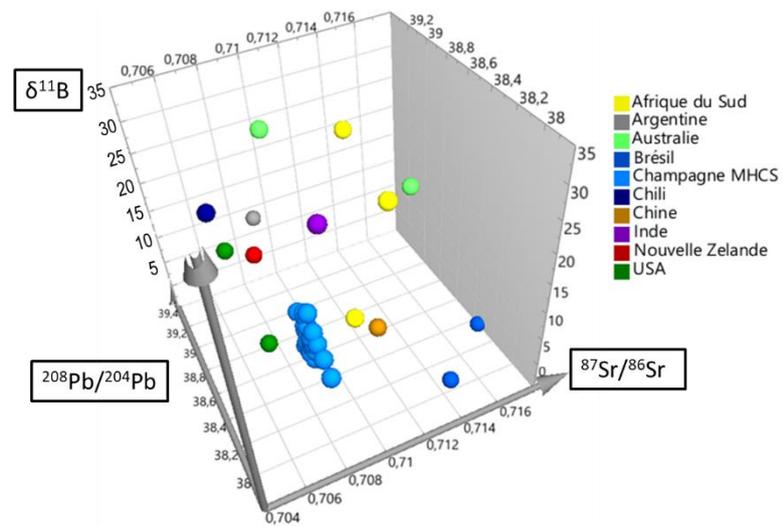


Figure 4-25 : Diagramme 3D de l'isotopes Pb, Sr et B des champagnes MHCS et des vins effervescents non européens

Ainsi, l'analyse élémentaire et l'isotopie du Sr, Pb et B permettent de discriminer distinctement les vins effervescents hors Europe des champagnes. Les isotopies du Sr et B apparaissent limités à très grande échelle mais l'isotopie du Pb permet d'élargir la discrimination à une très grande échelle. La combinaison de ces variables permet de différencier les champagnes de tous les vins effervescents du monde. Chaque variable a son intérêt et comble les imprécisions des autres variables.

d) Identification de Contrefaçons

Au cours de cette étude, l'entreprise MHCS via l'équipe d'experts juristes responsables de la marque, répartis sur le terrain des différents marchés mondiaux, nous a soumis plusieurs cas de contrefaçons potentielles saisies à travers le Monde.

Plusieurs bouteilles suspectes ont pu être obtenues de cette façon et envoyées à Epernay en Champagne au siège de MHCS. Les bouteilles suspectes ont tout d'abord été analysées de façon visuelle en observant les codes gravés sur la bouteille, les codes lots sur la contre-étiquette, la capsule, le placement de l'étiquette et sa taille.

Suite à ces observations, une hypothèse sur l'authenticité de la bouteille est émise.

Ensuite, la bouteille (ou un aliquot) a été envoyé envoyée afin de réaliser des analyses multi-élémentaire et isotopique du contenu pour confirmer ou infirmer l'hypothèse émise par l'expert.

i) Description des échantillons

Au cours de ces trois années de thèse, au minimum 12 bouteilles potentiellement contrefaites ont été identifiées. Les photos de ces bouteilles suspectes, des bouteilles authentiques correspondantes et l'hypothèse des experts sur l'authenticité de chaque échantillon sont présentées dans la figure 4-26.

Contrefaçons					Photo indisponible
Codes	CF 2 CF 3 CF 5	CF 1 CF 6 CF 8	CF 7	CF 4	CF 9, 10, 11, 12
Hypothèse Visuelle	Probablement contrefaits	Probablement contrefaits	Probablement contrefait	Probablement authentique	Probablement contrefaits
Bouteilles authentiques					

Figure 4-26 : Photos des bouteilles contrefaites en vis à vis des bouteilles authentiques et l'avis sur l'authenticité après analyse visuelle de l'expert

On notera la grande ressemblance entre les bouteilles contrefaites et authentiques et seul un expert est capable de déceler les différences par un examen visuel. Il s'aide également des codes sur l'étiquette, la contre-étiquette, le verre et le bouchon pour émettre son hypothèse.

Suite à cette expertise, la plupart des bouteilles suspectes ont été identifiées comme étant des contrefaçons. Seul un échantillon suspect semble être authentique, cet échantillon devrait donc avoir les mêmes caractéristiques que les champagnes lors de l'analyse chimique.

Ainsi le but de cette étude est d'analyser ces échantillons suspects et d'affirmer ou réfuter l'hypothèse visuelle en comparant les analyses élémentaires et isotopiques à la base de données obtenue pour les champagnes (chapitre 3). De plus, une hypothèse sur l'origine des bouteilles suspectes pourra être émise si l'échantillon est confirmé comme étant un faux.

ii) Analyse chimique

Lors de la deuxième et troisième partie de ce chapitre, l'intérêt et l'efficacité des analyses multi-élémentaire et isotopique du Sr, Pb et B ont été démontrés pour un nombre important de vins effervescents. Cette méthode permet de discriminer les cava espagnols et les prosecco italiens qui sont les vins effervescents les plus produits au monde avec les champagnes. Elle s'est avérée également utile pour différencier les champagnes de tous les autres vins européens. De même, à plus petite échelle, les vins effervescents français ont pu être discriminés, seuls les autres champagnes (non MHCS) n'ont pu être différenciés. A l'échelle mondiale, l'isotopie du Pb et le couplage des variables ont permis d'obtenir une différenciation nette.

Chaque échantillon possède sa propre signature et une ou plusieurs caractéristiques (variables d'intérêts) pour le discriminer. La conclusion des premières parties est qu'aucune variable (élémentaire ou isotopique du Sr, Pb et B) seule ne peut discriminer tous les échantillons. Un couplage de deux ou plusieurs d'entre elles améliore la possibilité d'identifier la région d'origine de manière plus ciblée. Les variables les plus utiles pour discriminer efficacement un échantillon dépendent principalement de l'origine de cet échantillon. Par exemple, un cava à une forte concentration en B et l'isotopie de cet élément élevée, un prosecco à une forte concentration en Rb mais en teneur faible en Sr, un vin non européen a une isotopie du Pb très différente des champagnes, etc...

Nous nous proposons d'appliquer cette méthode (analyses multi-élémentaire et isotopiques du Sr, Pb et B) pour essayer d'authentifier les 12 bouteilles suspectes. Pour chacun d'entre elles, son équivalente authentique a été analysée dans le but d'une comparaison juste et précise.

(1)Analyse Multi-élémentaire

Les concentrations issues de l'analyse multi-élémentaire des 12 échantillons suspects sont données dans le tableau 4-8. Les teneurs médianes et moyennes obtenues pour les champagnes sont également reportés pour comparaison.

Il apparait qu'au sein des contrefaçons beaucoup d'éléments présentent des concentrations différentes de valeurs des champagnes MHCS. Les concentrations en Li et en B sont élevées pour la plupart des contrefaçons. Aucune différence majeure pour l'Al, le Mn et le Fe ne peut être notée.

En revanche, la plupart des contrefaçons ont des concentrations en Cu très importantes (>100 µg/L). La présence de Cu est souvent conditionnée par les pratiques agricoles et notamment par les pratiques de viticulture biologique qui autorisent l'utilisation de la bouillie bordelaise à base de sulfate de cuivre.

D'autres sources peuvent être à l'origine des variations des teneurs en cuivre. Le cuivre semble aussi être un bon discriminant pour certains échantillons.

Produit	Code	B	Fe	Al	Mn	Li	Cu	Rb	Sr	Pb
		mg/L				µg/L				
Champagne MHCS	Moyenne	2,84	1,69	0,90	0,81	3,9	36	216	260	13
	Médiane	2,83	1,34	0,90	0,78	3,3	34	206	253	8
	SD	0,2	0,4	0,2	0,2	1,6	8	39	54	10
Contrefaçons de Champagne MHCS	CF 1	4,02 +/- 0,2	0,8 +/- 0,04	0,6 +/- 0,03	1,2 +/- 0,04	11 +/- 0,06	169 +/- 8	412 +/- 21	548 +/- 22	6,8 +/- 0,3
	CF 2	7,3 +/- 0,4	2,0 +/- 0,1	1,4 +/- 0,07	0,6 +/- 0,03	76 +/- 3,8	135 +/- 7	504 +/- 25	1017 +/- 41	7,7 +/- 0,4
	CF 3	5,3 +/- 0,3	3,4 +/- 0,17	1,1 +/- 0,06	1,6 +/- 0,08	12 +/- 0,6	63 +/- 3	1205 +/- 60	421 +/- 7	12 +/- 0,6
	CF 4	4,7 +/- 0,2	1,6 +/- 0,08	0,7 +/- 0,03	0,4 +/- 0,02	33 +/- 1,7	618 +/- 31	385 +/- 19	704 +/- 28	6,6 +/- 0,4
	CF 5	3,1 +/- 0,2	3,1 +/- 0,08	1,3 +/- 0,03	0,8 +/- 0,04	21 +/- 1,1	38 +/- 2	443 +/- 22	387 +/- 16	6,2 +/- 0,3
	CF 6	4,6 +/- 0,2	3,1 +/- 0,15	1,3 +/- 0,07	0,8 +/- 0,04	12 +/- 0,6	174 +/- 9	483 +/- 24	499 +/- 20	21 +/- 1,1
	CF 7	2,4 +/- 0,1	2,1 +/- 0,11	0,7 +/- 0,03	0,7 +/- 0,04	7 +/- 0,4	34 +/- 2	196 +/- 10	284 +/- 11	9,4 +/- 0,5
	CF 8	7,4 +/- 0,4	0,7 +/- 0,04	0,6 +/- 0,03	2,3 +/- 0,12	26 +/- 1,3	172 +/- 9	513 +/- 26	1287 +/- 51	7,2 +/- 0,4
	CF 9	2,8 +/- 0,1	3,1 +/- 0,16	2,0 +/- 0,1	1,0 +/- 0,05	9 +/- 0,5	2012 +/- 101	1139 +/- 57	644 +/- 26	52 +/- 2,6
	CF 10	3,0 +/- 0,2	4,5 +/- 0,23	1,2 +/- 0,06	0,89 +/- 0,04	6 +/- 0,3	153 +/- 8	1289 +/- 64	502 +/- 20	56 +/- 2,8
	CF 11	2,8 +/- 0,1	3,1 +/- 0,16	2,0 +/- 0,1	0,9 +/- 0,05	9 +/- 0,5	1971 +/- 9	1132 +/- 57	627 +/- 25	50 +/- 2,5
	CF 12	5,6 +/- 0,3	1,5 +/- 0,07	1,0 +/- 0,05	0,6 +/- 0,03	16 +/- 0,8	193 +/- 10	365 +/- 18	830 +/- 33	12 +/- 0,6

Tableau 4-8 : Concentrations élémentaires du Li, B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr et Pb des contrefaçons potentielles en comparaison de la moyenne/médiane des champagnes.

La concentration en Pb est très variable selon les bouteilles contrefaites, certaines d'entre elles ayant des concentrations plus élevées que 50 µg/L. Il est possible qu'une source de contamination en Pb soit présente à proximité du vignoble à l'origine de ces contrefaçons ou bien lors de l'élaboration.

D'après le tableau 4-8, il semble que les échantillons CF 9 et CF 11 sont des échantillons identiques, les concentrations élémentaires étant similaires pour tous les éléments. D'après l'analyse élémentaire, ces deux bouteilles suspectes semblent fausses et contenir le même vin.

D'après les deux parties précédentes (IV, b ; IV, c), les variables multi-élémentaires les plus utiles pour discriminer les champagnes des autres échantillons sont les concentrations en Rb et en Sr.

La figure 4-27 montre que sur les 12 bouteilles suspectes, 11 d'entre elles ont des concentrations en Rb et sr très différentes de celles des champagnes. De plus pour chaque bouteille suspecte, leur équivalente authentique a été analysée. La comparaison avec la « base de données » champagne montre que onze des douze bouteilles suspectes semblent contrefaites.

En revanche, l'échantillon CF 7 semble authentique, les concentration en Rb et Sr sont exactement les mêmes que celles des valeurs des champagnes.

