

Potentiel d'une nouvelle méthode par multi-dilution isotopique pour la discrimination géographique du vin

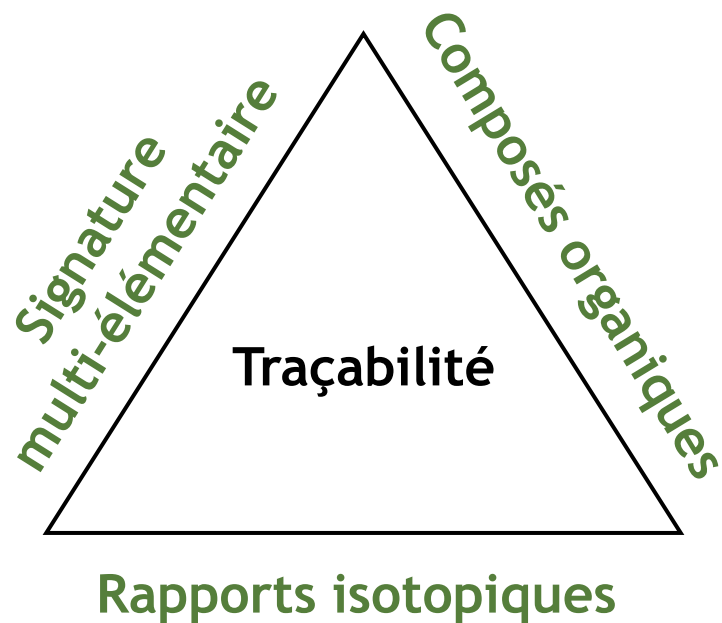
Ylenia PIERACCI(1), Mauro DI STASI(1), Nicola MERCANTI(1), Monica MACALUSO(1), Fabienne SEBY(2), Olivier DONARD(3) et Véronique VACCHINA(2)

(1) Université de Pise, Pise, Italie

(2) UT2A, Pau, France

(3) IPREM, Pau, France

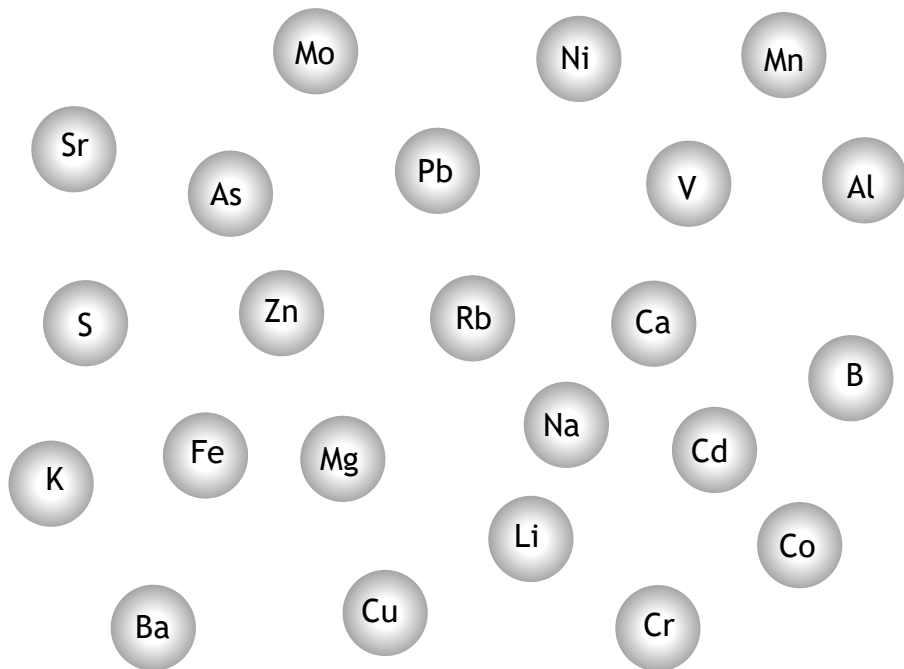
Introduction à la traçabilité



Technique	Éléments Espèces	Stabilité	Coût	Durée	Précision	Discrimination
RMN	++	-	-	+	+	+
MC-ICP-MS (Sr, Pb, B)	-	++	--	--	+++	++
IRMS (C, H, N, O)	+/-	+	+	-	+	+
ICP-MS (23 éléments)	++	++	+	+	++	++

