



ISVV
INSTITUT DES SCIENCES
DE LA VIGNE ET DU VIN
BORDEAUX AQUITAINE



L'origine en question recherche des marqueurs de typicité des vins

Tristan Richard

(tristan.richard@u-bordeaux.fr)



► MOLÉCULES D'INTÉRÊT **BIOLOGIQUES**

► COMPOSÉS **NATURELS** (VIGNE ET VIN)

► Viniférines (**dérivés du RESVERATROL**)

► ACTIVITÉS BIOLOGIQUES

► Santé Humaine

► **Santé Végétale**

► Sous-Produits de la vigne

► Biopesticides



Plateforme VRAI

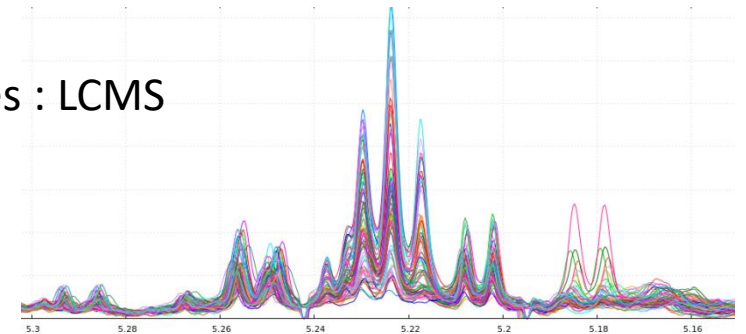
PF Vin Recherche Authenticité Identité



Plateforme VRAI – U. Bordeaux / CIVB



- Convention U. Bordeaux et CIVB
- Prestations analytiques pour l'authenticité des vins
- Collaboration SCL
- **Analyses par RMN**
- Développements méthodologiques : LCMS
- Formation/communication



Fraudes

U.S. NEWS CORP COMPANY

THE WALL STREET JOURNAL.
THE WALL STREET JOURNAL.

Subscribe | Sign in

Search

What It Takes to Out-Sleuth Wine Fraud

Our wine columnist joined serious collectors at a wine authentication seminar to learn the secrets of sniffing out fakes and outsmarting counterfeiters



ILLUSTRATION: KEVIN WHIPPLE



Por Lettie Teague

viernes, 6 de abril de 2018 17:10 EDT



< Subscribe Now
< Digital Editions
< Premium

Decanter

EL PAÍS

PREMIUM WINE REVIEWS NEWS & OPINION WINE TRAVEL LEARN EVENTS AWARDS

Home / Wine fraud

Wine fraud



Premier Cru fraud: Owner John Fox imprisoned for six years

Lengthy sentence for wine Ponzi scheme operator...



The great wine fraud

Rudy Kurniawan amassed a vast fortune trading in rare wines. Trouble is, he was bottling them himself. Ed Cumming reports on a vintage swindle

Amériques

INTERNATIONAL AMÉRIQUES Argentine Belize Bolivie Brésil Canada Chili Colombie

Rudy Kurniawan, « l'escroc aux grands crus », condamné à dix ans de prison

Rudy Kurniawan, jugé par un tribunal new-yorkais, avait contrefait des grands crus français. Il devra rembourser près de 28,5 millions de dollars aux collectionneurs qu'il avait dupés.

Le Monde.fr avec AFP et Reuters | 08.08.2014 à 10h38 • Mis à jour le 08.08.2014 à 11h16

Fraude

Desmantelada una banda que falsificaba botellas de vino de alto precio

La policía ha encontrado más de 1.600 etiquetas falsificadas de marcas como Pingus y Vega Sicilia



Problématique

Économie

ÉCONOMIE Les données du « Monde » Économie mondiale Économie française Entreprises Emploi

Fraude massive sur des vins de Bourgogne

Quatre dirigeants de la maison de négoce en vins de Bourgogne Laboure-Roi ont été placés en garde à vue pour "tricherie sur les étiquettes" et "mélanges de vins".

Le Monde.fr avec AFP | 13.06.2012 à 14h18 • Mis à jour le 13.06.2012 à 15h51



LE JOURNAL LE STUDIO LE CLUB DEPUIS 48 HEURES LES BLOGS LES ÉDITIONS

La contrefaçon dans le secteur du vin, un fléau de plus en plus répandu

18 JUIN 2016 | PAR ROMAINLEC | BLOG : LE BLOO DE ROMAINLEC

Récemment, un viticulteur-négociant dans l'Hérault a été arrêté pour trafic de vins contrefaits. Près de 16 000 bouteilles seraient concernées. Mais la contrefaçon viticole dépasse les frontières françaises et sévit dans le monde entier. À commencer par la Chine, qui vient de prendre plusieurs mesures pour tenter d'endiguer le fléau.

Police et justice

SOCIÉTÉ POLICE ET JUSTICE Antiterrorisme Attaques dans l'Aude Faits divers Justice Police

400 000 euros d'amende pour la société qui avait fait passer des vins du Languedoc pour des Bordeaux

La fraude a porté sur 6 000 hectolitres et aurait duré de 2014 à 2015.

Le Monde.fr avec AFP | 05.04.2018 à 17h44

Amériques

INTERNATIONAL AMÉRIQUES Argentine Belize Bolivie Brésil Canada Chili Colombie

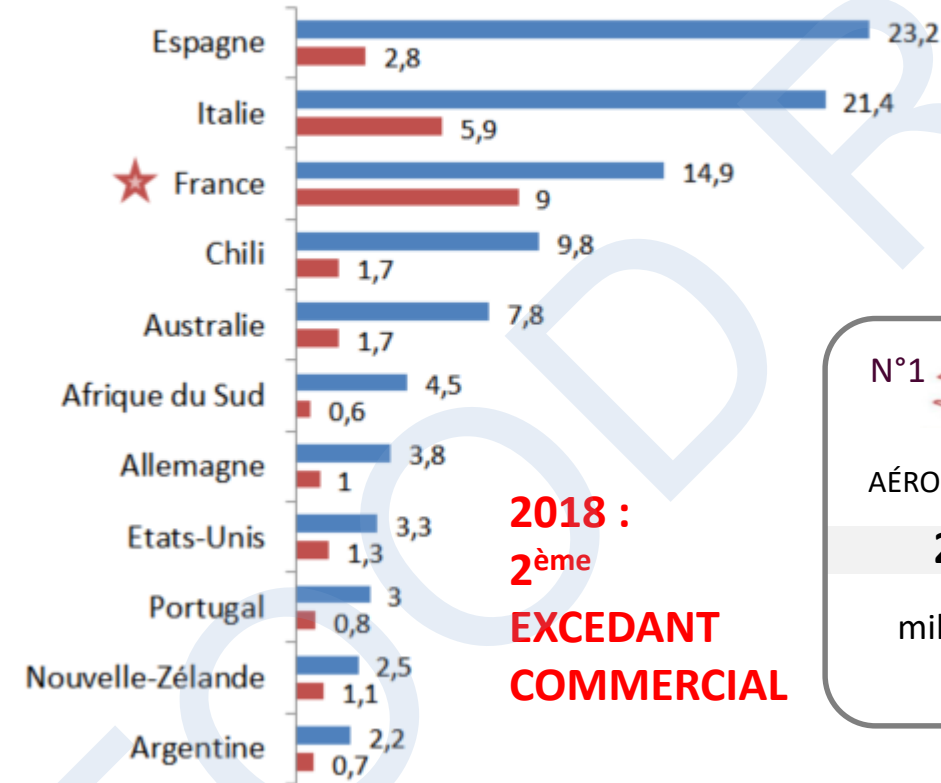
Rudy Kurniawan, « l'escroc aux grands crus », condamné à dix ans de prison

Rudy Kurniawan, jugé par un tribunal new-yorkais, avait contrefait des grands crus français. Il devra rembourser près de 28,5 millions de dollars aux collectionneurs qu'il avait dupés.

Le Monde.fr avec AFP et Reuters | 08.08.2014 à 10h38 • Mis à jour le 08.08.2014 à 11h16