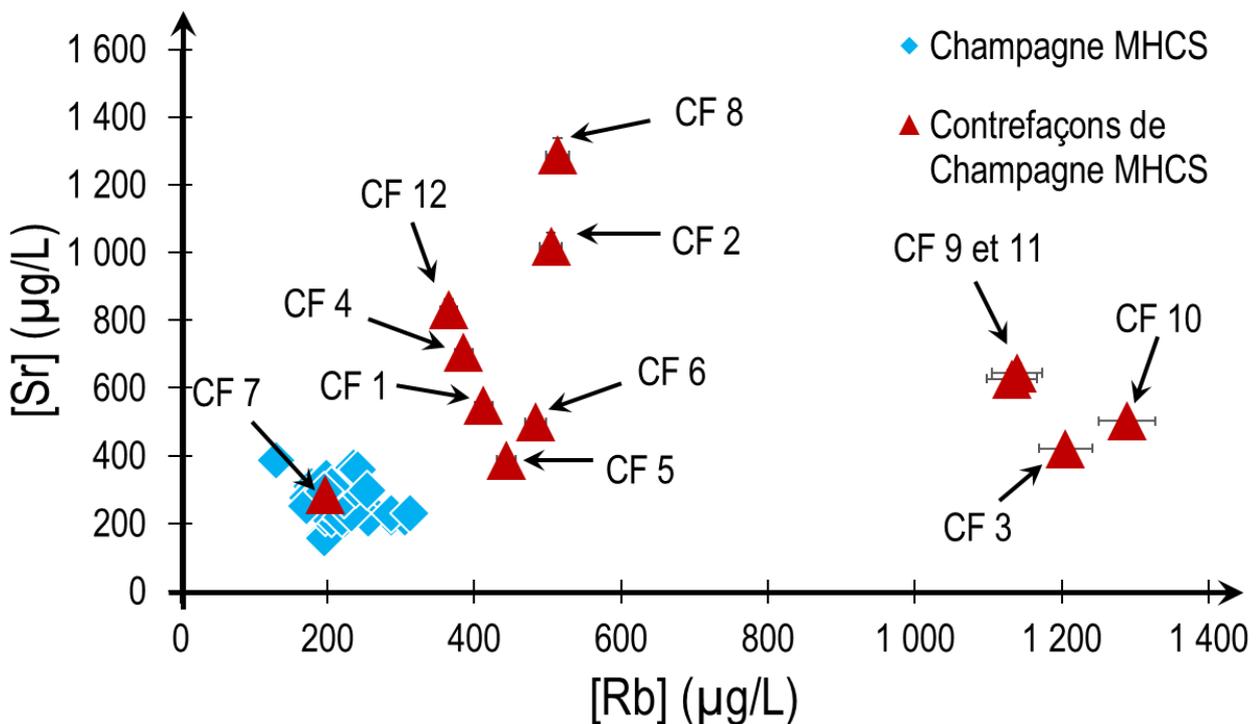


Figure 4-27 : Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb des champagnes et des 12 échantillons suspects. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Toutefois, l'échantillon CF 7 a été identifié comme un produit « probablement contrefait » par l'analyse visuelle. L'analyse élémentaire n'est peut-être pas suffisante pour discriminer cet échantillon. Les isotopies du Sr, Pb et B pourront potentiellement le différencier des champagnes.

A l'inverse, CF 4 a été identifié comme un produit « probablement authentique » par l'analyse visuelle mais l'analyse élémentaire semble montrer que cet échantillon est contrefait. Les teneurs en Rb et Sr sont respectivement deux fois et trois fois supérieures à la normale des champagnes. L'analyse isotopique précisera ce litige.

Par ailleurs, certains échantillons suspects semblent suivre les tendances des proseccos et des cavas observées dans la deuxième partie. Par exemple, les échantillons CF 8, 2, 12 et 4 ont une forte concentration en Sr et une faible teneur en Rb. Cette caractéristique déjà observée pour les cavas espagnols est le signe d'un sol plutôt calcaire. A l'inverse, les échantillons CF 9,10, 3 et 11 ont une forte concentration en Rb et une faible teneur en Sr. Cette caractéristique observée pour les proseccos italiens et est le signe d'un sol argileux.

L'analyse multi-élémentaire permet une première appréciation déjà relativement précise de l'authenticité ou non de ces bouteilles suspectes et sera enrichie par les données de l'analyse isotopiques pour pouvoir émettre un avis précis et fondé de l'origine de ces échantillons suspects.

(2) Analyse isotopique du Sr

Pour plus de précisions dans l'analyse de ces bouteilles suspectes et pour lever les incertitudes sur les échantillons CF 4 et CF 7, l'analyse isotopique du Sr a été réalisée dans les 12 échantillons suspects.

Produit	Code	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SD
Champagne MHCS	Moyenne	0,708112	/
	Médiane	0,708128	/
	2SD	0,00007	/
Contrefaçons de Champagne MHCS	CF 1	0,708414	0,000044
	CF 2	0,708355	0,000082
	CF 3	0,708328	0,000031
	CF 4	0,708234	0,000055
	CF 5	0,709040	0,000055
	CF 6	0,708583	0,000055
	CF 7	0,708829	0,000055
	CF 8	0,711056	0,000031
	CF 9	0,708452	0,000042
	CF 10	0,708790	0,000040
	CF 11	0,708441	0,000034
	CF 12	0,708357	0,000030

Les résultats présentés dans le tableau 4-9 montrent que les bouteilles suspectes (CF 2, 3, 4 et 12) ont une isotopie du Sr du même ordre de grandeur que celle des champagnes mais significativement différents. En revanche, les autres échantillons (CF 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11) ont des rapports isotopiques plus éloignées de ceux des champagnes. On peut noter à nouveau que les échantillons CF 9 et CF 11 sont également identiques même en isotopie du Sr, le vin utilisé pour créer ces deux contrefaçons semblent être le même.

D'après les résultats précédemment obtenus, il est possible de conclure que les échantillons qui ont un rapport isotopique du Sr strictement inférieur à 0,70780 ou supérieur à 0,70835 (hors de la gamme des champagnes) sont des échantillons de vins effervescents dont la vigne n'est pas dans l'AOC Champagne. Ces échantillons ne sont donc vraisemblablement pas des champagnes.

Tableau 4-9 : Rapports isotopique du Sr des échantillons suspects et de la moyenne/médiane des champagnes.

Par contre, un échantillon dont le rapport isotopique du Sr est dans cette gamme n'est pas obligatoirement un champagne car cette gamme est liée à un type de sol particulier qu'il est possible de rencontrer hors de la région Champagne.

D'après les résultats de l'isotopie du Sr et les conclusions précédentes, les échantillons CF 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 peuvent être considérés comme des contrefaçons. Ceci est par ailleurs conforté par l'analyse élémentaire.

L'isotopie du Sr a permis d'identifier l'échantillon CF 7 comme une contrefaçon alors qu'il paraissait authentique avec les résultats des concentrations élémentaire du Rb et du Sr. L'isotopie du Sr apparait comme plus juste et précise pour la détermination de l'origine que les teneurs totales élémentaires.

Ces résultats confortent l'examen visuel de l'expert, l'échantillon CF7 est probablement contrefait.

L'échantillon CF 4 qui était identifié comme authentique par l'analyse visuelle et contrefait par l'analyse élémentaire, présente un rapport isotopique du Sr à la limite de la gamme des champagnes. Il est donc difficile de conclure avec certitude sur l'authenticité de cet échantillon même si son isotopie du Sr est significativement différente des champagnes. Malgré tout, l'analyse élémentaire semblait montrer qu'il s'agit d'une contrefaçon. Les isotopies du Pb et du B nous permettront probablement d'obtenir une meilleure précision.

Suite à l'analyse isotopique du Sr, les échantillons CF 2, 3, 4 et 12 restent suspicieux. Il est nécessaire de disposer d'autres variables pour pouvoir émettre un jugement sur l'authenticité ou non de ces échantillons même si l'analyse élémentaire semble montrer qu'il s'agit de faux champagnes.

(3) Analyse isotopique du Pb

Pour davantage de précision dans l'expertise des trois dernières bouteilles suspectes, l'analyse isotopique du Pb a été réalisée pour les 12 échantillons suspects.

Produit	Code	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2SD	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2SD
Champagne MHCS	Moyenne	38,1418865	/	15,6231619	/	18,1495117	/	2,10198549	/	0,8607858	/
	Médiane	38,153492	/	15,6239832	/	18,1555961	/	2,10066883	/	0,86057529	/
	2SD	0,16452305	/	0,02112476	/	0,17829948	/	0,01200665	/	0,0076097	/
Contrefaçons de Champagne MHCS	CF 1	38,613	0,020	15,664	0,008	18,549	0,012	2,081	0,001	0,8440	0,0005
	CF 2	38,661	0,020	15,662	0,008	18,697	0,012	2,066	0,001	0,8373	0,0001
	CF 3	38,212	0,020	15,622	0,008	18,180	0,012	2,101	0,001	0,8590	0,0001
	CF 4	38,567	0,004	15,660	0,001	18,586	0,007	2,075	0,001	0,8427	0,0003
	CF 5	38,503	0,004	15,659	0,001	18,416	0,007	2,090	0,001	0,8504	0,0003
	CF 6	38,465	0,004	15,649	0,001	18,411	0,007	2,089	0,001	0,8499	0,0003
	CF 7	38,447	0,004	15,647	0,001	18,372	0,007	2,093	0,001	0,8518	0,0003
	CF 8	39,040	0,005	15,703	0,003	19,095	0,001	2,044	0,0002	0,8223	0,0001
	CF 9	38,199	0,010	15,629	0,004	18,198	0,007	2,099	0,001	0,8588	0,0001
	CF 10	38,233	0,010	15,633	0,004	18,247	0,007	2,095	0,001	0,8568	0,0001
	CF 11	38,200	0,010	15,630	0,004	18,206	0,007	2,098	0,001	0,8585	0,0001
	CF 12	38,410	0,010	15,642	0,004	18,372	0,007	2,091	0,001	0,8514	0,0001

Tableau 4-10 : Rapports isotopiques du Pb des échantillons suspects et de la moyenne/médiane des champagnes

Les résultats présentés dans la figure 4-28 montrent que les bouteilles suspectes (CF 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 12) ont une isotopie du Pb nettement différente des celle des champagnes. En revanche, les échantillons (CF 3, 9, 10 et 11) ont des valeurs similaires aux champagnes. Le fait qu'ils aient la même isotopie du Pb semble indiquer que ces échantillons sont des vins effervescents européens. Pour ces quatre échantillons, l'analyse élémentaire avait montré une même tendance que les proseccos. Ces quatre échantillons pourraient provenir du même pays sachant qu'une fois de plus les échantillons CF 9 et 11 ont des valeurs identiques. En prenant en compte l'isotopie du Pb, il ne fait aucun doute que le vin de ces deux contrefaçons est le même. Il pourrait avoir la même origine que les vins de CF 3 et CF 10, il s'agit très probablement d'un vin effervescent dont la vigne semble avoir poussé sur un sol européen argileux.

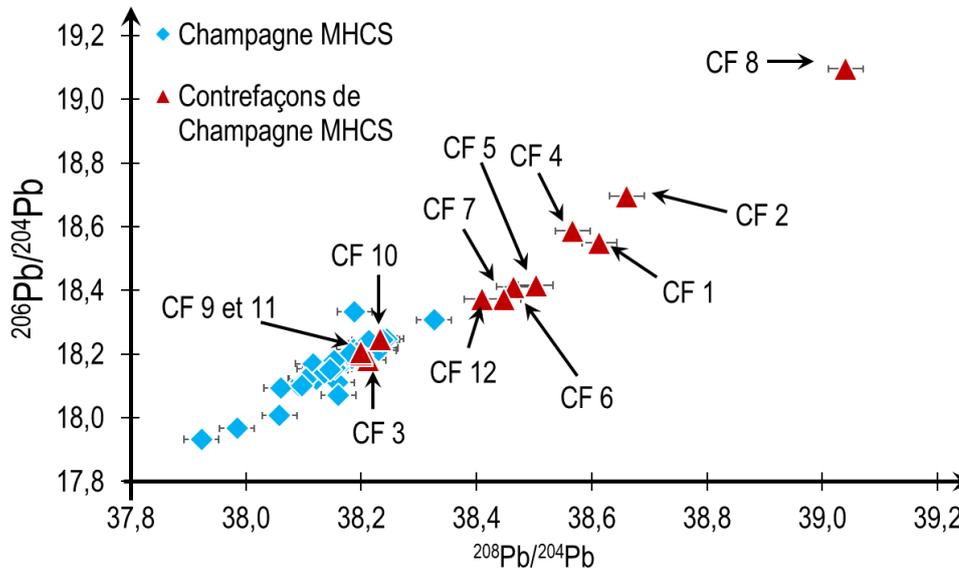


Figure 4-28 : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des échantillons suspects et des champagnes. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Les résultats de l'isotopie du Pb confirment que les échantillons CF 1, 5, 6, 7, 8 et 12 sont des contrefaçons, leur isotopie du Pb étant très éloignée de celle des champagnes. En revanche, l'isotopie du Pb seule n'aurait pas permis d'identifier les échantillons CF 3, 9, 10 et 11 comme des contrefaçons. Les échantillons CF 2, 3 et 4 n'avaient pas été identifiés comme des contrefaçons en considérant l'isotopie du Sr mais semblaient être faux selon leur signature élémentaire. L'isotopie du Pb permet d'identifier, les échantillons CF 2 et CF 4 comme des contrefaçons.

En ce qui concerne le vin CF 7, les analyses chimiques réalisés confirme l'expertise, cet échantillon un faux. Toutefois, ces analyses semblent montrer que l'échantillon CF 4 n'est pas authentique alors que l'examen visuelle concluait le contraire. L'analyse isotopique du B permettra de lever ces derniers doutes.

Après analyses multi-élémentaire et isotopique du Sr et du Pb, 11 échantillons sur 12 ont été identifiés comme faux. Les isotopies du Sr et du Pb n'ont pas permis d'identifier l'échantillon CF 3 bien que l'analyse élémentaire semble montrer qu'il s'agirait d'une contrefaçon notamment parce que la concentration en Rb trop élevée pour être un champagne.

(4) Analyse isotopique du B

Pour lever les dernières incertitudes, l'analyse isotopique du B a été réalisée dans les 12 échantillons suspects.

