

RMN ¹H et authentification des vins

Résumé La contrefaçon des vins est un problème économique majeur pour l'ensemble des pays européens et est un défi scientifique complexe. Parmi les nombreuses approches analytiques récemment développées, la métabolomique par résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil de choix, qui est aujourd'hui utilisé pour garantir l'authenticité de nombreux produits alimentaires (vin, jus de fruits, huile d'olive, miel, etc.). C'est un outil complémentaire des méthodes officielles pour lutter contre les contrefaçons. Concernant le vin, la RMN permet de répondre à quatre principaux problèmes : l'origine géographique, le cépage, le millésime et la présence d'adultérations.

Mots-clés Vin, RMN, métabolomique, contrefaçon, fraude.

Abstract NMR ¹H and wine authentication

Wine counterfeiting is a major economic problem for all the European countries and is also a complex scientific challenge. Among the analytical approaches recently developed, NMR metabolomics is a promising tool used to guarantee the authenticity of many foods (wine, fruit juice, olive oil, honey, etc.). It is a complementary tool of official methods to fight against frauds. Concerning wine, NMR makes possible to respond to four main problems: geographical origin, grape variety, vintage and adulterations.

Keywords Wine, NMR, metabolomics, counterfeiting, fraud.

La contrefaçon des vins est une longue histoire. Il suffit pour en être convaincu de lire « *Ce que l'on boit aujourd'hui quand on croit boire du vin* », publié en 1883 [1]. De nos jours, le développement du commerce international du vin, l'augmentation du nombre de pays producteurs et la forte valeur ajoutée de ce produit font du vin un produit alimentaire sujet à de nombreux cas de fraudes (figure 1). Et pour en être totalement convaincu, il suffit de consulter le rapport de la Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes (DGCCRF) de 2019 : « *Le contrôle des vins et spiritueux : retour sur des affaires récentes de fraude* » [2]. Pour lutter contre la fraude, différentes solutions ont été développées au cours du temps, depuis de simples analyses organoleptiques jusqu'à des analyses plus poussées utilisant des méthodes chromatographiques ou spectroscopiques [3]. Quatre principaux objectifs sont généralement ciblés : l'origine géographique, le cépage, le millésime et la présence d'adultérations. Les principales techniques utilisées pour contrôler l'origine des vins et leurs domaines d'application sont synthétisés dans le *tableau*.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique utilisée en sciences alimentaires depuis plusieurs décennies [4]. La méthode de fractionnement isotopique naturel spécifique par RMN (RMN-FINS*), développée par l'équipe du Pr. Martin de l'Université de Nantes, est une méthode officielle de l'Organisation internationale de la vigne et du vin (OIV) pour détecter la chaptalisation du vin [5]. Les approches par RMN métabolomique ont réellement commencé dans les années 1980 [6]. Il s'agit aujourd'hui d'une des méthodes les plus utilisées pour étudier des matrices alimentaires complexes comme le vin [7].

Analyse du métabolome du vin par RMN ¹H

Initialement, la RMN était principalement utilisée pour l'élucidation structurale de composés organiques. Elle est devenue un outil intéressant en métabolomique*, notamment en raison de ses propriétés quantitatives. Les principales étapes de l'analyse d'un vin par RMN, depuis la préparation de l'échantillon jusqu'à l'analyse finale, sont synthétisées ci-après.

Glossaire

Les termes suivis par un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

BMRB (Biological Magnetic Resonance Data Bank) : base de données spectrales et quantitatives issues des analyses spectroscopiques par RMN des molécules biologiques.

GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

LC-MS : chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.

Métabolite : composé organique de petite taille produit par le métabolisme ; on distingue les métabolites primaires (acides aminés, sucres, etc.), liés aux processus vitaux d'un organisme, et les métabolites secondaires ou spécialisés, non vitaux mais indispensables (composés phénoliques, terpènes, etc.).

Métabolome : ensemble des métabolites présents dans une matrice biologique (identification et concentration).

Métabolomique : étude de l'ensemble des métabolites, petites molécules produites par le métabolisme d'une matrice biologique (cellules, organes, produits dérivés), qui permet de décrire l'état physiologique d'une matrice biologique et son évolution suite à une perturbation biotique ou abiotique.

PLS-DA et OPLS-DA (partial least squares discriminant analysis & orthogonal partial least squares discriminant analysis) : méthodes statistiques de régression des moindres carrés partiels permettant de modéliser les relations complexes existantes entre variables observées et latentes.

RMN-FINS (fractionnement isotopique naturel spécifique par RMN) : méthode de mesure par RMN des rapports isotopiques (D/H) des différents sites d'une molécule.

Séquence NOESY 1D (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) : séquence RMN monodimensionnelle de suppression sélective des signaux des solvants basée sur l'effet nucléaire Overhauser.

Séquence présaturation : séquence RMN monodimensionnelle de suppression sélective du signal de l'eau par pré-saturation de celui-ci.

YMDB (Yeast Metabolome DataBase) : base de données des métabolites trouvés dans ou produits par *Saccharomyces cerevisiae*.

