



HAL
open science

Recherche de mesures innovantes pour suivre la qualité du raisin de Cabernet Franc pendant sa maturation

Marine Le Moigne

► **To cite this version:**

Marine Le Moigne. Recherche de mesures innovantes pour suivre la qualité du raisin de Cabernet Franc pendant sa maturation. domain_other. Université d'Angers, 2008. Français. NNT: . tel-00426029

HAL Id: tel-00426029

<https://theses.hal.science/tel-00426029>

Submitted on 23 Oct 2009

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.

UNIVERSITÉ D'ANGERS
Année 2008
N°d'ordre 896

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Spécialité : Sciences Agronomiques

**RECHERCHE DE MESURES INNOVANTES
POUR SUIVRE LA QUALITE DU RAISIN
DE CABERNET FRANC PENDANT SA MATURATION**

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement

**le 11 Avril 2008
à Angers**

par Marine LE MOIGNE

Devant le jury ci-dessous :

M. Eric DUFOUR	Président	Professeur, ENITA de Clermont-Ferrand
Mme Catherine DACREMONT	Rapporteur	Professeure, ENSBANA de Dijon
M. Daniel PICQUE	Rapporteur	Ingénieur de recherche, INRA de Grignon
M. Luca ROLLE	Examineur	Ingénieur de recherche, Université de Turin
Mme Frédérique JOURJON	Examineur	Directrice de laboratoire, ESA d'Angers
M. Denis SERAPHIN	Examineur	Professeur, Université d'Angers

Directeur de thèse : M. Denis SERAPHIN
Co-Directeur de thèse : Mme Frédérique JOURJON

Laboratoire d'accueil :

Laboratoire GRAPPE

Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers

ED 363

A Antoine,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier toutes les personnes pour leur participation, de près ou de loin, au bon déroulement de mes trois années de thèse au sein du laboratoire Grappe de l'ESA d'Angers.

Tout d'abord, je remercie mes deux directeurs de thèse, Denis Séraphin et Frédérique Jourjon, pour leur confiance tout du long de ce projet. Je remercie Denis Séraphin pour ses conseils avisés, et Frédérique Jourjon pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour m'avoir suivie pendant ma thèse.

Je remercie également les membres de mon comité de thèse qui m'ont suivi tout du long de ma thèse et m'ont permis d'échanger sur mes résultats. Merci pour leurs remarques scientifiques enrichissantes et pertinentes.

- Je remercie Eric Dufour, mon professeur d'école d'ingénieur, d'avoir suivi mon travail de thèse, de m'avoir accueillie chaleureusement à l'Enitac pour la réalisation des mesures de fluorescence et pour ses conseils avisés sur le traitement des données.

- Un grand merci à Dominique Bertrand pour m'avoir fait découvrir le monde de Saisir sous Matlab et du traitement des données. Merci pour ses dépannages et son accueil à Nantes.

- Je tiens également à remercier Michel Moutounet et Yves Cadot d'avoir participé à mes comités de thèse et pour leurs conseils scientifiques sur les composés phénoliques.

- Je remercie aussi Philippe Chrétien pour sa participation à mes comités de thèse et sa disponibilité pour le transfert de la méthode d'analyse sensorielle vers les professionnels.

Je tiens à remercier également des personnes qui ont participé de plus loin à ce projet, mais qui ont eu un rôle majeur dans la bonne réalisation de ce travail.

- Un immense merci à Cédric Camps qui m'a initié à Matlab et accueillie très chaleureusement à l'INH lorsque je venais réaliser des mesures spectroscopiques. Merci pour son soutien, ses encouragements, son amitié et ses nombreux dépannages sous Matlab.

- Je tiens également à remercier Daniel Picque pour les moments d'échange que nous avons eu sur les résultats des données spectrales lors de réunions UMT. Je remercie également l'équipe de l'INRA de Grignon, Nathalie Perrot, Jean-Marie Brousset, et Daniel Picque, pour les réunions scientifiques sur le transfert de l'analyse sensorielle des raisins vers les professionnels et leur soutien pendant ma dernière année de thèse.

- Je remercie également tous les professionnels qui ont participé aux séances de formation pour la dégustation de raisins, pour leur enthousiasme et leur motivation pendant ces séances.

De nombreuses autres personnes ont contribué au bon déroulement de ma thèse :

- Stéphanie Khaldi, ancienne technicienne du GRAPPE, pour son appui technique essentiel lors des vendanges et sa bonne humeur. Un grand merci !

- Sarn, qui dans le cadre de son Master, a contribué à l'avancée des mesures phénoliques baie à baie. Merci pour sa gentillesse et son amitié.

- Lucie Perrin, Corinne Patron et Ronan Symoneaux pour votre disponibilité et vos conseils avisés en analyse sensorielle. Un merci particulier à Lucie et Corinne pour leur soutien et leur amitié.

- Les membres du panel raisin pour leur application et leur disponibilité. Un grand merci d'avoir dégusté les pépins même quand ils étaient encore verts.

- Chantal Maury pour son aide lors des prélèvements de raisins dans les vignes.

- L'équipe de l'INH qui m'a accueillie pour la réalisation des mesures infrarouges, et plus précisément Christian Le Morvan et Pascale Guillemin.

- L'équipe de l'Enita de Clermont-Ferrand qui m'a accueillie chaleureusement lors de mon retour à Lempdes, et notamment Annabelle, Arlette, Jonathan et Rondhame.

- L'équipe raisin-vin du GRAPPE pour la dynamique et la bonne ambiance générée autour de mon sujet.

- Les membres de l'open space, notamment Isabel, et du bâtiment zéro pour la bonne ambiance et certains moments inoubliables.

- Christian Bertheuil et Catherine Lefebvre, pour m'avoir permis de réaliser un bilan de compétences à travers le NCT et leur soutien pendant ma troisième année de thèse.

Un énormissime Merci à Lucie Perrin et Muriel Colin, mes deux co-thésardes et amies. Merci pour leur soutien, leur écoute, leurs conseils et leurs nombreuses relectures... Merci tout simplement pour avoir suivi mon travail de thèse sous toutes ses facettes.

Je tiens à remercier également les autres thésards qui ont participé à créer une ambiance chaleureuse et en particulier Erwan Bourles, Imen Zouid, Diana Molina et Ludivine Billy, et les nombreux stagiaires qui sont venus ponctuer la vie du laboratoire, et notamment Victoria, Hugues, Julie et Nadège.

Je remercie aussi tous mes amis qui m'ont soutenu tout du long de ma thèse et qui m'ont permis de me changer les idées dans les moments difficiles, et en particulier Babeth, Zavier, Coluche et les membres de la mail liste ! Un merci particulier également à Gom et Zavier pour leurs touches artistiques : ils sont supers, ils sont supers !

Mes derniers remerciements vont à mes parents et ma belle famille, pour leurs encouragements tout au long de ma thèse. Enfin, je remercie Antoine du fond du cœur pour sa patience légendaire, ses encouragements permanents, ses nombreux conseils dans des domaines si variés et son aide indispensable tout du long de ma thèse. Infiniment Merci...

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Articles à comité de lecture :

- Le Moigne, M., Maury, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. (2008). Sensory and instrumental characterisation of Cabernet franc grapes according to ripening stages and growing location. *Food Quality and preference*, 19, 220-231.
- Le Moigne, M., Dufour, E., Bertrand, D., Maury, C., Séraphin, D. & Jourjon, F. (2007). "Front face fluorescence spectroscopy and visible spectroscopy coupled with chemometrics have the potential to characterise maturity of Cabernet franc grapes". *Analytica Chimica Acta* (In press).

Articles en cours :

- Le Moigne, M., Symoneaux, R., Brousset, J-M., Picque, D., Perrot, N. & Jourjon, F. "How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training? ». *Food Quality and preference* (Accepté avec révisions).
- Le Moigne, M., Camps, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. "Prediction of maturity of Cabernet franc grapes using Visible-Near infrared spectroscopy: from veraison to harvest". *Journal of Agriculture and Food Chemistry* (Under review).

Articles de vulgarisation :

- Le Moigne, M., Symoneaux, R. & Jourjon, F. (2007). Evaluation sensorielle de baies de raisin de Cabernet franc : suivi de maturité. *Revue des Oenologues*, 122, 49-52.
- Le Moigne, M., Symoneaux, R. & Jourjon, F. (2007). Caratterizzazione sensoriale di acini d'uva di Cabernet franc durante la maturita. *ASSAGIO*, 17, 31-35.
- Le Moigne, M., Symoneaux, R. & Jourjon, F. (2007). Analyse sensorielle des baies de raisin de Cabernet franc du Val de Loire pour le suivi de maturité. *Le Vigneron du Val de Loire*, 263.

Communications orales dans des congrès :

- Le Moigne, M., Symoneaux, R. & Jourjon, F. "How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training?". The 7th Pangborn Sensory Science Symposium, 12-16 August 2007, USA.

-
- Le Moigne, M., Dufour, E., Maury, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. "Front face fluorescence spectroscopy coupled with chemometrics as a tool for following maturity of Cabernet franc grapes". In *Vino Analytica Scientia 2007*, 22-25 July, Australia.
 - Le Moigne, M., Maury, C., Symoneaux, R., Siret, R., Bertrand, D. & Jourjon, F. "Prediction of maturity and rheological properties of Cabernet franc grapes using sensory analysis, compression and VisNIR spectroscopy". VIII^{ème} Symposium International d'Oenologie de Bordeaux, 25-27 June 2007, France.
 - Le Moigne, M., Maury, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. "Sensory and instrumental characterisation of Cabernet franc grapes according to maturation stages and growing location". The 3rd SASEV conference, 14-17 November 2006, South Africa.

Posters :

- Le Moigne, M., Maury, C., Symoneaux, R., Bertrand, D. & Jourjon, F. (awarded with the 3rd Price) "Relationships between sensory analysis and visible near infrared spectroscopy on Cabernet franc grapes during ripening". In *Vino Analytica Scientia 2007*, 22-25 July, Australia.
- Le Moigne, M., Maury, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. "Sensory and instrumental characterisation of Cabernet franc grapes according to maturation stages and growing location". The 8th Sensometrics meeting, 2-4 August 2006, Norway.

Autres communications :

- Le Moigne, M., Dufour, E., Maury, C., Bertrand, D. & Jourjon, F. "La spectroscopie de fluorescence frontale couplée à la chimiométrie : un outil de suivi de maturation de baies de raisin de Cabernet franc". 3^{ème} atelier de fluorescence appliquée aux aliments, 10 Octobre 2007, ENITA de Clermont Ferrand, France.
- Le Moigne, M., Symoneaux, R. & Jourjon, F. « L'analyse sensorielle du raisin. Nouvel outil de suivi de la maturité des baies de raisin ». SIVAL, 16-18 Janvier 2008, Angers, France.