Produit	Code	$\delta^{11}\text{B}\text{‰}$	2SD ‰
Champagne MHCS	Moyenne	11,5	/
	Médiane	11,1	/
	2SD ‰	4,8	/
Contrefaçons de Champagne MHCS	CF 1	24,87	1,3
	CF 2	27,57	1,7
	CF 3	24,89	2,0
	CF 4	25,2	2,5
	CF 5	22,29	1,3
	CF 6	29,88	1,4
	CF 7	21,58	1,7
	CF 8	29,42	2,0
	CF 9	13,75	1,0
	CF 10	19,14	1,3
	CF 11	12,66	1,7
	CF 12	22,31	1,3

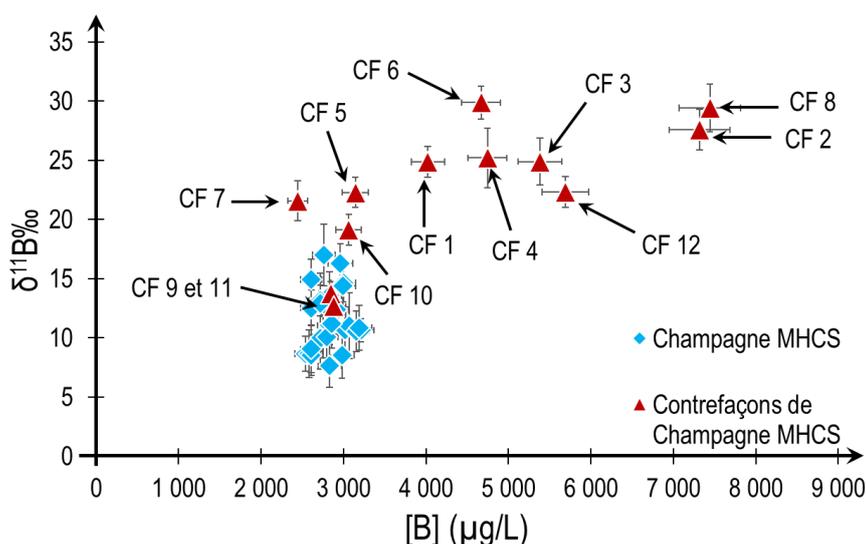


Figure 4-29 : Isotopie B en fonction de la concentration en B des échantillons suspects et des champagnes. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Tableau 4-11 : Rapport isotopique du B des échantillons suspects et de la moyenne /médiane des champagnes

La figure 4-29 montre que les bouteilles suspectes (CF 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 12) ont une isotopie du B nettement différente des champagnes, elle est comprise entre 21,5 et 29,9‰ alors que celle des champagnes est dans le domaine 7 - 17‰. De même, la concentration en B de certains de ces échantillons est très élevée par rapport aux champagnes. En revanche, les échantillons (CF 9, 10 et 11) ont des valeurs en isotopie du B et des concentrations en B similaires aux champagnes. Comme pour les paramètres précédemment étudiés, les deux échantillons CF 9 et CF 11 ont une isotopie du B identique.

Les échantillons CF 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 12 présentent une isotopie du B très élevée et une forte concentration en cet élément. Ces caractéristiques ont pu être observées précédemment pour les cavas

espagnols. De plus d'après la figure 4-10, ces échantillons suspects ont une isotopie du B parfaitement similaires à celles des cavas. Ainsi, le sol d'origine de ces échantillons pourrait être le même que les sols des cavas c'est-à-dire des sols de Catalogne. Certains de ces échantillons se rapprochaient déjà des valeurs des cavas en considérant l'analyse élémentaire.

De plus, les échantillons 9, 10 et 11, qui jusqu'à présent avaient des caractéristiques proches de celles des proseccos italiens, recourent les valeurs des champagnes mais d'après la figure 4-10, ils recourent aussi les valeurs des proseccos. Ces échantillons se rapprochaient déjà des valeurs des proseccos avec l'analyse élémentaire et l'isotopie du Pb.

Il se peut que les contrefacteurs aient utilisé des proseccos ou des cavas pour remplacer le champagne dans les bouteilles.

Ainsi, l'isotopie du B confirme que les échantillons CF 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 10 et 12 sont des contrefaçons, leur isotopie du B étant très éloignée de celle des champagnes. En ce qui concerne les échantillons CF 9, 10 et 11, l'isotopie du B seule n'aurait pas permis de les identifier comme des contrefaçons.

Seul l'échantillon CF 3 n'avait pas encore été identifié comme une contrefaçon par l'isotopie du Sr et l'isotopie du Pb mais semblaient toutefois être faux d'après leur signature élémentaire. A l'aide de l'isotopie du B, l'échantillon CF 3 a pu être identifié comme une contrefaçon.

L'ensemble de ces analyses permet de conclure sur l'authenticité des deux échantillons litigieux CF 7 et CF 4. CF7 est bien une contrefaçon et l'examen visuel était juste. Malheureusement, l'analyse élémentaire n'était pas suffisante pour identifier cette contrefaçon. CF 4 est sans aucun doute, au regard de l'analyse élémentaire et de l'isotopie du Pb et du B, une contrefaçon. L'expertise visuelle était fautive. Il est possible que cet échantillon ait été réalisé par refilling, c'est-à-dire que les matières sèches (bouteille, étiquettes, bouchons, capsules, etc...) soient authentiques mais le vin effervescent contenu dans la bouteille n'est pas du champagne. Ceci pourrait expliquer l'erreur de l'examen visuel et l'identification en tant que contrefaçon à partir de l'analyse élémentaire et isotopique.

Hypothèses sur l'authenticité						
Code	Analyse visuelle	Couplage [Rb] / [Sr]	Isotopie Sr	Isotopies Pb	Isotopies B	Conclusion
CF 1	X	X	X	X	X	Faux
CF 2	X	X	≈	X	X	Faux
CF 3	X	X	≈	✓	X	Faux
CF 4	✓	X	✓	X	X	Faux
CF 5	X	X	X	X	X	Faux
CF 6	X	X	X	X	X	Faux
CF 7	X	✓	X	X	X	Faux
CF 8	X	X	X	X	X	Faux
CF 9	X	X	X	✓	✓	Faux
CF 10	X	X	X	✓	≈	Faux
CF 11	X	X	X	✓	✓	Faux
CF 12	X	X	≈	X	X	Faux



X

Faux: En dehors de la base donnée Champagne



≈

Suspect: Aux limites de la base donnée Champagne



✓

Vraie: Dans la base donnée Champagne

Figure 4-30 : Résumé des différentes analyses réalisés sur les échantillons suspects et les hypothèses émises en conséquence

Ainsi tous les échantillons suspects ont été identifiés comme des contrefaçons par l'utilisation de l'analyse multi-élémentaire couplée avec l'isotope du Sr, l'isotope du Pb et l'isotope du B. Toutes ces variables ont été indispensables pour identifier les 12 contrefaçons (figure 4-30). Aucune variable n'est une variable parfaite pour discriminer tous les types d'échantillons. Une combinaison de variables qui tracent chacune l'origine du produit de manière différente (type et âge du sol, pH du sol, traitement des vignes, élaboration du vin, pollution atmosphérique, ...) est nécessaire et indispensable pour une discrimination précise de grande envergure comme l'ont prouvé ces 12 contrefaçons. La variable la plus discriminante pour identifier un échantillon change d'un échantillon à un autre suivant son origine et son histoire.

iii) Chimométrie

Dans le but de discriminer ces contrefaçons des champagnes, l'analyse de données multivariées a été réalisée en utilisant les variables multi-élémentaire et isotopiques.

Les résultats sont présentés dans la figure 4-31. L'ACP indique que les champagnes peuvent être identifiés très distinctement des contrefaçons en utilisant plusieurs variables. Les CP1 et CP2 représentent respectivement 56 % et 23 % de la variance totale. Les champagnes forment un groupe isolé et les contrefaçons sont distribuées plus aléatoirement sur le plan CP1 et CP2 de l'ACP. Toutes les variables, l'Al, le K, le Rb, le Na, le Ba, le Sr, le B et les isotopies du Sr, du Pb et du B, sont discriminantes. Cela peut s'expliquer à partir de plusieurs hypothèses :

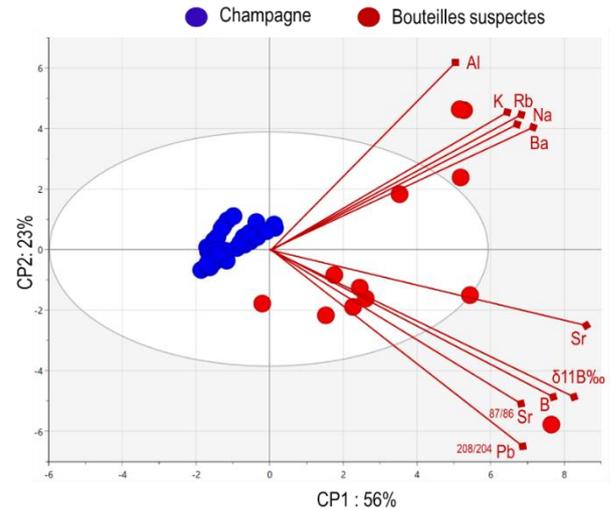


Figure 4-31 : ACP pour discriminer les bouteilles suspectes des champagnes

- i. les contrefaçons sont très différentes des champagnes
- ii. les contrefaçons ont deux origines différentes d'après les deux faisceaux de variables
- iii. les contrefaçons ont presque toutes des origines différentes

On note que les isotopies du Sr, du Pb et du B sont toutes les trois des variables d'intérêt ce qui renforce la théorie d'origines multiples des contrefaçons. En effet, si les isotopies du Sr et B (variables très discriminantes à petite et moyenne échelle) et l'isotopie du Pb (qui est une variable discriminante à grande échelle) sont toutes les trois des variables d'intérêt, cela peut signifier que les contrefaçons viennent, pour certaines, d'Europe et, pour d'autres d'ailleurs.

Il nous a semblé intéressant d'essayer de définir l'origine de certaines contrefaçons lorsque cela est possible. En effet, avec les données de cette étude, les contrefaçons peuvent seulement être comparées avec les champagnes, les proseccos et les cavas. Seul ces trois types d'échantillons ont une base de données assez conséquente pour pouvoir tenter une comparaison. La comparaison avec les champagnes a déjà été réalisée et aucune contrefaçon, par définition, n'est un champagne.

Pour comparer les contrefaçons et les proseccos/cavas, l'outil statistique Cooman's plot a été utilisé. Il s'agit de réaliser deux ACP (une sur les proseccos et une autre avec les cavas) qui représentent chacune un modèle en Y et en X. Ensuite, les échantillons d'intérêt sont insérés et la distance au modèle de chaque variable de chaque échantillon est calculé. L'échantillon est placé en conséquence sur le graphique. Ainsi plus le point est proche d'un des deux modèles (Y ou X) plus la contrefaçon est similaire (élémentairement et isotopiquement) au cava ou au prosecco et inversement si le point est éloigné.

L'axe X représente la distance au modèle prosecco composé de 24 échantillons et l'axe Y représente la distance au modèle cava composé de 29 échantillons. Les variables utilisées sont le B, Na, Al, Mn, Fe, Rb, Sr et les isotopes du Sr, du Pb et du B. Ces variables ont été choisies car ce sont les plus stables au sein des proseccos et des cavas. Ce test a été réalisé sur les 12 contrefaçons et sur 4 échantillons aveugles (ces échantillons seront discutés dans la partie suivante). Nous sommes conscients que le nombre d'échantillons est insuffisant pour vraiment conclure sur l'origine de l'échantillon mais ce test pourra toutefois permettre d'obtenir des informations importantes sur l'origine de ces contrefaçons.

Le Cooman's plot est représenté dans la figure 4-32. Les droites Dcrit (distance critique) représentent la limite de 95% de sureté d'appartenir au modèle. Elle est de 1,684 pour les proseccos et de 1,655 pour les cavas.

La plupart des contrefaçons ne se sont pas proches des modèles cavas et proseccos (Axe Y et X). On note une fois de plus que CF9 et CF11 se superposent. Les vins ajoutés dans ces fausses bouteilles sont identiques mais leur origine ne peut pas être identifiée. De même, CF8, CF10, CF5, CF3 et CF6 ne peuvent pas être identifié avec cet outil statistique et cette base de données.

Cependant, CF7 et CF1 sont très proches respectivement des proseccos et des cavas. Malgré tout, il ne serait pas totalement juste de les identifier en tant que cava et prosecco car le nombre d'échantillons pour créer les modèles (cava et prosecco) reste faible. Dans tous les cas, leurs signatures se rapprochent fortement des signatures particulières des cavas et des proseccos.