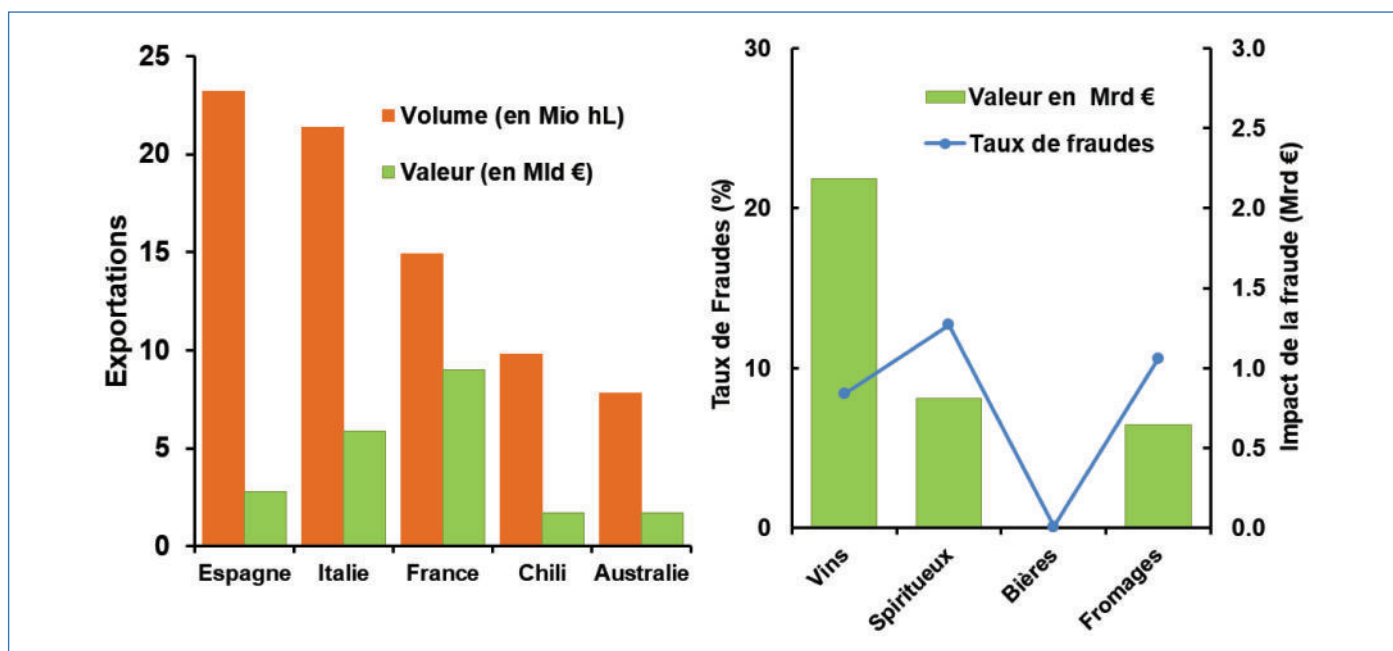


Figure 1 - Principaux pays exportateurs en 2017 (à gauche) et marché de la fraude en 2016 en Europe (à droite) à partir des données de l'Organisation internationale de la vigne et du vin (OIV) et de l'Office de l'Union européenne pour la propriété intellectuelle (EUIPO).

Techniques analytiques	Applications	Marqueurs
Chromatographie liquide	Origine géographique, cépage, millésime	Composés organiques
Radioactivité	Millésime	Césium 137
Résonance magnétique nucléaire (RMN)	Origine géographique, millésime, adultération	Dosage spécifique deutérium (rapport D/H)
Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Origine géographique	Éléments lourds
Spectrométrie de masse de rapport isotopique (IRMS)	Origine géographique, adultération	Rapports isotopiques (carbone, oxygène)

Principales techniques analytiques utilisées pour contrôler l'origine d'un vin.

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons de vin est une étape déterminante pour l'analyse quantitative par RMN. Plusieurs protocoles ont été proposés, allant de la simple lyophilisation jusqu'au fractionnement sur colonne. La méthode la plus utilisée est l'analyse directe du vin après ajout d'un tampon phosphate préparé dans de l'eau deutérée et de standards de calibration et de quantification [8-9], le pH de l'échantillon étant en général ajusté à l'aide d'un robot de titration.

Acquisition et traitement des spectres RMN ¹H

Du fait de sa composition chimique, le spectre RMN ¹H d'un vin est dominé par les signaux de l'eau (δ_H 4,8 ppm) et de l'éthanol (δ_H 3,6 et 1,2 ppm). Il est donc nécessaire d'utiliser

des séquences de suppression des solvants pour observer les signaux d'intérêt. Les deux séquences les plus utilisées sont la présaturation* et la NOESY 1D* [8-9]. Ces séquences permettent une suppression spécifique des signaux de l'eau et de l'éthanol (figure 2). Les spectres obtenus subissent ensuite différents traitements : phase, correction de la ligne de base, alignement des signaux, etc., qui vont influencer fortement la qualité des données extraites du spectre RMN.

Analyse des spectres RMN ¹H

Pour extraire des informations des spectres RMN, deux approches peuvent être utilisées : l'analyse non ciblée (« fingerprinting ») et/ou l'analyse ciblée. La première méthode consiste en une analyse globale des données spectrales par