Sélection des éléments

23 ELEMENTS

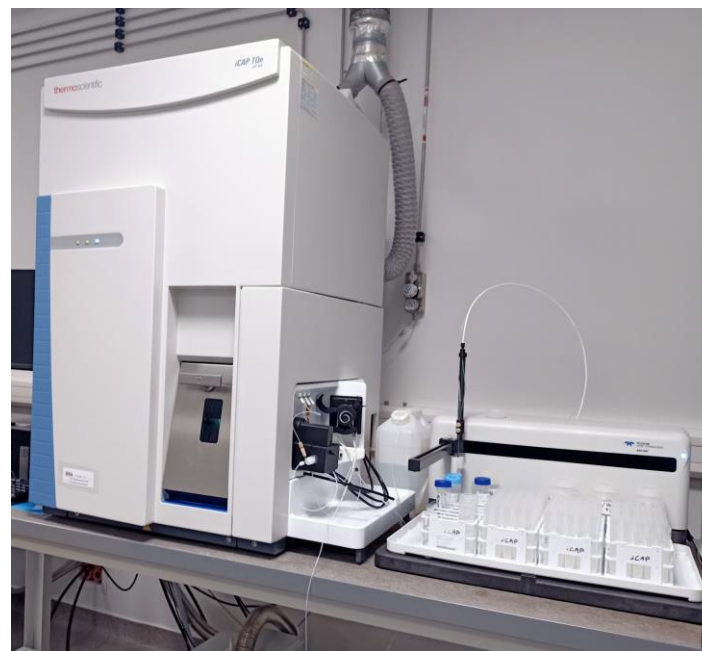


Marqueurs du sol

Marqueurs des pratiques agricoles

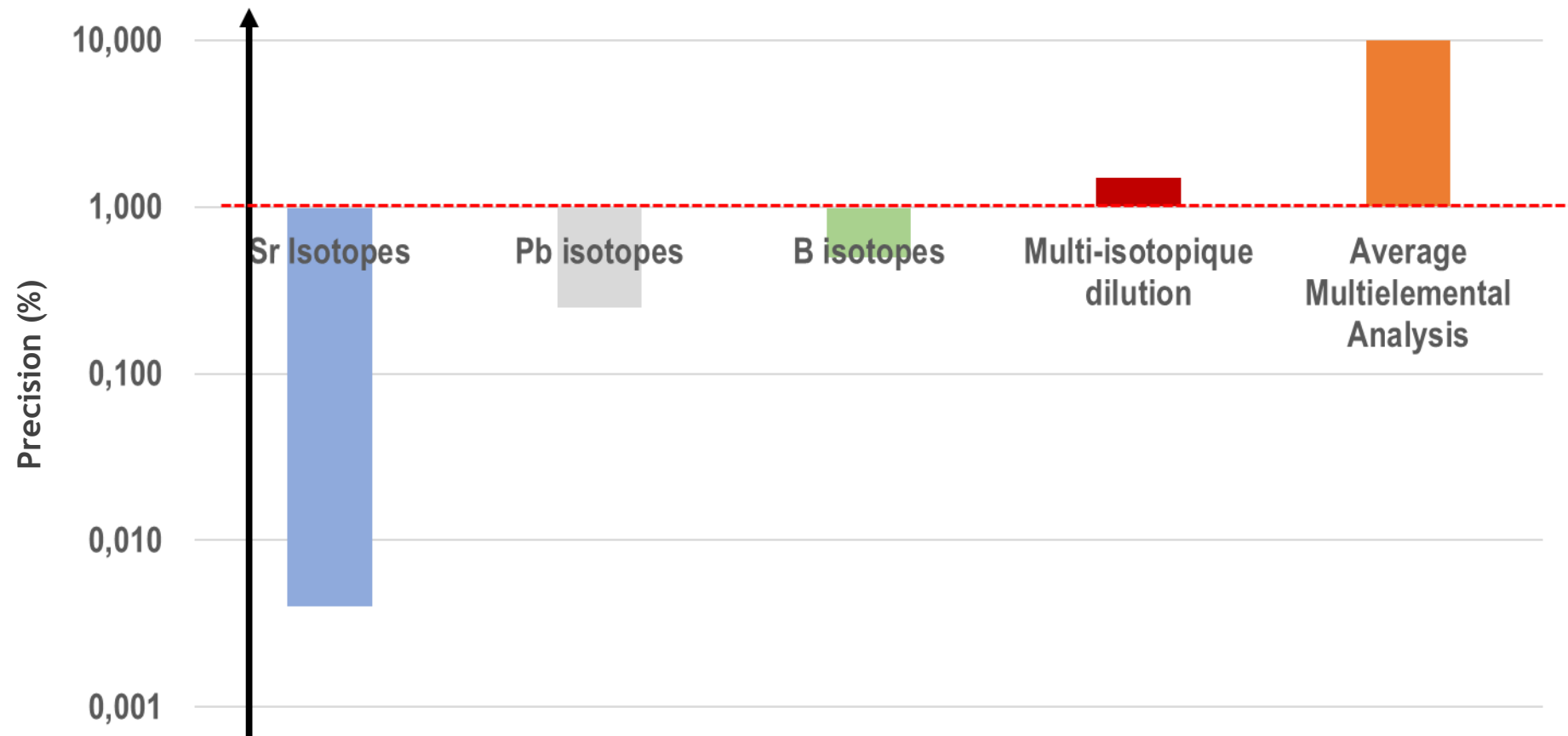
Marqueurs des contaminations anthropiques

TRIPLE QUADRUPOLE ICP-MS



Analyse simultanée des éléments

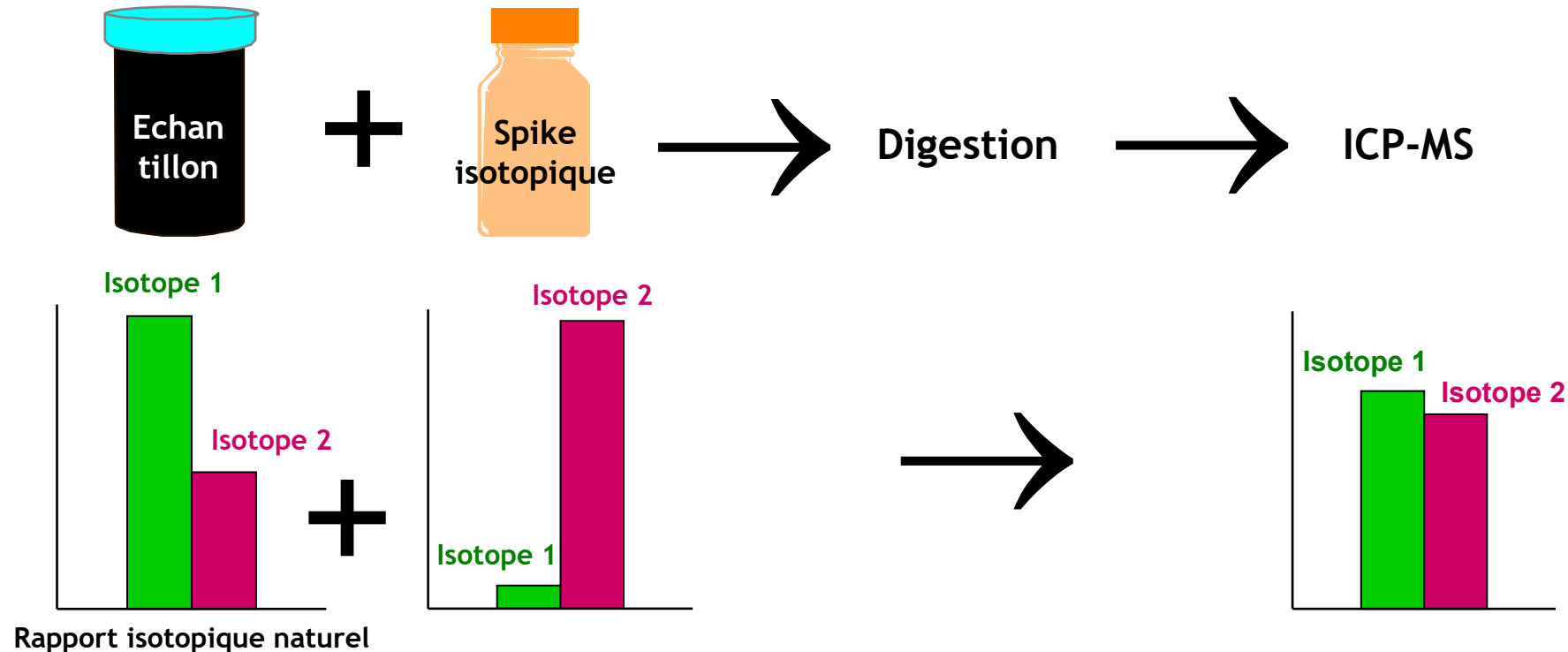
Choix de la stratégie analytique pour optimiser la précision



Principe de la dilution isotopique

Une quantité connue d'une solution de spike isotopique (distribution isotopique anormale) est ajoutée à une quantité connue d'échantillon. La concentration de l'élément dans l'échantillon est calculée à partir du rapport isotopique mesuré.