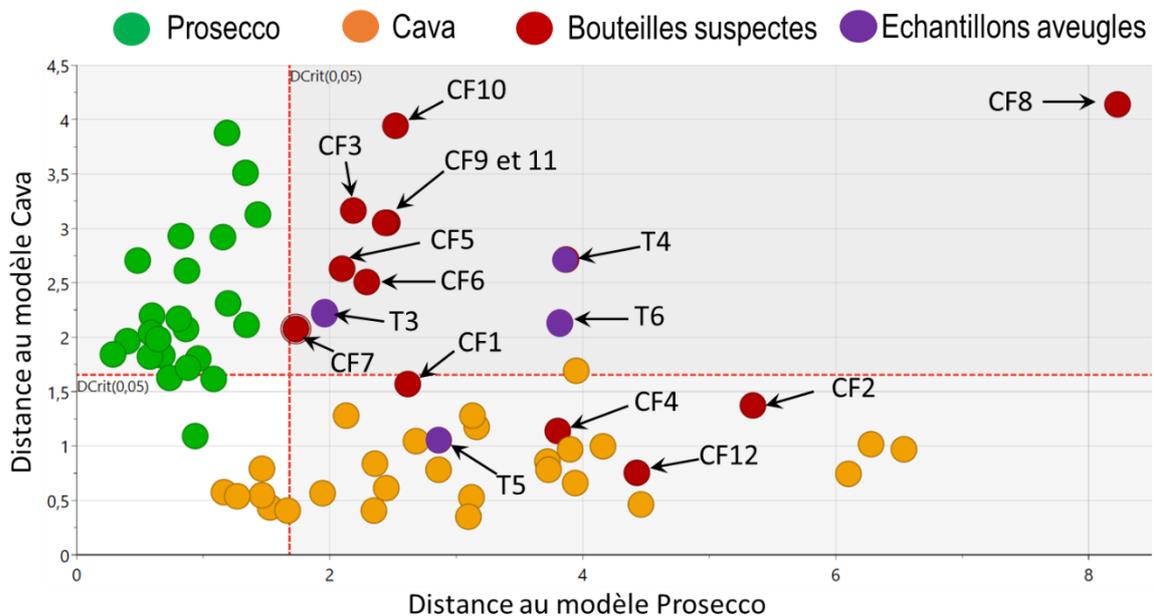


Figure 4-32: Cooman's plot des échantillons suspects et aveugles dans les modèles cava et prosecco

Trois contrefaçons peuvent être identifiées en tant que cava : CF4, CF12 et CF2. Ces trois échantillons se superposent parfaitement avec les échantillons de cavas. Il se peut donc que ces trois contrefaçons (CF2, CF4 et CF12) aient été réalisées à l'aide de cavas par les contrefacteurs.

De plus, CF4 était la contrefaçon que les experts MHCS avaient identifiée en tant que « probablement authentique » lors de l'expertise visuelle. Il est clair qu'après analyse chimique cette bouteille est fausse et correspond probablement à un cava. Les contrefacteurs ont utilisé la méthode du refilling pour réaliser cette contrefaçon. C'est-à-dire qu'ils ont utilisé une bouteille vide authentique (y compris le bouchon, les étiquettes et la capsule) et l'ont remplie avec un autre vin effervescent (probablement du cava).

Le Cooman's plot et l'analyse en composantes principales ont donc permis d'identifier l'origine potentielle de trois contrefaçons. La conclusion sur l'origine de CF7 et CF1 reste litigieuse. A l'inverse, ce test a permis de pouvoir affirmer que les autres contrefaçons (CF9, CF11, CF8, CF10, CF5, CF3 et CF6) ne sont ni des proseccos ni des cavas ce qui élimine une grande partie des vins effervescents du monde.

e) Application de la stratégie d'authentification à des bouteilles

« inconnues »

i) Description des bouteilles « à l'aveugle »

Dans cette dernière partie, nous allons tester la robustesse de la base de données acquise pour les champagnes en l'appliquant à l'identification de bouteilles sélectionnées et anonymisées par MHCS. Ces bouteilles ont été envoyées sans indice sur leur origine (étiquette retirée et capsule marquée au feutre noir). L'objectif était d'analyser ces vins inconnus afin d'obtenir les teneurs élémentaires et l'isotopie du Sr, du Pb et du B et d'émettre une hypothèse sur l'origine de ces bouteilles à partir de ces résultats.

La base de données champagne établie à partir des analyses multi-élémentaire et isotopique (Sr, Pb et B) de 39 39 échantillons authentiques a été utilisées précédemment avec succès pour la discrimination des vins effervescents européens puis des vins non européens et finalement des contrefaçons. Il s'agit maintenant de déterminer l'origine de ces échantillons qu'ils soient un champagne ou un autre vin effervescent. Cela permettra de tester l'efficacité et la robustesse de la base de données établie pour les champagnes pour authentifier un échantillon inconnu. Il devrait être possible de conclure sur la nature de l'échantillon inconnu (champagne ou non). Si l'échantillon est identifié comme un champagne, celui-ci pourra être daté. Les données obtenues pour les autres vins effervescents du monde ne sont pas

suffisantes pour émettre une hypothèse d'origine car seulement 1 à 5 échantillons ont été analysés par pays. Cependant, une hypothèse sur une origine prosecco et/ou cava des échantillons aveugles pourra être proposée. En effet pour ces deux types de vins effervescents, respectivement 24 et 29 échantillons ont été collectés ce qui pourrait être suffisant pour comparer les données des échantillons analysés en aveugle.

ii) Identification des bouteilles caractérisés en aveugle

Les six bouteilles inconnues ont été analysées par Q-ICP-MS pour les teneurs multi-élémentaire et l'isotopie du B. L'isotopie du Sr et du Pb a été obtenue par MC-ICP-MS après purification des minéralisats comme pour tous les autres échantillons de l'étude.

Les résultats des analyses multi-élémentaire et isotopique du Sr, du Pb et du B des six échantillons et la moyenne/médiane de la base de données champagne sont regroupés dans le tableau 4-12.

Les valeurs des variables des échantillons analysés en aveugle qui sont significativement différentes de celles de la base de données établie pour les champagnes sont surlignées en couleur (supérieures en orange et inférieures en bleu).

	Code	B	Al	Mn	Fe	Li	Cu	Rb	Sr	Pb	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2SD	
		mg/L				µg/L							
Champagne	Moyenne	2,84	0,90	0,81	1,69	3,9	36	216	260	13	0,708112	/	
	Médiane	2,83	0,90	0,78	1,34	3,3	34	206	253	8	0,708128	/	
	SD	0,2	0,2	0,2	0,4	1,6	8	39	54	10	0,00007	/	
Vins inconnus	T1	3,2 +/- 0,2	0,6 +/- 0,03	1,0 +/- 0,05	0,9 +/- 0,04	2,6 +/- 0,1	46 +/- 2	197 +/- 6	222 +/- 9	7,9 +/- 0,4	0,708129	0,000044	
	T2	2,6 +/- 0,1	0,9 +/- 0,05	0,6 +/- 0,03	1,6 +/- 0,08	4,8 +/- 0,2	41 +/- 2	194 +/- 6	296 +/- 12	14 +/- 0,7	0,708075	0,000044	
	T3	4,5 +/- 0,2	1,1 +/- 0,06	0,8 +/- 0,4	0,4 +/- 0,02	2,1 +/- 0,1	30 +/- 2	806 +/- 24	414 +/- 17	2,5 +/- 0,1	0,707905	0,000010	
	T4	4,5 +/- 0,2	1,0 +/- 0,05	1,5 +/- 0,8	2,5 +/- 0,12	10 +/- 0,5	48 +/- 2	640 +/- 19	550 +/- 22	15 +/- 0,8	0,710270	0,000010	
	T5	5,6 +/- 0,3	0,9 +/- 0,05	0,4 +/- 0,02	0,6 +/- 0,02	13 +/- 0,7	12 +/- 1	276 +/- 8	525 +/- 21	14 +/- 0,7	0,708071	0,000010	
	T6	5,4 +/- 0,3	0,7 +/- 0,04	1,4 +/- 0,07	2,0 +/- 0,1	15 +/- 0,8	42 +/- 2	884 +/- 27	555 +/- 22	18 +/- 0,9	0,710362	0,000010	
	Code	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2SD	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2SD	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2SD	δ ¹¹ B‰	2SD ‰
Champagne	Moyenne	38,14188654	/	15,62316186	/	18,14951175	/	2,101985491	/	0,860785801	/	11,5	/
	Médiane	38,15349202	/	15,62398323	/	18,15559607	/	2,100668834	/	0,860575294	/	11,1	/
	SD	0,164523052	/	0,021124756	/	0,17829948	/	0,01200665	/	0,007609702	/	4,8	/
Vins inconnus	T1	38,158	0,004	15,614	0,001	18,110	0,007	2,1070	0,0006	0,8622	0,0003	11,0	1,7
	T2	38,097	0,004	15,620	0,001	18,101	0,007	2,1050	0,0006	0,8630	0,0003	16,3	1,9
	T3	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	5,0	1,2
	T4	39,582	0,010	15,734	0,004	19,651	0,007	2,0143	0,0005	0,8007	0,0001	15,9	1,5
	T5	38,435	0,010	15,646	0,004	18,302	0,007	2,0999	0,0005	0,8571	0,0001	28,4	2,1
	T6	39,593	0,010	15,743	0,004	19,648	0,007	2,0151	0,0005	0,8012	0,0001	13,1	1,7

Tableau 4-12 : Concentrations élémentaires du Li, B, Al, Mn, Fe, Cu, Rb, Sr, Pb et l'isotopie Sr, Pb et B des 6 échantillons inconnus et de la moyenne/médiane des champagnes. (orange : valeur supérieure à la moyenne des champagnes et bleu : valeur inférieure à la moyenne des champagnes)

D'après le tableau 4-12, de nombreuses différences sont observées entre les échantillons T3, T4, T5 et T6 et la base de données des champagnes. Les échantillons T4 et T6 semblent très similaires pour la plupart des variables.

En revanche, les échantillons inconnus T1 et T2 semblent très proches des caractéristiques des champagnes.

Ces 6 échantillons peuvent être répartis en 4 groupes distincts : un groupe A (T1 et T2), un groupe B (T3), un groupe C (T4 et T6) et un groupe D (T5).

Le groupe A réunit les échantillons ayant des caractéristiques très proches de celles des champagnes. Le groupe B présente une isotopie B très faible. Le groupe C réunit deux échantillons très similaires. L'échantillon du groupe D semble avoir les caractéristiques des cavas.

Chaque groupe va être étudié au cas par cas ci-dessous. Chaque échantillon sera comparé aux bases de données précédemment obtenues pour les champagnes, cavas et proseccos.

(1) Groupe A

Ce groupe comprend les échantillons T1 et T2 qui présentent des caractéristiques très similaires aux champagnes. Toutes les valeurs des variables de T1 et T2 sans exception sont dans la gamme des champagnes.

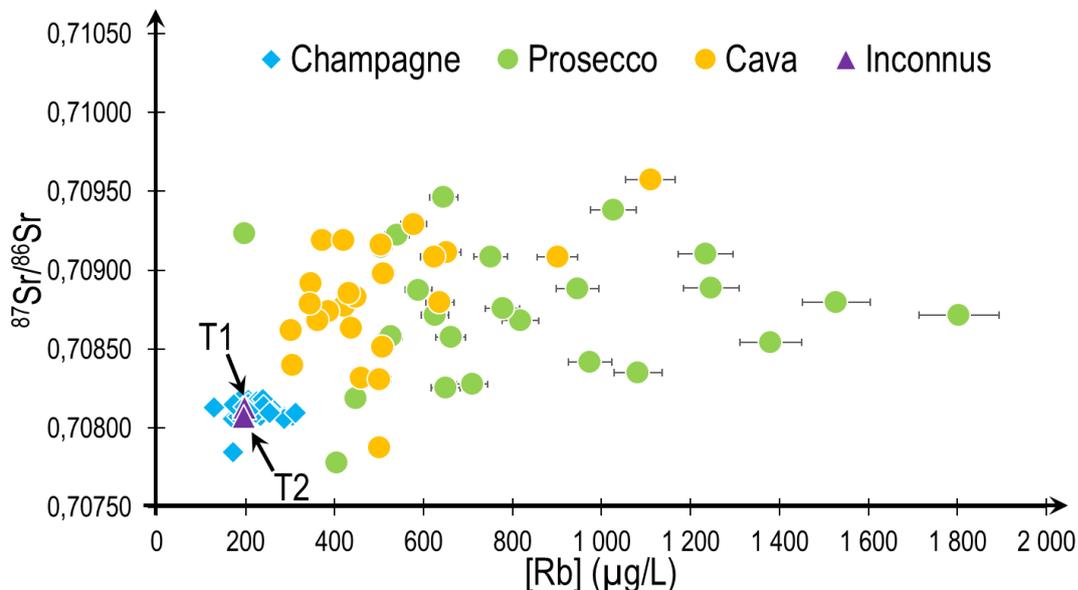


Figure 4-33 : Isotopie Sr en fonction la concentration en Rb des champagnes, cavas, proseccos et des échantillons inconnus T1 et T2. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

La figure 4-33 montre clairement que l'isotopie Sr et la concentration en Rb de T1 et T2 sont identiques à celles des champagnes et sont clairement différentes de celles des cavas et des proseccos. Il semble donc que ces deux échantillons soient des champagnes MHCS. Toutes les autres variables vont également dans ce sens. Même s'il est difficile de différencier un champagne MHCS d'un autre, il semble que ces échantillons sont des champagnes MHCS car les concentrations des autres éléments comme l'Al, Mn, Fe et le Cu (qui dépendent du processus d'élaboration) correspondent à celles de la base de données champagnes.

