

# Différenciation des vins de barrique et de copeaux

Marco TRIACCA<sup>1</sup>, Marc-Olivier BOLDI<sup>2</sup> et André RAWYLER<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ecole d'ingénieurs de Changins, 1260 Nyon, <sup>2</sup>Université de Genève, 1211 Genève

Renseignements: André Rawyler, e-mail: andre.rawyler@eichangins.ch, tél. +41 22 363 40 66, www.eichangins.ch



Fabrication artisanale de barriques en Suisse: les tonneliers soumettent un fût de chêne à la seconde chauffe (ou chauffe de bousinage).

## Introduction

Depuis vingt siècles, le fût de chêne sert de contenant pour vinifier, élever, stocker et transporter des vins, mais ce n'est qu'au XX<sup>e</sup> siècle que sa contribution organoleptique à la qualité des vins a été sérieusement prise en compte et que les vinifications ont été adaptées en conséquence. Associées à l'analyse sensorielle,

les techniques analytiques ont permis d'étudier les composés volatils (les «xylovolatils») relâchés par le bois dans le vin, de reconnaître ceux dotés d'un pouvoir olfactif désiré et de caractériser ainsi le profil boisé des vins. Le coût élevé de la vinification en fût de chêne impliquait de la réserver aux meilleurs vins. Les vins de barrique ont été dès lors considérés comme des produits à haute valeur ajoutée, au bénéfice d'une image

marketing extrêmement puissante dans la culture européenne, puisque des éléments mythiques et traditionnels (la vieille cave voûtée, les vénérables flacons, etc.) s'y allient à des notions de rareté et de qualité.

### Pourquoi différencier les boisages?

Dans les années 1960, un nouveau mode de boisage des vins par adjonction de copeaux «toastés» fait son apparition (Singleton et Draper 1961; Singleton et Ough 1962). Avec cette innovation, ce n'est plus le bois, mais le vin, qui devient le contenant! L'intérêt de cette nouvelle technologie est économique. D'abord, les fûts de chêne, gourmands en bois de haute qualité et exigeants en travail pour la vinification, sont ainsi remplacés par des éclats de bois renfermés dans des filets immergés dans le vin. Ensuite, la forte augmentation du rapport entre la surface de contact des copeaux et le volume du vin permet d'accélérer d'un facteur 10 l'établissement d'un profil boisé adéquat. Enfin, le matériau coûte environ quinze fois moins cher, sans compter la baisse drastique des coûts de main-d'œuvre. Contrairement à l'élevage en fût de chêne, cette nouvelle manière de faire interagir le vin et le bois s'est toutefois révélée en elle-même insuffisante et n'a pu fournir des produits satisfaisants que lorsqu'elle a été associée à la technique de micro-oxygénation.

Ces deux méthodes, si différentes par leur essence et leur coût, semblent cependant aboutir à un produit unique, soit un vin contenant les mêmes classes de molécules (ellagitanins et gallotanins, composés volatils, polysaccharides). Cette apparente similitude de composition chimique pose alors une question fondamentale aux vinificateurs. Pourquoi utiliser l'élevage en barrique, complexe et coûteux, alors qu'il est (1) si simple et si économique de recourir aux copeaux, (2) qu'il est impossible d'identifier le mode de boisage d'un vin par voie sensorielle (les mêmes molécules du bois y étant impliquées) et (3) que la qualité d'un vin de barrique n'est pas nécessairement supérieure à celle d'un vin de copeaux soigneusement préparé? Cette question a divisé le monde du vin en deux écoles. L'une, traditionnelle, souhaitait privilégier l'élevage en barrique au nom de son image culturelle archétypale. L'autre, poussée à relever le défi représenté par les vins boisés à bas prix de revient produits dans le Nouveau Monde, était ouverte à l'emploi des copeaux. Ce conflit a atteint son paroxysme lors des débats qui ont précédé l'autorisation en 2006 par l'Union européenne, puis en 2007 par la Suisse, d'utiliser les «morceaux de bois» en vinification. A ce stade, il a semblé nécessaire de disposer d'un moyen de contrôle.