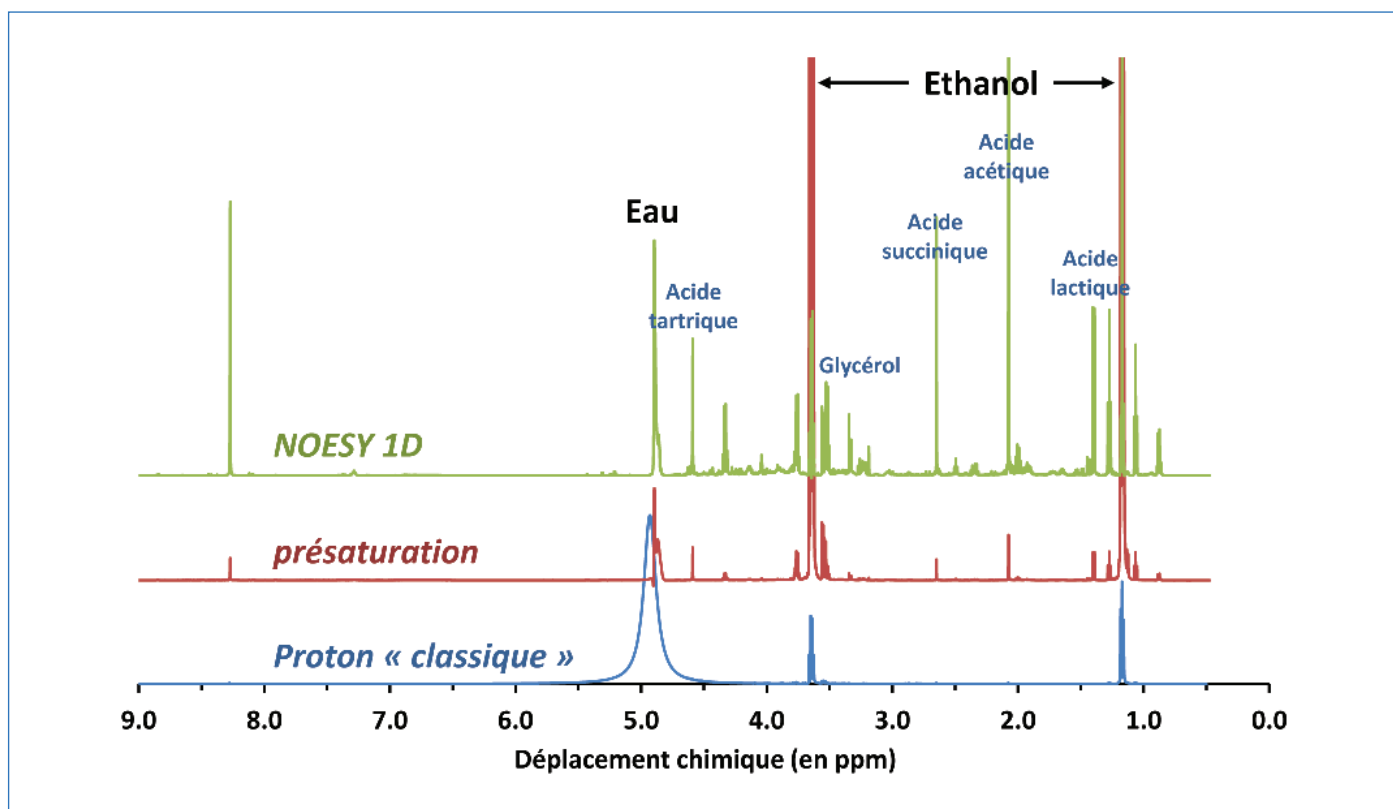


Figure 2 - Spectres RMN d'un échantillon de vin enregistrés à l'aide de trois différentes séquences : proton « classique » (bleu), présaturation avec suppression du signal de l'eau (rouge), et NOESY 1D avec suppression des signaux de l'eau et de l'éthanol (vert).

découpage du spectre en petits intervalles (« binning »). Cette opération permet, après traitement statistique des données, de remonter à l'origine du vin [10]. Mais elle reste un challenge pour une application concrète car le vin est une matrice active qui évolue au cours du temps [11]. L'analyse ciblée est basée sur l'identification préalable des signatures spectrales des métabolites du vin. Cette identification peut être effectuée par comparaison à la littérature et à des bases de données spectrales (BMRB, YMDB*, etc.), grâce à l'utilisation d'expériences RMN bidimensionnelle et par ajouts de composés purs (méthode des ajouts dosés). Aujourd'hui, plus d'une cinquantaine de composés peuvent être identifiés sans ambiguïté sur un spectre RMN (alcools, acides aminés, acides organiques, composés phénoliques, sucres, esters, aldéhydes et cétones) [12]. Les composés identifiés peuvent ensuite être quantifiés à l'aide d'un signal de référence électronique ou chimique [13]. Du fait de la complexité du spectre RMN, la quantification d'un métabolite nécessite souvent l'utilisation d'outils mathématiques de déconvolution du signal [9]. De plus, l'introduction de facteurs de correction est nécessaire pour tenir compte des effets des séquences RMN utilisées [8]. Cette approche permet de quantifier avec précision les métabolites majoritaires du vin en une seule expérience. Pour illustrer la précision de l'analyse ciblée par RMN ^1H , le dosage par RMN a été comparé aux valeurs de références des échantillons TITRIVIN série AA [14], échantillons commercialisés par la Chambre d'agriculture de la Gironde pour la calibration des équipements de mesure, pour cinq paramètres : degré alcoolique (TAV), somme glucose + fructose et acides malique, lactique et acétique (figure 3). Les résultats obtenus montrent une bonne convergence entre les mesures RMN et les valeurs de références mesurées par les méthodes officielles de l'OIV [15].

Traitement des données

Toutes les techniques de métabolomique, que l'analyse soit ciblée ou non, produisent un très grand volume de données. Pour les exploiter, des analyses statistiques multivariées sont le plus souvent appliquées [16]. Deux approches complémentaires sont utilisées : des analyses statistiques descriptives (analyses en composantes principales, etc.) et des analyses statistiques explicatives (méthode des moindres carrés partiels, etc.). Elles permettent de visualiser l'information contenue dans une matrice de données dans un espace à deux, en général.

Les analyses statistiques descriptives, ou non supervisées, ne prennent pas en compte les informations sur la nature des échantillons. Ces méthodes, comme l'analyse en composantes principales (ACP) ou l'analyse de cluster hiérarchique (HCA), permettent de classer les vins sans attribution d'échantillons à un groupe d'appartenance. L'ACP est en général la première analyse statistique utilisée pour traiter les données. Elle représente les données dans un espace réduit à l'aide de nouveaux axes, appelés composantes principales, issus de combinaisons linéaires des variables initiales. Ces composantes principales sont classées par ordre d'importance.

Contrairement aux méthodes non supervisées, les analyses statistiques explicatives, ou supervisées, comme l'analyse discriminante des moindres carrés partiels (PLS-DA*) et la projection orthogonale des moindres carrés partiels (OPLS-DA*), utilisent des ensembles d'apprentissage avec des informations connues *a priori* (cépage, origine géographique, etc.) pour construire un modèle de classification. Ces méthodes cherchent à modéliser les relations complexes entre des variables observées et des variables latentes, ces dernières concentrant la discrimination des classes. L'appartenance des échantillons à une classe donnée est prise en