SOMMAIRE

CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE	1
--	----------

CHAPITRE II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
--	----------

I. MATURATION DU RAISIN	5
I.1. QUELQUES MOTS SUR LE RAISIN.....	5
I.1.1. Etapes du développement du raisin.....	5
I.1.2. Morphologie du raisin	7
I.1.3. Echantillonnage des raisins	8
I.2. QUALITE DU RAISIN.....	9
I.2.1. Définition de la qualité.....	9
I.2.2. Différents types de maturité	11
I.3. EVOLUTION DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU RAISIN PENDANT LA MATURATION.....	12
I.3.1. Acides organiques.....	12
I.3.2. Sucres	13
I.3.3. Composés aromatiques	14
I.3.4. Composés phénoliques.....	14
I.3.5. Composés des parois cellulaires	21
I.4. INDICATEURS DE MATURITE DU RAISIN.....	23
I.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA MATURITE DU RAISIN.....	25
I.5.1. Terroir	25
I.5.2. Climat	26
I.5.3. Pourriture grise.....	27
I.6. CONCLUSION.....	28
II. TECHNIQUES D'ANALYSES INSTRUMENTALES.....	29
II.1. PROPRIETES MECANIQUES DES BAIES DE RAISIN.....	29
II.1.1. Introduction à la rhéologie	29
II.1.2. Méthodes de mesure rhéologique.....	30
II.1.3. Propriétés mécaniques des baies de raisin	34
II.1.4. Conclusion.....	37
II.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	37
II.2.1. Principe de la spectroscopie	38
II.2.2. Spectroscopie proche infrarouge	40
II.2.3. Spectroscopie de fluorescence	44
II.2.4. Application de la spectroscopie à la mesure de la qualité du raisin	46
II.2.5. Conclusion.....	50

III.	PERCEPTION SENSORIELLE ET PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES DU RAISIN	51
III.1.	PERCEPTION DES DIFFERENTES SENSATIONS DU STIMULUS ALIMENTAIRE	51
III.1.1.	Perception globale de l'aliment	51
III.1.2.	Perception des stimulations gustatives	52
III.1.3.	Perception des stimulations olfactives	53
III.1.4.	Perception de la texture	54
III.1.5.	Perception des stimulations trigéminales.....	54
III.2.	ANALYSE SENSORIELLE DESCRIPTIVE.....	55
III.3.	DEGUSTATION DES BAIES DE RAISIN.....	57
III.4.	CONCLUSION.....	58
IV.	OUTILS CHIMIOMETRIQUES	60
IV.1.	INTRODUCTION A LA CHIMIOMETRIE.....	60
IV.2.	APPROCHES EXPLORATOIRES	61
IV.2.1.	Statistiques élémentaires univariées.....	61
IV.2.2.	Analyse de la variance	61
IV.2.3.	Analyse en composante principales ou ACP	61
IV.2.4.	Classification hiérarchique	62
IV.2.5.	Analyses multi-tableaux	62
IV.3.	APPROCHES PREDICTIVES.....	64
IV.3.1.	Analyse factorielle discriminante ou AFD.....	64
IV.3.2.	Régression PLS	64
IV.3.3.	Méthodes non paramétriques	65
IV.3.4.	Méthodes du domaine de l'intelligence artificielle	65
IV.4.	CONCLUSION.....	65
V.	CONCLUSION.....	66
 CHAPITRE III. DEMARCHE SCIENTIFIQUE		67
I.	OBJECTIFS ET HYPOTHESES	67
II.	DEMARCHE	69
II.1.	CAPACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN	69
II.2.	DETERMINATION D'UNE METHODE POUR CARACTERISER LA QUALITE GLOBALE DU RAISIN	70
 CHAPITRE IV. MATERIELS ET METHODES.....		71
I.	MATERIEL VEGETAL	71
I.1.	CEPAGE ET PARCELLES	71
I.2.	MILLESIMES	73
I.2.1.	Millésime 2005	73

I.2.2. Millésime 2006	73
I.3. DATES DE PRELEVEMENT	74
I.4. ECHANTILLONNAGE DES BAIES	75
II. ANALYSES BIOCHIMIQUES DES RAISINS	77
II.1. ANALYSES DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : SUCRE ET ACIDE	77
II.1.1. Mesure de l'indice réfractométrique	77
II.1.2. Mesure du pH.....	77
II.1.3. Mesure de l'acidité totale.....	77
II.2. ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : LES COMPOSES PHENOLIQUES.....	78
II.2.1. Préparation des échantillons	78
II.2.2. Extraction à partir des pellicules des baies de raisin	79
II.2.3. Chromatographie liquide haute performance (CLHP).....	79
III. ANALYSES PHYSIQUES DES RAISINS.....	81
III.1. DOUBLE COMPRESSION	81
III.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	82
III.2.1. Spectroscopie visible proche infrarouge ou VisNIR	82
III.2.2. Spectroscopie de fluorescence de surface	83
III.2.3. Prétraitement du signal	84
IV. ANALYSE SENSORIELLE DES RAISINS	85
IV.1. COMPOSITION DU PANEL	85
IV.2. DEROULEMENT ET PREPARATION DES SEANCES	85
IV.3. ANALYSE DESCRIPTIVE QUANTITATIVE.....	86
IV.3.1. Etape préliminaire	86
IV.3.2. Elaboration des descripteurs.....	87
IV.3.3. Entraînement des sujets.....	88
IV.3.4. Procédure du suivi sensoriel	90
V. TRAITEMENTS STATISTIQUES.....	91
V.1. BILAN DES ANALYSES REALISEES.....	91
V.2. TRAITEMENTS STATISTIQUES EVALUANT L'EFFICACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN	92
V.2.1. Traitements des données physico-chimiques	92
V.2.2. Traitements des données sensorielles.....	95
V.3. ESTIMATION DES INDICATEURS DE MATURATION DU RAISIN PAR LES METHODES INNOVANTES.....	96

CHAPITRE V. CAPACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN..... 98

I. ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : SUCRE ET ACIDE	99
I.1. REPETABILITE DES MESURES.....	99
I.2. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	100
I.2.1. Millésime 2005	100

I.2.2.	Millésime 2006	102
I.2.3.	Comparaison des deux millésimes	104
I.3.	TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	105
I.3.1.	Classification des baies selon la date de prélèvement	106
I.3.2.	Précision du suivi de maturité par les indicateurs technologiques	111
I.4.	CONCLUSION.....	112
II.	ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : LES COMPOSES PHENOLIQUES	114
II.1.	REPETABILITE DE LA MESURE	114
II.2.	TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	116
II.2.1.	Millésime 2005	116
II.2.2.	Millésime 2006	120
II.3.	TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	124
II.3.1.	Classification des baies selon la date de prélèvement	124
II.3.2.	Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante	128
II.3.3.	Précision du suivi de maturité par les indicateurs phénoliques	129
II.4.	CONCLUSION.....	130
III.	ANALYSE DES PROPRIETES MECANIQUES.....	132
III.1.	PRESENTATION DE LA COURBE DE DOUBLE COMPRESSION.....	132
III.2.	REPETABILITE DE LA MESURE	133
III.3.	TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	134
III.3.1.	Millésime 2005	134
III.3.2.	Millésime 2006	140
III.3.3.	Comparaison des deux millésimes	144
III.4.	TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	146
III.4.1.	Classification des baies selon la date de prélèvement	147
III.4.2.	Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante	152
III.4.3.	Précision du suivi de maturité par la double compression.....	153
III.5.	CONCLUSION.....	155
IV.	SPECTROSCOPIE VISIBLE PROCHE INFRAROUGE	156
IV.1.	PRESENTATION DU SPECTRE VISNIR.....	156
IV.2.	REPETABILITE DE LA MESURE	157
IV.3.	TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	159
IV.3.1.	Millésime 2005	159
IV.3.2.	Millésime 2006	163
IV.3.3.	Comparaison des deux millésimes	166
IV.4.	TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	168
IV.4.1.	Classification des baies selon la date de prélèvement et la parcelle.....	168
IV.4.2.	Taille minimale du lot pour une qualité discriminante satisfaisante	173
IV.4.3.	Précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR.....	173
IV.5.	CONCLUSION.....	175

V.	SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE	176
	V.1. PRESENTATION DU SPECTRE DE FLUORESCENCE	176
	V.2. REPETABILITE DE LA MESURE	177
	V.3. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	178
	V.3.1. Millésime 2005	178
	V.3.2. Millésime 2006	180
	V.3.3. Comparaison des deux millésimes	183
	V.4. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	184
	V.4.1. Classification des baies selon la date de prélèvement : millésime 2005	184
	V.4.2. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante	186
	V.4.3. Précision du suivi de maturité par spectroscopie de fluorescence	187
	V.5. CONCLUSION.....	188
VI.	ANALYSE SENSORIELLE DES BAIES DE RAISIN.....	190
VII.	CONCLUSION.....	207

CHAPITRE VI. DETERMINATION D'UNE METHODE GLOBALE POUR CARACTERISER LA QUALITE DU RAISIN **211**

I.	CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE.....	212
	I.1. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR	212
	I.2. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE.....	214
	I.3. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR L'ANALYSE SENSORIELLE	215
	I.4. CONCLUSION.....	217
II.	CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE.....	218
	II.1. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR.....	218
	II.2. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE.....	220
	II.3. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR L'ANALYSE SENSORIELLE	222
	II.4. CONCLUSION.....	223
III.	CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE DU RAISIN	224
	III.1. CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR.....	224
	III.2. CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE....	226
	III.3. CONCLUSION.....	227
IV.	CONCLUSION	229

CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **232**

ABBREVIATIONS

ACCPS	Analyse en composantes communes et poids spécifiques
ACP	Analyse en composantes principales
AFD	Analyse factorielle discriminante
AFM	Analyse factorielle multiple
AOC	Appellation d'origine contrôlée
AT	Anthocyanes totaux
Delphinidine-3G	Delphinidine-3-O-glucoside
CLHP	Chromatographie liquide haute performance
CV	Coefficient de variation
Cyanidine-3G	Cyanidine-3-O-glucoside
DO	Densité Optique
F	Valeur de Fischer
INAO	Institut National des Appellations d'origine
Malvidine-3G	Malvidine-3-O-glucoside
Malvidine-ac	Malvidine acétylée
Malvidine-coum	Malvidine coumaroylée
n	Nombre de dimensions de la régression PLS
Péonidine-3G	Péonidine-3-O-glucoside
Pétunidine-3G	Pétunidine-3-O-glucoside
PLS	Partial least squares (moindres carrés partiels)
p	Probabilité
PT	Polyphénols totaux
RMSECV	Root mean square error of cross validation (racine carrée de la somme des carrés des écarts entre valeurs observées et estimées du jeu de validation)
RMCEV	Root mean square error of validation (racine carrée de la somme des carrés des écarts entre valeurs observées et estimées du jeu d'étalonnage)

Allez hop ! On y va ! En route pour l'aventure !



TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I. MATURATION DU RAISIN.....	5
I.1. QUELQUES MOTS SUR LE RAISIN	5
I.1.1. Etapes du développement du raisin.....	5
I.1.2. Morphologie du raisin (Flanzy, 1998).....	6
I.1.3. Echantillonnage des raisins	8
I.2. QUALITE DU RAISIN.....	8
I.2.1. Définition de la qualité.....	8
I.2.2. Différents types de maturité.....	10
I.3. EVOLUTION DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU RAISIN PENDANT LA MATURATION	11
I.3.1. Acides organiques (Blouin et al., 2000).....	12
I.3.2. Sucres (Ribereau-Gayon et al., 1998)	12
I.3.3. Composés aromatiques.....	13
I.3.4. Composés phénoliques.....	14
I.3.5. Composés des parois cellulaires.....	19
I.4. INDICATEURS DE MATURITE DU RAISIN	21
I.5. FACTEURS INFLUENÇANT LA MATURITE DU RAISIN.....	23
I.5.1. Terroir	23
I.5.2. Climat.....	24
I.5.3. Pourriture grise (Ribereau-Gayon et al., 1998)	24
I.6. CONCLUSION	25
II. TECHNIQUES D'ANALYSES INSTRUMENTALES.....	26
II.1. PROPRIETES MECANIQUES DES BAIES DE RAISIN.....	26
II.1.1. Introduction à la rhéologie	26
II.1.2. Méthodes de mesure rhéologique.....	27
II.1.3. Propriétés mécaniques des baies de raisin.....	31
II.1.4. Conclusion	33
II.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES.....	34
II.2.1. Principe de la spectroscopie.....	34
II.2.2. Spectroscopie proche infrarouge.....	36

II.2.3. Spectroscopie de fluorescence	40
II.2.4. Application de la spectroscopie à la mesure de la qualité du raisin	41
II.2.5. Conclusion	45
III. PERCEPTION SENSORIELLE ET PROPRIETES ORGANOLEPTIQUES DU RAISIN	46
III.1. PERCEPTION DES DIFFERENTES SENSATIONS DU STIMULUS ALIMENTAIRE	46
III.1.1. Perception globale de l'aliment.....	46
III.1.2. Perception des stimulations gustatives.....	46
III.1.3. Perception des stimulations olfactives	47
III.1.4. Perception de la texture.....	48
III.1.5. Perception des stimulations trigéminales	48
III.2. ANALYSE SENSORIELLE DESCRIPTIVE	49
III.3. DEGUSTATION DES BAIES DE RAISIN	51
III.4. CONCLUSION	52
IV. OUTILS CHIMIOMETRIQUES	54
IV.1. INTRODUCTION A LA CHIMIOMETRIE.....	54
IV.2. APPROCHES EXPLORATOIRES	54
IV.2.1. Statistiques élémentaires univariées.....	54
IV.2.2. Analyse de la variance	55
IV.2.3. Analyse en composante principales ou ACP.....	55
IV.2.4. Classification hiérarchique.....	55
IV.2.5. Analyses multi-tableaux.....	56
IV.3. APPROCHES PREDICTIVES.....	57
IV.3.1. Analyse factorielle discriminante ou AFD.....	57
IV.3.2. Régression PLS.....	57
IV.3.3. Méthodes non paramétriques	58
IV.3.4. Méthodes du domaine de l'intelligence artificielle	58
IV.4. CONCLUSION	58
V. CONCLUSION	58
<u>CHAPITRE III. DEMARCHE SCIENTIFIQUE</u>	<u>66</u>
I. OBJECTIFS ET HYPOTHESES	66
II. DEMARCHE.....	67
II.1. CAPACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN POUR PLUSIEURS TYPES DE TERROIR	67
II.2. DETERMINATION D'UNE METHODE POUR CARACTERISER LA QUALITE GLOBALE DU RAISIN	69

1. INTRODUCTION GENERALE

La qualité du vin est l'une des principales préoccupations de la filière vitivinicole et débute dès le vignoble par la détermination de la qualité du raisin. Jusqu'à présent, les critères de qualité du raisin sont établis à partir de l'évolution de ses différents constituants chimiques pendant la maturation. Deux types d'indicateurs sont traditionnellement utilisés pour contrôler la maturité du raisin. Le rapport sucre/acide traduit la maturité technologique des baies de raisin. La teneur en composés phénoliques, anthocyanes et polyphénols totaux, et leur aptitude à l'extraction déterminent la maturité phénolique.