### Résumé

L'autorisation d'employer des morceaux de bois en vinification n'a pas fait cesser le débat entre partisans et adversaires de cette récente technique œnologique. Pour des raisons légales, économiques et éthiques, une méthode analytique a été développée pour identifier le mode de boisage des vins, qui n'est pas reconnaissable par voie sensorielle. Etablir cette méthode a été l'objectif majeur du projet EIC/Barcop (01.2009–05.2011). Réalisée sur des vins commercialisables d'origines et de cépages différents, la détermination par GC-MS des teneurs en composés empyreumatiques de 1017 vins certifiés de barriques (neuves et usagées) et de 600 vins certifiés de copeaux a permis de construire une importante base de données. La confrontation d'un vin boisé inconnu avec la base de données à l'aide de la régression logistique aboutit à l'identification correcte de son mode de boisage (barrique ou copeaux) dans 93 à 94 % des cas.

### Comment différencier les boisages?

Deux ans avant cette autorisation, Arapitsas *et al.* (2004) ont démontré que les vins de barrique et de copeaux pouvaient être différenciés par l'analyse chromatographique de leur contenu en xylovolatils, un fait largement confirmé ensuite dans plusieurs laboratoires européens, avec différentes méthodes analytiques (Apreti *et al.* 2007; Buttica et Rawyler 2007; Del Alamo Sanza 2007; Franco Aladrèn *et al.* 2007).

Buttica et Rawyler (2007) proposent les premiers d'utiliser les méthodes précitées pour établir également une base de données permettant d'identifier le mode de boisage d'un vin. Ce travail est à l'origine du projet Barcop, réalisé entre janvier 2009 et mai 2011, qui comporte trois volets distincts: (1) la validation de la méthode GC-MS d'analyse des vins, (2) la construction de la base de données Barcop et (3) la détection de méthodes illégales d'aromatization des vins à l'aide d'extraits liquides de bois de chêne toasté ou de produits chimiques purs. Le présent article n'aborde que la mise sur pied de la base de données Barcop et son utilisation dans l'identification du mode de boisage des vins. >

## Matériel et méthodes

### Barriques neuves

Construites dans le cadre d'un précédent projet (Auer *et al.* 2006), la plupart des barriques neuves (225 l) provenaient de la tonnellerie Suppiger (Küssnacht am Rigi, Schwytz, Suisse). Constituées uniquement de chêne suisse, sessile ou pédonculé, elles ont été bousinées selon trois niveaux de chauffe (faible, moyen et fort).

### Barriques usagées

La plupart des barriques usagées (225 ou 228 l) appartenait aux caves partenaires et provenaient de diverses tonnellerie française. Les informations détaillées font très souvent défaut sur l'espèce de chêne utilisée ou le niveau de chauffe. Selon les utilisateurs, ces barriques étaient de deux à sept vins.

### Morceaux de bois

Le matériel remis aux caves partenaires a été fourni par Arôbois SAS (46130 Gagnac-sur-Cère, France). Les morceaux de bois ont été utilisés en différents formats (tabl.1) avec deux niveaux de chauffe (moyenne et forte).

### Vins destinés à la base de données

Les vins de barriques neuves proviennent essentiellement des réserves du projet Barrique (Auer *et al.* 2006). Leur composition en xylovolatils a été suivie analytiquement entre 2002 et 2011. D'autres vins issus de barriques neuves et de barriques usagées d'âges divers nous ont été gracieusement fournis par des caves suisses et françaises. Les vins de copeaux ont été élaborés par plusieurs caves suisses auxquelles nous avons remis des

copeaux de divers degrés de chauffe et de formats différents. Ces vins étant ultérieurement destinés à la commercialisation, les producteurs ont déterminé eux-mêmes les doses et les durées de traitement. Divers assemblages et dilutions de vins boisés ont également été réalisés et analysés. Tous ces vins (1617 vins) ont servi à la construction de la base de données Barcop.