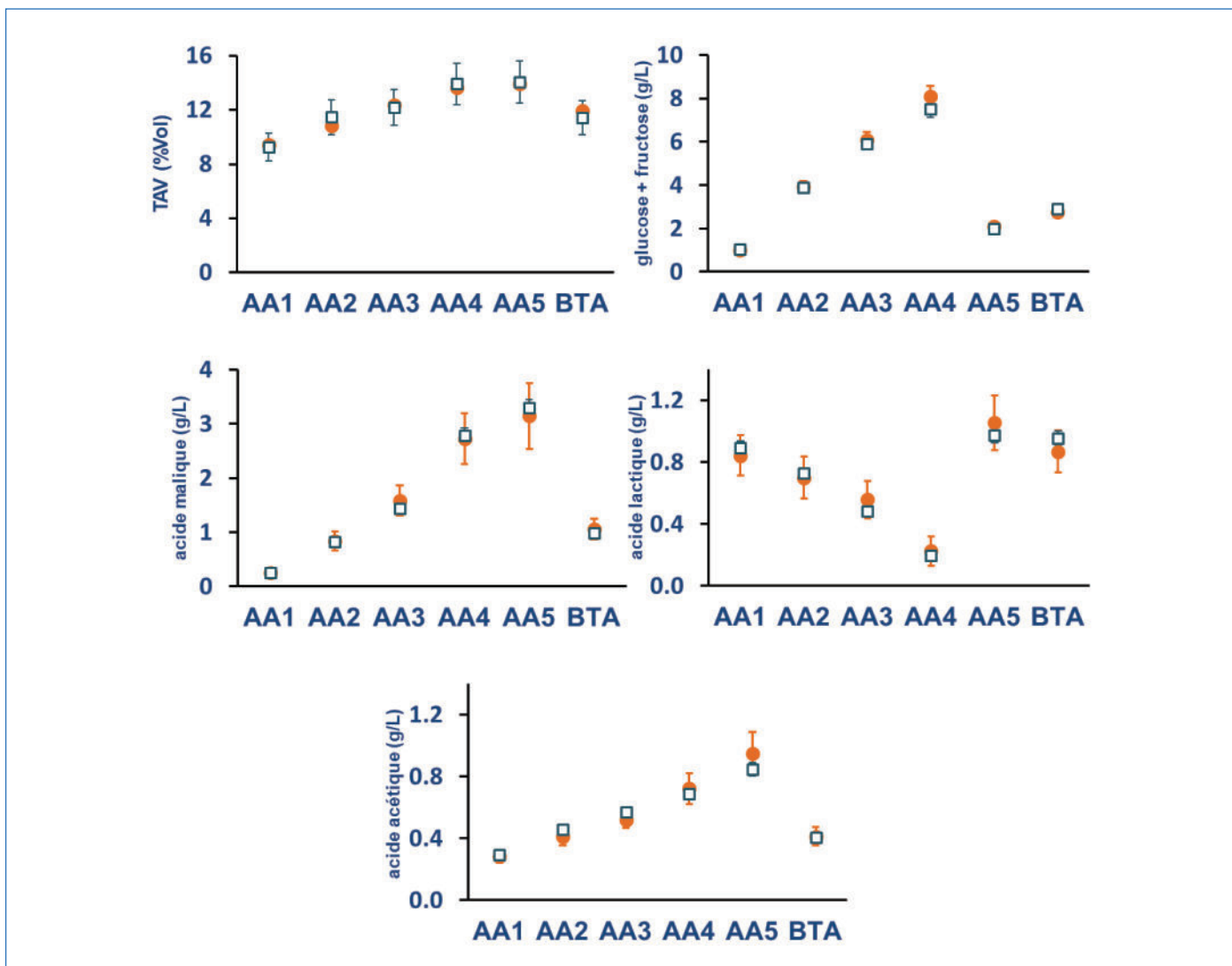


Figure 3 - Comparaison des dosages par RMN (carrés bleus) aux valeurs de référence (ronds oranges) des échantillons de vins TITRIVIN série AA [15].

compte dès le départ. Ces variables possèdent un fort pouvoir discriminant, mais peuvent conduire à une séparation artificielle des groupes sans réelle différence entre eux [4]; une procédure de validation du modèle est donc indispensable.

Application de la RMN ¹H à l'authenticité du vin

Comparaison avec les méthodes officielles

Le contrôle usuel de l'authenticité d'un vin est réalisé à partir de méthodes officielles de l'OIV [17]. Ces méthodes classiques permettent de mesurer différents paramètres d'un vin : degré alcoolique, sucres, acidité volatile, composés volatils, acides organiques, concentration en métaux, rapports isotopiques (deutérium, carbone 13, oxygène 18). Ces dosages sont longs et coûteux. La RMN présente en comparaison de nombreux avantages : analyse directe de l'échantillon de vin, faible volume de vin, analyse unique pour doser plusieurs composés de familles chimiques différentes. Il s'agit donc d'une méthode complémentaire des approches classiques.

L'étape critique est la comparaison de deux mesures et la limite pour établir que deux échantillons sont différents. Basé sur une approche ciblée, un outil de comparaison, appelé score de similarité (*s*-score) et basé sur la méthode statistique du *z*-score, a été mis au point, qui tient compte

du vieillissement des vins en bouteille et de l'incertitude de mesure [17]. Pour chaque composé dosé, un *s*-score est calculé, en utilisant la formule suivante :

$$s\text{-score} = \frac{C_S - C_A}{\sigma}$$

où C_S est la concentration d'un composé de l'échantillon suspect, C_A la concentration d'un composé de l'échantillon authentique, et σ l'incertitude de mesure.

Le *s*-score reflète la différence entre deux échantillons pour un composé donné. Si le *s*-score obtenu est supérieur à 2, les concentrations du composé dans les deux échantillons sont significativement différentes. On peut ainsi calculer les *s*-scores de tous les composés dosés par RMN. Deux échantillons qui présentent plus de quatre *s*-scores supérieurs à 2 sont considérés comme différents. Cette méthode a permis de montrer que la RMN ¹H permet de discriminer des échantillons de vin entre eux, de façon complémentaire aux méthodes classiques, y compris pour de vieux millésimes [17]. Pour illustrer cette méthode, quatre échantillons suspects de vins issus de trois millésimes différents (SM1a, SM1b, SM2, SM3) d'un prestigieux Château ont été comparés aux vins originaux (OM1, OM2 et OM3). La comparaison des *s*-scores, obtenus à partir des données RMN, montre que les échantillons SM1a et SM1b sont conformes à l'original (OM1),