Cependant, les professionnels de la filière ont pris conscience des limites de ces approches traditionnelles. En effet, chaque indicateur de maturité requiert une méthode d'analyse spécifique, souvent longue et coûteuse. Le vigneron obtient les résultats de ces analyses classiques plusieurs jours après les prélèvements. De plus, les méthodes actuelles ne permettent pas d'anticiper la qualité du raisin à la vendange. Les vignerons souhaiteraient pouvoir prévoir le type de vinification de chaque parcelle, et jusqu'à présent, le suivi de maturité ne permet pas de déterminer la qualité du raisin à la vendange. Enfin, ces indicateurs traditionnels appréhendent de façon partielle la qualité du raisin et ne suffisent pas à la caractériser globalement.

Les professionnels sont donc à la recherche d'outils fiables et rapides pour suivre la maturité du raisin et déterminer leur maturité optimale en lien avec l'élaboration du vin. De plus, l'obtention d'une méthode déterminant la qualité globale du raisin tout au long de la maturité est très demandée par les professionnels. Elle permettrait de déterminer la date de vendange du raisin en adéquation avec le terroir de la parcelle et l'itinéraire technologique du vigneron. Il serait alors possible d'adapter au mieux le type de vin élaboré aux attentes du marché.

Les principaux aspects de la qualité non pris en compte au vignoble sont la maturité aromatique et la fermeté des baies. La maturité aromatique correspond à la disparition des notes herbacées et au développement des notes fruitées. Elle est importante lors de l'élaboration de vins rouges fruités. La fermeté est une mesure couramment utilisée pour définir la maturité sur d'autres fruits. L'évaluation de la fermeté semble pertinente pour le raisin dans la mesure où les substances pectiques de la paroi s'hydrolysent et se dégradent pendant la maturation. De nouveaux indicateurs, basés sur l'évolution des paramètres de fermeté, pourraient ainsi définir une maturité « texturale ».

La maturité du raisin ne repose donc pas sur un critère unique mais sur un ensemble de critères, déterminant une qualité à la vendange. Dans ce travail de thèse, la qualité du raisin est définie par rapport à ses différents types de maturité : technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». L'évolution des constituants de la baie de raisin pendant sa maturation permet de suivre l'ensemble de ces maturités.

Dans un contexte de compétition internationale, l'Interprofession Régionale des Pays de la Loire souhaite proposer des vins de qualité sur le marché. La maîtrise de la matière première est donc au cœur des débats. La Moyenne Vallée de la Loire est l'une des régions viticoles les plus septentrionales de France (par opposition aux zones méridionales). Le processus de maturation est plus délicat sous de tels climats : les baies sont particulièrement hétérogènes et impliquent de grandes différences de précocité entre parcelles (Morlat, 1989 ; Jourjon *et al.*, 1991 ; Jourjon *et al.*, 1992). Les professionnels de la région ont donc d'autant plus besoin de connaître la qualité du raisin pour adapter leur vinification. Différents programmes de recherche ont ainsi contribué à établir la notion de terroir, un outil pertinent pour optimiser la qualité de la production (Morlat, 1989 ; Jourjon *et al.*, 1991 ; Jourjon *et al.*, 1992). L'unité Vigne et Vin du centre INRA d'Angers a conduit pendant de nombreuses années des recherches pluridisciplinaires sur les terroirs viticoles. Les travaux se sont intéressés au système complexe facteurs naturels de l'environnement vigne/vin que représente un terroir. Une intégration de différentes disciplines (agronomie, amélioration des plantes, biochimie et oenologie) a permis d'aborder la construction de la qualité et la typicité des vins sur des terroirs préalablement identifiés et caractérisés.

Dans ce contexte, la région Pays de la Loire a financé un Contrat Etat Région (CER) sur la « Qualité des fruits » (2000-2006). Son objectif est double : caractériser les propriétés physico-chimiques liées à la qualité des fruits et fournir aux producteurs des nouveaux outils, simples et fiables, pour mesurer la qualité de leurs produits. Ce CER réunit des chercheurs de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), de l'Institut National de l'Horticulture d'Angers, de l'Université des Sciences et Techniques d'Angers, du laboratoire GRAPPE de l'ESA d'Angers et du Centre Technique d'Information sur les Fruits et Légumes (CTIFL). Chaque équipe travaille sur un thème précis. Le laboratoire GRAPPE est chargé de caractériser les fruits (pomme et raisin) par le développement de nouvelles méthodes sensorielle et instrumentales, et d'étudier les relations entre ces deux types d'approches.

En juillet 2006, le laboratoire Grappe s'est associé au sein d'une Unité Mixte Technologique (UMT VINITERA) avec les équipes de l'INRA Vigne et Vin d'Angers (UVV), de l'IFVV d'Angers et Tours et de la Cellule Terroir d'Angers. Le projet scientifique de l'UMT vise à mieux comprendre la construction de la typicité des vins au travers de l'analyse de la diversité des pratiques, des savoirs des acteurs et des facteurs environnementaux du terroir. Ses objectifs sont de permettre à la filière de mieux raisonner et de mettre en œuvre la segmentation des vins et la communication correspondante en direction des consommateurs. Cette thèse, réalisée au laboratoire Grappe de l'ESA d'Angers, s'inscrit dans le projet 1 de l'UMT VINITERA qui vise à caractériser la qualité globale du raisin au moment de la vendange. Elle est la première étape en vue de réaliser les objectifs finaux de l'UMT. Dans ce but, une approche multicritère a été amorcée à partir de la campagne de vendange 2005. Le cépage Cabernet franc, majoritaire en Val de Loire, a été choisi comme modèle d'étude. Les professionnels sont donc à la recherche de méthodes globales pour suivre la maturité du raisin, et ainsi en déterminer la qualité à la vendange en vue d'élaborer des vins de qualité. Dans ce contexte, le principal objectif de ce travail est de **rechercher des méthodes sensorielle et instrumentales innovantes pour suivre globalement la maturation des baies de raisin de Cabernet franc pour différents terroirs.**

L'originalité de ce travail repose sur l'utilisation en parallèle de plusieurs méthodes d'analyse pour suivre la maturation du raisin. Ces méthodes permettent de caractériser l'ensemble des différentes maturités : technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Elles regroupent des analyses classiques (rapport sucre/acide et polyphénols), deux techniques spectroscopiques rapides (le visible proche infrarouge et la fluorescence de surface), l'analyse des propriétés mécaniques des baies par la double compression et enfin l'analyse sensorielle des baies. Cette dernière méthode est considérée ici comme la méthode la plus représentative de la qualité globale du raisin.

Les techniques spectroscopiques sont utilisées sous des formes et à des fins très diverses dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation alimentaire. Elles ne sont pas encore très développées dans le cas de la filière vin, mais suscitent un intérêt grandissant. Ces techniques ont l'avantage d'être rapides, objectives et non destructives. Certaines études reportent leur intérêt afin d'estimer, à partir du spectre, les indicateurs technologiques et phénoliques de la maturation du raisin (Agati *et al.*, 2007 ; Cozzolino *et al.*, 2006a ; Nicolai *et al.*, 2007). Cependant, à notre connaissance, elles n'ont pas porté sur des suivis de maturation : les baies analysées correspondent uniquement à celles de la date de vendange. Le spectre est pourtant une véritable « empreinte digitale » du raisin et pourrait permettre d'identifier la qualité globale du raisin pendant la maturation. Il est donc nécessaire de disposer d'une bibliothèque de spectres représentatifs à laquelle le spectre de l'échantillon à tester puisse être comparé pour en déterminer la qualité. Au regard du grand nombre de données spectrales ainsi rassemblées, l'utilisation de la chimiométrie est indispensable mais peut être à ce titre un frein au développement de ces méthodes.

Depuis plusieurs décennies, la fermeté de la pomme est mesurée par les professionnels pour déterminer leur maturité. Au laboratoire, la fermeté est principalement mesurée par deux techniques automatisées : la pénétrométrie et la double compression. La pénétrométrie permet de suivre la rupture des tissus en fonction de l'allongement et la double compression renseigne sur la déformation des tissus au cours du temps. La pénétrométrie est par ailleurs une mesure locale tandis que la compression est une mesure plus globale. C'est la raison pour laquelle la compression a été choisie dans ce travail pour mesurer les propriétés mécaniques des raisins. Les paramètres issus de la compression pourraient ainsi devenir de nouveaux indicateurs de maturité pour la baie de raisin.

La dégustation des baies de raisin est un outil de plus en plus utilisé au vignoble par les techniciens et les vignerons. Elle caractérise le produit en terme de saveurs, d'odeurs, de texture et d'arômes et permet ainsi de définir les maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Plusieurs études ont déjà été menées sur la dégustation des baies de raisin (Rousseau & Delteil, 2000 ; Martinez *et al.*, 2002 ; Guyot *et al.*, 2004) et montrent l'intérêt de cette méthode pour les professionnels de la filière vitivinicole. Elles ont permis de mettre en évidence des descripteurs pertinents pour le suivi de maturation des baies. Cependant, ces études n'ont pas été menées dans le cadre de projets de recherche scientifiques et les descripteurs sensoriels n'ont pas été validés par les mesures classiques du suivi de maturité. Par ailleurs, l'évolution de la fermeté des baies pendant la maturation a peu été suivie avec ces méthodes.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'état des connaissances sur la maturation du raisin. En premier lieu, le processus de maturation est décrit pour mieux comprendre les enjeux de la filière. Cette partie montre la complexité de la maturation du raisin et présente les nombreux facteurs participant à la variation de qualité du raisin. Les techniques instrumentales utilisées dans la thèse sont ensuite explicitées. Leur principe

ainsi que leur application dans la filière sont détaillés, puis les perceptions sensorielles et les propriétés organoleptiques des raisins sont décrites. La méthode actuelle de dégustation de raisin est également présentée. Enfin, un aperçu des outils chimiométriques est détaillé. L'ensemble de ces techniques jouent un rôle important dans l'analyse des données de cette thèse.

A l'issue de la synthèse bibliographique, la démarche scientifique est présentée à travers les objectifs et les hypothèses mis en jeu dans le cadre de ce travail.

La seconde partie du manuscrit présente les matériels et méthodes mis en œuvre dans le cadre de ce travail. Il s'agit du matériel végétal, des méthodes sensorielles, des protocoles de caractérisations chimiques, mécaniques et physiques, et des traitements statistiques.

Les résultats des principaux travaux effectués au cours de cette thèse sont exposés dans les chapitres suivants. Deux chapitres permettent de présenter les principaux résultats en respectant les deux étapes de la démarche scientifique. Le premier chapitre est consacré à la capacité des méthodes utilisées à suivre la maturation du raisin pour différents terroirs. Chaque méthode est donc passée en revue selon une démarche identique. Le second chapitre a pour objectif de chercher une méthode permettant d'estimer les différents aspects de qualité du raisin pendant sa maturation. L'obtention d'une méthode globale pour déterminer la qualité du raisin à la vendange pourrait être une avancée majeure pour les professionnels de la filière.