Exportations 2017 en volume et valeur

■ millions hL ■ milliards €



2018 :
2ème
EXCEDANT
COMMERCIAL

N°1

AÉRONAUTIQUE

24,0

milliards €

N°2

VINS & SPIRITUEUX

11,7

milliards €

N°3

PARFUMS & COSMÉTIQUES

11,4

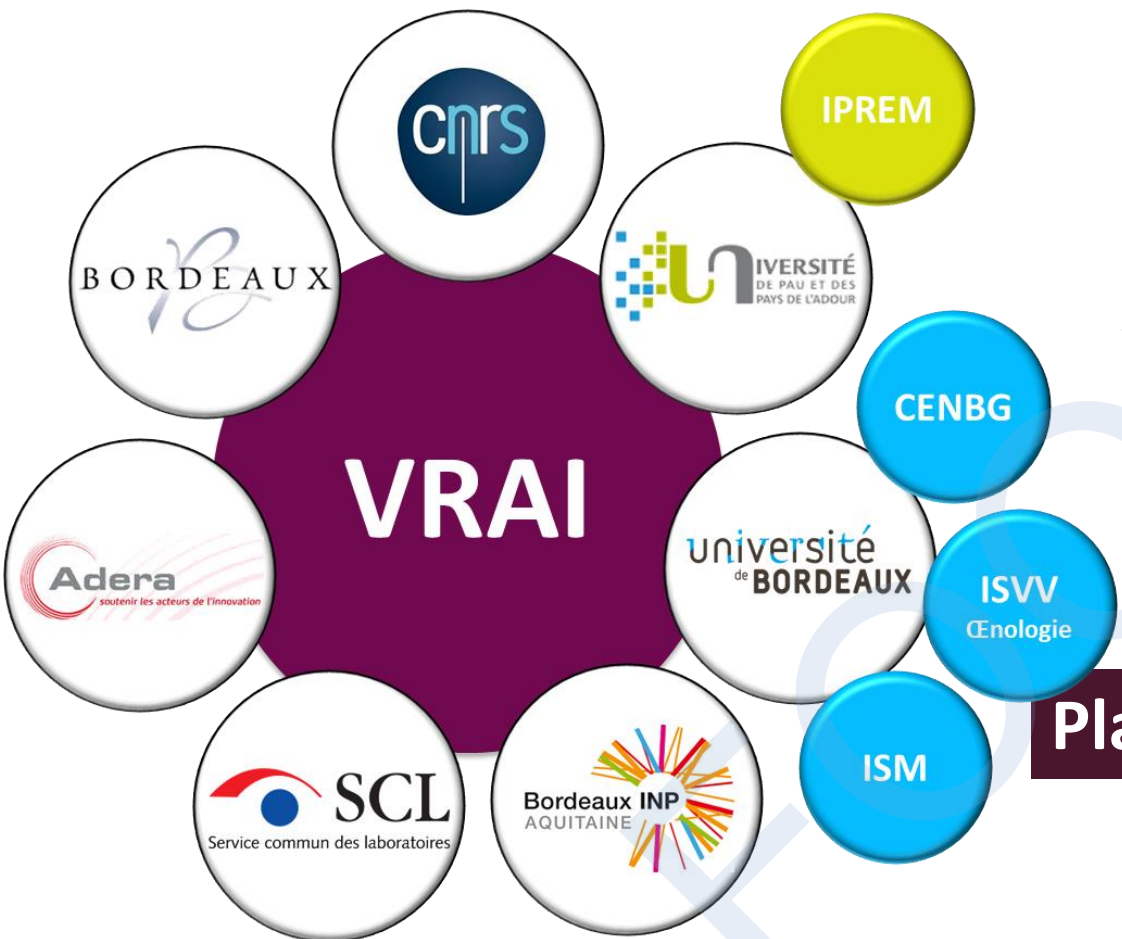
milliards €

(Sources : Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, 2018 World Vitiviniculture Situation - OIV Statistical Report on World Vitiviniculture, 2019 - Fédération des Exportateurs de Vins & Spiritueux de France (F.E.V.S.), conférence de presse 13 février 2019)



GIS Authenticité

Groupement d'Intérêt Scientifique Authenticité



Examens visuels
Analyses chimiques

Etiquette
Verre
Bouchon
Encre



CONTENANT



CONTENU

Examens organoleptiques

Analyses chimiques

Paramètres standards
Teneurs en minéraux
Rapports isotopiques

Plateforme VRAI



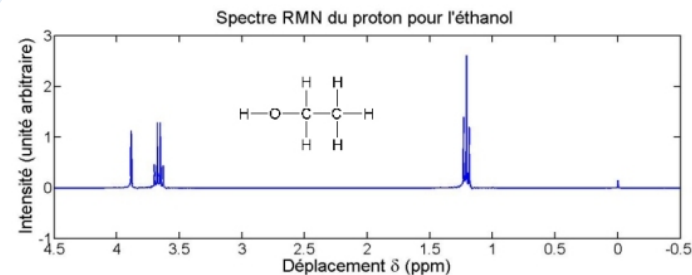
La technique RMN



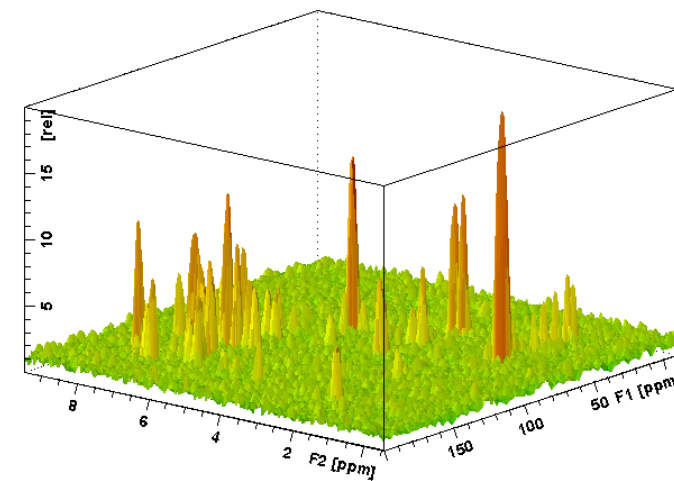
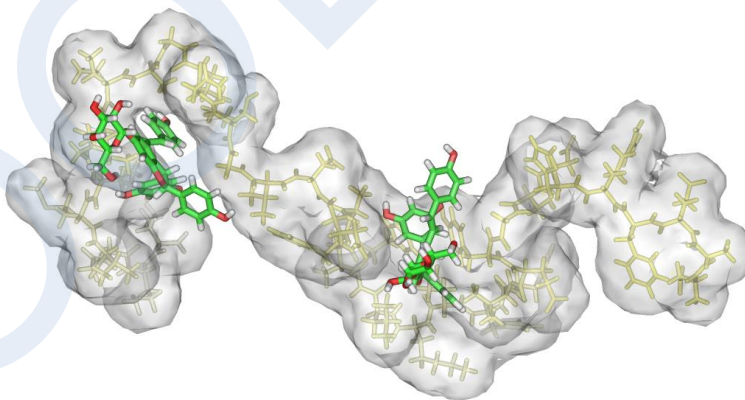
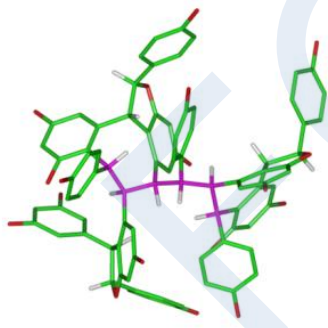
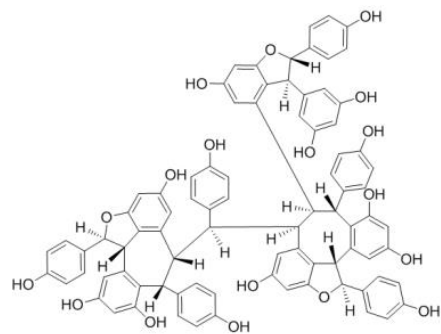
Etude des *noyaux* d'atomes

^1H

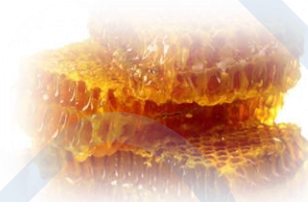
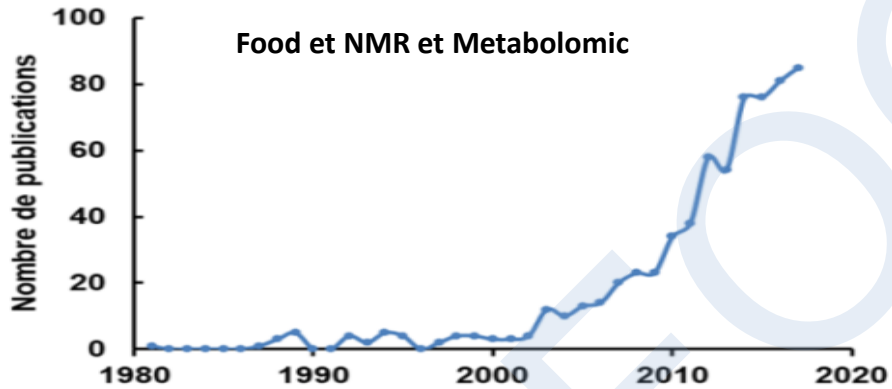
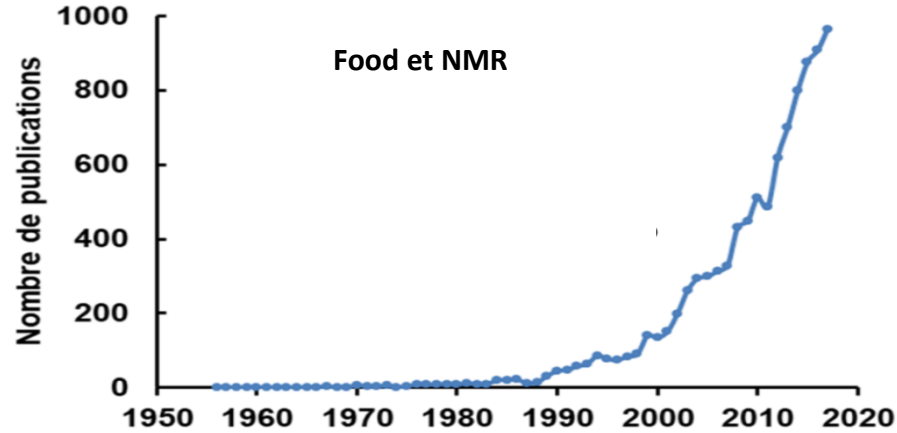
^{13}C