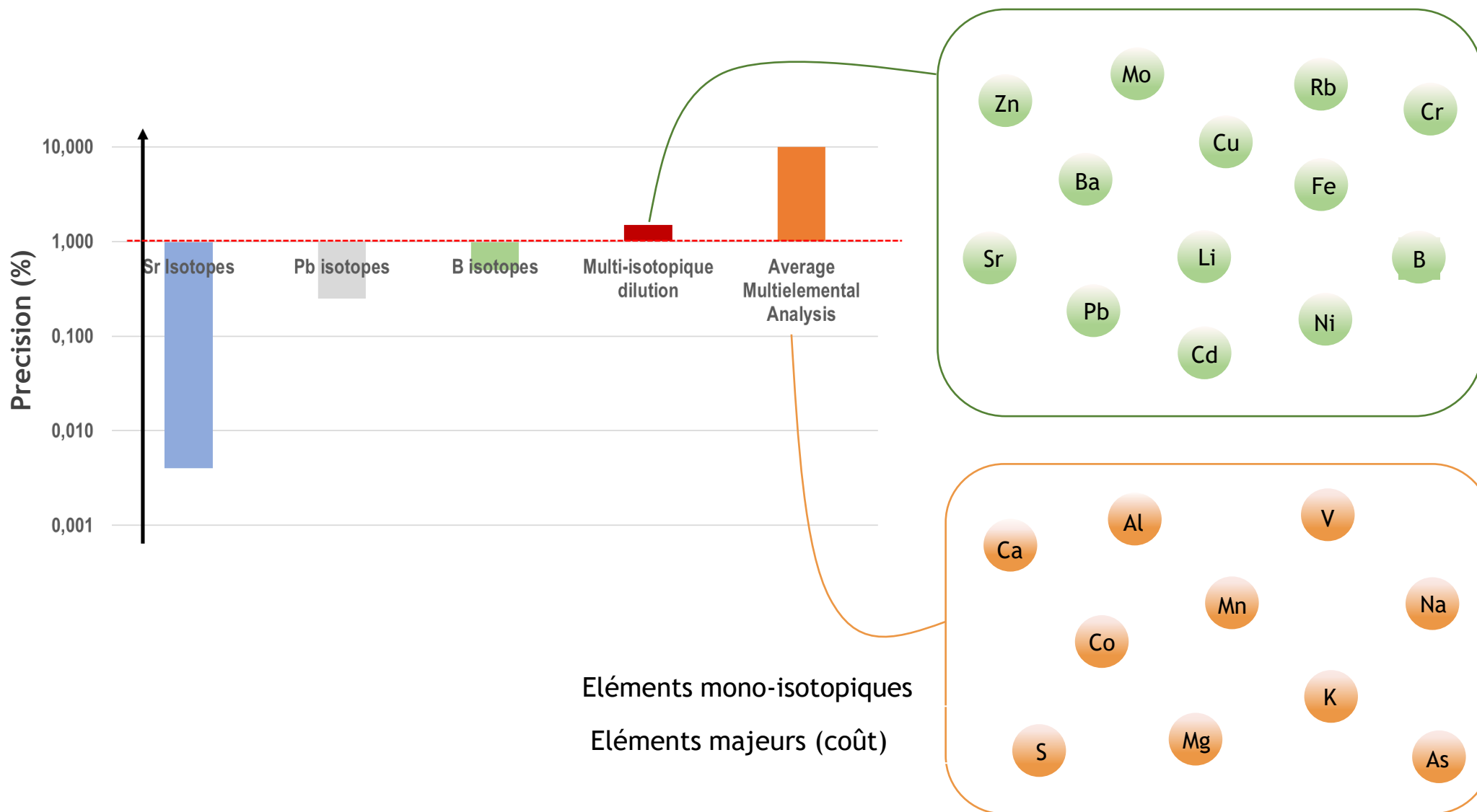
Le spike isotopique agit comme un étalon interne parfait



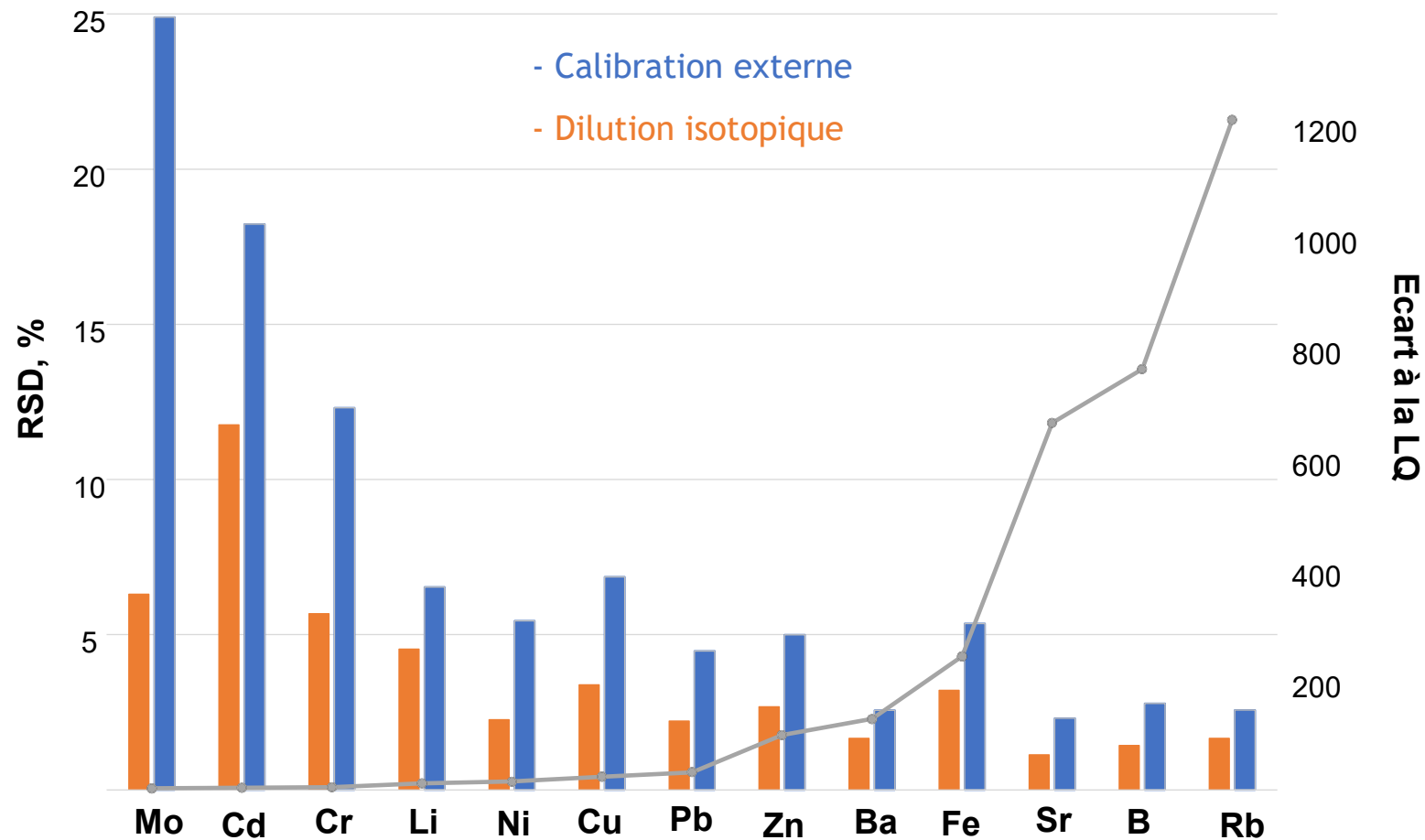
👍 Correction de l'efficacité de la digestion