### Vins d'épreuve

Cinquante-six vins de barrique ou de copeaux, issus de l'Ancien et du Nouveau Monde, de cépages et d'âges divers, et dont le mode de boisage nous était connu ou garanti par les fournisseurs, n'ont pas été intégrés dans la base de données, mais réservés à la mise à l'épreuve de celle-ci.

### Analyse des vins

Les vins ont été extraits et leurs composants volatils analysés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), selon la méthode de Buttica et Rawyler (2007). Seuls les xylovolatils empyreumatiques (formés durant la chauffe de bousinage) ont été pris en compte, puisque eux seuls reflètent effectivement le mode de chauffe des bois utilisés, ainsi que l'exige la méthode analytique (Buttica et Rawyler 2007).

### Traitement des données et tests décisionnels

L'ensemble des résultats est regroupé dans une table constituée de neuf variables explicatives (concentrations en xylovolatils) associées à chacune des 1617 observations (vins témoins ou boisés). En outre, cette table est munie d'une colonne spécifiant la variable-réponse et ses modalités. Les données sont ensuite

**Tableau 1 |** Caractéristiques des morceaux de bois utilisés par certaines caves partenaires pour leurs vinifications

Aspect				
Dimensions	Granulés	Copeaux	Cubes	Blocs
Longueur (cm)	0,6	1,0	1	3
Largeur (cm)	0,2	0,6	1	3
Épaisseur (cm)	0,1	0,2	1	1
Surface (cm <sup>2</sup> )	0,4	1,8	6	30

analysées par régression logistique (Addinsoft 2011). Deux modèles de régression logistique ont été comparés. Le premier (Logit binaire) permet de calculer les probabilités associées aux deux modalités de la variable-réponse: vin de barrique (B) ou vin de copeaux (C). Le second (Logit multinomial) permet de considérer trois modalités de la variable-réponse: vin de barriques neuves (BN), vin de barriques usagées (BU) et vin de copeaux (C). La variable (C) sert également de référence pour la détermination des probabilités associées aux deux autres modalités. Pour chacun des deux modèles, le processus de calcul confronte les échantillons inconnus à la base de données et renvoie la réponse appropriée.

## Résultats

Le principe et les détails expérimentaux de la méthode analytique Barcop ont été décrits par Buttica et Rawyler (2007). Rappelons simplement que la différence entre le profil des xylovolatils empyreumatiques des fûts de chêne (seconde chauffe) et celui des petits morceaux de bois (jusqu'au format blocs) est due avant tout à l'évaporation préférentielle des composés les plus volatils lors de la chauffe des morceaux de bois, et cela en raison de la surface spécifique (cm<sup>2</sup>/g de bois) élevée de ces derniers (Buttica et Rawyler 2007).

### Base de données Barcop

Dans son état actuel, la base de données Barcop est un document MS-Excel de 1617 lignes x 9 colonnes. Sa composition globale et sa structure sont résumées dans les tableaux 2 et 3.

L'une des exigences essentielles à laquelle devait satisfaire la base de données était d'être représentative des vins du marché. C'est pourquoi les vins de barriques usagées et de copeaux sont deux fois plus abondants que les vins de barriques neuves (tabl. 2), car ces derniers ne sont généralement pas commercialisés tels quels, mais assemblés avec des vins issus de barriques d'âges divers.

Tableau 2 | Composition de la base de données Barcop

Vins de	Nombre de vins	(%)	Nombre d'utilisations	Format des morceaux de bois
Barrique neuve	352	22	1	–
Barrique usagée	665	41	2 à 7	–
Copeaux	600	37	–	granulés → blocs
TOTAL	1617	100	–	–