- Structures de molécules
- Interactions moléculaires



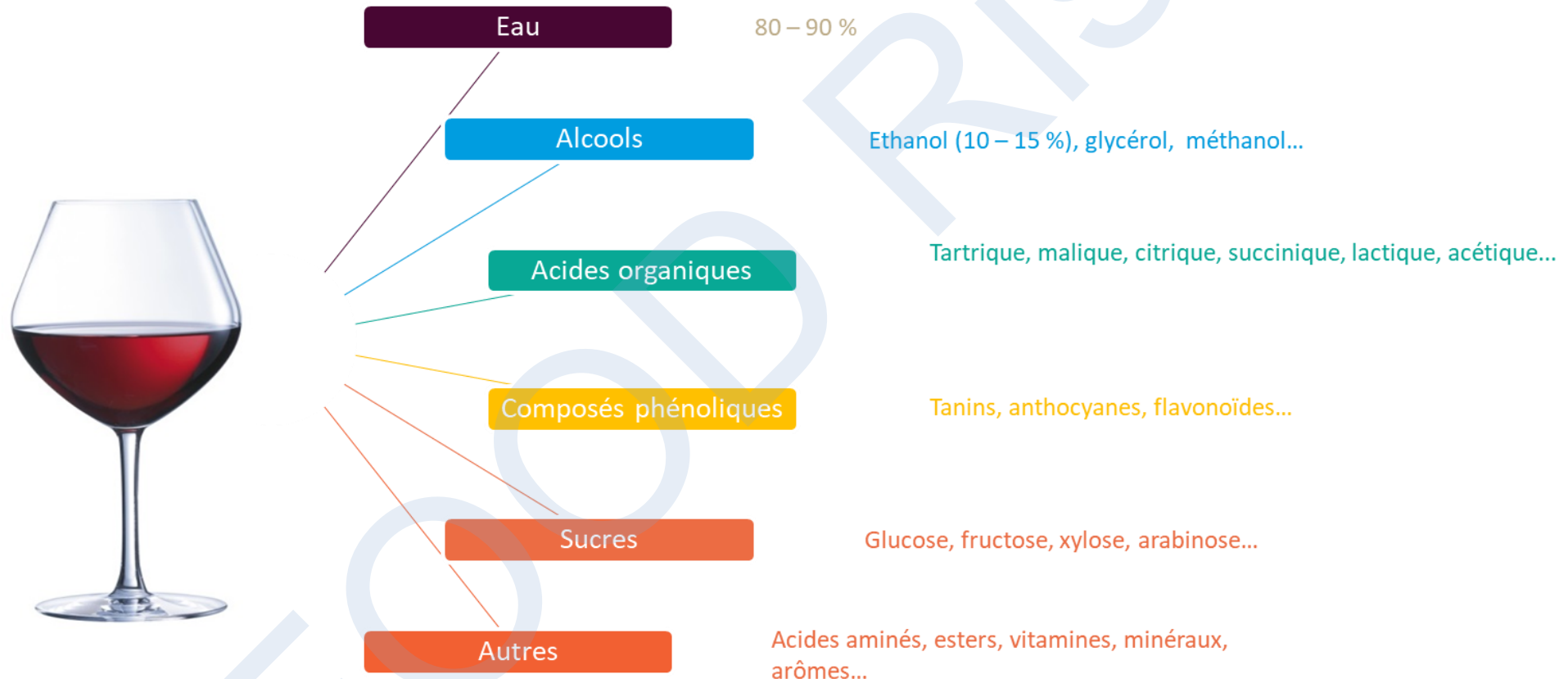
La RMN en sciences des aliments



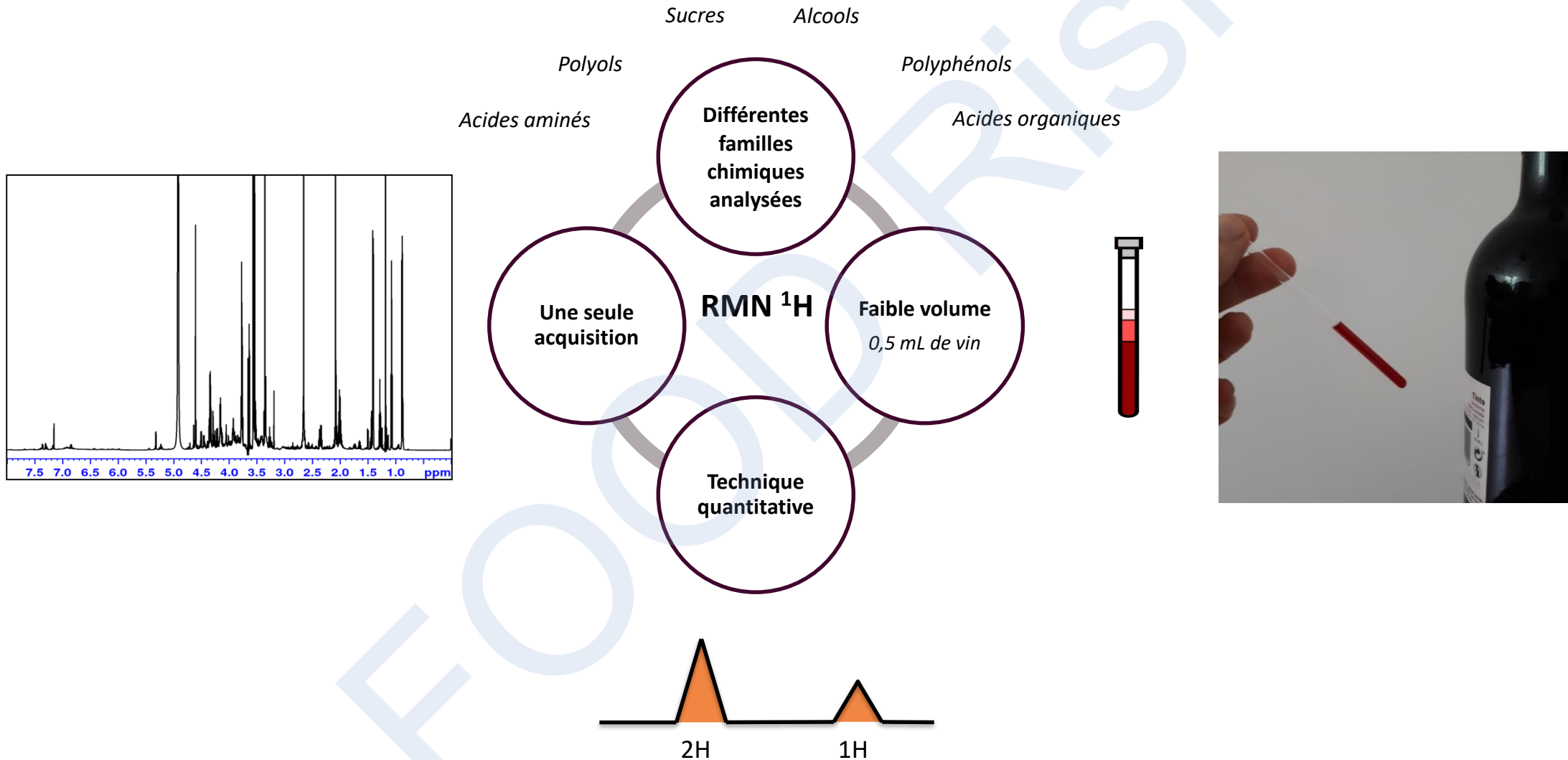
Authenticité par
RMN



Métabolome du vin



Intérêts de la RMN 1H dans l'analyse du vin



Identification des composés

- Acide citrique
- Acide lactique
- Acide malique
- Acide tartrique
- Acide fumarique
- Acide acétique
- Acide succinique
- Acide shikimique
- Acide gluconique
- Acide glucuronique
- Acide galacturonique
- Acide syringique
- Acide sorbique
- Acide pyruvique

Acides organiques

- Glucose
- Fructose
- Arabinose
- Xylose

Sucres

- Acétate d'éthyle
- Lactate d'éthyle
- Ethanal
- Acétoïne

Esters, aldéhydes & cétone

- Proline
- Alanine
- Valine
- Thréonine
- Arginine
- Tyrosine
- GABA
- Choline
- Trigonelline

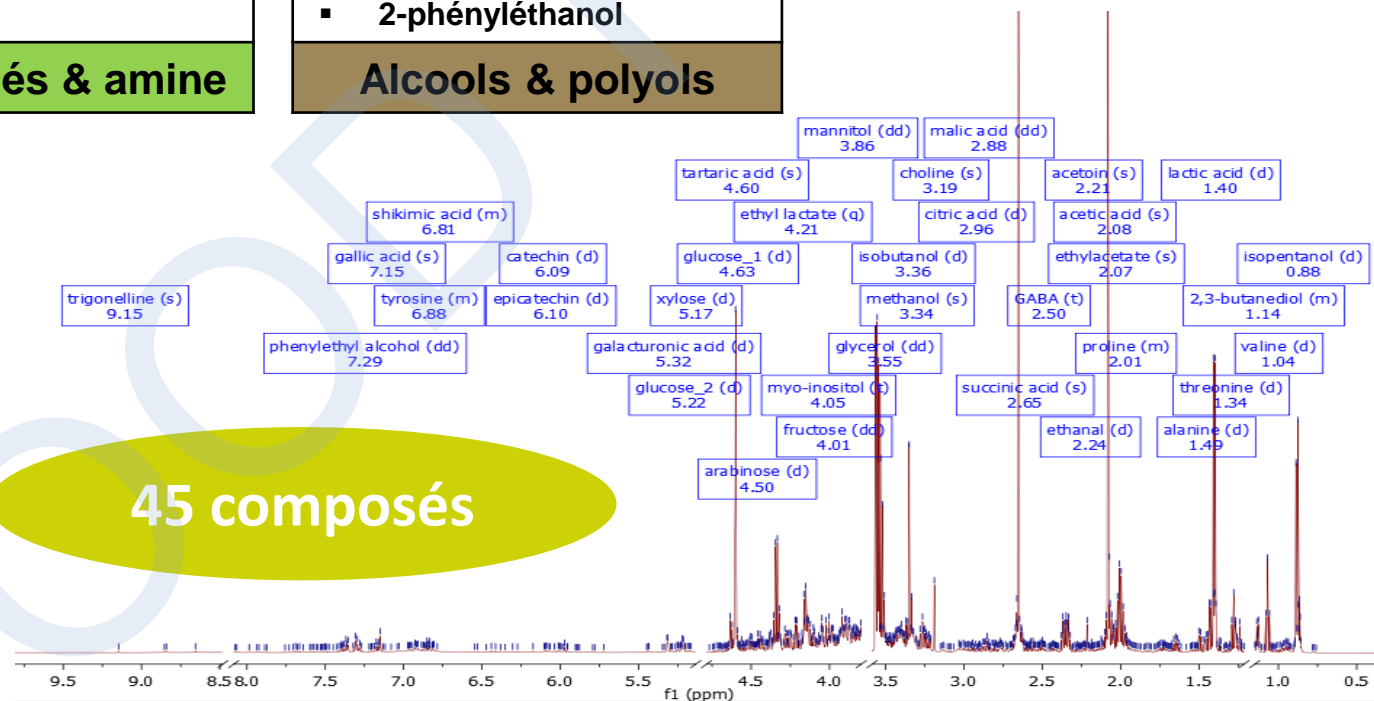
Acides aminés & amine

- Glycerol
- Butane-2,3-diol
- Méthanol
- Ethanol
- Mannitol
- Myo-inositol
- Isopentanol
- Isobutanol
- 2-phényléthanol

Alcools & polyols

- Acide caftarique
- Acide caféique
- Acide gallique
- Epicatechine
- Catéchine

Polyphénols

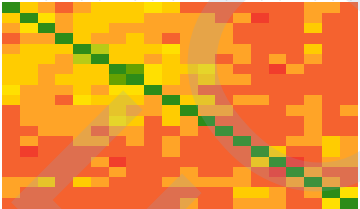
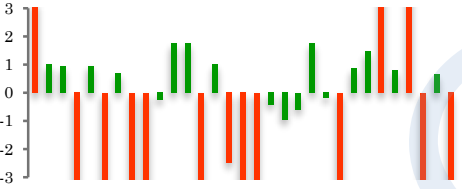



Attribution des signaux des composés identifiés dans un spectre RMN ¹H.