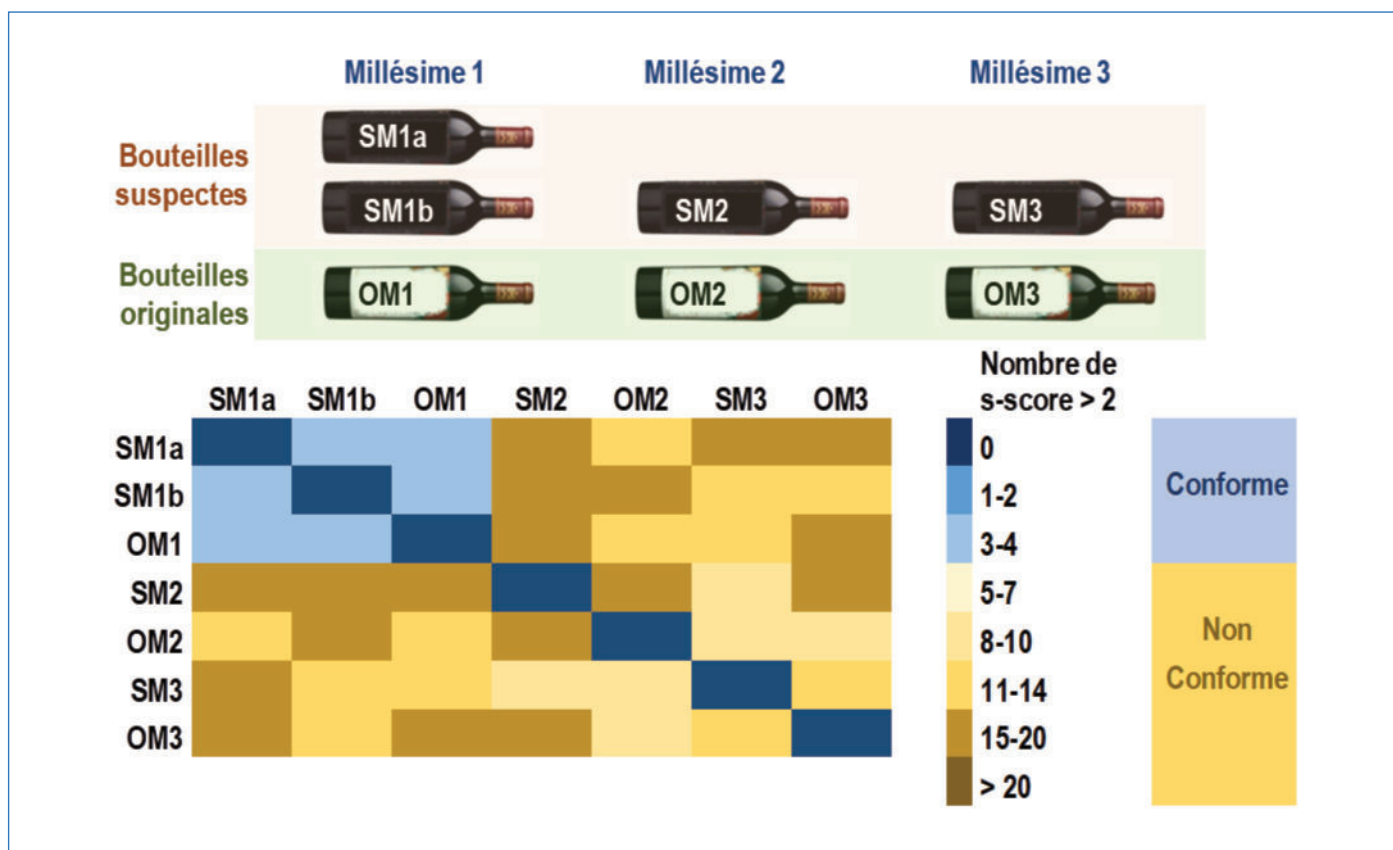


Figure 4 - Analyse des échantillons suspects (SM1a, SM1b, SM2, SM3) par comparaison aux échantillons originaux (OM1, OM2 et OM3). La « heat map » représente le nombre de s-score supérieur à 2 obtenu par comparaison de deux échantillons. Deux échantillons sont différents (non conformes) si le nombre de s-scores supérieur à 2 est supérieur à 4 [17].

alors que les vins SM2 et SM3 sont non conformes (figure 4). Ces résultats ont été confirmés par les analyses classiques réalisées par le SCL (Service commun des laboratoires DGDDI et DGCCRF).

L'origine géographique

Comme indiqué précédemment, l'origine géographique est un critère fondamental de l'authenticité des vins [7]. La francisation de vins importés d'Espagne est un cas classique de fraude rencontré sur le marché national, et qui peut porter sur plusieurs millions de bouteilles [18]. Il a été largement montré que les approches de RMN métabolomique permettent de discriminer les vins de différents pays ou de différentes appellations au sein d'un même pays [9, 19]. La figure 5 illustre cette capacité à discriminer des vins de différentes origines géographiques. Dans cet exemple, des vins blancs de Bordeaux et de Bourgogne de différents millésimes ont été analysés par RMN ^1H et comparés par ACP. Les vins issus de ces deux régions sont clairement distingués.

Cette classification des vins en fonction de l'origine géographique est directement liée au terroir spécifique de chaque appellation. Ce terroir est marqué par les pratiques viticoles et œnologiques spécifiques à chaque région.

Le cépage

Le cépage est un facteur majeur de la composition chimique et de la qualité des vins. Les vins de cépages sont également très demandés à l'export. La DGCCRF rapporte la forte demande en vins de cépage Pinot par les consommateurs américains, suite à la diffusion du film *Sideways*. Les importateurs exigeant toujours plus de Pinot, les fournisseurs ont fini par produire des vins étiquetés Pinot mais contenant un autre

cépage [20]. Il a été montré qu'une approche par RMN métabolomique permet de discriminer les vins selon les cépages utilisés, aussi bien les vins rouges [21-23] que les vins blancs [20, 24]. Récemment, une étude, réalisée sur près de mille échantillons, a permis de différencier de façon satisfaisante les vins issus de plus d'une dizaine de cépages différents [25]. Ces travaux ont montré que la capacité à discriminer les cépages dépendait du cépage considéré. Dans la réalité, de nombreux vins sont issus d'un assemblage de différents cépages. Une étude a également montré que la métabolomique RMN peut discriminer les vins élaborés avec des proportions variables de cépages différents [26].

Le millésime

Enfin, le millésime est un critère de qualité pour de nombreux vins, et ce critère conditionne fortement le prix final d'une bouteille. Le cas le plus célèbre de fraude sur le millésime porte sur la vente d'une bouteille de Château Lafitte de 1787, qui aurait appartenu à Thomas Jefferson, vendue 156 000 dollars en 1985 [27]. Il est donc fondamental de pouvoir garantir l'authenticité d'un millésime indiqué. Plusieurs travaux ont montré que la RMN ^1H permet de classer les vins selon le millésime [22, 28]. Dans une étude récente sur des vins de Cabernet Sauvignon, il a été montré que la RMN métabolomique a permis de discriminer correctement les vins issus de quatre millésimes différents de 2009 à 2012, cette classification étant liée aux teneurs des métabolites étudiées dans chaque millésime [29]. Ce résultat n'est pas étonnant car un millésime reflète les conditions spécifiques (climat, état sanitaire, etc.) d'une année donnée. En ce sens, une autre étude a montré que la capacité à distinguer deux millésimes proches dépend des millésimes sélectionnés [9].