Tableau 3 | Structure de la base de données Barcop

N° d'échantillon (observations)	Variables quantitatives (n°, nom et concentration en vin (µg/l))									Variables-réponse	Couleur du vin	Variable-groupe pour apprentissage (0) et validation (1)
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX			
	Furfural (1) + furfural (2)	5-méthylfurfural (3)	2-méthoxyphénol (4)	2,6-diméthoxyphénol (5)	Eugénol (6)	Vanilline (7) + vanillol (9)	Isoeugénol (8)	Acétovanillone (10)	Syringaldéhyde (11)			
1	363	53	2	30	6	491	25	68	995	C	r	0
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
330	7813	362	27	87	13	153	15	35	389	BN	b	1
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
596	232	29	19	49	8	73	12	102	44	BU	r	1
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
1617	287	38	4	34	3	162	6	50	136	C	r	0

Selon le modèle de régression logistique employé, la colonne des variables-réponse contient deux (B et C, Logit binaire) ou trois modalités (BN, BU et C, Logit multinomial). Couleur du vin: r = rouge; b = blanc.

Dans la colonne à droite, les éléments notés 0 (formant un jeu d'apprentissage) constitueront une nouvelle base de données contre laquelle seront testés séquentiellement chacun des éléments notés 1 (formant un jeu de validation).

La structure de la base de données (tabl. 3) spécifie les composés empyreumatiques utilisés dans les neuf variables quantitatives. Si la plupart de ces variables correspondent à une molécule unique, deux d'entre elles (I et VI) représentent chacune la somme des concentrations d'un aldéhyde et de son alcool correspondant (I = furfural + furfurol; VI = vanilline + vanillol). Ces alcools ne sont pas présents dans les bois chauffés, mais formés pendant la vinification par réduction de leur aldéhyde parent (Butticaz et Rawyler 2007). Il est donc légitime de considérer ces sommes (aldéhyde + alcool) comme les vraies variables quantitatives. En effet, si l'on n'avait mesuré que le furfural ou la vanilline (sans y ajouter le furfurol ou le vanillol) dans un vin de barrique ayant subi de fortes réductions enzymatiques, ce vin pourrait être pris (à tort) pour un vin de copeaux.

Enfin, la base de données Barcop peut accueillir à tout moment de nouveaux profils boisés, ce qui permettra de suivre l'évolution des pratiques œnologiques dans ce domaine et de maintenir le potentiel de différenciation analytique de cet outil.

### Modèle Logit binaire

Le modèle Logit binaire fournit trois informations importantes: le tableau de classification (aussi nommé matrice de confusion), la courbe de performance du modèle et la qualité des résultats prédits par le modèle. Le tableau de classification donne, lorsque la base de

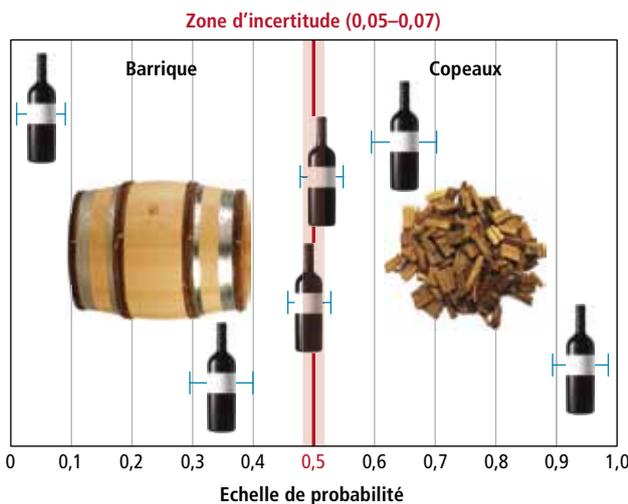
données est testée contre elle-même, le pourcentage d'observations bien classées de part et d'autre d'une ligne de séparation donnée (fig. 1). Ainsi, avec une ligne de séparation fixée à 0,5 sur une échelle de probabilité allant de 0 à 1, une probabilité calculée inférieure à 0,5 pour un échantillon donné fera affecter celui-ci à la classe «vins de barrique» (B); dans le cas contraire, l'échantillon est affecté à la classe «vins de copeaux» (C). Le tableau 4 montre ainsi que, sur 1017 vins de barrique, 952 (94 %) sont reconnus comme vins de barrique tandis que 65 (6 %) seulement sont considérés comme vins de copeaux. De même, sur 600 vins de copeaux, 555 (93 %) sont reconnus comme tels et seuls 45 (7 %) sont vus comme vins de barrique.