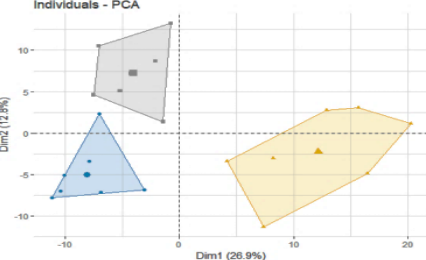
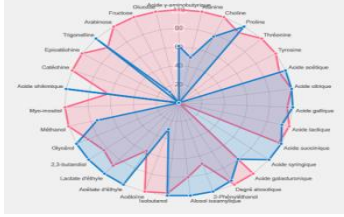
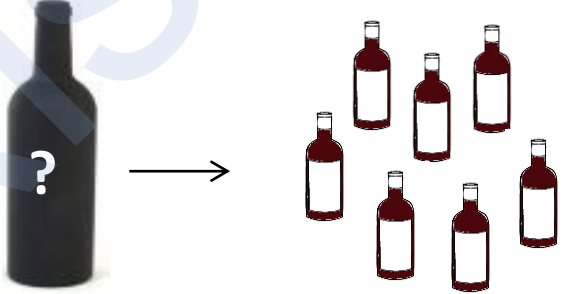


Application à l'authentification des vins

2



3



Comparaison avec l'authentique : cas réel

Multi Analyses



250 mL
2 JOURS

Méthodes OIV

- TAV
- Sucres
- Acides organiques
- Composés volatils
- Éléments minéraux
- Rapports isotopiques



*Chateau
Mouton Rothschild.*



LOT A

Plus 30 ans- Remise à niveau

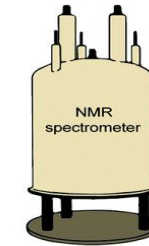


LOT B

LOT C

Moins 10 ans - Etranger

Quantitative NMR



0,5 mL
20 min

Analyses ciblées

- TAV
- Sucres
- Acides organiques
- Acides aminés
- Polyphénols
- Alcools supérieurs



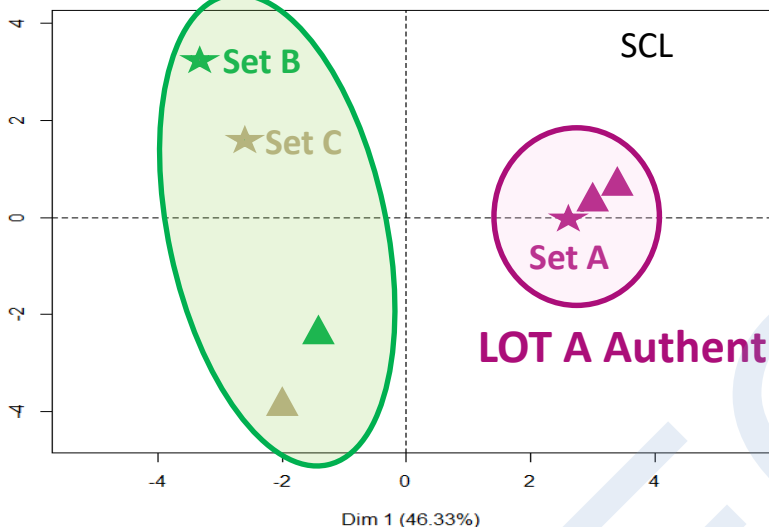
Comparaison avec l'authentique : cas réel

Analyse en Composantes Principales (ACP) vins authentiques (star) et suspects (triangle)

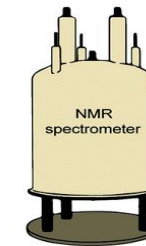
Multi Analyses



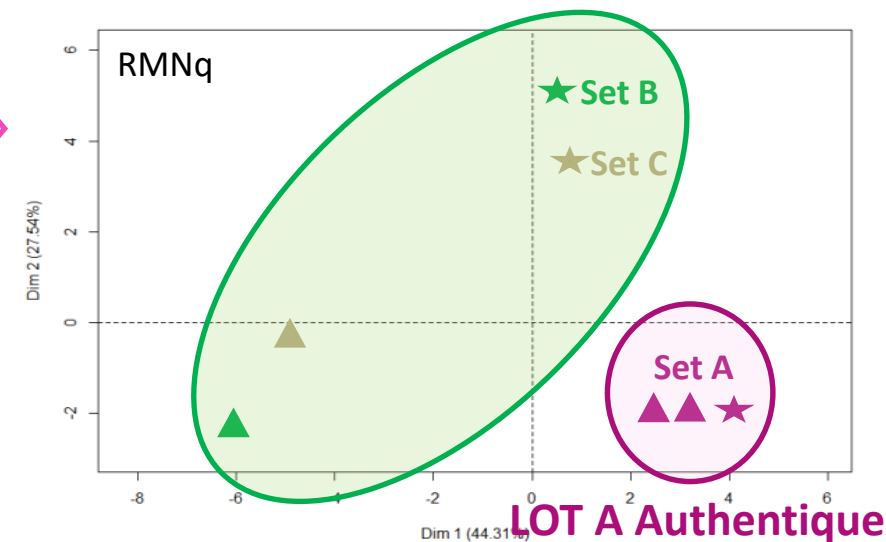
LOTS B and C Suspects



Quantitative NMR



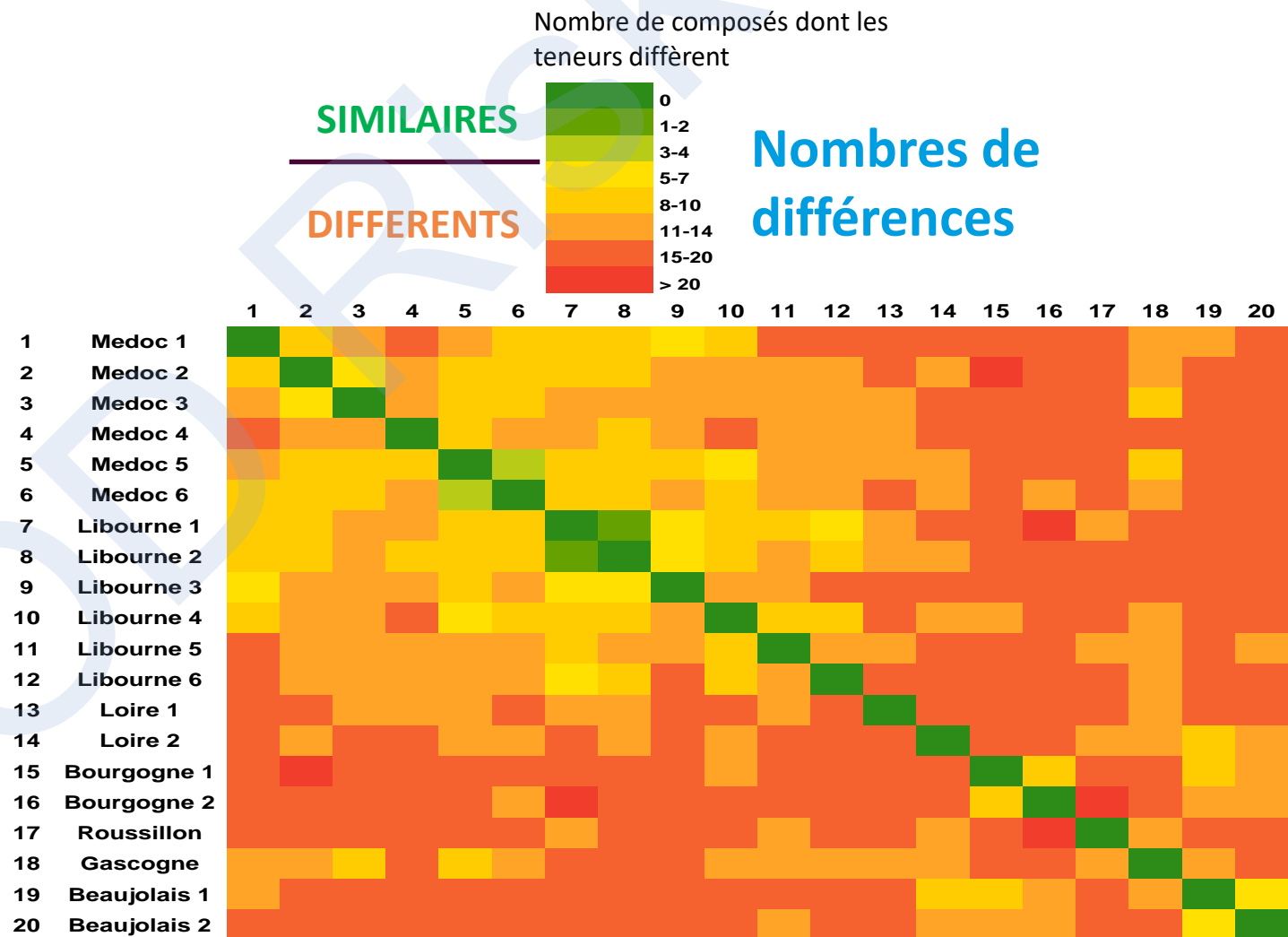
- ▲ Suspects
- ★ Authentiques



Estimation du degré de tolérance

Origines géographiques et millésimes des vins comparés.