Si l'on considère que ces échantillons sont des vrais champagnes, il est alors possible de les dater à partir l'aide de leur concentration en plomb.

La figure 4-34 présente la courbe de décroissance des concentrations en plomb dans les champagnes depuis le début des années 80 jusqu'à 2017. A partir de cette courbe, l'échantillon T1 serait une cuvée avec une année de récolte majoritaire comprise entre 2007 et 2017 car la concentration de Pb n'évolue plus à partir de 2007. Il est possible que ce soit un millésime entre 2007 et 2012 (2012 étant le dernier millésime commercialisé à ce jour).

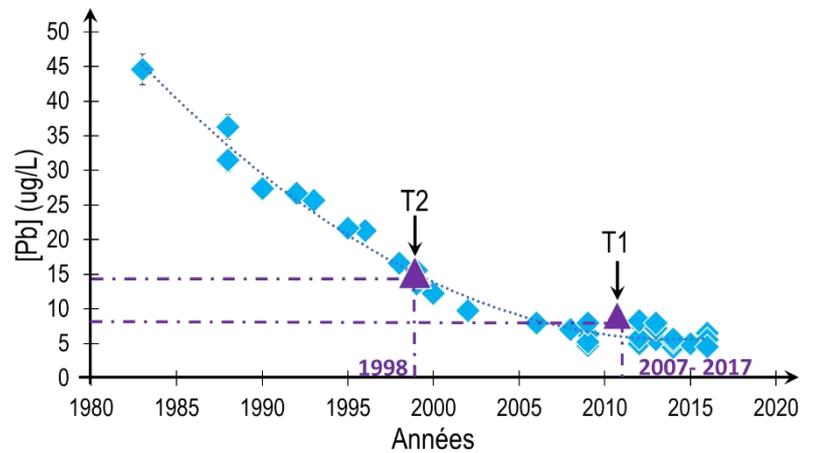


Figure 4-34 : Concentration en Pb des champagnes en fonction des années de récoltes des raisins. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

En revanche, l'échantillon T2 semble être plus ancien. D'après la figure 4-34, T2 serait un champagne millésimé 1998 ou une cuvée dont l'année majoritaire de récolte serait 1998.

Suite aux analyses et les hypothèses formulées à partir des résultats, les informations sur ces bouteilles analysées à l'aveugle nous ont été donnée. Il s'est avéré que l'échantillon T1 était un bien champagne MHCS, une cuvée dont l'année de récolte majoritaire était 2012. L'échantillon T2 était également un champagne MHCS, un millésime de l'année 1999. Les hypothèses étaient donc justes aussi bien pour l'origine des échantillons inconnus que la datation qui s'est montrée précise à plus ou moins 2 ans.

Ainsi la base de données obtenue pour les champagnes permet d'authentifier les champagnes avec certitude et la concentration en Pb permet de dater les millésimes inférieurs à l'année 2005 avec une précision de +/- 2 ans. Il faut savoir qu'il n'y a pas de millésime tous les ans (cela dépend de la qualité du raisin) donc pouvoir dater les champagnes avec une telle précision est un outil assez puissant. La

connaissance de la concentration en Pb pourrait permettre de dater de très vieilles bouteilles authentiques pour certifier leur millésime en vue d'une vente aux enchères par exemple. De plus, si une bouteille suspecte est millésimée de 1990 mais que sa concentration en plomb ne correspond pas avec l'année, la contrefaçon sera identifiée immédiatement.

(2) Groupe B

L'échantillon T3 de ce groupe a des valeurs de concentration en B, Fe, Rb et Sr et une isotopie du Sr et du B très différentes des champagnes. La concentration en Pb extrêmement faible du Pb dans l'échantillon n'a pas permis une analyse isotopique du Pb précise et optimale.

D'après la figure 4-35, l'isotopie du B et les concentrations en Rb, Sr et B de T3 ne correspondent pas aux valeurs des champagnes. Cet échantillon ne semble donc pas être un champagne, trop de variables ne correspondent pas aux valeurs de la base de données. De même ces valeurs ne correspondent pas à celles des cavas. Les caractéristiques de cet échantillon ne semblent pas non plus correspondre totalement aux valeurs des proseccos. Avec les données de cette étude, nous ne pouvons donc pas formuler d'hypothèse sur l'origine de cet échantillon. Dans tous les cas, ce n'est pas un champagne MHCS.

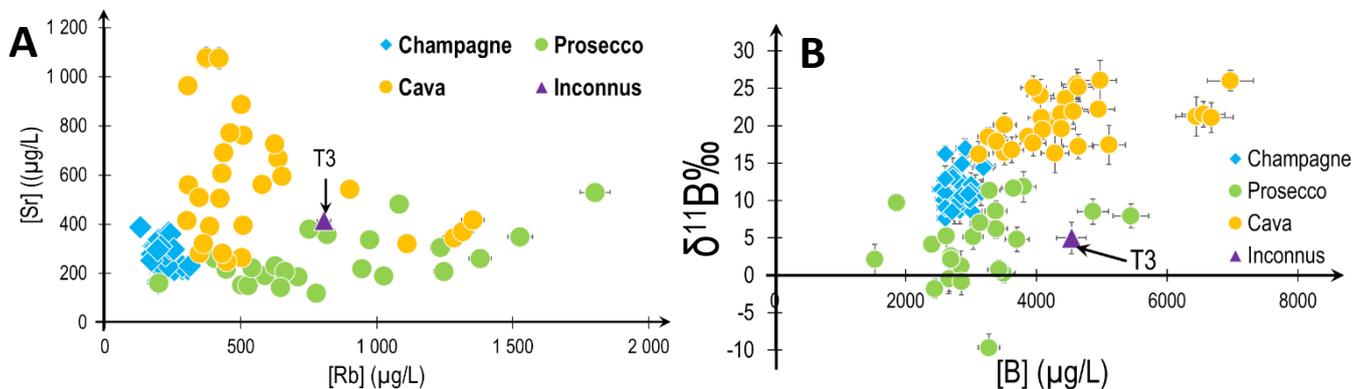


Figure 4-35 : A. Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb ; B. Isotopie B en fonction de la concentration en B de tous les champagnes, cavas et proseccos et de l'échantillon T3. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Après révélation, il s'est avéré que l'échantillon T3 est une Clairette de Die qui est un vin effervescent français de la vallée du Rhône. Même si l'échantillon T3 ne pouvait pas être confondu avec un champagne, il était difficilement identifiable à partir de la base de données. Pour augmenter sa performance il faudrait compléter la base de données avec de nombreux vins effervescents français et européens (comme cela a été réalisé pour les cavas et les proseccos).

(3) Groupe C

Ce groupe réunit les échantillons T4 et T6 qui représentent des concentrations en Li, B, Mn, Rb, Sr et une isotopie du Sr et du Pb très différente des champagnes. Tous ces paramètres sont similaires dans les deux échantillons. Il est donc fort probable que ces échantillons aient une même origine ou soient potentiellement de la même marque.

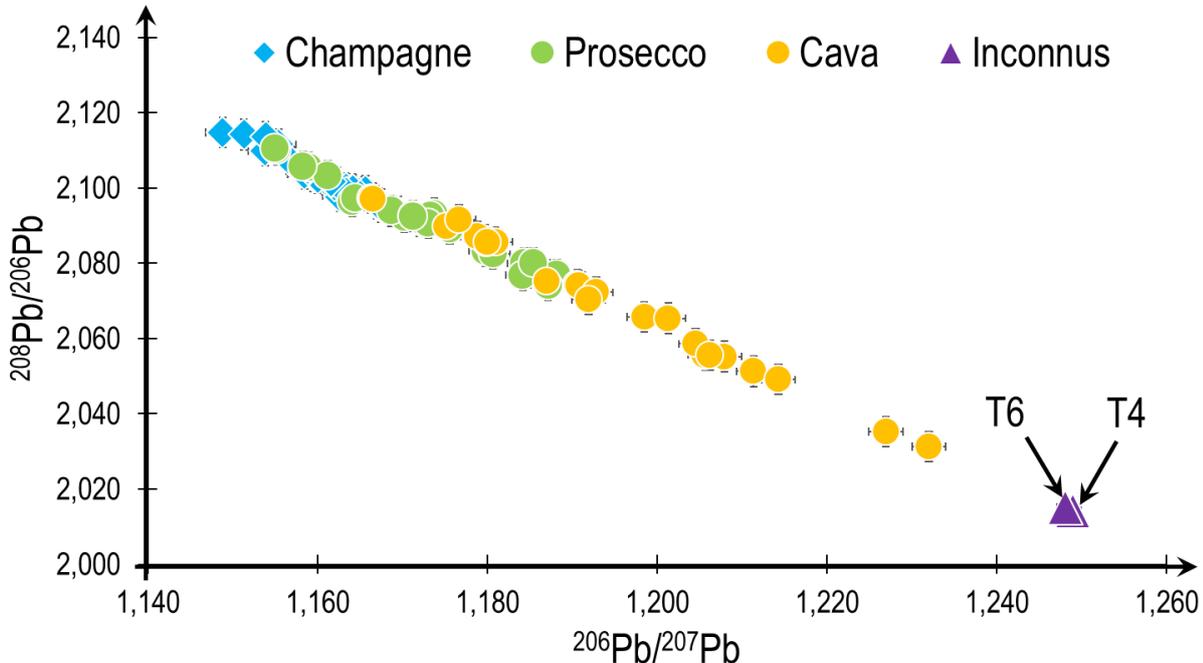


Figure 4-36 : $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de tous les champagnes, cavas et proseccos et des échantillon inconnus T4 et T6. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

D'après la figure 4-36, les valeurs de l'isotopie du Pb des échantillons analysés en aveugle ne correspondent pas à celles des champagnes. Ces échantillons ne semblent donc pas être des champagnes, trop de variables diffèrent des valeurs de la base de données. Il semble que ces échantillons ne soient pas non plus des cavas ou des proseccos. Avec les données de cette étude, il est difficile de donner l'origine de ces échantillons. Dans tous les cas, ce n'est pas un champagne MHCS.

Après révélation, il s'est avéré que les échantillons T4 et T6 n'étaient pas des champagnes. Ces échantillons sont bien deux échantillons identiques, ce sont des vins effervescents d'Espagne. Ce ne sont pas des cavas mais ce sont des « Bornos » venant de la région de Castille et Léon. La base de données obtenue pour les cavas ne permet pas d'identifier les autres vins d'Espagne.

(4) Groupe D

Ce groupe comprend l'échantillon T5 qui présente des valeurs de concentration en Li, B, Fe, Cu, Rb, Sr ainsi qu'une isotopie du Sr, Pb et B très différentes de celles des champagnes.

D'après la figure 4-37, l'isotopie du B et les concentrations en Rb, Sr et B de l'échantillon T5 ne correspondent pas aux valeurs des champagnes. Cet échantillon ne semble donc pas être un champagne. De même, ces valeurs ne correspondent pas non plus à celles des proseccos. En revanche, les concentrations en Rb et Sr correspondent aux caractéristiques du sol des cavas. Ces caractéristiques sont une concentration faible en Rb et relativement élevée en Sr ainsi qu'une isotopie du B et une concentration en B très élevées. Cet échantillon, en considérant la plupart des variables, est très proche des cavas. Cet échantillon pourrait ainsi être un cava espagnol.

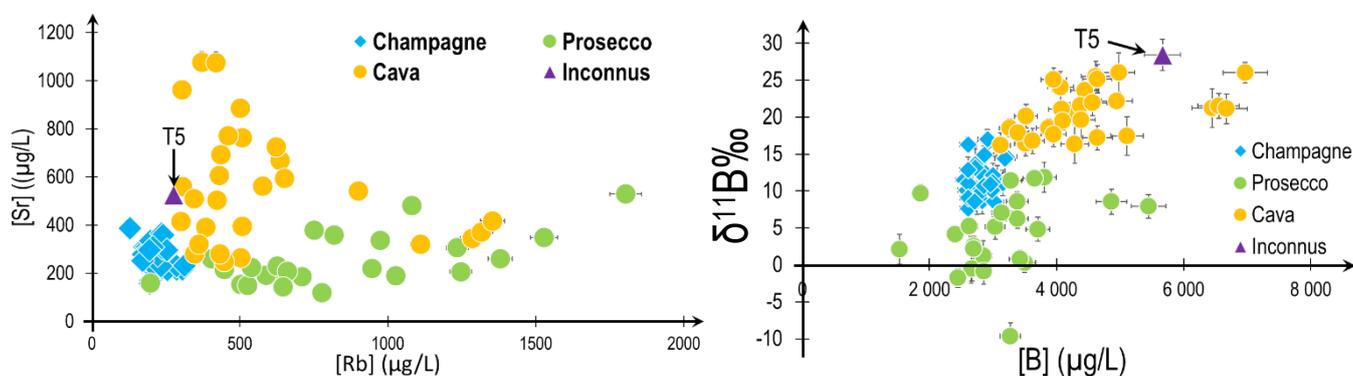


Figure 4-37: A. Concentration en Sr en fonction de la concentration en Rb et B. Isotopie B n fonction de la concentration en B de tous les champagnes, cavas et proseccos et de l'échantillon T5. Les barres d'erreurs non visibles sont inférieures à la taille du point. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard calculée à partir d'un triplicat de préparation.