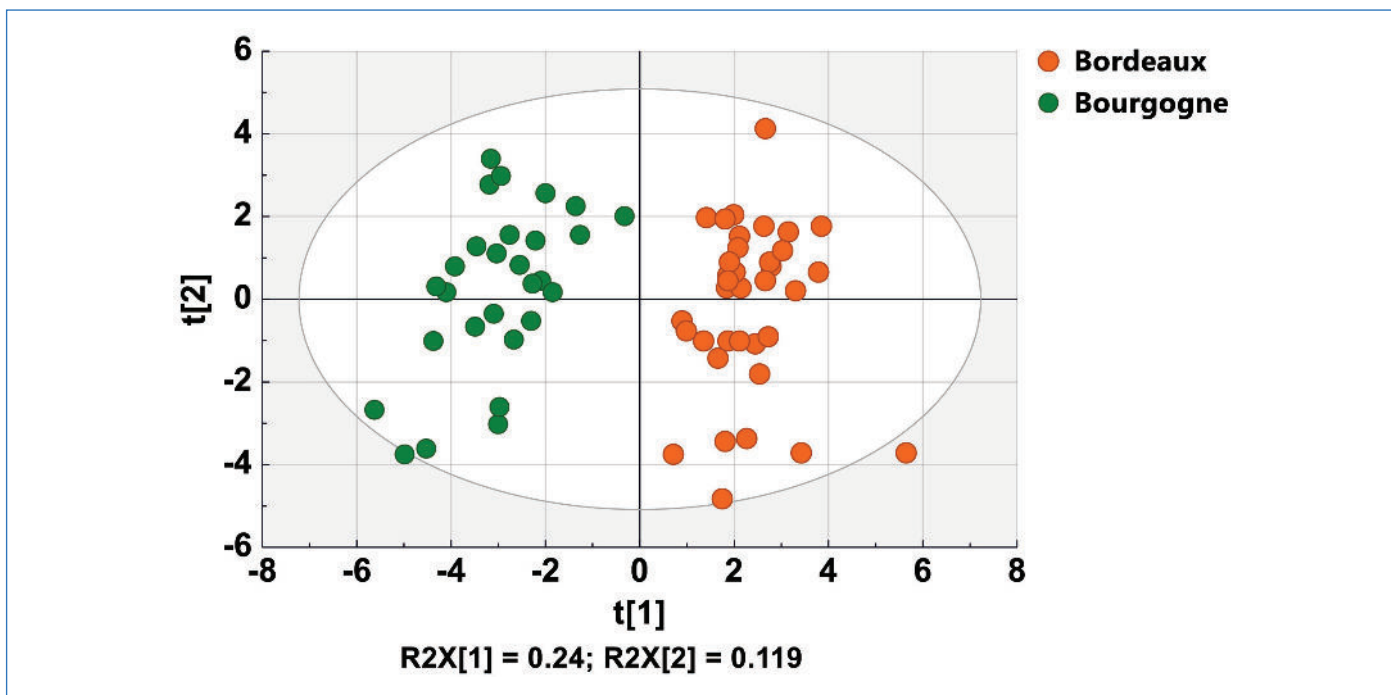


Figure 5 - Analyse en composantes principales (ACP) réalisée à partir des données RMN ^1H de vins blancs de Bordeaux ($n = 38$) et de Bourgogne ($n = 28$) issus de millésimes compris entre 2009 et 2016. R2X[1] et R2X[2] désignent les deux premières composantes principales. Les données ont été traitées avec le logiciel SIMCA (Sartorius).

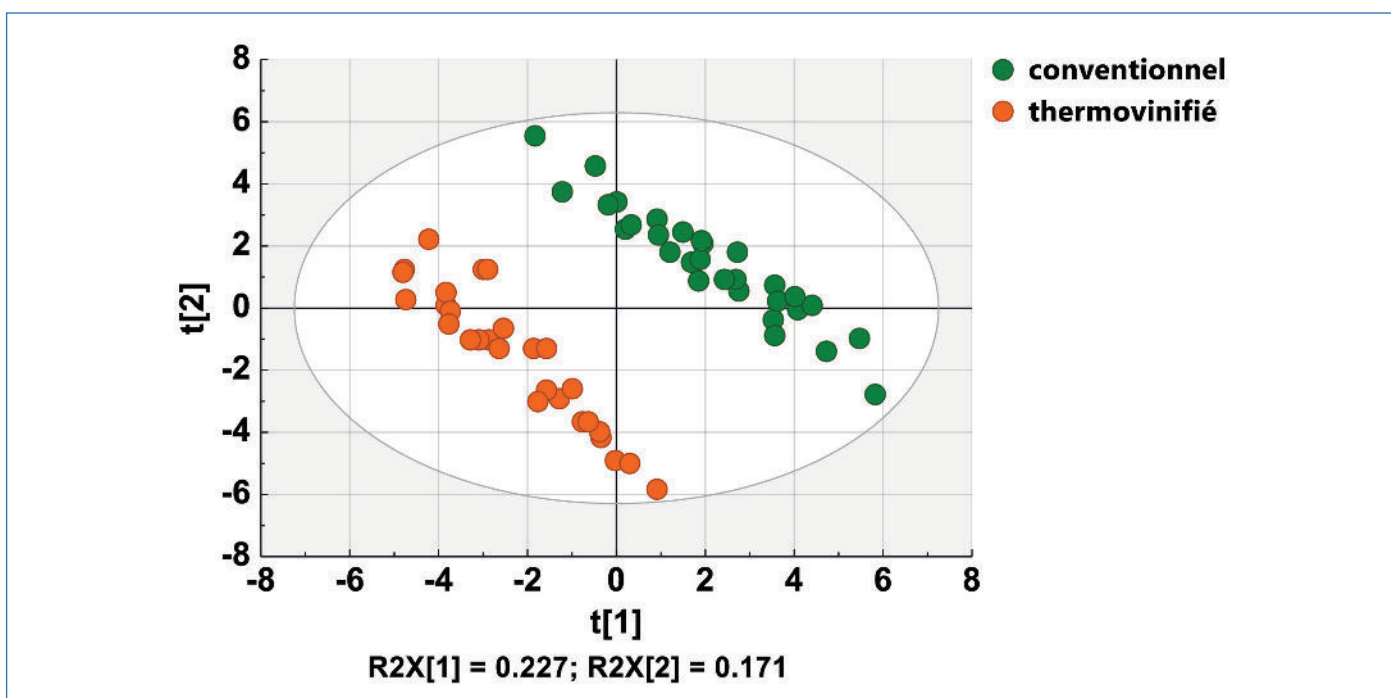


Figure 6 - ACP réalisée à partir des données RMN ^1H de vins rouges produits suite à une vinification classique ($n = 30$) et à une thermovinification ($n = 30$). Chaque vin a subi un itinéraire différent après vinification (enzymage, collage, filtration, etc.). R2X[1] et R2X[2] désignent les deux premières composantes principales. Les données ont été traitées avec le logiciel SIMCA (Sartorius).