Origine	AOP	Millésime
Médoc 1	Médoc	2011
Médoc 2	Haut-Médoc	2011
Médoc 3	St Estèphe	2011
Médoc 4	Haut-Médoc	2012
Médoc 5	Haut-Médoc	2012
Médoc 6	Haut-Médoc	2012
Libournais 1	Pomerol	2011
Libournais 2	Saint-Émilion grand cru	2011
Libournais 3	Pomerol	2011
Libournais 4	Saint-Émilion	2012
Libournais 5	Montagne Saint-Émilion	2012
Libournais 6	Pomerol	2012
Loire 1	Chinon	2011
Loire 2	Touraine	2012
Bourgogne 1	Pernand-Vergelesses 1er cru	2012
Bourgogne 2	Beaune Grèves 1er cru	2011
Roussillon	Côtes du Roussillon Villages	2012
Gascogne	Côtes de Gascogne	2012
Beaujolais 1	Moulin-à-Vent	2011
Beaujolais 2	Moulin-à-Vent	2011



Heat-map représentant le nombre de S-score > 2 entre chacun des vingt vins commerciaux analysés par RMNq.



Création d'une base de données



Stockage de données analytiques Ouvert à d'autres techniques de mesures

Structure hiérarchique

Pays

Région

Sous-région

AOP

Château

Cuvée

Millésime

Cépage(s)

Louis GOUGEON
Admin

Se déconnecter

Principal

- Accueil
- Données brutes**
- Pays 4
- Zone 18
- Subdivision 40
- Appellation 88
- Chateau 175
- Vins 220
- Millésime 258
- Technique de mesure 1
- Famille de paramètres 11



Millésime

Gestionnaire des enregistrements

Export Excel Supprimer les filtres

Pays	Zone	Subdivision	Appellation	Château	Vin	Millésime
Spain	Extremadura	N/A	Ribera del Guadiana			2016
France	Bordeaux	Médoc	Pauillac			2001
France	Bordeaux	Libournais	Montagne-saint-émilion			2010
France	Bordeaux	Médoc	Médoc			2014
France	Bordeaux	Médoc	Saint-estèphe			2005
France	Burgundy	Côte chalonnaise	Montagny			2016
France	Sud-Ouest	Bergeracois	N/A			2016
France	Bordeaux	Graves	Pessac-léognan			2011
France	Alsace	N/A	Alsace ou vin d'Alsace			2016

Ajouter

Editer

Supprimer

By MunData

© Version Pré-Prod .96 ↑

Visualisations de la base de données où sont stockées les données analytiques et paramètres de production relatifs à chaque échantillons.



Outil de comparaison des vins

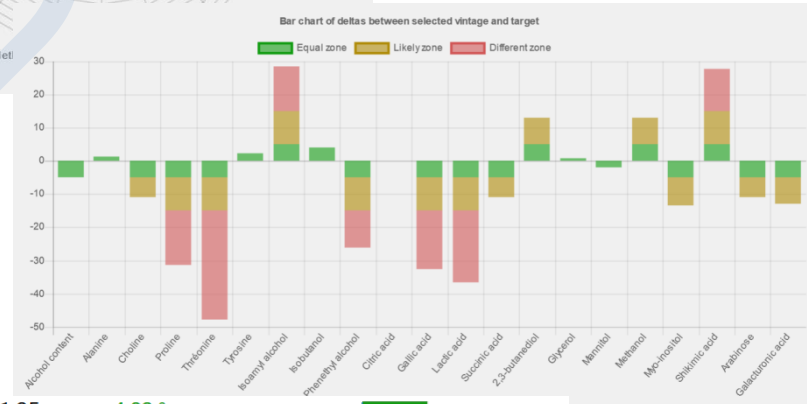
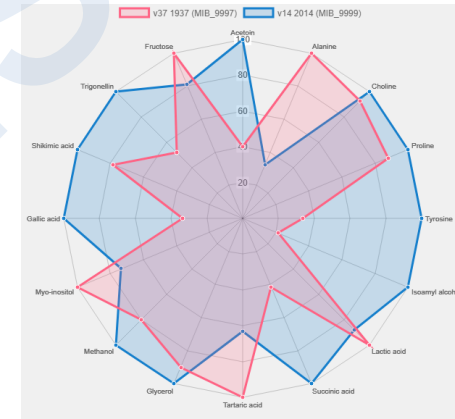
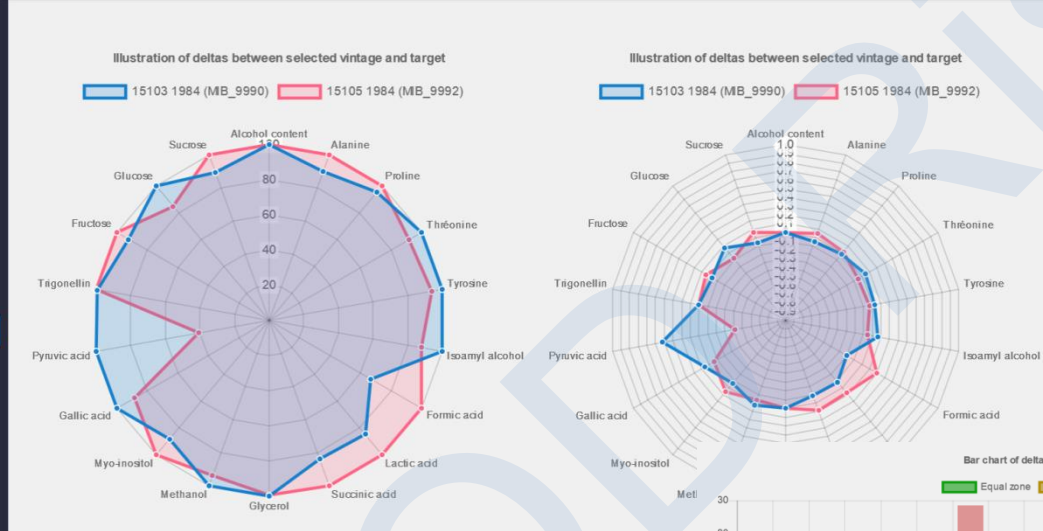
Wine Authentifier

Tristan RICHARD
Admin

Logout

Main

- Home
- Data
- Treeview
- Import wine(s)
- Parameters handler
- Compare**
- Settings



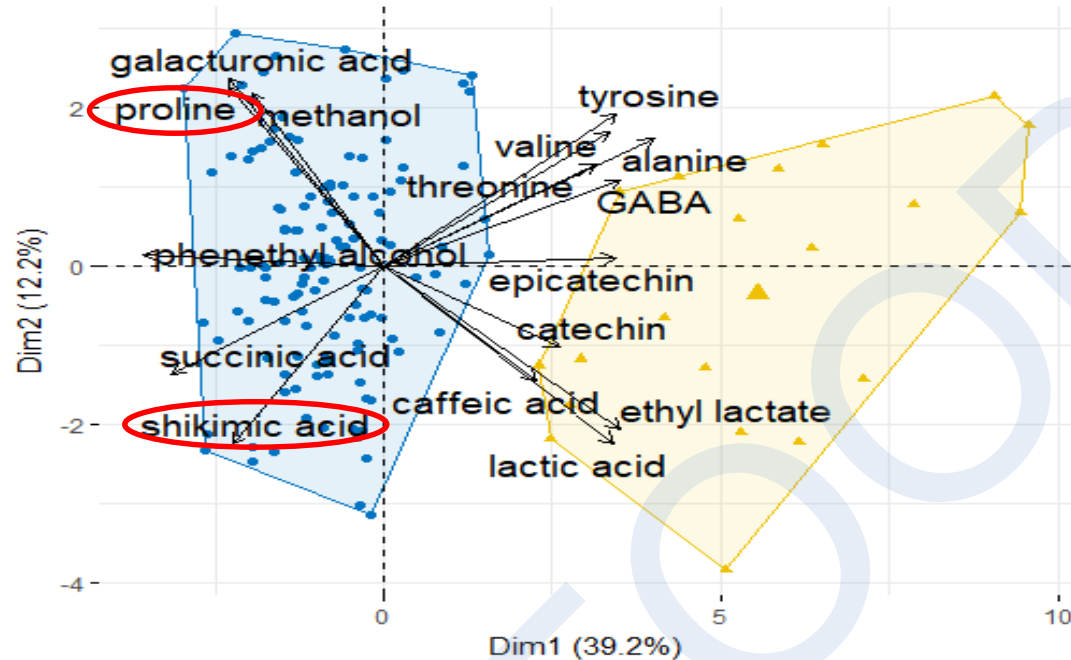
NMR	Alcohol content	% alc. vol.	11.82	11.25	-4.82 %	•	Equal zone
NMR	Thréonine	mg/L	27.82	18.69	-32.82 %	•	Different zone
NMR	Tyrosine	mg/L	32	32.76	2.37 %	•	Equal zone
NMR	Choline	mg/L	51.72	48.72	-5.8 %	•	Different zone
NMR	Alanine	mg/L	48.52	49.21	1.42 %	•	Equal zone
NMR	Phenethyl alcohol	mg/L	76.31	67.87	-11.06 %	•	Different zone



À l'échelle nationale

- ▲ Bourgogne
- Bordeaux

**127 Bordeaux
20 Bourgogne
Millésimes 2004 à 2016**



	Bordeaux	Bourgogne
Bordeaux	127	0
Bourgogne	0	20
Total	127	20
% Correct	100%	100%