La qualité et la fiabilité des résultats issus du modèle Logit binaire sont illustrées par sa courbe de performance (fig. 2), qui décrit comment varie le taux de

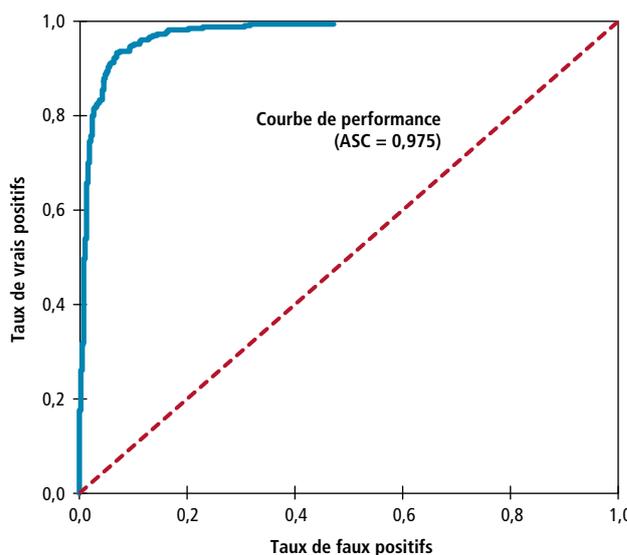
**Tableau 4 | Classification de la BD Barcop par le modèle Logit binaire**

	Total	Assignment		
		B	C	% correct
Vins de barrique	1017	952	65	94
Vins de copeaux	600	45	555	93
Total	1617	997	620	93

B = vins de barrique et C = vins de copeaux.



**Figure 1 | Schéma de la base de données Barcop avec le modèle Logit binaire.** La base de données est représentée par le rectangle, séparé en deux domaines BAR et COP par une frontière (ligne rouge) placée au milieu (0,5) de l'échelle de probabilité (0 → 1). La bande rosée indique la zone d'incertitude: tout vin appartenant à cette zone ne peut être classé dans l'un des domaines BAR ou COP.



**Figure 2 | Courbe de performance du modèle Logit binaire (en bleu) appliqué à la base de données Barcop.** En rouge, la courbe obtenue si les assignations étaient aléatoires. L'aire sous la courbe (ASC=0,975) traduit l'excellence du modèle utilisé ici (ASC maximale = 1).

vrais positifs (p. ex.  $B \rightarrow B$  ou  $C \rightarrow C$ ) en fonction du taux de faux positifs (p. ex.  $C \rightarrow B$  ou  $B \rightarrow C$ ). Ainsi, la courbe bleue (fig. 2) est typique d'un mécanisme de classification efficace, alors que la courbe rouge indique un classificateur totalement aléatoire.

Cette performance est exprimée par l'aire sous la courbe (ASC), ici égale à 0,975 (fig. 2). Ce modèle peut donc être qualifié d'excellent, par rapport à un modèle idéal (ASC = 1), bon (ASC > 0,87) et aléatoire (ASC = 0,5).

Afin de tester la qualité de la méthode en dehors de la base de données, on la confronte à 56 vins de barrique et de copeaux n'appartenant pas à la base de données Barcop (issus de divers cépages blancs et rouges, de l'Ancien et du Nouveau Monde et tous certifiés conformes). Le tableau 5 montre que, sur les 56 vins testés, 50 d'entre eux (89 %) sont correctement identifiés, 7 % sont des vins de copeaux vus comme vins de barrique (faux BAR) et 4 % des vins de barrique vus comme vins de copeaux (faux COP).