Les pratiques vitivinicoles

Le dernier critère souligné ici pour la classification des vins est la mise en évidence de pratiques vitivinicoles liées à un terroir donné. Initialement la RMN-FINS* a été utilisée pour mettre en évidence l'ajout de sucre au moût [5]. Cette méthode, aujourd'hui largement répandue, est basée sur la mesure des rapports isotopiques D/H sur les différents sites de l'éthanol.

La RMN métabolomique permet également de discriminer différentes pratiques vitivinicoles depuis la sélection des baies de raisin jusqu'à l'analyse de l'évolution du vin final en

bouteille. L'influence des pratiques viticoles a été mise en évidence, comme les modes de conduite des sols (travail du sol, ajout de fertilisants) [30-31]. De même, l'influence du stade de maturité sur le vin final a été suivie par RMN [12, 32]. La RMN métabolomique permet également de suivre et discriminer différents procédés œnologiques en cours de vinification [12, 33]. Enfin, il a été montré que la RMN permet de suivre l'évolution des vins en bouteille [34].

La *figure 6* illustre la capacité de la RMN à distinguer des procédés de vinification différents ; dans ce cas, des vins rouges issus d'une vinification classique et d'une thermovinification.

Cette dernière méthode consiste à chauffer la vendange pendant un certain temps avant le pressurage. Les vins en vinification classique et en thermovinification ont subi différents traitements œnologiques (enzymage, collage, filtration, etc.). Les données extraites des spectres RMN ont été traitées par analyse statistique multivariée. Comme on peut le voir sur la figure, une claire discrimination des deux procédés de vinification est observée. Cette étude a également permis de mettre en évidence les principaux métabolites permettant de discriminer ces procédés. La RMN est donc un outil de choix pour mettre en évidence et suivre des pratiques vitivinicoles spécifiques.

Vers une meilleure efficacité des méthodes

La lutte contre la contrefaçon des vins est un enjeu économique majeur. Démontrer qu'un vin a été contrefait peut se révéler être un challenge scientifique complexe à résoudre. Dans ce but, la RMN est un outil utile à côté des autres approches analytiques existantes. La métabolomique par RMN ¹H permet d'assurer la traçabilité des vins. Cette technique présente de nombreux avantages : préparation facile des échantillons, temps d'analyse courts, grande reproductibilité et spécificité adéquate [6]. En combinaison avec une analyse de chimométrie adéquate, les approches ciblées par spectroscopie RMN permettent la discrimination de paramètres fondamentaux de l'authenticité d'un vin : l'origine géographique, le cépage, le millésime et la présence d'adultérations. Les approches non ciblées sont prometteuses mais constituent un défi pour une application concrète pour des analyses officielles.

Un travail de standardisation des analyses reste à réaliser afin d'obtenir une méthode universelle et ouverte, depuis la préparation des échantillons jusqu'aux analyses finales. Ce travail est nécessaire pour respecter le principe du contradictoire dans les procédures judiciaires.

Enfin, la lutte contre la contrefaçon est un domaine complexe. Le besoin d'innovation dans les techniques analytiques reste constant. L'application de diverses technologies « omiques » complémentaires est un challenge prometteur. Ces outils, comme la spectrométrie de masse, permettent une analyse globale du vin à l'échelle moléculaire. Des études récentes ont tenté de fusionner des données de RMN ¹H, LC-MS et GC-MS* pour assurer la traçabilité des rhums [35] et des vins [36]. Ces études montrent la non-redondance des données et une meilleure efficacité de prédiction, renforçant l'intérêt de telles approches.

Les auteurs remercient pour leur soutien l'ANR (projet WAPNMR, ANR-21-CE21-0014), l'ANRT (Inès Le Mao a été titulaire d'une bourse doctorale CIFRE avec la Société Baron Philippe de Rothschild), la société Biolaffort et la Fondation de Bordeaux (donateurs : Baron Philippe de Rothschild SA, Château Cheval Blanc, Château Lafite Rothschild, Le Domaine Clarence Dillon, Château Petrus), ainsi que le Conseil interprofessionnel des vins de Bordeaux (CIVB) et la Région Nouvelle Aquitaine pour le projet VRAI (Vin Recherche Authenticité Identité). Les analyses ont été réalisées sur la plateforme MetaboHUB Bordeaux (projet ANR-11-INBS-0010).

- [1] Anonyme, *Ce que l'on boit aujourd'hui quand on croit boire du vin*, A. Ghio (éd.), Gallica, BNF, 1883.
 [2] www.economie.gouv.fr/dgccrf/le-controle-des-vins-et-spiritueux-retour-sur-des-affaires-recentes-de-fraude, 15/10/2019 (consulté le 22/10/2022).
 [3] B. Medina, M.-H. Salagoity, F. Guyon, J. Gaye, P. Hubert, F. Guillaume, Chap. 8: Using new analytical approaches to verify the origin of wine, *New Analytical Approaches for Verifying the Origin of Food*, P. Brereton (ed.), Woodhead Publishing, 2013, p. 149-188.
 [4] E. Hatzakis, Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in food science: a comprehensive review, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2019, 18, p. 189.