2. **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

L'objectif de ce chapitre est de faire un bilan des connaissances et des techniques actuellement utilisées dans la filière vitivinicole pour suivre la maturation du raisin. La première partie présentera le processus descriptif de maturation du raisin. L'évolution des principaux constituants de la baie est explicitée afin de comprendre la construction de la qualité du raisin au cours de la maturation. Ensuite, la deuxième partie exposera les différentes techniques d'analyse instrumentale retenues dans cette étude. Parmi ces techniques, deux types de méthodes sont présentés : la mesure mécanique des baies et deux techniques spectroscopiques, le proche infrarouge et la fluorescence de surface. La troisième partie s'intéressera aux perceptions sensorielles et aux propriétés organoleptiques des raisins. L'analyse sensorielle des baies de raisin est en effet une méthode très intéressante pour les professionnels. Enfin, un aperçu des méthodes chimométriques utilisées dans cette thèse terminera cette synthèse bibliographique.

3. **Maturation du raisin**

Cette première partie décrit de manière globale l'évolution du raisin pendant sa maturation. La compréhension du processus de maturation permettra d'adapter les méthodes analytiques les plus pertinentes pour suivre la maturation du raisin.

La description des étapes du développement du raisin et de sa morphologie permet d'introduire des termes spécifiques de la filière. La qualité du raisin est définie au regard des différents types de maturité. Chaque maturité est principalement définie par l'évolution d'un composé chimique. Les principales transformations de ces composés pendant la maturation permettent de comprendre comment se construit la qualité du raisin. Les indicateurs classiques de maturité sont ensuite répertoriés selon le type de maturité recherchée par le vigneron, ainsi que leurs méthodes d'analyse. Enfin, de nombreux facteurs rentrent en jeu dans le processus de maturation du raisin et conduisent à des dynamiques de maturation différentes. Ils mettent en évidence toute la complexité de la qualité du raisin.

4. **Quelques mots sur le raisin**

5. **Etapes du développement du raisin**

Pendant son développement, le raisin suit une évolution commune à toutes les baies. Elle se divise généralement en trois phases (Baillod *et al.*, 1993) et prend en compte le diamètre des baies, leur poids ou leur volume (Figure II-1) :

- **une phase de croissance herbacée (phase 1)**, dont la durée varie entre 45 à 65 jours selon la variété de la vigne et les conditions de l'environnement. L'accroissement cellulaire commence environ deux semaines après la fécondation et se poursuit jusqu'à la fin de la phase 1. Au cours de cette première période, la chlorophylle est le pigment prédominant. Les baies ont une activité métabolique intense caractérisée par une intensité respiratoire élevée et une accumulation rapide d'acides ;
- **une phase de ralentissement de croissance (phase 2)**, pendant laquelle se produit la **véraison**. C'est un phénomène brutal à l'échelle de la baie, s'échelonnant sur plusieurs jours en considérant les différentes baies d'une même grappe. A l'échelle d'une parcelle de vigne, cette phase dure de 8 à 15 jours. Elle se caractérise par un ralentissement de la synthèse des hormones nécessaires à la croissance. La véraison est marquée par trois phénomènes physiologiques importants, liés à la migration intense des sucres vers la baie de raisin :

- *la diminution de l'acidité totale* : elle est provoquée par la dégradation respiratoire, le phénomène de dilution, la migration de bases provenant des racines et la transformation de l'acide malique en sucres ;
 - *l'augmentation de la teneur en sucres* : la transformation de l'acide malique en sucre et la migration de sucres vers le raisin entraînent une augmentation rapide de la teneur en sucres dans les baies ;
 - *l'évolution des composés phénoliques* : la concentration des pigments rouges ou anthocyanes augmente à partir de la véraison et entraîne un changement brusque de la couleur des baies de raisin pour les variétés rouges.
- **une deuxième phase de croissance : la maturation (phase 3)**. Elle est définie comme la période qui conduit de la véraison à la récolte. Pendant cette période, l'accroissement cellulaire reprend et s'accompagne de diverses modifications physiologiques. Cette dernière période dure de 35 à 55 jours, au cours de laquelle le raisin accumule des sucres libres, mais également des cations, des acides aminés et des composés phénoliques. La taille de la baie dépend pour beaucoup de ce processus d'accumulation.

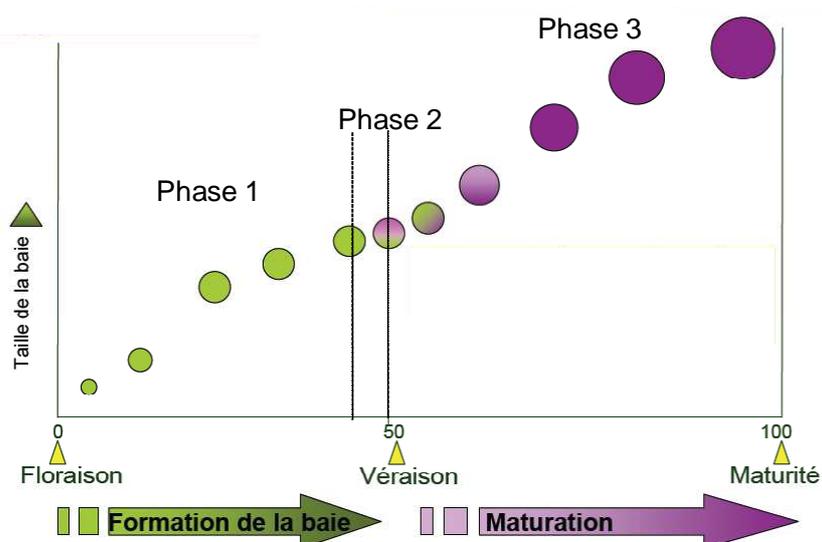


Figure 2-1 : E

6.

La grappe de raisin est constituée par la rafle, partie ligneuse ramifiée, supportant les baies de raisin (Figure II-2). La rafle est essentiellement constituée d'eau, de fibres, de tanins et de matières minérales. La baie de raisin est un fruit à péricarpe entièrement charnu et elle est divisée en différentes parties : la pellicule, les pépins et la pulpe (Figure II-3).

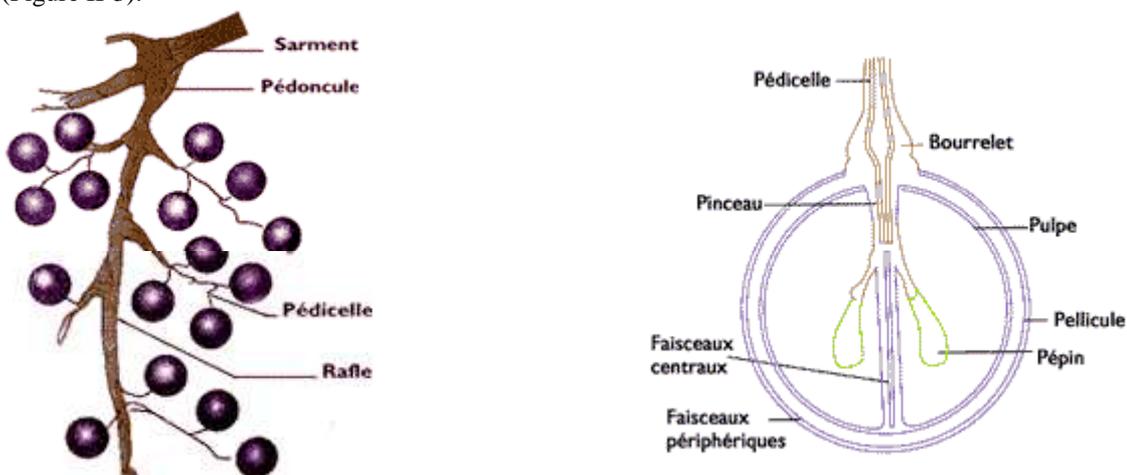


Figure 2-2 : Structure de la grappe d'une baie de raisin

La **pellicule** représente en moyenne 10 à 15 % du poids de la baie. Elle est composée de six à dix assises cellulaires formant trois parties :

- la cuticule, membrane extérieure très mince et imperméable aux levures ;
- l'épiderme, composé d'une seule couche de cellules sous la cuticule ;
- l'hypoderme, renfermant les granulations de matières colorantes et odorantes.

La cuticule est recouverte extérieurement par la pruine, cire végétale constituée d'acides gras et oléanique, d'alcools, de paraffines et d'esters. Cette substance cireuse rend la pellicule non mouillable et s'oppose à l'évaporation de l'eau.

Les parois des cellules pelliculaires sont plus épaisses que celles du reste de la baie. Elles constituent un obstacle à la libération dans le milieu liquide des composés présents dans les cellules des pellicules pendant la vinification. Ces principaux composés sont les anthocyanes responsables de la couleur des vins rouges et les composés volatils constituant l'arôme des raisins.

La composition de la pellicule varie suivant le cépage, le millésime et le niveau de maturité de la baie. Cependant, une composition moyenne a été établie (Tableau II-1) :

Tableau 2-1 : Composition de la pellicule en % de poids frais

Eau	78 – 80 %
Tanins	0,4 – 3 %
Acides organiques	0,8 – 1,6 %
Anthocyanes	0 – 0,5 %
Matières azotées	1,5 – 2 %
Matières minérales	1,5 – 2 %
Cires et substances aromatiques	1 – 2 %

La **pulpe** est un tissu parenchymateux incluant le mésocarpe et l'endocarpe. Elle est constituée de 25 à 30 couches, organisées en trois assises distinctes. Les vacuoles des cellules sont remplies d'une solution aqueuse de sucre, de matières azotées et pectiques, d'acides organiques et de matières minérales. La pulpe représente la partie la plus importante du raisin avec 80 à 91 % du poids frais d'une baie de raisin. La composition de la pulpe correspond à celle du mout (Tableau II-2) :

Tableau 2-2 : Composition de la pulpe en gramme par litre

Eau	700 - 850
Oses	140 - 250
Polysaccharides	3 - 5
Acides organiques	9 - 27
Polyphénols	0,5
Composés azotés	4 - 7
Minéraux	0,8 – 2,8
Vitamines	0,2 – 0,8

Les **pépins** représentent 0 à 6 % du poids total du raisin. Ils devraient être au nombre de 4 par baie pour la plupart des cépages. Mais suite à des non fécondations, leur nombre varie entre un et quatre. La composition des pépins en pourcentage de poids frais est présentée ci-après (Tableau II-3).

Tableau 2-3 : Composition des pépins en % de poids frais

Eau	25 – 45%
Composés glucidiques	34 – 36%

Lipides	13 – 20 %
Matières azotées	4 – 6,5 %
Tanins	4 – 10 %
Matières minérales	2 – 4 %

7. Echantillonnage des raisins

Le raisin présente une grande variabilité en terme de développement. La manière de prélever les raisins est donc d'une importance primordiale, et notamment dans le cadre de suivi de maturité.

Dans une grappe, les grains se forment, vérent et mûrissent les uns après les autres, sur une période différente. Également, **sur un même cep**, les différentes grappes ne sont jamais au même degré de maturité. Les grappes les plus rapprochées de la souche sont plus sucrées que celles à l'extrémité des rameaux ; les grappes les plus mûres sont de manière générale les plus élevées au dessus du sol. Ces différences sont encore plus grandes quand on considère des ceps différents. Il y a toujours des ceps à un état de maturité plus avancé que d'autres (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

Compte tenu de cette grande hétérogénéité, l'obtention d'un suivi correct de maturité nécessite un prélèvement de raisin rigoureux. Le procédé le plus utilisé consiste à recueillir, avec des ciseaux, des fragments de grappes de 3 à 4 baies sur une centaine de pieds. Il faut prélever sous des grappes cachées par les feuilles, aussi bien que sur d'autres exposées à la lumière, en prenant alternativement de chaque coté de la rangée, à diverses hauteurs sur le cep (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

Carbonneau *et al.* (1991) ont comparé trois méthodes d'échantillonnage :

- baie par baie, au hasard dans la population ;
- fraction de grappes de 3 à 5 baies alternativement dans les moitiés supérieures et inférieures des grappes, au hasard dans la population ;
- sélection des grappes de rang 1 sur un sarment médian le long du bois de taille et prélèvement de fraction de grappe comme décrit précédemment.

La répétabilité de chaque méthode d'échantillonnage est calculée et se base sur les mesures classiques (poids, sucres, acides, polyphénols et anthocyanes totaux, et tanins). La répétabilité du dernier prélèvement est très satisfaisante contrairement à celle des deux premiers prélèvements. La sélection de grappe de rang 1 permet ainsi de réduire en partie l'hétérogénéité des lots.