### Modèle Logit multinomial

Contrairement au modèle binaire qui précède, le modèle Logit multinomial ne renvoie pas de courbe de performance et ne fournit que deux produits à étudier: le tableau de classification (tabl. 6) et la qualité des résultats prédits (tabl. 7). Sur 352 vins de barrique neuve, 300 (85 %) sont reconnus comme tels et 48 (14 %) comme vins de barrique usagée (tous âges confondus).

**Tableau 5 | Test des 56 vins d'épreuve et assignations prédites par le modèle Logit binaire**

Total des vins testés	Assignation		
	Correcte	Faux vin de barrique	Faux vin de copeaux
56	50	4	2
100 %	89 %	7 %	4 %

**Tableau 6 | Tableau de classification de la BD Barcop fourni par le modèle Logit multinomial**

De / vers → ↓	Total	Assignation				
		BN	BU	C	% correct	% corrects pour $B = BN+BU$
Vins de BN	352	300	48	4	85 %	94 %
Vins de BU	665	28	578	59	87 %	94 %
Vins de C	600	2	42	556	93 %	93 %
<b>Total</b>	1617	330	668	619	89 %	93 %

BN = barrique neuve, BU = barrique usagée et C = copeaux. En italiques, les assignations recalculées après fusion de BN et BU en une seule modalité B.

De même, sur les 665 vins de barrique usagée, 578 (87 %) sont reconnus comme tels et 28 (4 %) comme vins de barrique neuve. Quant aux 600 vins de copeaux, 556 (93 %) sont correctement classés. Si l'on fait un pas de plus en regroupant, dans le tableau 6, les résultats des deux catégories de vins de barrique (BN et BU) sous une seule dénomination (B), le pourcentage d'assignations correctes s'élève alors à 94 % pour les vins de barrique (B) et 93 % pour les vins de copeaux (C).

Lorsque le jeu de 56 vins d'épreuve est soumis à l'examen du modèle Logit multinomial (tabl. 7), 51 vins (91 %) sont identifiés de manière correcte. Pour les cinq vins restants (9 %), les prédictions du modèle sont erronées: trois vins de copeaux (5 %) sont ainsi vus comme des vins de barrique (faux BAR) et deux vins de barrique (4 %) sont vus comme des vins de copeaux (faux COP).

## Discussion

Quelle que soit la méthode statistique utilisée, sa fiabilité ne saurait être parfaite. La base de données Barcop, exploitée selon deux modèles différents de régression logistique (Logit binaire et multinomial), a restitué les mêmes prédictions, avec un léger avantage pour le modèle multinomial, qui résout une ambiguïté entre barriques neuves et usagées. Le mode de boisage d'un vin peut ainsi être effectivement identifié par la détermination (via GC-MS) d'un nombre limité de composés xylovolatils exclusivement empyreumatiques, suivie de l'assignation du vin en question à l'un ou l'autre des groupes B, BN + BU ou C par régression logistique. Une approche élargie a été adoptée par Klein (2012), dans laquelle trois méthodes analytiques orthogonales ont été mises en œuvre, mais chacune sur un nombre restreint de vins de référence, pour établir trois bases de données. Ainsi, 202 vins boisés ont été analysés par GC-MS, 108 par HPLC et spectrophotométrie et 209 par

**Tableau 7 | Test des 56 vins d'épreuve et assignations prédites par le modèle Logit multinomial**

Total des vins testés	Assignation		
	Correcte	Faux vin de barrique	Faux vin de copeaux
56	51	3	2
100 %	91 %	5 %	4 %

<sup>1</sup>H-RMN. Après traitement des données par analyse discriminante PLS (*Partial Least Squares*), les taux de succès (toutes modalités confondues) étaient respectivement de 92–95 %, 99 % et 100 %. La présente méthode permet un taux de succès analogue à celui de l'approche GC-MS de Klein (2012), mais avec une spécificité plus élevée, car elle se fonde sur un critère plus sévère que les méthodes décrites par Klein, qui incluent également des composés non empyreumatiques et d'autres composés spécifiques aux vins. Quoi qu'il en soit, la présente méthode et celle de Klein (2012) démontrent clairement que ce type de méthode n'est pas «totalement aléatoire et parfaitement inutilisable» (Chatonnet 2008).