Après révélation, il s'est avéré que l'échantillon T5 n'était pas un champagne mais un cava espagnol. Les caractéristiques spécifiques et la base de données des cavas sont suffisantes pour permettre l'authentification de bouteilles inconnues.

iii) Chimométrie

L'outil statistique a également été utilisé pour retrouver l'origine des échantillons inconnue lorsque cela était possible. En effet, avec les données obtenues dans cette étude, les échantillons analysés en aveugle peuvent seulement être comparés avec les champagnes, les proseccos et les cavas. Seuls ces trois types d'échantillons ont une base de données assez conséquente pour pouvoir tenter une comparaison. Ainsi seulement trois des six échantillons aveugles pourront être identifiés, à savoir T1 et T2 qui sont des champagnes et T5 qui est un cava.

Ces échantillons inconnus ont été ajoutés avaient été injectés dans le Cooman's plot présenté précédemment dans la figure (figure 4-32). Il s'avère que les échantillons T3, T4 et T6 ne correspondent ni aux cavas ni au proseccos ce qui est conforme à leur réelle origine. Cependant, l'échantillon T5 identifié comme étant un cava est dans ce modèle selon le Cooman's plot. Le Cooman's plot fonctionne donc bien pour identifier les proseccos et les cavas. Par extension, on peut également dire que les contrefaçons CF2, CF4 et CF12 sont très probablement des cavas.

Un autre test statistique a été réalisé pour identifier T1 et T2 comme étant vraiment des champagnes. Une analyse statistique de type PLS DA (partial least square discriminant analysis) a été réalisée en prenant en compte tous les échantillons de champagne, de prosecco, de cava et les échantillons analysés en aveugle. La régression PLS est une technique qui réduit les variables à un plus petit ensemble de composantes non corrélées et qui effectue la régression par les moindres carrés à partir de ces composantes plutôt qu'à partir des données initiales. La PLS DA permet de former et séparer des groupes d'échantillons similaires, c'est un test d'appartenance. Les variables utilisées lors de ce test sont les concentrations en Li, B, Na, Al, Rb, Sr ainsi que les isotopies du Sr, Pb et B. La PLS-DA est basée sur les champagnes (valeur 1) et les non-champagnes (valeur 0). Les échantillons inconnus ont été estimés par le modèle PLS-DA.

Les résultats issus de la PLS DA sont représentés dans la figure 4-38. Les échantillons de champagnes sont en bleu (chaque point représente un échantillon) ont des valeurs proches de 1 puisque ce sont des authentiques champagnes qui sont utilisés pour le modèle. En vert, ce sont les proseccos qui ont des valeurs comprises entre 0,6 et -0,4, aucun ne peut être confondu avec les champagnes. De même pour les cavas qui ont des valeurs entre 0,55 et -0,85.

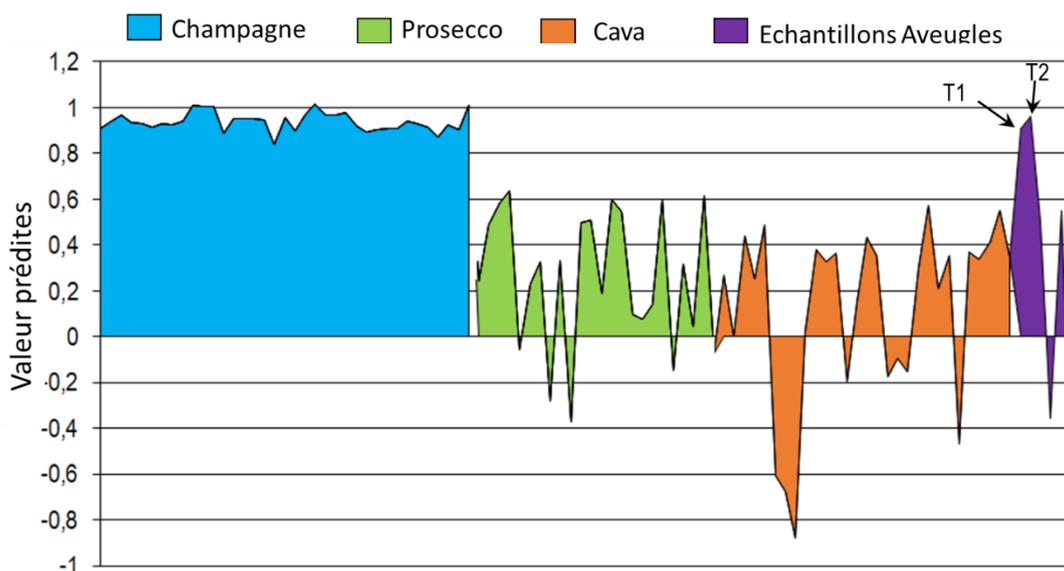


Figure 4-38 : Représentation des résultats de la PLS-DA sur les champagnes, les Cavas, les proseccos et les échantillons inconnus

Les échantillons T1 et T2 analysés en aveugle sont représentés en violet et ont des valeurs de respectivement 0,90 et 0,96. Ces échantillons qui ont bien été identifiés comme tels par la PLS DA.

Parmi les bouteilles analysées à l'aveugle, celles qui étaient des champagnes ont été identifiées comme telles et les autres n'ont pu être confondues avec des champagnes. De plus l'origine de l'une d'entre elles a pu être obtenues à l'aide des analyses élémentaires et isotopiques.

Ainsi aucun vin effervescent ne peut être confondu avec un champagne, tous les champagnes sont authentifiés et toutes les contrefaçons sont identifiées comme telles. De plus pour certaines contrefaçons leur origine géographique peut être identifiée par ces méthodes d'analyses.

f) Conclusion

Finalement, les 124 échantillons de vins effervescents (hors champagnes) étudiés ont été différenciés des champagnes MHCS par l'analyse multi-élémentaire ou isotopique du Sr ou du Pb ou du B ou un couplage de deux ou trois de ces variables. La base de données champagne semble précise et solide, elle permet d'authentifier avec certitude les champagnes. Elle permet aussi de discriminer tout autres échantillons de vins effervescents que ce soit les cavas espagnols, les proseccos Italiens, les autres vins effervescents européens, les vins effervescents français, et les vins de Bourgogne pourtant élaboré pour certains à quelques kilomètres de la Champagne. Seuls les autres champagnes ne peuvent pas être distinctement différenciés des champagnes MHCS par ces méthodes d'analyses. Tous les vins effervescents non européens (comme les vins californiens, brésiliens et australiens) sont aussi facilement différenciables des champagnes principalement par l'isotopie du Pb.

Les contrefaçons ont été identifiées par l'analyse multi-élémentaire, et l'isotopie du Sr, Pb et B. L'identification de l'origine des échantillons contrefaits ne peut être possible que s'il s'agit de cavas ou de proseccos car chacune de ces catégories a pu bénéficier d'un nombre important de vins analysés. Ainsi, les méthodes d'analyses multi-élémentaire et isotopique du Sr, Pb et B s'avèrent extrêmement intéressantes pour authentifier le champagne et identifier les contrefaçons, qu'elles soient françaises, espagnoles, italiennes européennes ou non européennes. La méthode est extrêmement précise et robuste en raison du fait que les sols de l'AOC Champagne sont très homogènes et qu'un assemblage est réalisé pendant l'élaboration. Ceci permet d'obtenir une excellente précision dans l'authentification des champagnes.

Pour ces raisons, seule une contrefaçon réalisée avec un autre champagne n'a pu être détectée avec ces méthodes. Cependant, réaliser une contrefaçon de champagne avec un autre champagne n'a aucun ou très peu d'intérêt économique.

Ainsi, quelle que soit l'origine de la contrefaçon, les méthodes développées dans cette thèse permettront de la détecter de manière certaine.

Ainsi, les données obtenues pendant ce travail permettent :

- d'authentifier un champagne
- d'identifier une contrefaçon de champagne
- d'identifier l'origine de la contrefaçon (seulement si c'est un cava ou un prosecco)

Références :

ABO, F. (1984). INFLUENCE DU BORE ET DU MANGANESE SUR LA NUTRITION, LE DEVELOPPEMENT ET LA PRODUCTION DU BLE SUR SOLS DE REGIONS TEMPEREE ET ARIDE. Université de Paris VII.

Almeida, C. M. R., & Vasconcelos, M. T. S. D. (2004). Does the winemaking process influence the wine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$? A case study. *Food Chemistry*, 85(1), 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.05.003>

Azcarate, S. M., Martinez, L. D., Savio, M., Camiña, J. M., & Gil, R. A. (2015). Classification of monovarietal Argentinean white wines by their elemental profile. *Food Control*, 57, 268-274. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.04.025>

Barbaste, M., Robinson, K., Guilfoyle, S., Medina, B., & Lobinski, R. (2002). Precise determination of the strontium isotope ratios in wine by inductively coupled plasma sector field multicollector mass spectrometry (ICP-SF-MC-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(2), 135-137. <https://doi.org/10.1039/b109559p>

Bech, J., Cardus, J., Lasala, M., Bouleau, A., Lamouroux, M., Quantin, P., & Ségalen, P. (1983). Etudes des sols formés sur les granites du Maresme (Catalogne, Espagne). 13.

Braschi, E., Marchionni, S., Priori, S., Casalini, M., Tommasini, S., Ntarelli, L., Buccianti, A., Bucelli, P., Costantini, E. A. C., & Conticelli, S. (2018). From vine to wine : Data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ from rocks and soils as a geologic and pedologic characterisation of vineyards. *Data in Brief*, 18, 731-735. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.03.078>

Cerutti, C., Sánchez, C., Sánchez, R., Ardini, F., Grotti, M., & Todolí, J.-L. (2019). Determination of trace elements in undiluted wine samples using an automatized total sample consumption system coupled to ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(4), 674-682. <https://doi.org/10.1039/C8JA00391B>

Coetzee, Paul P., & Vanhaecke, F. (2005). Classifying wine according to geographical origin via quadrupole-based ICP–mass spectrometry measurements of boron isotope ratios. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(6), 977-984. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0093-7>

Coetzee, P.P., van Jaarsveld, F. P., & Vanhaecke, F. (2014). Intraregional classification of wine via ICP-MS elemental fingerprinting. *Food Chemistry*, 164, 485-492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.027>

Dean, J. R., Ebdon, L., & Massey, R. C. (1990). Isotope ratio and isotope dilution analysis of lead in wine by inductively coupled plasma—Mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 7(1), 109-116. <https://doi.org/10.1080/02652039009373827>

Derron, M.-H. (2004). GÉOCHIMIE DES EAUX DE SOURCES ET INTERACTION EAUROCHE DANS LES ALPES. INTERNATIONAL INDEPENDENT CENTER OF CLIMATE CHANGE IMPACT ON NATURAL RISK ANALYSIS IN MOUNTAINOUS AREA.

Di Paola-Naranjo, R. D., Baroni, M. V., Podio, N. S., Rubinstein, H. R., Fabani, M. P., Badini, R. G., Inga, M., Ostera, H. A., Cagnoni, M., Gallegos, E., Gautier, E., Peral-García, P., Hoogewerff, J., & Wunderlin, D. A. (2011). Fingerprints for Main Varieties of Argentinean Wines : Terroir Differentiation by Inorganic, Organic, and Stable Isotopic Analyses Coupled to Chemometrics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(14), 7854-7865. <https://doi.org/10.1021/jf2007419>

Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Bertelli, D., Cocchi, M., Marchetti, A., Manzini, D., Papotti, G., & Sighinolfi, S. (2015). An analytical approach to Sr isotope ratio determination in Lambrusco wines for geographical traceability purposes. *Food Chemistry*, 173, 557-563. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.086>

Durante, C., Baschieri, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Sighinolfi, S., Silvestri, M., & Marchetti, A. (2013). Geographical traceability based on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicator : A first approach for PDO Lambrusco wines from Modena. *Food Chemistry*, 141(3), 2779-2787. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.108>

Durante, C., Bertacchini, L., Cocchi, M., Manzini, D., Marchetti, A., Rossi, M. C., Sighinolfi, S., & Tassi, L. (2018). Development of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maps as targeted strategy to support wine quality. *Food Chemistry*, 255, 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.02.084>

Ellam, R. M. (2010). The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3490-3492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.037>

Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Barre, J. P. G., Vacchina, V., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2020). Potential of lead elemental and isotopic signatures for authenticity and geographical origin of Bordeaux wines. *Food Chemistry*, 303, 125277. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125277>

Epova, E. N., Bérail, S., Séby, F., Vacchina, V., Bareille, G., Médina, B., Sarthou, L., & Donard, O. F. X. (2019). Strontium elemental and isotopic signatures of Bordeaux wines for authenticity and geographical origin assessment. *Food Chemistry*, 294, 35-45. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.068>

Fiket, Ž., Mikac, N., & Kniewald, G. (2011). Arsenic and other trace elements in wines of eastern Croatia. *Food Chemistry*, 126(3), 941-947. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.091>

France, Bureau de recherches géologiques et minières, Instituto Geológico y Minero de España, & Commission for the Geological Map of the World. (2008). Carte géologique des Pyrénées à 1:400 000 = Mapa geológico de los Pirineos a escala 1:400.000 [Map]. Commission for the Geological Map of the World]: [BRGM.