8. Qualité du raisin

9. Définition de la qualité

L'amélioration permanente de la qualité des vins produits est une préoccupation de tous les acteurs de la filière. Elle débute dès le vignoble par la détermination de la qualité du raisin.

Selon la norme NF-X-50-109 (AFNOR, 2002), la qualité d'un produit est son aptitude « à satisfaire les besoins des utilisateurs ». La norme précise que les composantes de la qualité

peuvent être : « caractéristiques et performances, fiabilité, maintenabilité, disponibilité, sécurité d'emploi, caractères non polluants et coût global de possession ».

Le fruit est une denrée alimentaire et dans ce cas, on ne peut pas parler de « *la qualité* », mais « *des qualités* », que Multon et Davenas (1985) ont classé en :

- qualité alimentaire : hygiénique, nutritionnelle et sensorielle ;
- composantes physico – sociales de la qualité (respect d'une grande tradition culturelle...);
- qualités d'usage et de service (l'aptitude à la conservation, l'aspect économique) ;
- qualité technologique (aptitude à la transformation).

Concernant le raisin (Champagnol, 1998), les critères de la qualité peuvent être établis à partir de l'évolution de ses différents constituants. Les principaux critères retenus sont :

- **la dynamique de maturation**, l'évolution de la maturation peut quelquefois fournir un aperçu précoce de la qualité potentielle du raisin, en particulier lorsqu'elle se déroule dans des mauvaises conditions. Le déroulement de la véraison est un très bon indicateur : une véraison très lente est un premier indice d'une vendange dépréciée. Par ailleurs, la précocité d'une parcelle conduit généralement à une vendange de qualité contrairement à une maturité tardive. Elle correspond à un déroulement plus rapide du cycle végétatif, augmentant la probabilité de bénéficier des conditions plus ensoleillées et plus chaudes pendant la maturation (Barbeau *et al.*, 1998).

La précocité est notamment importante en vignoble septentrional. Certains auteurs ont ainsi montré l'influence importante de la précocité sur la composition de la vendange en zone septentrionale (Morlat *et al.*, 1986 ; Morlat, 1989 ; Jourjon *et al.*, 1991 ; Calo *et al.*, 1996).

- **le niveau de maturité** : le niveau atteint lors de la vendange conditionnera la qualité du vin. La définition précise du niveau de maturité n'existe pas, puisqu'il existe plusieurs types de maturité. En fonction du vin que le vigneron souhaite élaborer, il ne ciblera pas le même niveau de maturité du raisin.
- **les marqueurs de stress** : la proline est par exemple un marqueur de stress chez les végétaux. Cet acide aminé, localisé dans le cytoplasme, contribue au maintien du potentiel osmotique de ce compartiment face à la vacuole qui accumule la plupart des solutés. Pendant la maturation, sa teneur peut doubler ou quadrupler. Il est donc un marqueur de développement de la maturation du raisin.

A ces trois aspects, deux caractéristiques incontournables existent : l'identité du cépage et l'état sanitaire de la grappe. Cependant, elles ne seront pas envisagées dans cette thèse pour définir la qualité du raisin.

L'élaboration de vins de qualité repose sur ces différents critères de qualité. Dans cette étude, la qualité du raisin est restreinte au niveau de maturité du raisin, évalué par la suite par trois types de caractérisation (Figure 2-4) :

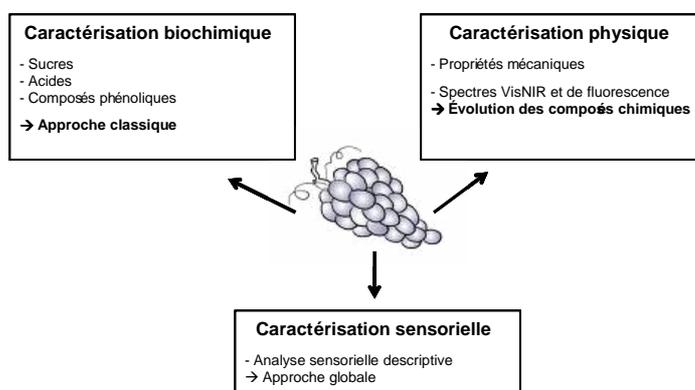


Figure 2-4 : Approche multicritères de la qualité du raisin

- **caractérisation classique biochimique**, comprenant la teneur en sucres, en acides et en composés phénoliques des baies ;
- **caractérisation physique**, mesurant les paramètres mécaniques des baies par double compression qui pourrait être mis en relation avec l'hydrolyse des constituants de la paroi (pectines). Des méthodes spectroscopiques rapides sont de plus développées afin d'estimer les composés biochimiques classiques (sucres, acides et composés phénoliques), analysés par des mesures classiques ;
- **caractérisation sensorielle**, par la réalisation de profils sensoriels par un panel entraîné. L'analyse sensorielle pourrait être mise à profit comme outil d'aide à la décision pour la date de vendanges des baies de raisin. Elle a l'avantage d'être globale : elle permet à la fois de caractériser les propriétés biochimiques et physiques du fruit.

10. Différents types de maturité

La qualité du raisin est définie ici à travers son niveau de maturité. Cependant, il n'existe pas un type de maturité mais plusieurs. Blouin *et al.* (2000) les a définis selon l'évolution des principaux constituants de la baie. L'évolution globale des composés chimiques liée aux différentes maturités du raisin est présentée en Figure II-5.

- **la maturité technologique** : ce qualificatif caractérise, selon les cas, la concentration maximale en sucres, la teneur minimale en acidité totale, la quantité maximale de sucres à l'hectare ou bien le rapport sucre sur acidité totale. Selon les cas, on privilégie le rôle de l'acidité (vins de base pour effervescents) ou des sucres (vins doux). La réglementation européenne impose une teneur en sucres minimale pour récolter selon les zones viticoles européennes ;

- **la maturité aromatique** : la perception aromatique des cépages évolue fortement à partir de la véraison. Pour tous les cépages, la maturité aromatique correspond à la réduction des composés d'arômes herbacés ;
- **la maturité phénolique** : elle est caractérisée par l'évolution quantitative des composés phénoliques et leur facilité d'extraction. La mesure en composés phénoliques est appréciée par différentes méthodes d'analyse ; par contre leur extraction est aujourd'hui difficile à appréhender.

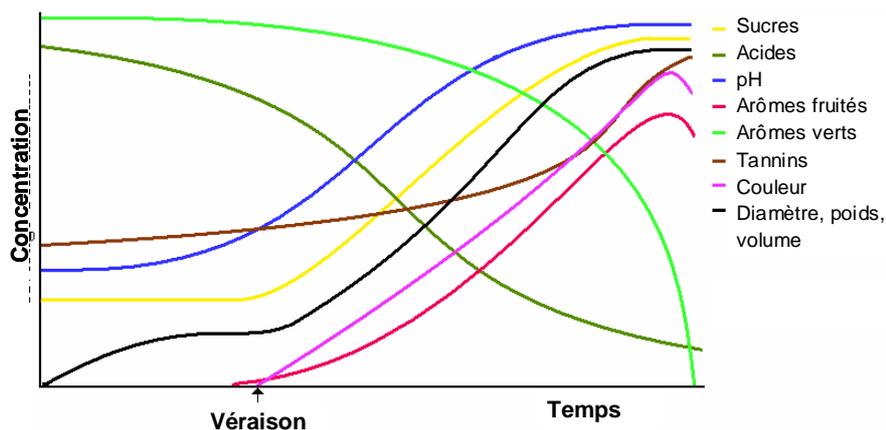


Figure 2-5 : Evolution des indicateurs classiques de maturité du raisin (Rotter, 2004)

Ces maturités surviennent à des moments différents : parfois à quelques jours d'intervalle, parfois à quelques semaines. Elles sont ici classées de manière chronologique. Cependant, c'est au viticulteur de décider de la maturité de sa vigne, nommée traditionnellement maturité œnologique. Elle conditionnera en effet le type de vinification. Par ailleurs, elle est dépendante de l'état sanitaire des raisins.

11. Evolution des principaux constituants du raisin pendant la maturation

Les marqueurs de la qualité du raisin sont établis à partir de l'évolution de ses différents constituants chimiques pendant la maturation. La compréhension de leur évolution permettra de mieux cerner les indicateurs actuellement mis en place par la filière.

L'évolution des acides organiques et des sucres est tout d'abord présentée et définit la maturité technologique. Les composés d'arômes participent quant à eux à la maturité aromatique. Leur cinétique est brièvement expliquée, en effet ils ne sont pas au cœur du sujet dans ce travail. L'analyse des composés phénoliques permet de déterminer la maturité phénolique, leur classification et leur évolution pendant la maturation sont détaillées. Enfin, les pectines, constituants de la paroi végétale, sont en relation directe avec la maturité « texturale ». Leur évolution, encore peu connue, est explicitée.

12. Acides organiques (Blouin et al., 2000)

Deux acides organiques sont majoritairement présents dans la baie de raisin : **l'acide tartrique et l'acide malique**. Ils représentent à eux seuls environ 90 % des acides totaux. La teneur en acidité des raisins est conditionnée par ces deux acides mais principalement par l'acide tartrique, acide fort. Le rapport entre ces deux acides varie considérablement selon la variété de la vigne et les conditions de maturation.

La concentration en acide tartrique peut varier entre 3,8 et 11,3 g/L dans le moût à maturité. Elle varie principalement en fonction des cépages et de l'alimentation en eau de la vigne. La teneur en acide malique varie beaucoup selon les cépages et en fonction de la température pendant la maturation. Dans les zones tempérées, sa concentration dans le moût varie entre 4 et 8 g/L, et dans les régions chaudes entre 1 et 2 g/L.

Chacun de ces acides a des voies métaboliques différentes. Leur évolution n'est donc pas identique au cours de la maturation du raisin.

L'acide tartrique est un produit secondaire du métabolisme des sucres et l'acide ascorbique est considéré comme l'intermédiaire principal dans sa biogenèse. La phase de croissance herbacée est caractérisée par une accumulation rapide de l'acide tartrique, en relation avec une multiplication cellulaire intense. Au cours de la maturation, la concentration en acide tartrique reste relativement constante, malgré l'augmentation du volume de la baie.

L'acide malique est un intermédiaire très actif du métabolisme du raisin. Les sucres importés sont les précurseurs de l'acide malique du raisin, soit par les voies cataboliques (glycolyse), soit par β -carboxylation. La maturation du raisin est marquée par une modification importante du métabolisme de l'acide malique. La teneur en acide malique chute rapidement après véraison. Cette disparition correspond à une augmentation du quotient respiratoire.

L'acidité du moût peut être caractérisée par plusieurs méthodes :

- le dosage individuel des acides malique et tartrique par méthodes enzymatiques ;
- la détermination de l'acidité de titration appelée également acidité totale, correspondant à la somme des acides libres de tous les acides présents et exprimée en g/L de H_2SO_4 ;
- la détermination de l'acidité réelle, ou pH, correspondant à l'activité ionique des protons H^+ provenant des formes libres des acides.

13. Sucres (Ribereau-Gayon et al., 1998)

Le phénomène biochimique le plus spectaculaire de la maturation est certainement l'enrichissement brutal en sucres de la baie de raisin à partir de la véraison. Depuis le début, les inflorescences, en raison de leur teneur en hormones de croissance, constituent un puissant centre d'appel des produits de la photosynthèse. Toutefois, pendant toute la phase de croissance herbacée, la teneur en sucres des raisins verts ne dépasse pas 10 à 20 g/kg de poids frais (de l'ordre de celle des feuilles). Les sucres importés sont métabolisés pour le développement du fruit, mais surtout pour la croissance et la maturation des pépins.

Dans le raisin, les sucres présents sont essentiellement **le glucose et le fructose**. A maturité, ils sont en quantités sensiblement égales et leur teneur varie entre 160 et 250 g/L (Blouin et Guimberteau, 2000). Ces sucres appartiennent à la famille chimique des hexoses (oses avec 6 atomes de carbone) et sont rassemblés sous les termes de sucres fermentescibles ou sucres réducteurs.

Le saccharose est aussi présent dans la baie de raisin à maturité. Sa teneur au moment des vendanges est relativement faible, 1 à 5 g/L. Ce diholoside, non fermentescible et non réducteur, est le premier synthétisé.