La méthode Barcop est principalement destinée à vérifier le respect des lois et règlements prohibant l'usage des «morceaux de bois» (par exemple dans les vins AOC) et à renforcer le contrôle des vins à l'importation et à l'exportation. Elle vise aussi à garantir la qualité du travail des producteurs et à protéger les consommateurs contre les tromperies sur la marchandise. D'autres aspects de cette méthode ont été évalués et feront l'objet d'articles spécifiques.

## Conclusions

- Une méthode d'identification du mode de boisage des vins (dite méthode Barcop) est proposée. Elle s'appuie sur une base de données constituée de 352 vins de barrique neuve, 665 vins de barrique usagée et 600 vins de copeaux.
- La méthode conjugue la détermination par GC-MS des concentrations en certains composés xylovolatils empyreumatiques dans les vins à un traitement des données analytiques par régression logistique.
- Deux modèles indépendants de régression logistique ont été testés avec des résultats très proches, montrant que l'outil de régression logistique est adapté à la problématique.
- Les taux de classement correct pour les modalités «vin de barrique» et «vin de copeaux» sont respectivement de 94 et 93 %.
- La méthode Barcop est applicable dans tous les cas où l'identification du mode de boisage d'un vin est requise pour éviter toute confusion – volontaire ou non – qui pourrait pénaliser le producteur ou le consommateur. ■

### Remerciements

Les auteurs remercient l'Office fédéral de l'agriculture, l'Office fédéral de la santé publique, la Commission fédérale du contrôle des vins, les services cantonaux de viticulture des cantons de Genève, de Fribourg, de Neuchâtel, du Tessin, de Vaud et du Valais, ainsi que l'Association des organisations viticoles de Genève (AOVG), l'Association suisse des vignerons-encaveurs (ASVE) et la Fédération suisse des vignerons (FSV) pour leur appui généreux. Ils remercient la Haute Ecole Spécialisée de Suisse Occidentale (HES-SO) pour son support financier à la valorisation de ce projet et les nombreuses entreprises viti-vinicoles ayant participé à ce projet sont également chaleureusement remerciées.

### Bibliographie

- Addinsoft, 2011. Logiciel XLStat-Pro, Paris, France.
- Apetrei C., Apetrei I. M., Nevares I., Del Alamo M., Parra V., Rodriguez-Mendez M. L. & De Saja J. A., 2007. Correlation between electrochemical signals and analytical parameters. *Electrochimica Acta* **52**, 2588–2594.
- Arapitsas P., Antonopoulos A., Stefanou E. & Dourtoglou V. G., 2004. Artificial aging of wines using oak chips. *Food Chemistry* **86**, 563–570.
- Auer J., Rawyler A. & Dumont-Béboux N., 2006. Elevage des vins du terroir en fûts de chêne du terroir. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* **38** (6), 379–387.
- Buttica S. & Rawyler A., 2007. Différenciation analytique des vins élevés en fût de chêne et des vins traités avec des copeaux de chêne. *Revue suisse Vitic., Arboric., Hortic.* **39** (6), 367–376.

## Summary

### Discriminating barreled from oaked wines

In spite of the legally permitted use of oakwood chips and pieces in winemaking, this recent enological technique is still a matter of debate. Various legal, economic and ethical reasons call for establishing an analytical method to identify whether a wine has been aged in barrel or treated with oak chips, which cannot be achieved by sensorial means. This was the Barcop project's main goal (run 01.2009–05.2011). Using marketable wines of various varieties and origins, the determination (by GC-MS) of empyreumatic xylovolatile compounds of 1017 certified wines aged in new and used barrels and of 600 certified oaked wines allowed to build an extended database. Challenging the database with an unknown wine via logistic regression led to a correct identification of the wood treatment (barrel 94 % or oakchips 93 %).