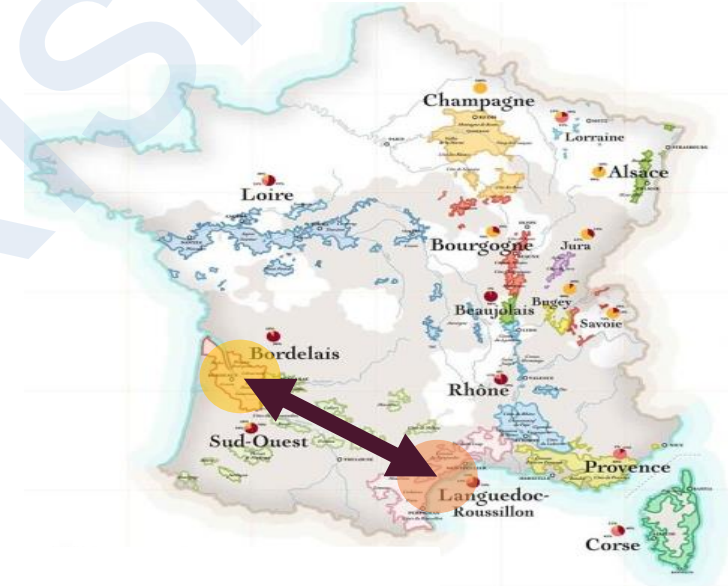
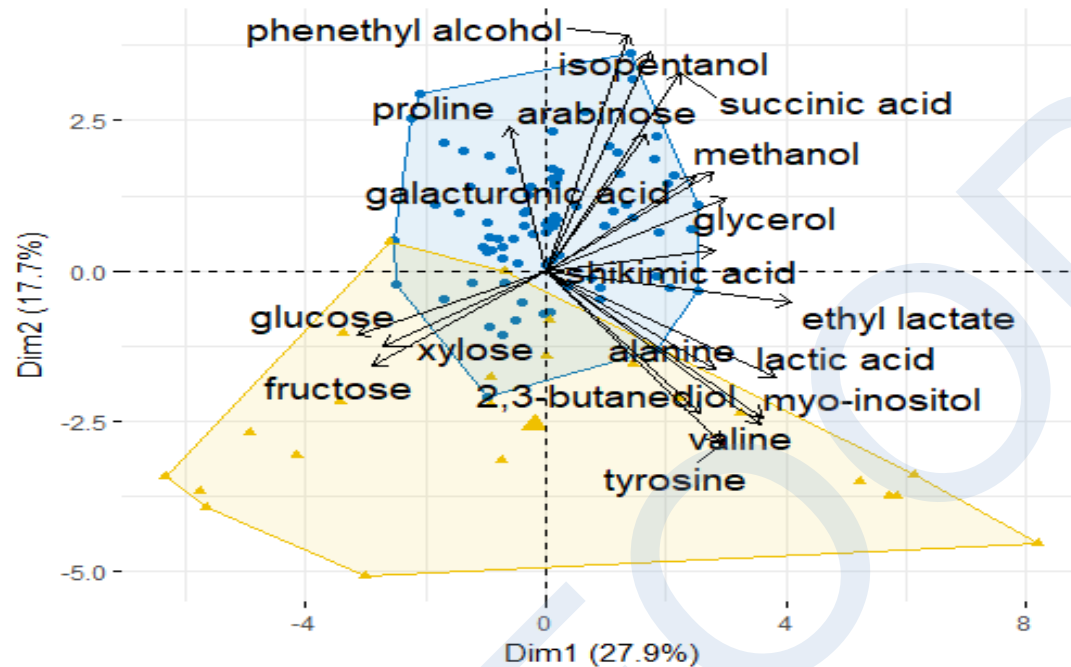
ACP obtenue suite aux analyses par RMNq de 127 vins rouges de Bordeaux et 20 de Bourgogne des millésimes de 2004 à 2016 et validation croisée par Leave-One-Out Cross-Validation (LOOCV).



À l'échelle nationale

- ▲ Languedoc-Roussillon
- Bordeaux

127 Bordeaux
24 Languedoc
Millésimes 2004 à 2016

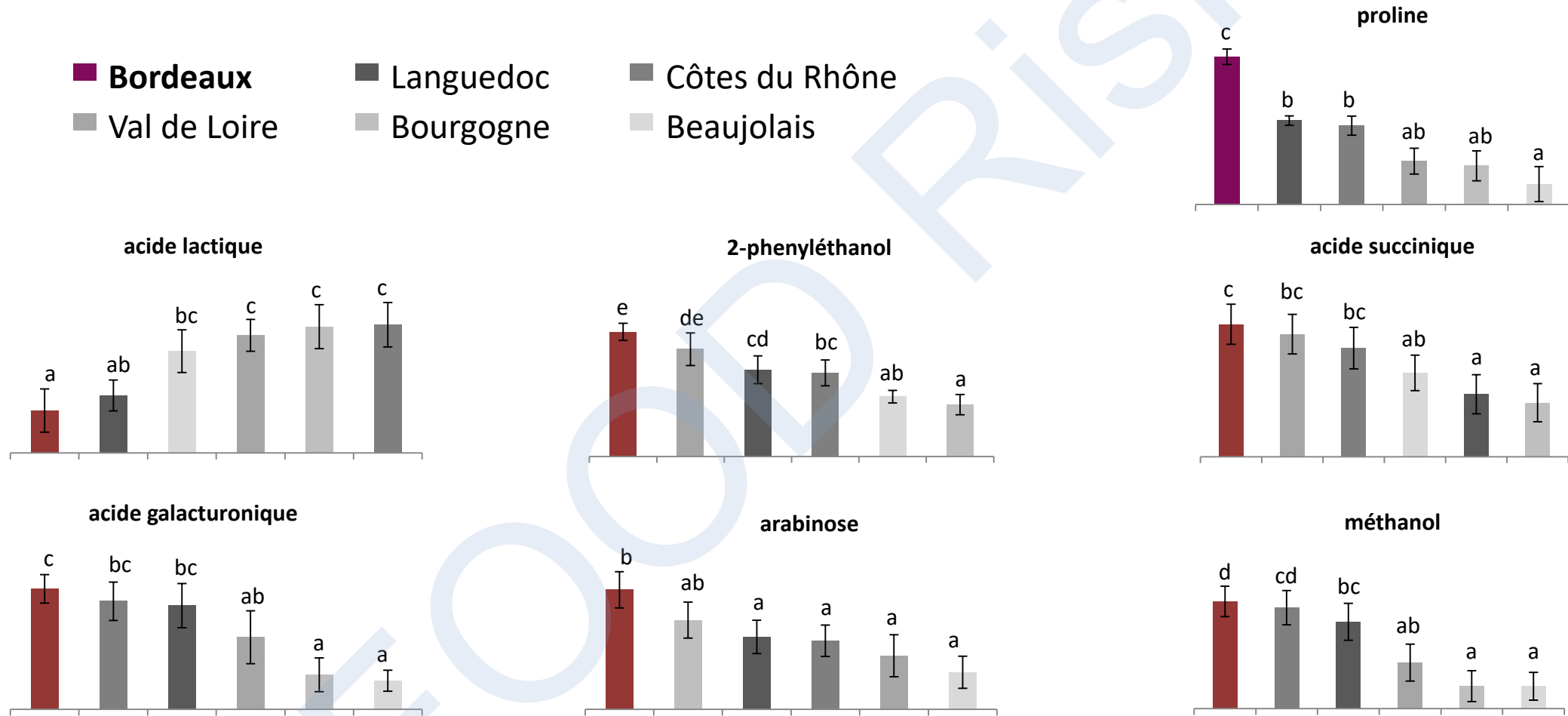


	Bordeaux	Languedoc
Bordeaux	125	7
Languedoc	2	17
Total	127	24
% Correct	98%	71%

ACP obtenue suite aux analyses par RMNq de 127 vins rouges de Bordeaux et 24 du Languedoc-Roussillon des millésimes de 2004 à 2016 et validation croisée par LOOCV.



Métabolites caractéristiques des vins de Bordeaux



Teneurs moyennes dans les vins des différentes régions françaises des métabolites caractéristiques des vins de Bordeaux.



À l'échelle de la région bordelaise



MÉDOC



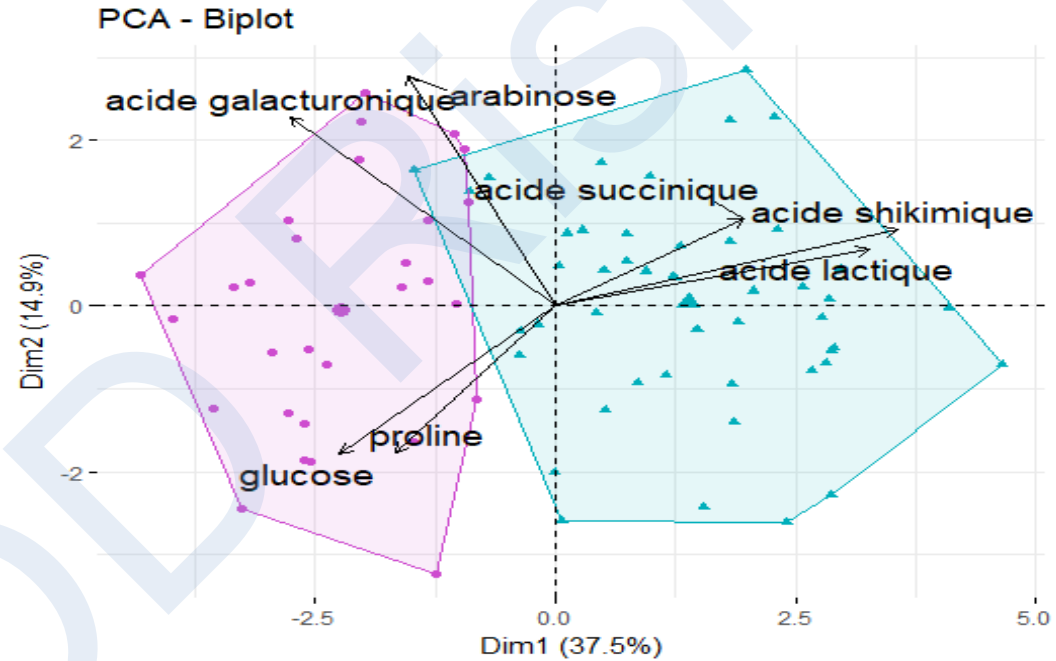
LIBOURNAIS

36 vins du Libournais et 47
du Médoc de 2004 à 2014

▲ Médoc



Vignoble de Bordeaux



	Libournais	Médoc
Libournais	30	6
Médoc	6	41
Total	36	47
% Correct	83%	87%

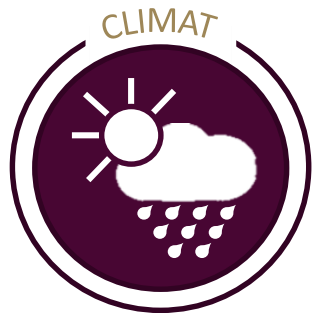
ACP obtenue suite aux analyses par RMNq des vins rouges du Médoc et du Libournais des millésimes 2004 à 2014 et validation croisée par LOOCV.