👍 Correction des effets de matrice et de la stabilité de l'ICP-MS

Choix de la stratégie analytique pour optimiser la précision



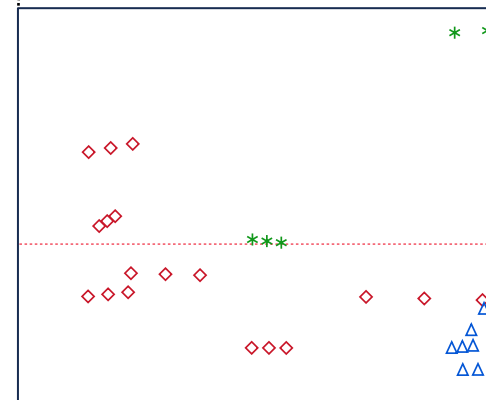
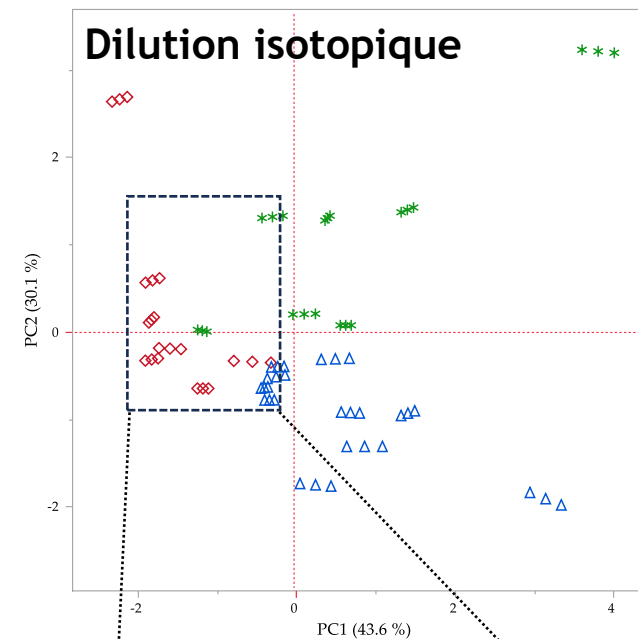
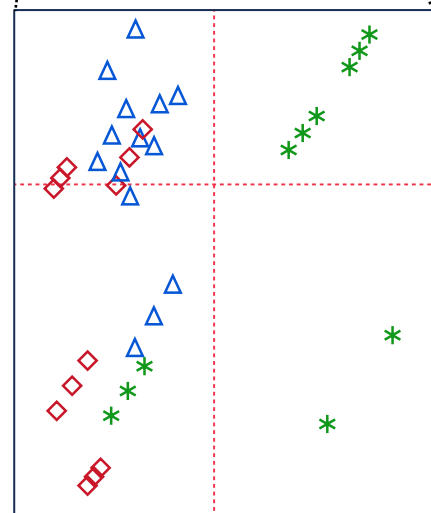
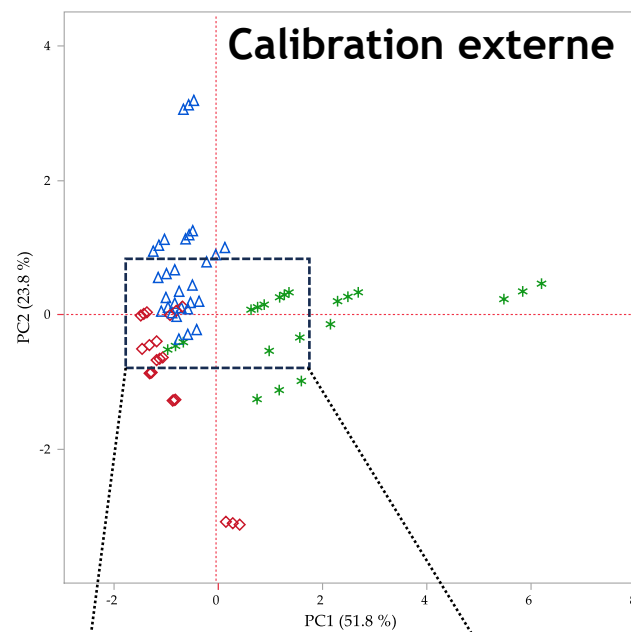
Amélioration de la précision grâce à la dilution isotopique



- Amélioration de la précision jusqu'à un facteur 5
- Effet de la LQ
- Possibilité d'atteindre une précision d'environ 1%

Amélioration de la discrimination grâce à l'amélioration de la précision

($\triangle$) Italie
(*) Tunisie
($\diamond$) Espagne



Flow chart du processus analytique

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS



2. ANALYSE DES ECHANTILLONS par ICP-QQQ-MS

Eléments	Dwell time	Résolution
Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Cd, Pb, Mn, Co, V, As, Ba, Al, Li, B	0,1 sec	Normal
S, Ca, Mg, Na	0,01 sec	High
K	0,002 sec	High

3. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNES

Descriptive / multivariée → **DISCRIMINATION DE L'ORIGINE DU VIN**

Figures de mérite de la méthode

Protocole de validation

- 2 niveaux de spike: **spike 1** (approximativement le double de la concentration naturelle)
spike 2 = 2 x spike 1
- n = 6 répliques
- sur 3 jours différents

Justesse

88,3 - 114,6%

A la fois calibration externe et
dilution isotopique

Précision inter-jours

1,5 - 13,0%

Précision intra-jour

0,8 - 14,3%

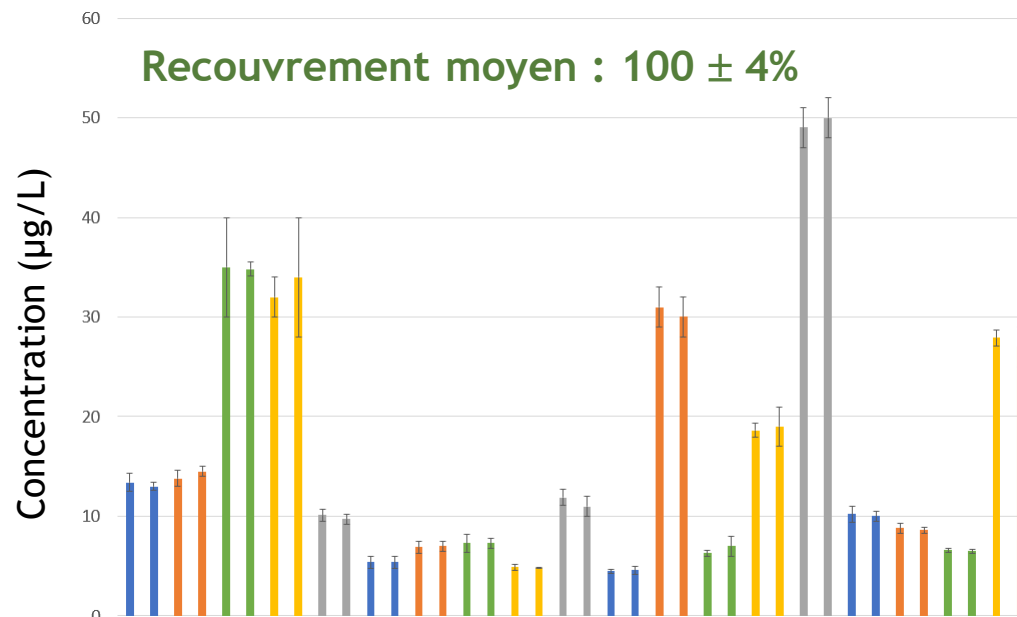
Sensibilité (µg/L)

Elément	LQ	Elément	LQ	Elément	LQ
Li	2	Cd	0,05	Mn	5
B	10	Ba	1	Co	0,02
Cr	5	Pb	0,5	As	0,05
Fe	10	Na	200	Mo	2
Ni	2	Al	50	V	0,5
Cu	5	S	500	Sr	2
Zn	5	Mg	20	Ca	200
Rb	2	K	200		

Effet de la bouteille échantillonnée

Analyse de 2 bouteilles différentes du
même vin

LITHIUM

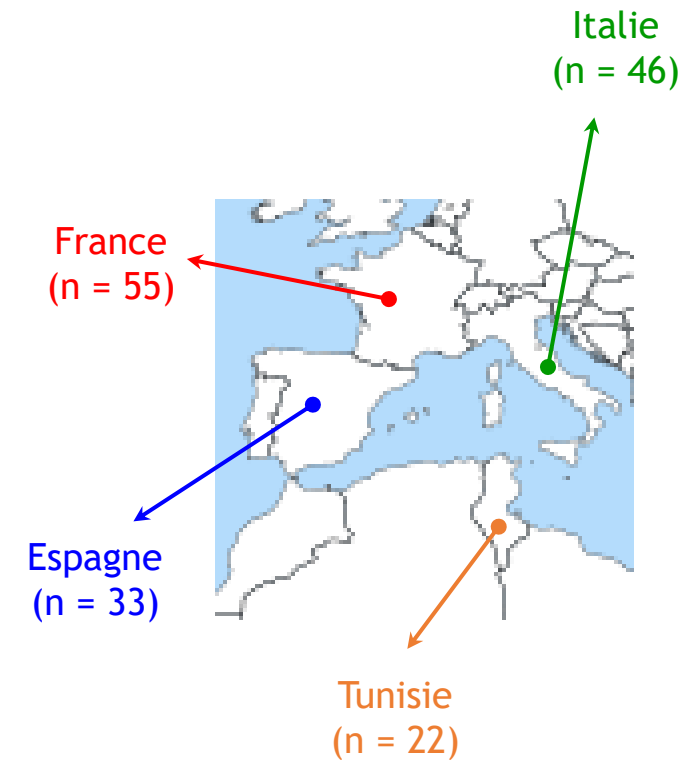
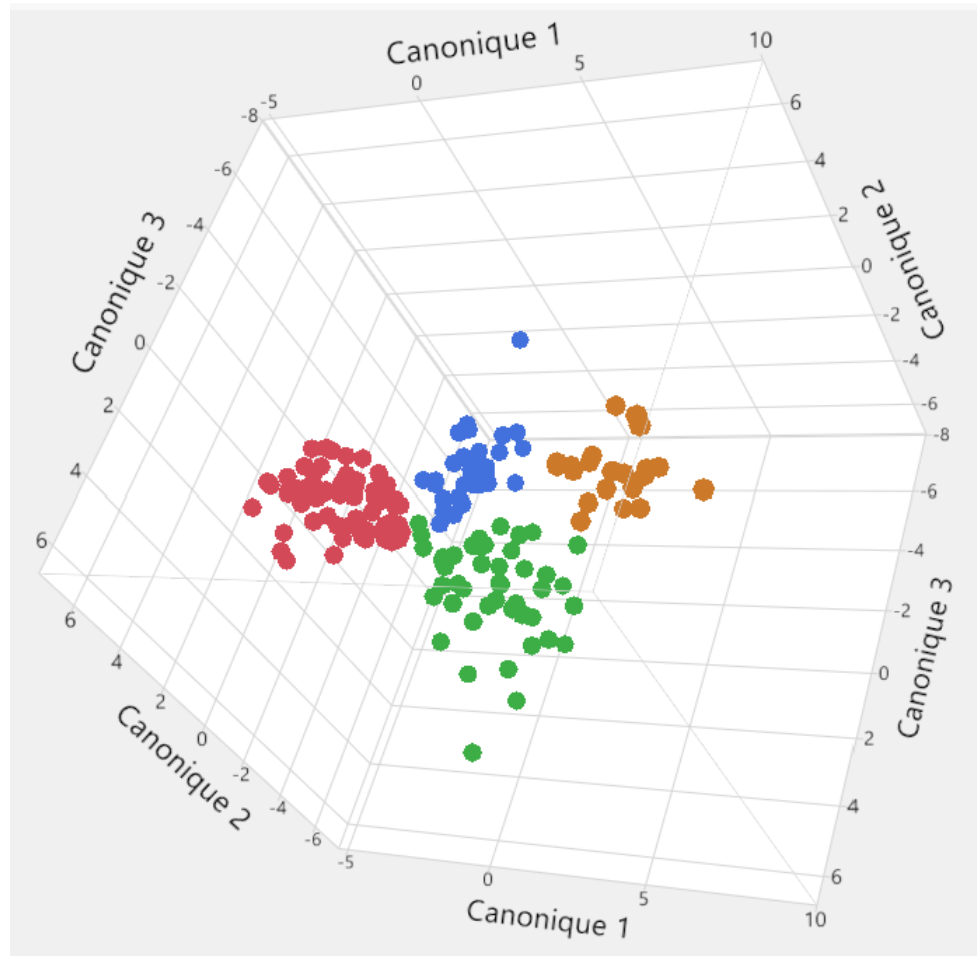