**Key words:** barreled wines, oaked wines, database, differentiation, logistic regression.

## Zusammenfassung

### Zwischen Barrique- und Holzchips-Weinen unterscheiden

Obwohl der Einsatz von Holzchips in der Weinbereitung gesetzlich erlaubt ist, gibt immer noch diese neue önologische Technik Anlass zu Diskussionen. Gesetzliche, ökonomische und ethische Gründe legen es nahe, eine analytische Methode zu entwickeln, die zwischen Weinen, die in Barrique ausgebaut und Weinen, die mit Holzchips behandelt wurden, zu unterscheiden vermag, weil keine sensorische Unterscheidung möglich ist. Die Entwicklung einer analytischen Methode war das Hauptziel des Projekts Barcop (Januar 2009–Mai 2011). Die Analyse von marktgerechten Weinen erlaubte es, eine ausgedehnte Datenbank zu erstellen. Die Weine stammen aus unterschiedlichen Rebsorten und Herkunft. Empyreumatische Flüchtigstoffe von 1017 Weinen, die nachweislich in Barrique (neu und gebraucht) ausgebaut und von 600 Weinen, die nachweislich mit Holzchips behandelt wurden, wurden mittels GC-MS bestimmt. Die Anwendung der Datenbank an Weinen, deren Holzbehandlung nicht bekannt war, erlaubte die korrekte Identifikation der Behandlung (Barrique 94 % oder Holzchips 93 %) mit Hilfe einer Regressionsanalyse.

## Riassunto

### Differenziare un vino barricato da un vino ai trucioli

Sebbene l'uso di trucioli di rovere in vinificazione sia consentito dalla legge, questa recente tecnica enologica è ancora oggetto di dibattito. Vari motivi giuridici, economici ed etici suggeriscono di trovare un metodo analitico capace di distinguere un vino barricato da un vino trattato con i trucioli, poiché questa differenziazione non è possibile sensorialmente. Lo sviluppo di un metodo analitico era l'obiettivo principale del progetto EIC/Barcop (01.2009–05.2011). Utilizzando solo dei vini commercializzabili, di provenienze e varietà diverse, la determinazione (mediante GC-MS) dei tenori di composti empyreumatici di 1017 vini certificati affinati in barrique (nuove e usate) e di 600 vini certificati ai trucioli, ha permesso di costituire un'importante banca dati. Il confronto di un vino sconosciuto con la banca dati, applicando la regressione logistica, ha portato alla corretta identificazione della modalità di affinamento (barrique o trucioli) nel 93–94 % dei casi.

- Chatonnet P., 2008. Situation et évolution de l'utilisation des alternatives dans le monde. Partie 2/3: Influence de la dégradation thermique du bois sur la composition et la qualité des produits alternatifs. *Revue des Œnologues et des Techniques vitivinicoles et œnologiques* 126, 45–48.
- Del Alamo Sanza M., Nevares Dominguez I., Cárcel Cárcel L. M. & Navas Gracia L., 2004. Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips. *Analytica chimica Acta* 513, 229–237.
- Del Alamo Sanza M., 2007. Effet des techniques de vieillissement accéléré dans la composition phénolique des vins rouges. *Revue des Œnologues et des Techniques vitivinicoles et œnologiques* 122, 21–26.
- Franco Aladrèn E., Castells E., Haba Ejarque E., Martínez-Gutierrez J. A., Mendez-Sanchez J. V., Monzo Garcia C., Navarro Blanco F. & Perez Ruiz J., 2007.

Vinos macerados con material alternativo de roble americano. Discriminación analítica y organoléptica de los vinos criados en barrica. *Enólogos / Investigación y Ciencia* 49, 32–39.

- Klein M., 2012. Entwicklung analytischer Methoden und multivariater statistischer Modelle zur Differenzierung von Barrique Weinen und Weinen, die mit Eichenholzchips behandelt wurden. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 200 p.
- Singleton V. L. & Draper D. E., 1961. Wood chips and wine treatment: The nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.* 12, 152–158.
- Singleton V. L. & Ough C. S., 1962. Complexity of flavor and blending of wines. *J. Food Sci.* 27, 189–196.