Reconnaissance du millésime

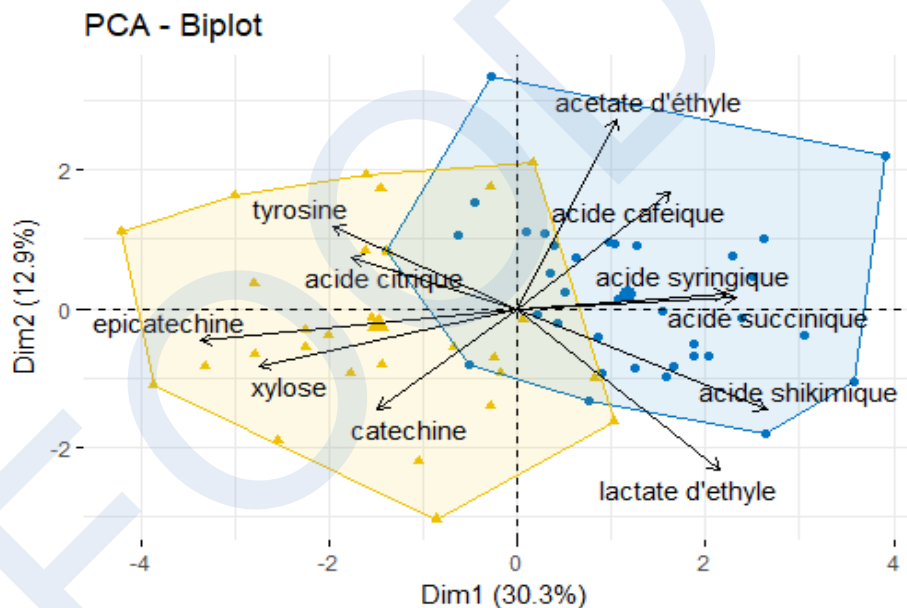


80 vins de Bordeaux de six millésimes
Analysés la même année



Taux de classification par paire par LOOCV des vins de Bordeaux de six millésimes

	2005	2007	2010	2011	2012	2013
2005 (n = 10)	100%	86%	100%	80%	91%	80%
2007 (n = 12)		100%	91%	85%	91%	95%
2010 (n = 10)			100%	76%	91%	95%
2011 (n = 15)				100%	89%	80%
2012 (n = 23)					100%	67%
2013 (n = 10)						100%



Âge lors de l'analyse

- Âgés (entre 2004 à 2007)
- ▲ Jeunes (entre 2013 et 2016)

ACP obtenue suite aux analyses par RMNq des vins rouges de Bordeaux jeunes (2013-2016) et âgés (2004 à 2007).



À l'échelle du cru

Vignoble

Propriété 1	Médoc
Propriété 2	Médoc
Propriété 3	Pessac-Leognan
Propriété 4	Vignoble du Libournais
Propriété 5	Vignoble du Libournais
Propriété 6	Vignoble du Libournais

Millésimes

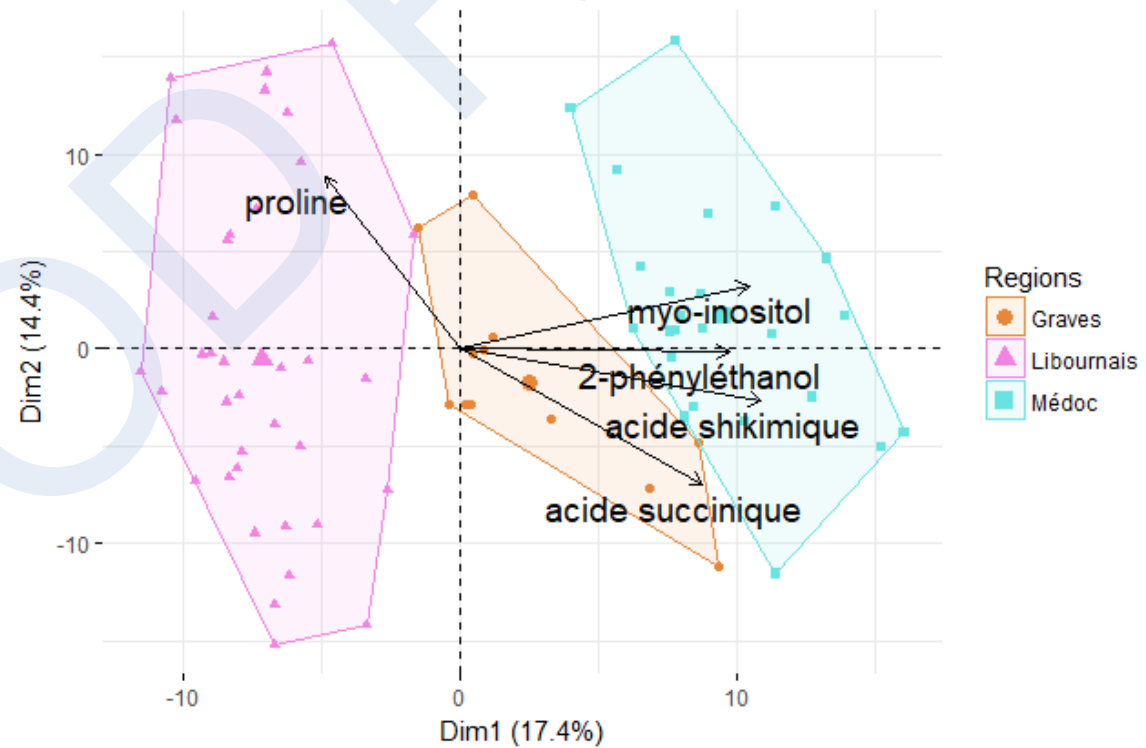
1990	1995	1996	1998	1999	2000	2001	2001	2004	2005	2006	2007
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Médoc



Vignoble du Libournais

PCA - Biplot



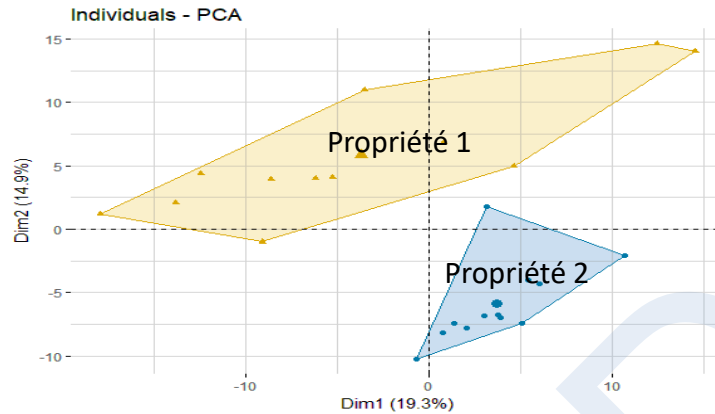
ACP obtenue suite aux analyses par RMNq des vins de 1990 à 2007 de six propriétés du Médoc, du Libournais et des Graves.



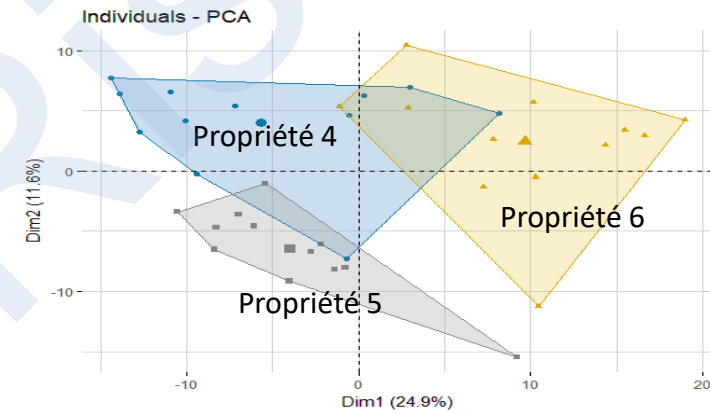
À l'échelle du cru

Tous les millésimes

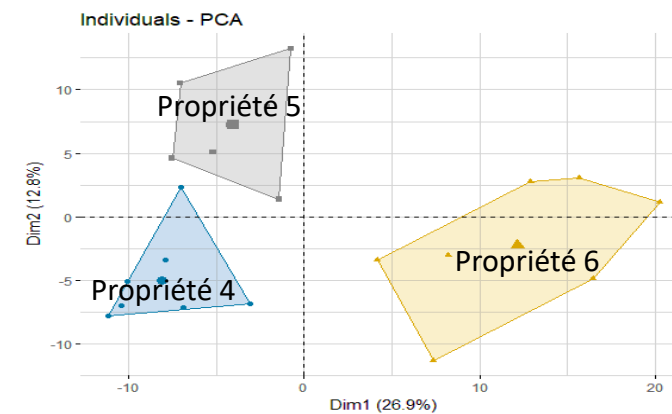
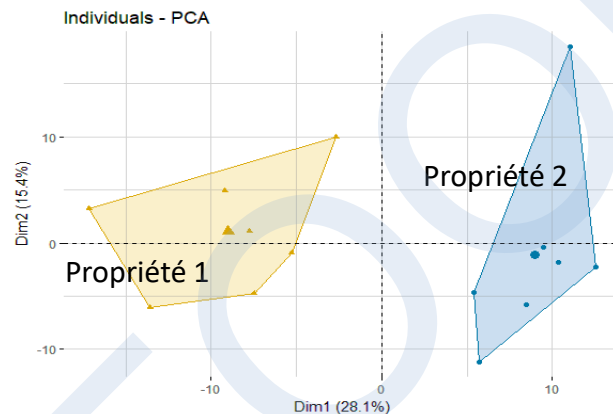
Médoc