STRONTIUM



Discrimination au niveau national

LDA réalisée sur les 23 éléments

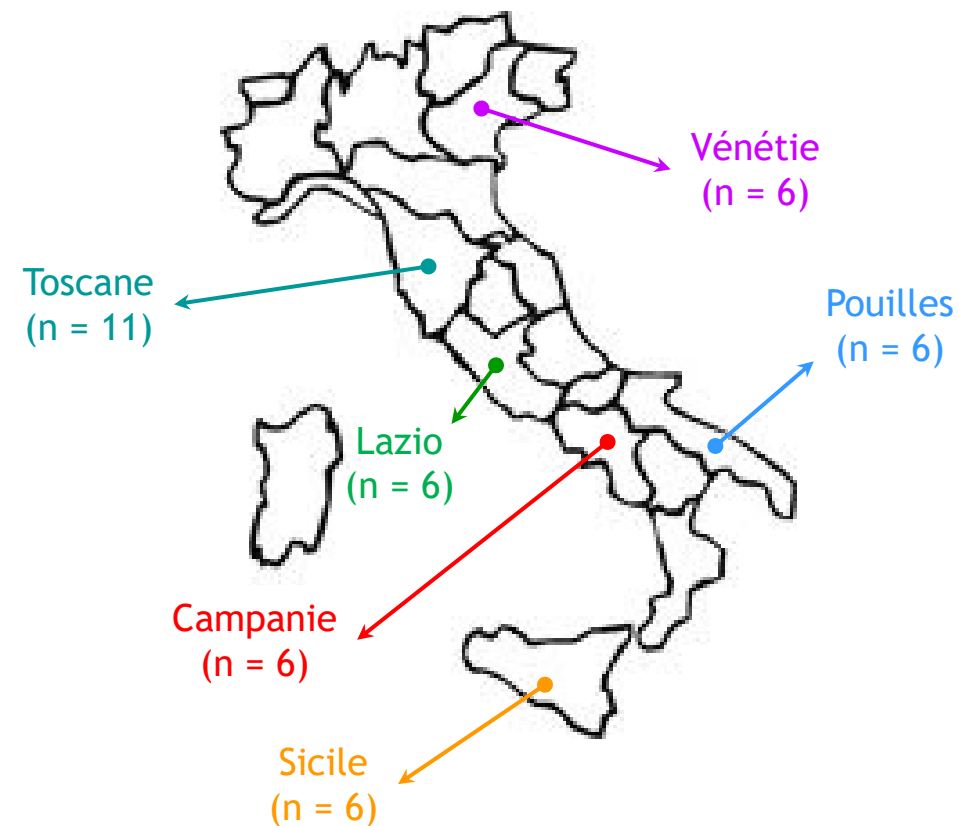
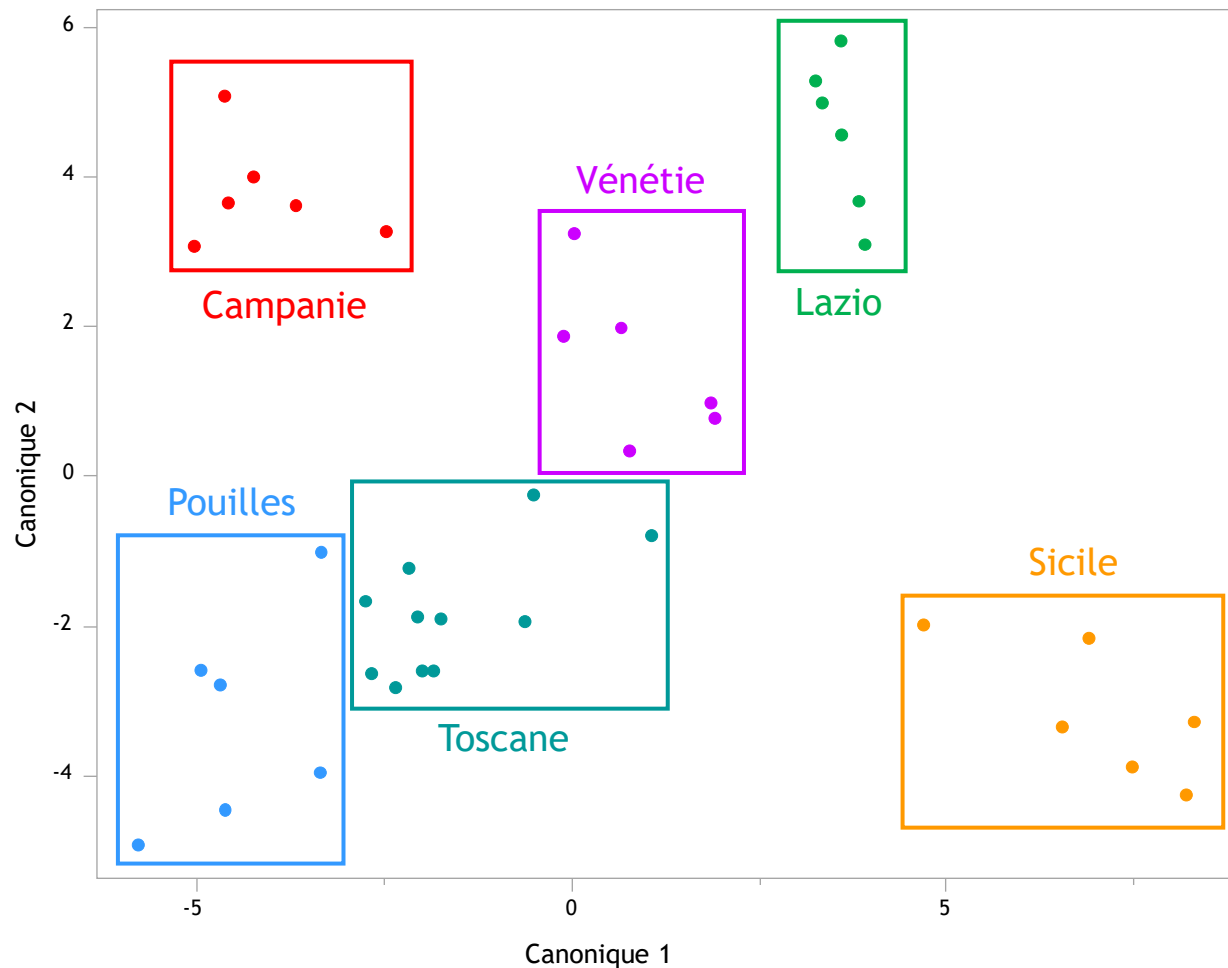