- [5] M. Viskić, L.M. Bandić, A.M.J. Korenika, A. Jeromel, NMR in the service of wine differentiation, *Foods*, 2021, 10, p. 120.
 [6] D.S. Wishart, NMR metabolomics: a look ahead, *J. Magn. Reson.*, 2019, 306, p. 155.
 [7] M. Amargianitaki, A. Spyros, NMR-based metabolomics in wine quality control and authentication, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 2017, 4, p. 9.
 [8] R. Godelmann, C. Kost, C.-D. Patz, R. Ristow, H. Wachter, Quantitation of compounds in wine using 1H NMR spectroscopy: description of the method and collaborative study, *J. AOAC Int.*, 2016, 99, p. 1295.
 [9] L. Gougeon, G. da Costa, F. Guyon, T. Richard, 1H NMR metabolomics applied to Bordeaux red wines, *Food Chem.*, 2019, 301, p. 125257.
 [10] D.A. Magdas, A. Pirnau, I. Feher, F. Guyon, B.I. Cozar, Alternative approach of applying 1H NMR in conjunction with chemometrics for wine classification, *LWT-Food Sci. Technol.*, 2019, 109, p. 422.
 [11] P.A. Solovyev, C. Fahl-Hassek, J. Riedl, S. Esslinger, L. Bontempo, F. Camin, NMR spectroscopy in wine authentication: an official control perspective, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2021, 20, p. 2040.
 [12] I. Le Mao, J. Martin-Pernier, C. Bautista, S. Lacampagne, T. Richard, G. Da Costa, 1H-NMR metabolomics as a tool for winemaking monitoring, *Molecules*, 2021, 26, p. 6771.
 [13] S.K. Bharti, R. Roy, Quantitative 1H NMR spectroscopy, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2012, 35, p. 5.
 [14] www.titrivin.com/ (rubrique « Qui sommes-nous ? ») (consulté le 22/10/2022).
 [15] L. Gougeon, G. Da Costa, I. Le Mao, W. Ma, P.L. Teissedre, F. Guyon, T. Richard, Wine analysis and authenticity using 1H-NMR metabolomics data: application to Chinese wines, *Food Anal. Methods*, 2018, 11, p. 3425.
 [16] D. Granato, Putnik P., D.B. Kovačević, J.S. Santos, V. Calado et al., Trends in chemometrics: food authentication, microbiology, and effects of processing, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 2018, 17, p. 663.
 [17] L. Gougeon, G. Da Costa, T. Richard, F. Guyon, Wine authenticity by quantitative 1H NMR versus multitechnique analysis: a case study, *Food Anal. Methods*, 2019, 12, p. 956.
 [18] www.economie.gouv.fr/dgccrf/controle-des-vins-etrangiers-sans-indication-geographique-vsig, 09/07/2018 (consulté le 22/10/2022).
 [19] R. Godelmann, F. Fang, E. Humpfer, B. Schütz, M. Bansbach, H. Schäfer, M. Spraul, 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, *J. Agric. Food Chem.*, 2013, 61, p. 5610.
 [20] www.economie.gouv.fr/dgccrf/faits-marquants-sur-les-fraudes-liees-au-vin (consulté le 22/10/2022).
 [21] M. Anastasiadi, A. Zira, P. Magiatis, S.A. Haroutounian, A.L. Skaltsounis, E. Mikros, 1H NMR-based metabolomics for the classification of Greek wines according to variety, region, and vintage. Comparison with HPLC data, *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57, p. 11067.
 [22] S. Fan, Q. Zhong, C. Fahl-Hassek, M.K.H. Pfister, B. Horn, Z. Huang, Classification of Chinese wine varieties using 1H NMR spectroscopy combined with multivariate statistical analysis, *Food Control*, 2018, 88, p. 113.
 [23] J. Zhu, B. Hu, J. Lu, S. Xu, Analysis of metabolites in Cabernet Sauvignon and Shiraz dry red wines from Shanxi by 1H NMR spectroscopy combined with pattern recognition analysis, *Open Chem.*, 2018, 16, p. 446.
 [24] K. Ali, F. Maltese, R. Toepfer, Y.H. Choi, R. Verpoorte, Metabolic characterization of Palatinate German white wines according to sensory attributes, varieties, and vintages using NMR spectroscopy and multivariate data analyses, *J. Biomol. NMR*, 2011, 49, p. 255.
 [25] A. Mascellani, G. Hoca, M. Babisz, P. Krska, P. Klouček, J. Havlík, 1H NMR chemometric models for classification of Czech wine type and variety, *Food Chem.*, 2021, 339, p. 127852.
 [26] G. Imparato, E.D. Paolo, A. Braca, R. Lamanna, Nuclear magnetic resonance profiling of wine blends, *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59, p. 4429.
 [27] B. Wallace, *The Billionaire's Vinegar: the Mystery of the World's Most Expensive Bottle of Wine*, Crown Publishers, 2008.
 [28] R. Consonni, L.R. Cagliani, V. Guantieri, B. Simonato, Identification of metabolic content of selected Amarone wine, *Food Chem.*, 2011, 129, p. 693.
 [29] H. Zhang, B. Hu, S. Xu, J. Zhu, Q. Zhao, J. Gao, Quality evaluation of Cabernet Sauvignon wines in different vintages by 1H nuclear magnetic resonance-based metabolomics, *Open Chem.*, 2021, 19, p. 385.
 [30] S.A. De Pascali, A. Coletta, L. Del Coco, T. Basile, G. Gambacorta, F.P. Fanizzi, Viticultural practice and winemaking effects on metabolic profile of Negroamaro, *Food Chem.*, 2014, 161, p. 112.
 [31] A. Giampa, M.T. Dell'Abate, A. Florio, L. Tarricone, D. Di Genaro et al., Combined magnetic resonance imaging and high resolution spectroscopy approaches to study the fertilization effects on metabolome, morphology and yeast community of wine grape berries, cultivar Nero di Troia, *Food Chem.*, 2019, 274, p. 831.
 [32] E.G. Alves Filho, L.M.A. Silva, T.O. Lima, P.R.V. Ribeiro, C.S. Vidal et al., 1H NMR and UPLC-HRMS-based metabolomic approach for evaluation of the grape maturity and maceration time of Touriga Nacional wines and their correlation with the chemical stability, *Food Chem.*, 2022, 382, p. 132359.
 [33] E. López-Rituerto, K.M. Sørensen, F. Savorani, S.B. Engelsens, A. Avenozza et al., Monitoring of the Rioja red wine production process by 1H-NMR spectroscopy, *J. Sci. Food Agric.*, 2021, 102, p. 3808.
 [34] C. Cassino, C. Tsolakis, F. Bonello, V. Gianotti, D. Osella, Wine evolution during bottle aging, studied by 1H NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis, *Food Res. Int.*, 2018, 116, p. 566.
 [35] J.R. Belmonte-Sánchez, R. Romero-González, J.L. Martínez Vidal, F.J. Arrebola, A. Garrido French, 1H NMR and multi-technique data fusion as metabolomic tool for the classification of golden rums by multivariate statistical analysis, *Food Chem.*, 2020, 317, p. 126363.
 [36] D. Kioroglou, A. Mas, M.C. Portillo, Qualitative factor-based comparison of NMR, targeted and untargeted GC-MS and LC-MS on the metabolomic profiles of Rioja and Priorat red wines, *Foods*, 2020, 9, p. 1381.

Tristan RICHARD*, professeur des universités, **Inès LE MAO**, doctorante, et **Grégory DA COSTA**, maître de conférences, Université de Bordeaux, INRAE, Bordeaux INP, Bordeaux Science Agro, UMR OENO, ISVV, Villenave d'Ornon.

* tristan.richard@u-bordeaux.fr