Vignoble du Libournais



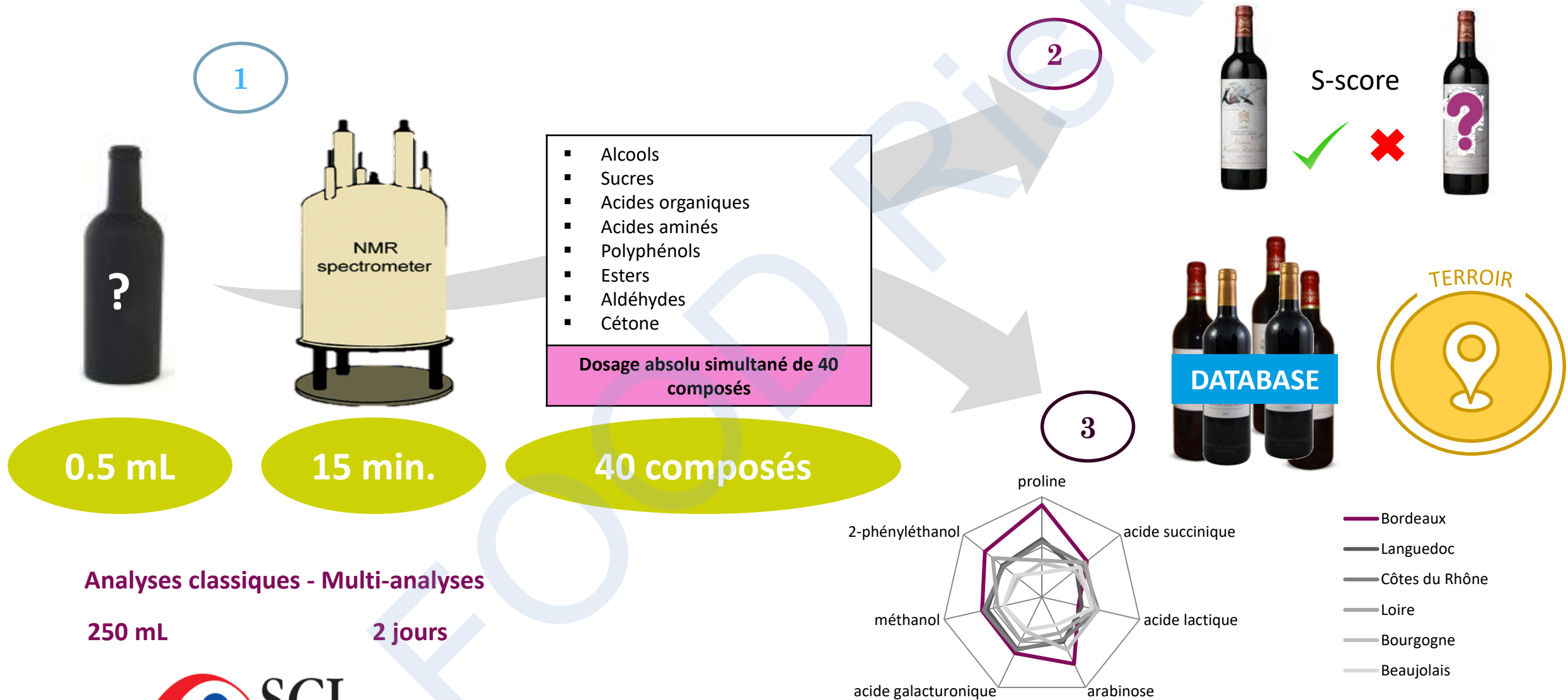
Millésimes > 2000



ACP obtenue suite aux analyses par RMNq des vins des deux propriétés du Médoc à gauche et des trois propriétés du Libournais à droite, sur tous les millésimes en partie supérieure et seulement sur les millésimes supérieurs à 2000 en partie inférieure.



Conclusion



Analyses classiques - Multi-analyses

250 mL

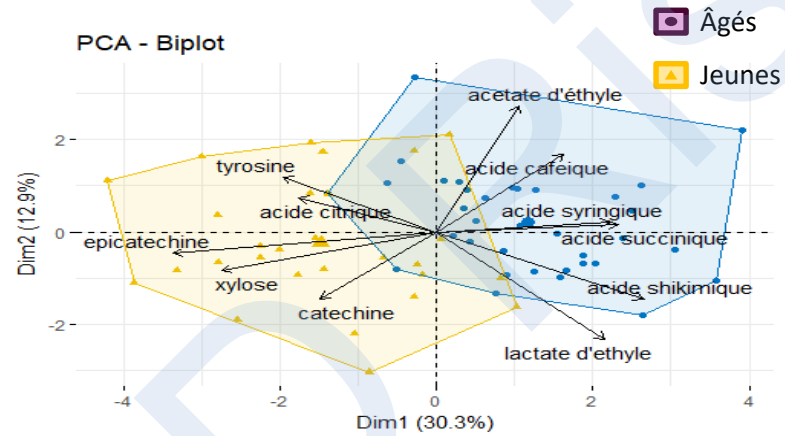
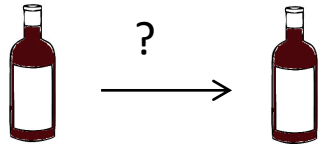
2 jours



Perspectives



Validité base de données dans le temps



Études sur vins blancs, effervescents, spiritueux



Types	499 rouges	219 blancs	67 liquoreux	38 effervescents	27 rosés
Pays	620 France		230 Monde		
Régions	367 Bordeaux	58 Loire	51 Bourgogne	29 Rhône	
	34 Languedoc	18 Beaujolais	22 Champagne	25 Alsace	



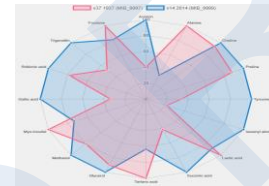
Perspectives



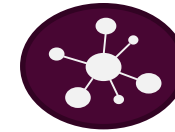
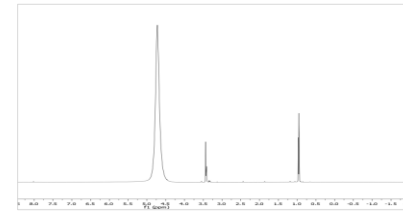
Augmenter le nombre des échantillons



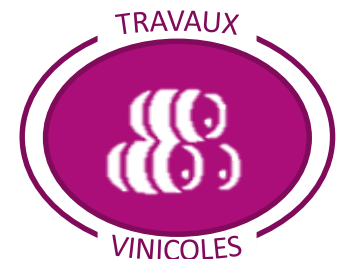
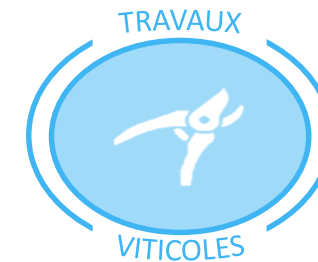
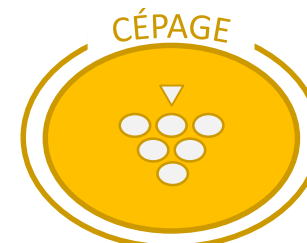
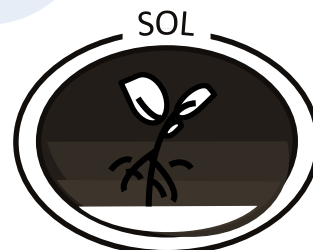
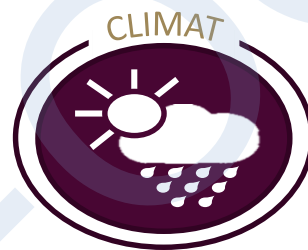
Analyses non-ciblées

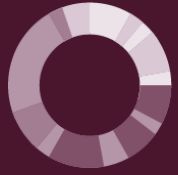


Alcohol content	% alc. vol.	-4.82 %	•	•
Thréonine	mg/L	-32.82 %		•
Tyrosine	mg/L	2.37 %	•	•
Choline	mg/L	-5.8 %	•	•
Alanine	mg/L	1.42 %	•	•
Phenethyl alcohol	mg/L	-11.06 %	•	•



Affiner connaissances sur les paramètres discriminants





ISVV
INSTITUT DES SCIENCES
DE LA VIGNE ET DU VIN
BORDEAUX AQUITAINE

Merci ...

Louis Gougeon
Inès Le Mao
Grégory Da Costa

CIVB
BORDEAUX



FranceAgriMer



*Chateau
Mouton Rothschild.*

GIE Club des 9



Service commun des laboratoires

Merci de votre attention



Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera
CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y PESCA

Unité de Recherche
Oenologie



remerciements

Louis Gougeon
Inès Le Mao
Grégory Da Costa



GIE Club des 9



Unité de recherche
œnologie
EA4577 - USC 1366 INRA