Grousset, F. E., Quetel, C. R., Thomas, Bertrand., Buat-Menard, Patrick., Donard, O. F. X., & Bucher, Alain. (1994). Transient Pb Isotopic Signatures in the Western European Atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28(9), 1605-1608. <https://doi.org/10.1021/es00058a011>

Guennelon, R., & Conesa, A. (2020). Relations entre les propriétés des sols et l'absorption du strontium par une culture de ray grass en sols calcaires.

Guo, W., Wu, Z., Hu, S., Jin, L., Qiu, K., Guo, Q., & Gan, Y. (2016). Gas collision for improving the precision and accuracy of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios determination in ICP-QMS and its application to determining wine provenance. *RSC Advances*, 6(53), 47394-47401. <https://doi.org/10.1039/C6RA05172C>

Horn, P., Hölzl, S., Todt, W., & Matthies, D. (1998). Isotope Abundance Ratios of Sr In Wine Provenance Determinations, in A Tree-Root Activity Study, and Of Pb in A Pollution Study on Tree-Rings. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 34(1-2), 31-42. <https://doi.org/10.1080/10256019708036329>

Jones, C. E., Jenkyns, H. C., Coe, A. L., & Stephen, H. P. (1994). Strontium isotopic variations in Jurassic and Cretaceous seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3061-3074. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90179-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90179-1)

Jos, A., Moreno, I., González, A. G., Repetto, G., & Cameán, A. M. (2004). Differentiation of sparkling wines (cava and champagne) according to their mineral content. *Talanta*, 63(2), 377-382. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.11.015>

Kment, P., Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., & Rohlová, L. (2005). Differentiation of Czech wines using multielement composition – A comparison with vineyard soil. *Food Chemistry*, 91(1), 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.06.010>

Larcher, R., Nicolini, G., & Pangrazzi, P. (2003). Isotope Ratios of Lead in Italian Wines by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(20), 5956-5961. <https://doi.org/10.1021/jf021064r>

Linoir D. (2014). Les horizons d'accumulations carbonatées (HAC) en Champagne-Ardenne : Répartition régionale, caractérisation et conséquences sur les transferts hydriques.

Marchionni, S., Braschi, E., Tommasini, S., Bollati, A., Cifelli, F., Mulinacci, N., Mattei, M., & Conticelli, S. (2013). High-Precision $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Analyses in Wines and Their Use as a Geological Fingerprint for Tracing Geographic Provenance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(28), 6822-6831. <https://doi.org/10.1021/jf4012592>

Marchionni, S., Buccianti, A., Bollati, A., Braschi, E., Cifelli, F., Molin, P., Parotto, M., Mattei, M., Tommasini, S., & Conticelli, S. (2016). Conservation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chemistry*, 190, 777-785. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.026>

Martin, A. E., Watling, R. J., & Lee, G. S. (2012). The multi-element determination and regional discrimination of Australian wines. *Food Chemistry*, 133(3), 1081-1089. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.02.013>

Medina, B., Augagneur, S., Barbaste, M., Grousset, F. E., & Buat-Menard, P. (2000). Influence of atmospheric pollution on the lead content of wines. *Food Additives and Contaminants*, 17(6), 435-445. <https://doi.org/10.1080/02652030050034019>

Mercurio, M., Grilli, E., Odierna, P., Morra, V., Prohaska, T., Coppola, E., Grifa, C., Buondonno, A., & Langella, A. (2014). A 'Geo-Pedo-Fingerprint' (GPF) as a tracer to detect univocal parent material-to-wine production chain in high quality vineyard districts, Campi Flegrei (Southern Italy). *Geoderma*, 230-231, 64-78. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.04.006>

- Mihaljevič, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., & Chrastný, V. (2006). Lead isotopic signatures of wine and vineyard soils—Tracers of lead origin. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 130-133. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.025>
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I. W., Cundy, A. B., & Lewis, J. T. (1997). Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom : Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. 10.
- Négre, Ph. (2008). Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Adour-Garonne : Interconnexions et hétérogénéités (BRGM/RP-56291-FR). BRGM.
- OIV- Focus the global sparkling wine market. (2020). OIV.
- Pepi, S., Sansone, L., Chicca, M., & Vaccaro, C. (2017). Relationship among geochemical elements in soil and grapes as terroir fingerprints in *Vitis vinifera* L. cv. "Glera". *Geochemistry*, 77(1), 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2017.01.003>
- Petrini, R., Sansone, L., Slejko, F. F., Bucciatti, A., Marcuzzo, P., & Tomasi, D. (2015). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ strontium isotopic systematics applied to Glera vineyards : A tracer for the geographical origin of the Prosecco. *Food Chemistry*, 170, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.051>
- Pohl, P. (2007). What do metals tell us about wine? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(9), 941-949. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.07.005>
- Ronch, F. D., & Ziliotto, U. (2008). Évolution de pâturages abandonnés dans des landes du massif du mont Grappa (Vénétie, nord—Est de l'Italie). *Acta Botanica Gallica*, 155(1), 89-96. <https://doi.org/10.1080/12538078.2008.10516094>
- Rosman, K. J. R., Chisholm, W., Jimi, S., Candelone, J.-P., Boutron, C. F., Teissedre, P.-L., & Adams, F. C. (1998). Lead Concentrations and Isotopic Signatures in Vintages of French Wine between 1950 and 1991. *Environmental Research*, 78(2), 161-167. <https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3812>
- Sen, I. S., Bizimis, M., Tripathi, S. N., & Paul, D. (2016). Lead isotopic fingerprinting of aerosols to characterize the sources of atmospheric lead in an industrial city of India. *Atmospheric Environment*, 129, 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.005>
- Serra, F., Guillou, C. G., Reniero, F., Ballarin, L., Cantagallo, M. I., Wieser, M., Iyer, S. S., Héberger, K., & Vanhaecke, F. (2005). Determination of the geographical origin of green coffee by principal component analysis of carbon, nitrogen and boron stable isotope ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19(15), 2111-2115. <https://doi.org/10.1002/rcm.2034>
- Tian, Y., Yan, C., Zhang, T., Tang, H., Li, H., Yu, J., Bernard, J., Chen, L., Martin, S., Delepine-Gilon, N., Bocková, J., Veis, P., Chen, Y., & Yu, J. (2017). Classification of wines according to their production regions with the contained trace elements using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 135, 91-101. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.07.003>
- Uijtewaal, A. (2014). Améliorer l'autonomie azotée des systèmes de production en terres de craie en Champagne-Ardenne et Picardie. AGT-RT.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., & Chivas, A. R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162(1-2), 155-169. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)90009-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)90009-4)

Vernhet, Y. (2007). Carte géologique harmonisée du département de la Marne notice géologique [Map]. BRGM.

Vorster, C., Greeff, L., & Coetzee, P. P. (2010). The Determination of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotope Ratios by Quadrupole-Based ICP-MS for the Fingerprinting of South African Wine. *S. Afr. J. Chem.*, 8.

Willmes, M., Bataille, C. P., James, H. F., Moffat, I., McMorrow, L., Kinsley, L., Armstrong, R. A., Eggins, S., & Grün, R. (2018). Mapping of bioavailable strontium isotope ratios in France for archaeological provenance studies. *Applied Geochemistry*, 90, 75-86.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.025>

Conclusion

Ce travail avait pour objectifs d'étudier les caractéristiques chimiques des champagnes MHCS et d'évaluer le potentiel discriminant des variables choisies dans le but d'authentifier les produits MHCS et d'identifier les potentielles bouteilles contrefaites.

L'étude s'est tout d'abord portée sur l'optimisation analytique des différentes analyses réalisées sur une matrice peu ou pas étudiée : le vin effervescent. Une méthode optimale de minéralisation a été déterminé pour l'analyse multi élémentaire ainsi que pour l'analyse isotopique. Les méthodes de purification du Sr et du Pb ont été adaptées et optimisées pour l'étude. Enfin un travail important a été réalisé sur l'analyse de l'isotopie du B. Un test comparatif fut entrepris entre l'analyse après purification (ou non) du B au MC-ICP-MS et à l'ICP-MS. Pour avoir un suivi de la qualité des mesures tout au long de ce travail, un matériau de référence Champagne a été élaboré par nos soins.

Ensuite, ce travail s'est appuyé sur une stratégie d'échantillonnage précise des produits MHCS : de nombreux champagnes de 6 marques différentes (blancs, rosés, brut, sec, de 1983 à 2016), un échantillonnage à différents stades du processus d'élaboration (raisin, moûts, vins de bases), ainsi que des intrants (sucres, levures, bentonites). L'objectif était de caractériser totalement les produits MHCS en composition élémentaire, isotopique du Sr, du Pb et du B. Les différents champagnes récupérés ont permis de créer une base donnée « champagne MHCS » qui se voulait représentative, solide et robuste. Les échantillons récupérés à chaque étape de l'élaboration ont permis d'étudier en détail l'évolution de ces variables lors des longues étapes de transformation des raisins en champagne. Ces variables avaient pour but de tracer soit l'origine du champagne soit l'environnement de la vigne. Il était donc important que les variables soient relativement stables pendant l'élaboration du champagne et que leur l'évolution soit étudiée et comprise. Il s'est avéré que la grande majorité des variables n'évoluent pas lors du processus d'élaboration excepté celles voulu par l'œnologie pour des raisons organoleptiques (précipitation et élimination du K et Ca). En plus, l'assemblage réalisé lors de l'élaboration permet de moyennner le peu de différences observées entre les variables des moûts des différences zones de l'AOC Champagne. Il en résulte une très grande homogénéité des variables (multi-élémentaires et isotopiques) en sein des produits finis : champagnes. Cette extraordinaire stabilité s'explique aussi par la géologie très homogène de la zone

AOC Champagne. Cette stabilité est l'atout majeur pour l'authentification des champagnes, la discrimination des autres vins effervescents et d'identification des contrefaçons.

Finalement cette étude s'est penchée sur la comparaison entre la base de données champagne et les autres vins effervescents du monde et quelques contrefaçons de champagne. Tout d'abord un focus a été réalisé sur les cavas espagnols et les proseccos italiens, qui avec le champagne représente 60% des vins effervescents du monde. Les champagnes ont facilement pu être discriminés des cavas et des proseccos à l'aide des variables multi-élémentaires et isotopiques du Sr et du B. Les autres vins effervescents européens ont aussi été différencier à l'aide des mêmes variables. Les champagnes ont aussi été comparés et discriminés des autres vins effervescents français excepté les autres champagnes. Les autres champagnes ne peuvent pas être discriminés des champagnes MHCS car les vignes poussent sur le même sol et partagent la même atmosphère. Ensuite, les vins non européens venant du Brésil, de l'Australie, de l'Afrique du Sud, etc... ont été discriminés des champagnes principalement par l'isotopie Pb. L'isotopie Pb permet de discriminer à grande et très grande échelle car la source de pollution en Pb est différente en Amérique, en Australie qu'en Europe alors que l'isotopie Sr et du B sont des variables discriminantes à petite et moyenne échelle. Finalement, les contrefaçons ont été comparées à la base de données champagne et ont clairement été différenciées des champagnes par la composition multi-élémentaire. L'isotopie Sr, Pb et B, outil statistique, a permis de rapprocher certaines contrefaçons des caractéristiques des cavas. Il s'est avéré que certaines contrefaçons aient été réalisées par les contrefacteurs avec des cavas. Pour finir, 6 bouteilles aveugles (inconnues) ont été analysées dans le but d'identifier leur origine. L'analyse a permis de déterminer avec succès quels échantillons venaient de Champagne et quels vins n'étaient pas de Champagne. De plus, parmi les vins hors Champagne, un a pu être identifié comme cava à l'aide de la base de données.

Pour conclure, cette étude montre que les champagnes MHCS peuvent être authentifiés à l'aide de certaines variables (compositions multi-élémentaires et isotopie Sr, Pb et B) et permettre d'identifier les contrefaçons avec efficacité. Tous les vins effervescents du monde peuvent être différenciés de champagnes MHCS (exceptés les autres champagnes). L'origine des contrefaçons peut être identifiée si elles ont été réalisées par des proseccos ou des cavas car, dans cette étude, seules des bases de données cava et prosecco ont été réalisées.

Pour aller plus loin il faudrait réaliser une base de données plus importante avec tous les vins effervescents du monde entier pour pouvoir donner une hypothèse sur l'origine de chaque contrefaçon suspectée.

Annexe

Annexe 1 : Notion d'isotopes

La matière est constituée d'éléments chimiques tous bâtis sur le même modèle. L'atome est constitué d'un noyau composé de protons, chargés positivement, et de neutrons, électriquement neutres.

Autour de ce noyau gravitent des électrons, particules chargées négativement. Chaque atome se distingue donc par son nombre de protons (ou d'électrons), également appelé numéro atomique Z , le nombre de neutrons N et le nombre de nucléons (protons + neutrons) A . Le nombre de protons est égal au nombre d'électrons, ce qui assure la neutralité de l'atome. L'ensemble des atomes dont le noyau possède le même couple (Z, A) est appelé un nucléide ; un élément chimique correspond à l'ensemble des atomes de même numéro atomique Z .