Lambda de Wilk : $< 0,0001$ ($< 0,005$)

$R^2 = 0,9654$ ($> 0,9$)

Discrimination des échantillons au niveau régional : application aux vins italiens

LDA réalisée sur les 23 éléments

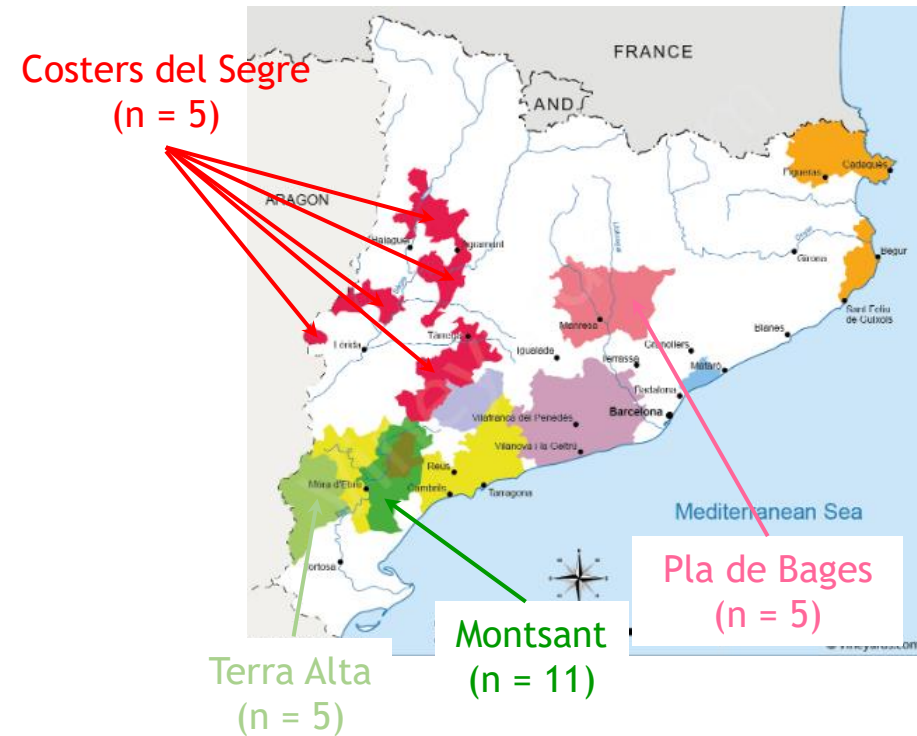
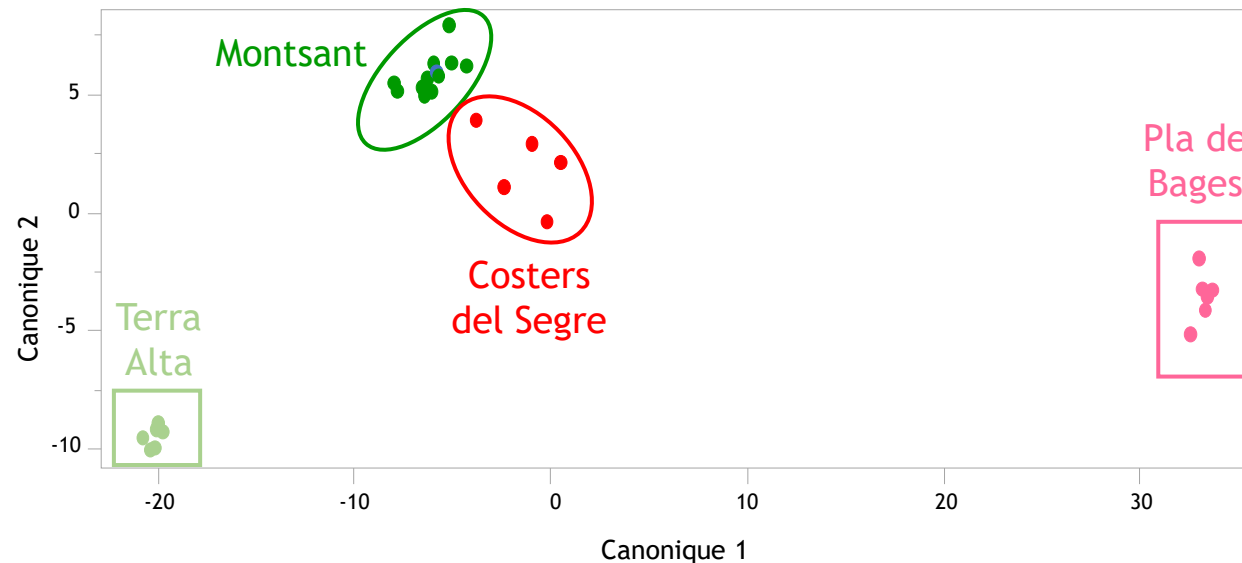


Lambda de Wilk : $< 0,0001$ ($< 0,005$)

$R^2 = 0,9953$ ($> 0,9$)