La disparition des hormones de croissance, notamment des auxines, et l'augmentation de la teneur en acide abscissique correspondent à l'accumulation des sucres dans les vacuoles de la pulpe. Les sucres, synthétisés dans les feuilles, migrent à travers le phloème vers les raisins, exclusivement sous forme de saccharose. Une invertase hydrolyse le saccharose importé en glucose et fructose dans les baies de raisin.

De profondes modifications des voies métaboliques se produisent également à la fin véraison, facilitant ainsi la non-utilisation des sucres importés. Pendant la maturation, l'intensité respiratoire reste constante, tandis qu'elle augmente pendant la première phase de croissance. On constate seulement un déplacement des sites respiratoires les plus actifs pendant la maturation. Avant la véraison, la pulpe et surtout les pépins sont responsables de la majeure partie de la respiration, tandis qu'au cours de la maturation, c'est surtout au niveau pelliculaire que la respiration est importante.

14. Composés aromatiques

L'évolution de l'arôme du raisin au cours de la maturation est due au déplacement d'un équilibre entre les arômes herbacés et les arômes fruités (Bayonove *et al.* 1998) : le rapport fruité/herbacé augmente au cours de la maturation et il détermine la maturité aromatique des raisins.

Dans tous les cépages, les composés d'arôme sont présents dans les pellicules des baies de raisin. Ils peuvent être en plus grande quantité chez certains cépages et sont alors caractéristiques d'une variété (arôme variétal).

Le potentiel aromatique du raisin se décompose en (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998) :

- **substances odorantes**, libres et volatiles, issues de la variété ;
- **précurseurs non volatils et non odorants** (glycosides, dérivés de la cystéine, acides phénols et acides gras) ;
- **composés volatils, odorants ou non**, qui par leur instabilité s'autotransforment en composés odorants (terpénols, diols terpéniques, C13 norisoprénoides).

Le raisin immature comporte des méthoxy-pyrazines, responsables des notes végétales et plus précisément de l'arôme poivron vert dans les raisins de Cabernet franc. Leurs concentrations chutent significativement au cours de la maturation. Les teneurs les plus élevées sont retrouvées dans des conditions de maturation les plus froides (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

La famille des terpènes, responsables de l'arôme fruité du raisin, comprend les monoterpènes (dix atomes de carbone) et les sesquiterpènes (15 atomes de carbone). Les monoterpènes sont présents dans la totalité de la baie de raisin, mais sont plus abondants dans les pellicules (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

15. Composés phénoliques

16. Biogenèse des composés phénoliques (Ribereau-Gayon et al., 1998)

Les composés phénoliques sont des produits secondaires du métabolisme glucidique. Ils sont formés dans tous les organes de la vigne dès le début de son développement et synthétisés dans le cytoplasme. Puis, ils migrent vers la vacuole (anthocyanes) et vers l'apoplasme. Seule une faible partie reste dans le cytoplasme.

La phénylalanine ammonialyase (PAL) est l'enzyme clé qui participe à l'accumulation des composés phénoliques dans le raisin. Elle est localisée dans les cellules épidermiques de la baie ainsi que dans les pépins. Elle présente un maximum d'activité dans les pépins au cours de la croissance herbacée puis son activité décroît après la véraison pour devenir très faible en cours de maturation. L'activité PAL contenue dans la pellicule du raisin est très importante en début de développement, puis elle diminue jusqu'à la véraison. Chez les cépages rouges, l'activité PAL pelliculaire augmente de nouveau avec le début de la véraison, augmentation liée à la synthèse des pigments rouges.

17. Classification chimique et propriétés des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont caractérisés par la présence d'au moins un noyau benzénique avec un ou plusieurs groupements hydroxyles. Leur classification est basée sur la distinction entre composés non flavonoïdes (acides phénols et stilbènes) et flavonoïdes (anthocyanes, flavanols et flavonols).

- **Les composés non flavonoïdes**

Les composés non flavonoïdes se classent en acides phénols, benzoïques et cinnamiques, et en d'autres dérivés comme les stilbènes, dont le plus connu est le resvératrol.

- **Les acides phénols**

Les acides benzoïques sont caractérisés par un squelette à 7 carbones de structure C6-C1 (Figure 2-6). Ils sont principalement représentés par l'acide gallique, les esters galliques et les esters de glucosides (Lu *et al.*, 1999). Les acides benzoïques sont impliqués dans les phénomènes d'oxydation responsables du brunissement du jus de raisin, des moûts et des vins.

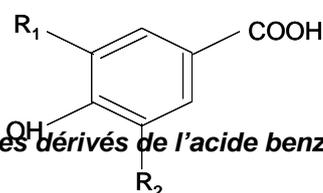


Figure 2-6 : Structure générale des dérivés de l'acide benzoïque

Les acides hydroxycinnamiques ont une structure de type C6-C3 (Figure 2-7) et se trouvent sous forme d'ester de l'acide tartrique, dans les vacuoles des cellules de la pellicule et de la pulpe (Flanzy, 1998).

Les acides phénols sont impliqués dans les phénomènes d'oxydation enzymatique, responsables du brunissement du jus de raisin et du vin (Gingleton, 1987). Leur influence sur le goût du vin semble peu importante (Verette *et al.*, 1988).

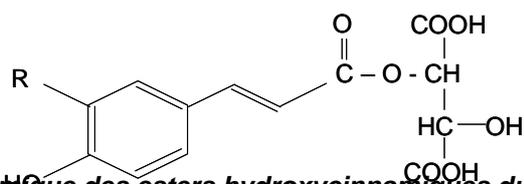


Figure 2-7 : Structure chimique des esters hydroxycinnamiques du raisin

- Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés polyphénoliques contenant deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison (C6-C2-C6). La forme principale présente dans les raisins et les vins est le trans-resvératrol (Jeandet *et al.*, 1991) et son dérivé glucosylé ou picéide (Waterhouse *et al.*, 1994).

Le trans-resvératrol possède des propriétés antifongiques. En effet, la teneur en resvératrol augmente en présence de *Botrytis cinerea* (Langcake *et al.*, 1976). Par ailleurs, de nombreuses études ont été menées sur les propriétés antioxydantes des stilbènes et leur capacité à lutter contre les maladies cardio-vasculaires et le cancer (Jang *et al.*, 1997 ; Garvin *et al.*, 2006).

- **Les composés flavonoïdes**

Les flavonoïdes sont caractérisés par un squelette de base à 15 atomes de carbone de type C6-C3-C6 correspondant à la 2-phényl-benzopyrone. Leur classification est basée sur le degré d'oxydation du noyau pyrane central C (Figure 2-8). Dans le raisin et le vin, cette famille est composée, entre autres, des anthocyanes, des flavanols et des flavonols.

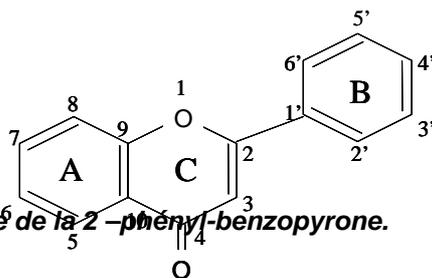


Figure 2-8 : Structure générale de la 2-phényl-benzopyrone.

- Les anthocyanes

Les anthocyanes sont les pigments rouges situés dans le suc vacuolaire des cellules de la pellicule et plus exactement dans les trois ou quatre premières assises cellulaires de l'hypoderme (Amrani *et al.*, 1994). Ils sont aussi présents dans la pulpe des cépages teinturiers. La teneur globale en anthocyanes varie entre 20 et 500 mg/L (Flanzy, 1998) et dépend du cépage, du stade de maturité du raisin, des pratiques culturales et des conditions environnementales.

La structure générale des anthocyanes est caractérisée par un noyau flavylum glycosylée en position 3. La variation du degré d'hydroxylation et de méthylation du noyau B conduit aux cinq aglycones ou anthocyanidols rencontrés dans le genre *Vitis* : la cyanidine, la péonidine, la delphinidine, la pétudine et la malvidine (Figure II-9 et Tableau II-4). Le groupement chromophore du pigment correspond à l'aglycone. Les anthocyanes se divisent ensuite en différentes sous-classes en fonction de la nature de leurs substituants. Le glucose peut être acylé principalement par les acides acétique, p-coumarique ou caféique (Tableau II-5).

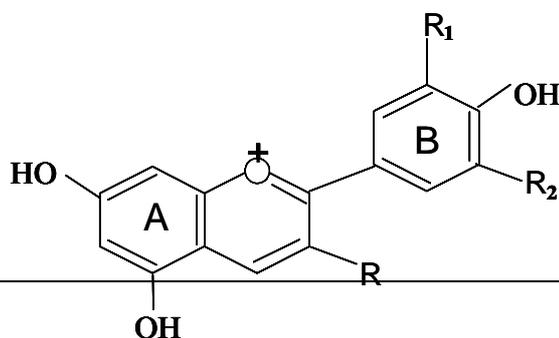


Figure 2-9 : Structure générale des anthocyanes (forme flavylium)

Tableau 2-4 : Les 5 chromophores de base chez *Vitis vinifera*

Anthocyanidols	R1	R2
Delphinidine	OH	OH
Cyanidine	OH	H
Pétunidine	OCH3	OH
Péonidine	OCH3	H
Malvidine	OCH3	OCH3

Tableau 2-5 : Les sous-classes d'anthocyanes définies par la substitution en position 3

Sous-classes	R
Anthocyanidols	OH
Anthocyanes	O-glucoside
Anthocyanes acétylées	3-O- acétyl-glucoside
Anthocyanes p-coumaroylées	3-O- p-coumaroyl-glucoside
Anthocyanes caféoylées	3-O- caféoyl-glucoside

Dans l'espèce *Vitis vinifera*, seules les anthocyanes monoglucosides en position 3 sont présentes, alors que dans d'autres espèces, les anthocyanes peuvent porter un glucose supplémentaire en position 5.

17 formes d'anthocyanes sont actuellement connues : 5 glycosylées, 5 acétylées, 5 coumaroylées et 2 caféoylées (Baldi *et al.*, 1995). La malvidine-3O glucoside est l'anthocyane majoritaire. Par ailleurs, les trois anthocyanes caféoylées dérivant de la cyanidine, delphinidine et pétunidine ont été détectées dans un extrait de raisin de la variété Syrah (Vidal *et al.*, 2004).

La couleur des anthocyanes dépend de leur structure chimique et des conditions physico-chimiques du milieu, en particulier du pH. L'augmentation du niveau d'hydroxylation et de méthylation du noyau B déplace le maximum d'absorption vers des longueurs d'ondes plus élevées (effet bathochrome). Ce phénomène se traduit par une modification de la couleur du rouge vers le mauve (Brouillard, 1982).

- Les flavanols ou proanthocyanidines

Les flavanols sont présents dans les pépins et les pellicules du raisin sous forme de monomères et sous forme polymérisés, appelés les proanthocyanidines ou tanins condensés. Le terme de tanins fait référence à leur capacité à interagir avec les protéines, propriété anciennement exploitée pour le tannage des peaux. Les tanins sont principalement localisés dans la pellicule et les pépins.

Les proanthocyanidines présentent des structures très variables et peuvent se distinguer par la nature de leurs unités monomériques constitutives, la taille des molécules et la position des liaisons interflavaniques :

- **la nature de leurs unités monomériques constitutives**, qui se différencie par la stéréochimie de la position 3 du noyau C, le nombre d'hydroxylations du noyau B et la substitution en position 3-O du noyau C par un acide gallique.

Les monomères principaux dans le raisin sont la catéchine (C), l'épicatéchine (EC), l'épigallocatechine (EGC) et l'épicatéchine-3-gallate (ECG) (Su *et al.*, 1969) (Figure II-10 et Tableau II-6). Concernant les polymères, deux types existent dans le raisin : les procyanidols, polymères de catéchine et d'épicatéchine et les prodelphinidols, constitués de galocatechine et d'épigallocatechine. Les formes polymériques représentent la majeure partie des flavanols du raisin, les formes monomériques sont présentes en faible proportion (Czochanska *et al.*, 1980).