Le mot isotope, composé du grec isos "égal, le même" et topos "lieu, place", proprement "qui occupe la même place", fait référence à la classification de Mendeleïev car pour un même élément chimique, il peut exister différents noyaux. En effet, si le nombre de protons est toujours égal à Z , le nombre de neutrons peut varier et on parle alors d'isotopes de l'élément chimique. Les isotopes sont caractérisés par le nombre de nucléons noté A (protons + neutrons). On différencie les isotopes d'un Élément X par la notation ${}^A X$ avec par exemple, le noyau de l'atome d'hydrogène qui est constitué d'un proton pouvant à l'état naturel être accompagné de zéro, un ou deux neutron(s). L'hydrogène existe donc sous trois formes isotopiques ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ et ${}^3\text{H}$.

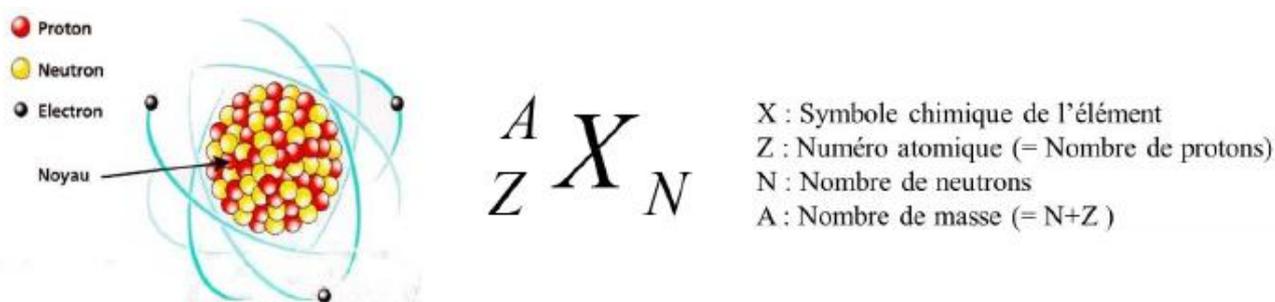


Figure 1 : Représentation et notation simplifiées d'un atome

Les propriétés chimiques des isotopes d'un même élément sont identiques car ces isotopes ont le même nombre d'électrons. Cependant selon la configuration du noyau (c'est-à-dire la valeur de A et le rapport Z/A) les noyaux atomiques sont stables s'ils contiennent un nombre suffisant de neutrons pour compenser la forte concentration de charges positives issues des protons.

Les noyaux dit instables correspondent aux noyaux qui ont un excès ou un défaut de neutrons par rapport aux isotopes stables de même nombre de charge. Au-delà de la valeur de $Z > 83$, les noyaux ne sont pas stables et sont dits radioactifs. Chaque noyau radioactif (noyau père) va se transformer en noyau stable

(noyau fils) en une ou plusieurs désintégration(s) spontanée(s). Au cours de ce processus, il y aura une émission de particules qui pourra être accompagnée de rayonnements électromagnétiques. Ce phénomène porte le nom de radioactivité.

L'analogie intéressante qui peut être faite ici pour expliquer le niveau d'information supplémentaire obtenu par l'analyse isotopique par rapport à l'analyse élémentaire. En faisant le parallèle entre une étude géochimique et une étude démographique, l'analyse élémentaire (mesure de la concentration d'un élément) s'apparente à compter le nombre d'individus dans une population. Alors que la mesure isotopique consiste à faire le rapport des individus selon leur sexe (rapport isotopique) ou selon leur âge (datation en géochronologie).

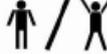
Etude démographique	Etude géochimique
<p>Population = nombre d'individus</p> 	<p>Analyse élémentaire = concentration de l'élément (µg/L, mmol/L, ppm ...)</p> 
<p>Analyse détaillée</p> <p>ratio homme/femme</p>  <p>âge des individus</p> 	<p>Analyse isotopique</p> <p>rapport isotopique ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)</p>  <p>datation (géochronologie)</p> 

Figure 2 : Comparaison entre une étude démographique et une étude géochimique

Les isotopes d'éléments stables

La distribution des éléments et leurs proportions isotopiques sont liées à la stabilité de leur configuration nucléaire. Les configurations à Z et N pairs sont plus stables que les autres types de configuration (Ex : ^{202}Hg , ^{24}Mg , ^{16}O , ^{12}C , ^{11}B)

Pour les éléments dits stables, les différences de masses des isotopes d'un même élément amènent l'existence de propriétés physico-chimiques légèrement variables (volume molaire, vitesse de réaction, constante d'équilibre...). A ces différences de propriétés correspondent des comportements et des lois de répartition des isotopes différentes au cours des réactions chimiques. La principale est celle du fractionnement isotopique. Au cours d'une réaction faisant intervenir un élément chimique avec des isotopes en proportion différente, cette réaction privilégie un isotope de cet élément avec un facteur de fractionnement, défini comme étant le ratio du rapport des isotopes lourds sur les isotopes légers.

Les compositions isotopiques sont exprimées par la notation relative "delta" qui compare la teneur en isotopes de l'échantillon à celle contenue dans un standard (variations en ‰).

$$\delta X = \left(\left(\frac{R_{ech}}{R_{std}} \right) - 1 \right) * 1000$$

Où R désigne la composition isotopique (XL/XI).

On ne mesure pas les abondances absolues mais les enrichissements ou appauvrissements par rapport à une référence internationale.

Les isotopes d'éléments instables

Les isotopes se désintégrant par radioactivité s'appellent des isotopes radioactifs ou isotopes pères (Ex : ^{235}U , ^{239}Pu , ^{127}I , ^{14}C , ^{87}Rb ...) et ils génèrent des isotopes dits radiogéniques ou isotopes fils (Ex : ^{208}Pb , ^{143}Nd , ^{87}Sr , ...). Pour les isotopes « radioactifs et radiogéniques », la désintégration radioactive de l'élément père réalise un fractionnement isotopique mais avec deux atomes différents.

La vitesse de désintégration d'un isotope père (P) en isotope fils (F) est proportionnelle à la quantité d'isotope père selon une équation dépendante de la constante de désintégration λ , qui représente la vitesse de ce processus et dépend de l'isotope considéré.

On obtient :
$$P = P_0 e^{-\lambda t}$$

où P_0 est la quantité d'isotope père au temps $t=0$ qui diminue exponentiellement au cours du temps.

La quantité F d'isotope fils observée au temps t est égale à la quantité d'isotopes initiale F_0 présente à l'état initial $t=0$, augmentée de la quantité d'isotopes radiogéniques créée par désintégration de l'isotope père en un temps t. Ceci s'exprime selon :
$$F = F_0 + P(e^{-\lambda t} - 1)$$

Pour calculer le rapport isotopique des éléments instables, on utilise le rapport de l'abondance de l'isotope lourd sur l'isotope léger (sans expression relative par rapport à un standard)

Ces équations sont la base des applications des systèmes isotopiques à la géochronologie comme la datation des roches par les systèmes Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, ...

Les moyens de mesure des isotopes

Les isotopes d'un élément chimique sont mesurés par un spectromètre de masse qui produit des ions dans une source sous vide à partir d'un échantillon. Ces ions sont séparés selon leur rapport masse/charge par une combinaison de champs électromagnétiques incluant une accélération par un champ électrique et une séparation en masse par un champ magnétique. Ils sont enfin détectés et exprimés en fonction de leur abondance relative.

Dans la spectrométrie de masse appliquée aux systématiques isotopiques, on observe trois grands types d'instruments utilisés :

- les spectromètres de masse à source « gazeuse » (classiquement appelés *IRMS* (Isotope Ratio Mass Spectrometer))
- les spectromètres de masse à source « solide » (classiquement appelés *TIMS* pour Thermo-Ionisation Mass Spectrometer)
- les spectromètres de masse à plasma à couplage inductif et multicollection MC-ICP-MS

Annexe 2 : Valorisation scientifique

Manuscrits soumis :

“Analytical strategies for Sr and Pb isotopic signatures by MC-ICP-MS applied to the authentication of Champagne and other sparkling wines.”, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Fanny Claverie, Anne-Laure RONZANI, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD, submitted to Talenta

“Trace elements concentrations in Champagnes and signatures during its elaboration process”, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Anne-Laure RONZANI, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD, submitted to OENO1

“Stability of the Sr isotopic ratio in Champagne wines”, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Anne-Laure RONZANI, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD, submitted to FoodChemistry

Présentation aux conférences :

- Février 2019 - European Winter conference on Plasma Spectrometry 2019 (EWCPS)

Auteurs : Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD

Lieu : Pau, France

Type de Présentation : Poster

Titre : Isotopic and multi-elemental signatures as indicators of origin of Sparkling Wines

- Avril 2019 - 1st International Symposium on Isotopic and Other Techniques in Food Safety and Quality (ISO-FOOD)

Auteurs : Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD

Lieu : Piran, Slovénie

Type de Présentation : Oral

Titre : Isotopic and multi-elemental signatures as indicators of origin of MHCS Champagne to identify counterfeit products

- Juillet 2019 – Congrès Organisation International de la Vigne et du Vin (OIV2019)

Auteurs : Olivier F.X. DONARD, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS

Lieu : Genève, Suisse

Type de Présentation : Oral

Titre : High Resolution Geographical Provenance Determination of Wines with Combined Non-Traditional Isotopic Signatures

- Septembre 2019 – Isotraces 2019

Auteurs : Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS, Olivier F.X. DONARD

Lieu : l'île d'Oléron, France

Type de Présentation : Oral

Titre : Systèmes isotopiques non traditionnels pour l'authenticité, et la lutte contre la contrefaçon des vins MHCS

- Novembre 2019 – Wine Track 2019

Auteurs : Olivier F.X. DONARD, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS

Lieu : Reims, France

Type de Présentation : Oral

Titre : Isotopologie des isotopes non traditionnels appliqué à la discrimination géographique haute résolution : *Le Champagne dans le contexte européen*

- Novembre 2019 – TRUSTECH

Auteurs : Olivier F.X. DONARD, Robin CELLIER, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS,

Lieu : Cannes, France

Type de Présentation : Oral

Titre : Non-traditional isotopes : Fighting beverage and food counterfeit products

➤ Septembre 2020 – IMEKOFOODS

Auteurs : Olivier F.X. DONARD, Robin CELLIER, Inès. COEHLO, Sylvain BERAIL, Julien BARRE, Ekaterina EPOVA, Stanislas MILCENT, Patrick ORS,

Lieu : Prague, République Tchèque

Type de Présentation : Oral

Titre : Combined non-traditional isotopes for quality, authenticity and high geographical resolution assessments of wines

CELLIER Robin
 Etudiant, Permis B
 Né le 15 mars 1994
 72 Ruelle Doyen
 51230 Fère-Champenoise
 Téléphone : 06 87 06 74 52
 Courriel : robin.cellier@laposte.net

Curriculum Vitae

Expériences professionnelles :

- Déc 2017 – 2020 **Thèse CIFRE en collaboration entre MHCS et l'université de Pau**
Systèmes isotopiques non traditionnels pour l'authenticité, la traçabilité et la lutte contre la contrefaçon des vins de champagne élaborés par MHCS
- Mars – Août 2017 **Stage de recherche de 3^{ème} année d'école d'ingénieur chez Moët&Chandon**
Etude sur l'utilisation d'un spectromètre (IR) pour authentifier les champagnes MHCS et identifier les Contrefaçons
- Nov -Mars 2017 **Projet universitaire de 3ème année en partenariat avec la société Biolaffort**
Expérimentation sur les bactéries acido-tolérantes lors de la fermentation malolactique du vin (co-ensemencement/ ensemencement séquentiel)
- Mai 2016 **Oxygen Club of California 2016 Congrès Mondial - Young Investigator Award**
Présentation de mon projet de recherche lors de la Conférence et récompense.
- Mars - Août 2016 **Assistant chercheur dans le Département Nutrition de l'Université de Davis Californie (Stage de recherche de 2ème année)**
Recherche du potentiel effet bénéfique d'une molécule (l'épicatéchine) sur un régime gras chez les souris.
- Juillet 2015 **Stage ouvrier de 1ère année d'école d'ingénieur chez Malteurop à Vitry-Le-François**
Mesure de l'O2 et du CO2 lors du processus de réhydratation du malte dans le but de réaliser une économie d'énergie en collaboration avec un ingénieur agronome.

Formation :

- 2014 - 2016 **Ecole d'ingénieurs cursus agroalimentaire à Agrosup Dijon, Dijon, France**
(Dominante microbiologie)
- 2012 - 2014 **Classe Préparatoire aux Grandes Ecoles (CPGE) cursus BCPST (Biologie Chimie Physique Science de la Terre) au Lycée Clemenceau de Reims**
- 2012 **Baccalauréat Série Scientifique Mention Assez Bien, Lycée de la Fontaine du Vé, Sézanne, France**

Compétences linguistiques et techniques:

- **Bureautique et logiciels** : Word, Excel et PowerPoint
- **Anglais** : Cambridge niveau B2 - 2019
- **Allemand** : scolaire

Centres d'intérêts :

- Sport: Pratique du Basketball en championnat et Coach universitaire