Discrimination des échantillons au niveau intra-regional : application aux vins catalans

LDA réalisée sur les 23 éléments

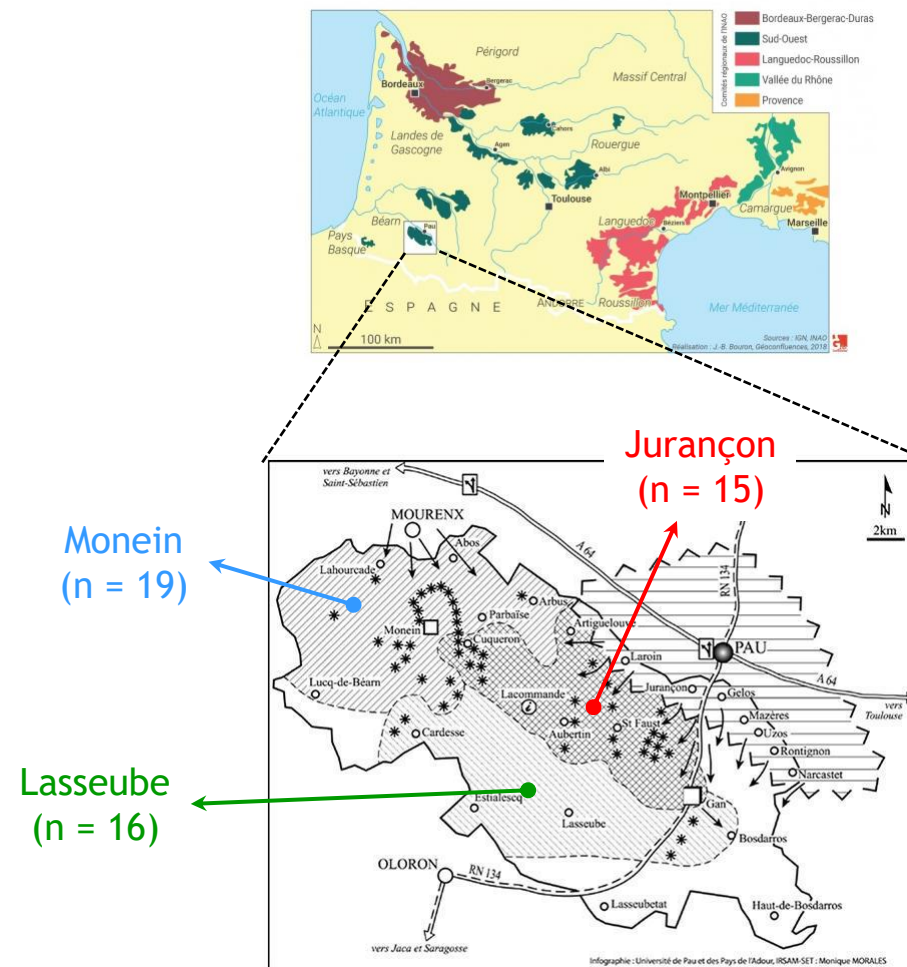
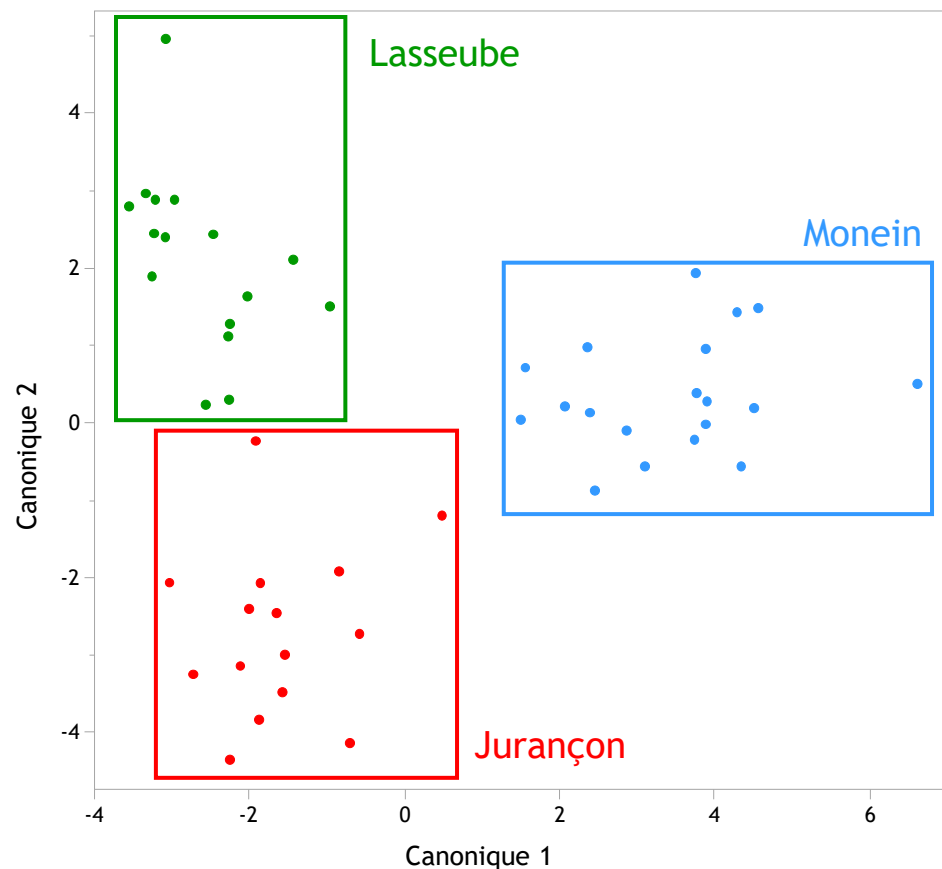


Lambda de Wilk : $< 0,0002$ ($< 0,005$)

$R^2 = 0,9999$ ($> 0,9$)

Discrimination des échantillons au niveau des appellations : application aux vins du Jurançon

LDA réalisée sur les 23 éléments



Lambda de Wilk : $< 0,0001$ ($< 0,005$)

$R^2 = 0,9833$ ($> 0,9$)

Conclusions

- Développement et validation d'une méthode par multi-dilution isotopique pour le dosage de 23 éléments dans le vin avec **une bonne précision**
- Possibilité de **discriminer l'origine géographique des vins à plusieurs niveaux** (pays, région, appellation)
- Apport de l'intelligence artificielle pour le traitement statistique ?
- Autres applications possibles : **autres matrices...**

Remerciements



Financements :



ET VOUS POUR VOTRE ATTENTION