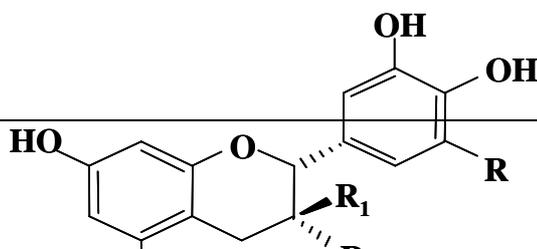


Figure 2-10 : Structure générale des flavanols monomères

Tableau 2-6 : Nomenclature des principales unités constitutives des flavanols présents dans le raisin

Monomère	R1	R2	R
Catéchine	OH	H	H
Epicatéchine	H	OH	H
Epicatéchine-3-O-gallate	H	O-Galloyl	H
Epigallocatechine	H	OH	OH

- **la taille des molécules**, mesurée par le degré de polymérisation moyen ou DPm. La mesure de ce paramètre ne permet pas toutefois de connaître la distribution exacte d'un mélange de proanthocyanidines.

Le degré de polymérisation moyen peut atteindre 11 dans un extrait de pépins (Prieur *et al.*, 1994), et 30 dans un extrait de pellicules (Souquet *et al.*, 1996).

- **la position des liaisons interflavaniques** pour les oligomères et polymères. Les liaisons connues sont de type B (C4-C8 ou C4-C6) ou de type A (C4-C8 / C2-O-C7, C4-C6 / C2-O-C7 ou C4-C6 / C2-O-C5). Dans le raisin, les liaisons de type B ont été identifiées à la fois dans le pépin et la pellicule. Les procyanidines de type A sont beaucoup plus rares. Par convention, les unités qui ne sont substituées qu'en 6 ou en 8 (pas en position 4) sont appelées unités terminales. Les autres constituent les unités supérieures, au sens large (intermédiaires et supérieures) (Figure II-11).

L'épicatéchine apparaît comme unité dans les pellicules mais pas dans les pépins. L'unité terminale ECG est quant à elle en plus grande concentration dans les pépins que dans la pellicule (Prieur *et al.*, 1994; Souquet *et al.*, 1996).

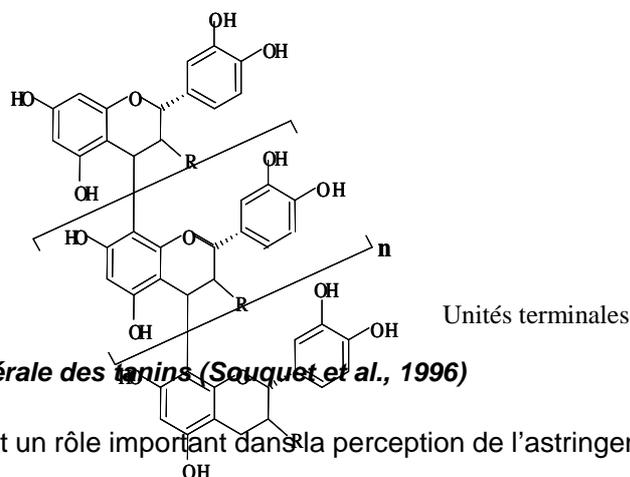


Figure 2-11 : Structure générale des tanins (Souquet *et al.*, 1996)

Les tanins condensés jouent un rôle important dans la perception de l'astringence des vins et des raisins et dans une moindre mesure de l'amertume. Ils sont également impliqués dans les phénomènes d'évolution de la couleur dans les vins en s'associant aux anthocyanes pour former de nouveaux produits.

- Les flavonols

Les flavonols sont des pigments de couleur jaune plus ou moins intenses, détectables à 360 nm (Figure 2-12). Ils ont un impact direct sur la couleur du vin, mais nettement moindre que les anthocyanes.

Ils sont présents uniquement dans les pellicules des raisins rouges et blancs sous forme de glycosides en position 3. Dans le raisin, onze flavonols ont été identifiés. Les quatre majoritaires sont le kaempférol, la quercétine, la myricétine et l'isorhamnétine (Tableau 2-7).

La teneur dans le raisin en flavonols est particulièrement sensible à l'ensoleillement (Price *et al.*, 1995).

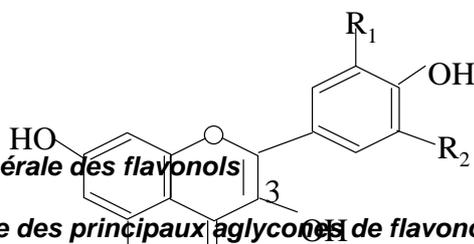


Figure 2-12 : Structure générale des flavonols

Tableau 2-7 : Nomenclature des principaux aglycones de flavonols

Aglycones	R1	R2
Myricétol	OH	OH
Quercétol	OH	H
Kaempférol	H	H
Isorhamnétol	OCH3	H

18. Evolution des polyphénols pendant la maturation

• Acides hydroxycinnamiques

La teneur en acides hydroxycinnamiques dans la pulpe et la pellicule du raisin augmente jusqu'à environ quatre semaines avant la véraison (Boursiquot, 1984). Ensuite, elle diminue fortement pour se stabiliser à l'approche de la maturité des baies. Pendant cette phase, les acides hydroxycinnamiques sont engagés dans des voies métaboliques, comme la synthèse des flavonoïdes. Les acides coumarique et caftarique n'ont pas de différence de cinétique.

• Anthocyanes

L'accumulation des anthocyanes dans la pellicule de raisin commence à la véraison et leur teneur maximale se situe au moment des vendanges (Kennedy *et al.*, 2002, Yokotsuka *et al.*, 1999, Esteban *et al.*, 2001, Downey *et al.*, 2004). Certaines études décrivent une baisse de la teneur totale en anthocyanes juste avant la vendange (Gonzales-San José *et al.*, 1990, Ryan *et al.*, 2003) et d'autres pendant la période de sur-maturation (Roggero *et al.*, 1986).

Les cinq aglycones ont une évolution différente pendant la maturation (Figure 2-13). La cyanidine est considérée comme un précurseur. Ils sont classés en trois types : les pigments primitifs, les pigments stables et la pétunidine (Roggero *et al.*, 1986) :

- la delphinidine et la cyanidine sont les aglycones primitifs, premiers pigments formés. Leur concentration baisse pendant la maturation (Ryan *et al.*, 2003), indiquant une transformation en une autre sous-classe. Ce phénomène est induit par l'activité de certaines enzymes comme la méthyl-transférase (MT) et la flavonoïde-hydroxylase (FH);
- la pétunidine est synthétisée à partir de la delphinidine par méthylation ;

- la péonidine et la malvidine sont les pigments stables, dernières formes synthétisées. La péonidine est synthétisée à partir de la cyanidine tandis que la malvidine à partir de la péonidine.

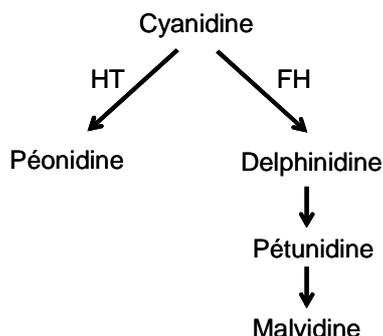


Figure 2-13 : Voies de synthèse des anthocyanes (Roggero et al., 1986)

- **Tanins**

Les tanins s'accumulent dans les pellicules des baies de raisin principalement avant la véraison. Pendant la maturation, plusieurs dynamiques ont été observées. Certains auteurs ont observé une augmentation de la teneur en tanins (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998), d'autres une baisse (Downey *et al.*, 2003), et certains aucune évolution significative (Kennedy *et al.*, 2002). De même, un désaccord subsiste au niveau de l'évolution du DPM pendant la maturation du raisin : certains auteurs identifient une baisse (Downey *et al.*, 2003) d'autres une hausse (Kennedy *et al.*, 2002). Concernant la nature des unités constitutives, elle ne semble pas beaucoup évoluer. Les divergences observées dans la littérature sont probablement dues aux différentes techniques utilisées (Fournand *et al.*, 2006), aussi bien pour l'extraction que l'analyse des tanins (Folin, DMCACA, thiolysse ou phloroglucinolyse), à la variété de raisin étudié et aux conditions environnementales.

Les deux principaux marqueurs phénoliques de la maturation du raisin sont les anthocyanes et les tanins. Toutefois, l'évolution des tanins est contradictoire d'après la littérature. Dans cette étude, les anthocyanes de la pellicule, responsables de la couleur rouge du raisin, sont sélectionnés comme principal indicateur de maturité phénolique.

19. Composés des parois cellulaires

La composition des parois cellulaires contribue en partie aux propriétés mécaniques des tissus végétaux. Ces propriétés vont conditionner l'extraction des composés biochimiques issus des parois. Dans le cas du raisin, le succès de toute vinification repose en effet sur une bonne maîtrise des mécanismes d'extraction des constituants du raisin (polyphénols, arômes et précurseurs...) pour lesquels les parois jouent un rôle de barrière diffusionnelle.

20. Définition de la paroi cellulaire

La paroi végétale est une structure semi-rigide et complexe, spécifique aux cellules végétales qui entoure leur membrane cytoplasmique. Les fonctions de cette enveloppe sont multiples :

- elle détermine la taille et la forme des cellules et permet d'assurer leur cohésion ;
- il s'agit d'une voie de compartimentation et de transport d'ions, de métabolites et de petites molécules ;
- elle est responsable de la rigidité des végétaux et participe à la croissance des tissus ;

- elle tient enfin un rôle de barrière, protégeant la cellule contre la déshydratation, les changements de pressions (chocs osmotiques ou physiques) et les infections (attaques virales, bactériennes ou fongiques).

La paroi est constituée principalement de polysaccharides (comme la cellulose, les hémicelluloses et les pectines), de protéines structurales, d'enzymes et de polymères phénoliques tels que la lignine et la subérine. La paroi possède trois niveaux d'organisation (Figure II-14) :

- **la lamelle moyenne**, espace intercellulaire formé par une membrane primitive essentiellement pectique, assure la cohésion entre les cellules mitoyennes ;
- **la paroi primaire**, élaborée par les jeunes cellules en croissance, est une paroi fine, souple, de faible résistance mécanique et essentiellement constituée de polysaccharides. Sa structure est biphasique, avec un réseau lâche de microfibrilles cellulosiques enchâssé dans une matrice amorphe de substances pectiques, hémicelluloses et protéines. C'est la base du squelette végétal ;
- **la paroi secondaire**, épaisse, rigide et résistante, est élaborée à l'intérieur de la paroi primaire lorsque les cellules ont achevé leur croissance et entament leur différenciation. Elle est construite par dépôt de cellulose en couches orientées. Trois couches (S1, S2 et S3) peuvent être distinguées selon l'orientation des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la cellule. Pendant la constitution des parois secondaires, les lignines s'insinuent dans les espaces interfibrillaires et rigidifient les cellules.

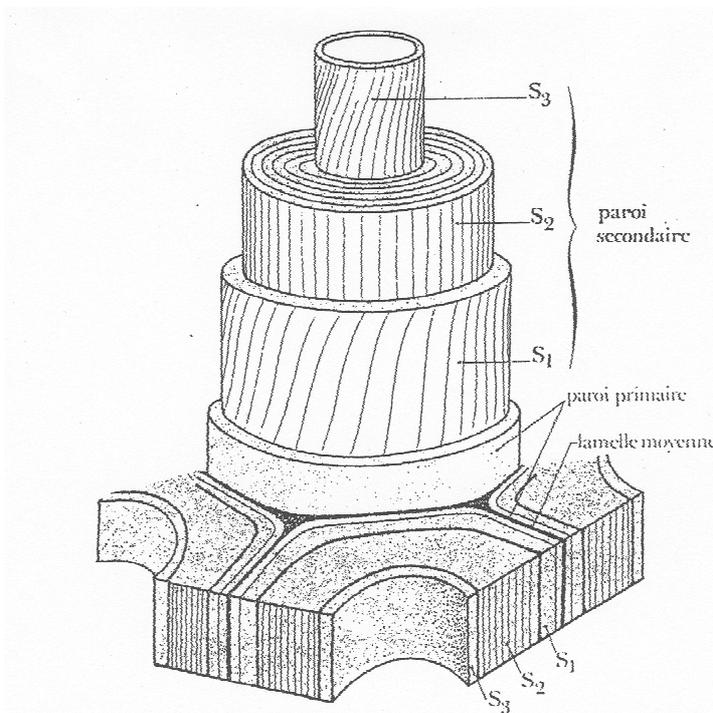


Figure 2-14

paroi

Les parois

la plupart du temps une composition moyenne proche de celles des parois primaires. Les parois

: **Représentation schématique de l'organisation de la végétale (Micard, 1996)**

des fruits et légumes ont

sont donc constituées de plusieurs types de polysaccharides, protéines et lignines, organisés en une structure robuste et chimiquement stable. Parmi les polysaccharides, on distingue les substances pectiques, les hémicelluloses et la cellulose. Les substances pectiques jouent un rôle majeur pendant la maturation du raisin et sont localisées au niveau de la lamelle moyenne et de la paroi primaire. Ce sont des hétéropolysaccharides chargés du fait de leur forte teneur en acide galacturonique. Les pectines sont également riches en oses neutres : arabinose, galactose et rhamnose.

21. Paroi cellulaire et maturation de raisin

La texture des produits issus des plantes dépend étroitement des parois cellulaires et de leurs interactions avec la pression osmotique générée par les cellules. Lors de la maturation, les pectines sont le plus directement affectées et sont en premier lieu responsables du ramollissement de la baie de raisin. Ces modifications sont dues aux enzymes endogènes des plantes.

Concernant la maturation des fruits en général, la lamelle moyenne, constituée presque uniquement de pectines, se dissout au cours de la maturation. De plus, la présence d'activités pectinases, cellulases, hémicellulases et glycosidases a pu être associée au ramollissement des fruits (Tucker *et al.*, 1987, Fischer *et al.*, 1991). Les modifications impliquant la déméthylation, la dépolymérisation et la perte des chaînes latérales des pectines semblent essentielles, mais non totalement suffisantes pour expliquer l'ensemble des mécanismes moléculaires mis en jeu.

Dans le raisin, le ramollissement de la baie est lié, à partir de la véraison, à l'apparition d'activités endo-polygalacturonase et pectine méthyl-estérase ou PME (Marteau *et al.*, 1963, Datounachvili, 1976). L'activité endo-polygalacturonase reste constante à des niveaux faibles tandis que l'activité PME augmente pendant la maturation du raisin (Barnavon *et al.*, 2001). Ces deux enzymes sont essentiellement localisées au niveau de la pellicule.

L'évolution la mieux connue au sein des parois concerne les pectines dont la teneur diminue au cours de la maturation (Pellerin *et al.*, 1998), sans doute en raison du gonflement des cellules de la pulpe par augmentation des vacuoles. Cet effet correspond également à l'amincissement global des parois observé dans les cellules de la pulpe.

De récentes études ont identifié une protéine appelée expansine. Elle aurait un rôle majeur dans le processus de désorganisation de la paroi (Rose *et al.*, 1999, Cosgrove, 2000, Ishimaru *et al.*, 2007). Cependant, le mécanisme d'action de cette protéine n'a pas encore été très bien compris.

La baie de raisin se ramollit pendant la maturation. Toutefois, aucun indicateur de maturité n'est à ce jour défini pour caractériser les caractéristiques mécaniques des baies.

22. *Indicateurs de maturité du raisin*

Les professionnels du vin déterminent la qualité du raisin par des suivis de maturation des baies. Ces suivis nécessitent la mise en œuvre de prélèvements réguliers sur le vignoble et d'analyses plus ou moins complexes dans les laboratoires d'œnologie. Plusieurs indicateurs sont classiquement utilisés par la filière (Tableau 2-8) :

- **les indicateurs liés à la maturité technologique** : l'indicateur le plus classique est le rapport sucre/acide. Les techniques utilisées pour déterminer ce rapport sont principalement des dosages colorimétriques et enzymatiques ;
- **les indicateurs liés à la maturité phénolique** : les indicateurs classiques sont la DO à 280 nm, et à 520 nm. Cependant, il est également possible de quantifier les composés phénoliques par CLHP afin d'identifier chaque polyphénol. Le rapport anthocyanes/tanins est également utilisé comme marqueur de la maturité (Brossaud, 1999) ;
- **les indicateurs liés à la maturité aromatique** : les composés d'arôme peuvent être quantifiés par chromatographie gazeuse, cependant cette méthode est actuellement trop longue pour la filière. Jusqu'à présent, la meilleure manière d'estimer le potentiel aromatique est de déguster les baies de raisin à la parcelle (Rousseau *et al.*, 2000).

Les paramètres liés à la fermeté du raisin ne sont pas du tout pris en compte actuellement. Seuls le poids et le volume de la baie sont évalués.

Tableau 2-8 : Les indicateurs utilisés traditionnellement pour suivre la maturation du raisin.

Indicateur de maturité	Protocole	Maturité ciblée	Références
Sucre	Réfractomètre, densimètre, dosage chimique ou enzymatique	Maturité technologique	Champagnol, 1998 Chauchard <i>et al.</i> , 2004
Acidité totale	Dosage colorimétrique ou FTIR		
Acide malique	Dosage enzymatique		
Acide tartrique	Dosage colorimétrique		
pH	pH-mètre		
Poids de la baie	Poids moyen de 200 baies	Maturité morphologique	Champagnol, 1998
Volume de la baie	Volume moyen de 200 baies		
Tanins	Spectrocolorimètre (dosage de la vanilline) ou HPLC	Maturité phénolique	Goldstein <i>et al.</i> , 1963, Butler <i>et al.</i> , 1982, Vivas <i>et al.</i> , 1994, Rigaud <i>et al.</i> , 1991, Roggero <i>et al.</i> , 1986
Polyphénols totaux	Spectrocolorimètre (280 nm) ou HPLC		
Anthocyanes	Spectrocolorimètre (520 nm) ou HPLC		
Arômes	Chromatographie gazeuse	Maturité aromatique	Palomo <i>et al.</i> , 2007

La mise en place d'indicateurs pertinents de maturité est une préoccupation majeure des scientifiques et des professionnels de la filière. Cependant, les indicateurs de maturité ont peu évolué depuis dix ans et sont obtenus par des mesures de référence longues et coûteuses. L'établissement de nouveaux indicateurs basés soit sur des méthodes rapides et fiables, soit sur des indices définissant l'ensemble des maturités du raisin, est recherché par les professionnels de la filière afin de mieux appréhender la qualité du raisin à la vendange.

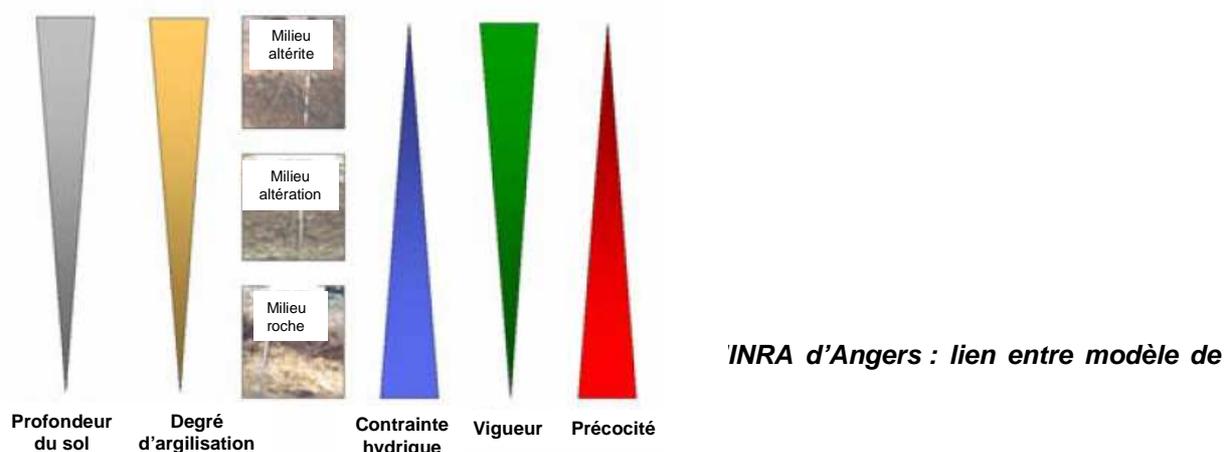
23. Facteurs influençant la maturité du raisin

La maturité du raisin est influencée par des facteurs fixes, modifiables ou accidentels. Les facteurs fixes tels que la nature du sol et le cépage, exercent une action constante et permanente. Les facteurs modifiables correspondent aux actions humaines mises en œuvre sur le vignoble (système de conduite et pratiques viticoles) et peuvent être chaque année modifiées en fonction des conditions climatiques du millésime. Enfin, les conditions climatiques peuvent être en effet la cause de facteurs accidentels, soit météorologiques (gelée, grêle), soit sanitaires (pourriture grise).

Dans cette partie, seuls les facteurs liés à ce travail sont détaillés ici et comprennent l'influence du terroir, du climat et de la pourriture grise sur la maturation du raisin.

24. Terroir

Selon l'INAO (2007), un terroir est un espace géographique délimité, défini à partir d'une communauté humaine qui construit au cours de son histoire un ensemble de traits culturels distinctifs, de savoirs et de pratiques fondés sur un système d'interactions entre le milieu naturel et les facteurs humains.



Le centre INRA d'Angers a développé le concept d'**Unités Terroirs de Bases (UTB)** (Morlat, 1989 ; Jourjon *et al.*, 1991 ; Jourjon *et al.*, 1992). L'UTB est définie comme « le plus petit territoire où le fonctionnement de la vigne est homogène et qui représente une unité géographique valorisable par le viticulteur ». Le modèle de terrain, utilisé pour caractériser l'UTB, repose sur deux variables : la profondeur du sol et son degré d'argilisation. Cette étude a confirmé la réalité de l'effet terroir. Plus précisément, les résultats ont confirmé les hypothèses émises sur l'alimentation hydrique et la précocité de la vigne (Figure II-15) (Bodin, 2004) : la vigne est plus précoce et la contrainte hydrique plus forte sur roche (sol peu profond et peu argileux) que sur Altérité quel que soit le cépage et le millésime. Les différences de précocité ont par ailleurs été corrélées de façon significative avec des critères caractérisant la composition finale des vendanges comme les teneurs en sucres réducteurs, en acide malique et en anthocyanes (Morlat *et al.*, 1997 ; Brossaud, 1999).

Par ailleurs, les travaux de Brossaud (1999) ont étudié plus particulièrement le comportement de différentes UTB en Val de Loire sur le cépage Cabernet franc. Les vendanges issues des colluvions sableuses sénoniennes ou des limons à silex, pauvres en anthocyanes et riches en tanins, s'opposent aux vendanges riches en anthocyanes et pauvres en tanins produites sur des sols de craies sablo-glaucconieuse ou de sables argileux. Le rapport anthocyanes/tanins est donc en lien direct avec la maturité des baies de Cabernet franc du Val de Loire. Selon les UTB, les concentrations en anthocyanes varient par ailleurs avec un facteur quatre.

Ces travaux sur les terroirs ont mis en évidence l'importance de la **disponibilité en eau**.

L'accumulation des sucres et d'autres composantes du raisin sont en effet modifiées par la contrainte hydrique. Un apport d'eau insuffisant avec des températures hautes détermine un effet négatif sur la synthèse des sucres.

Un apport d'eau excessif détermine une dilution des sucres dans la baie (Calo *et al.*, 1996 ; Ojeda *et al.*, 2002 ; Tregoat *et al.*, 2002).

L'accumulation d'anthocyanes dans les baies au cours de la maturation est extrêmement sensible aux conditions hydriques du sol et par conséquent de la plante (Tomasi *et al.*, 1999 ; Ojeda *et al.*, 2002 ; Tregoat *et al.*, 2002). La réponse à la contrainte hydrique du point de vue de la composition phénolique est de deux types : une réponse indirecte due à l'effet de diminution de la taille de la baie, et une réponse directe sur la biosynthèse phénolique, dépendant du composé phénolique, du degré de la contrainte et de la période où la contrainte est appliquée à la vigne (Seguin, 1994 ; Kennedy *et al.*, 2002 ; Ojeda *et al.*, 2002). Une contrainte hydrique modérée favorise la synthèse d'anthocyanes et phénolique en général, en revanche la teneur en sucres est peu affectée par ce déficit en eau. Par contre, une contrainte hydrique intense entre floraison et véraison limite la biosynthèse des anthocyanes, la taille de la baie et inhibe la synthèse phénolique en général. Une contrainte hydrique moyenne à forte de la véraison à la maturité provoque une diminution de la taille de la baie mais peut favoriser la biosynthèse d'anthocyanes, flavonols et proanthocyanidines (Ojeda *et al.*, 2002 ; Deloire *et al.*, 2003). Par ailleurs, le degré de polymérisation des tanins de la baie est augmenté quand la vigne présente un déficit en eau (Ojeda *et al.*, 2002).

25. Climat

Les conditions du milieu (température, luminosité et apport hydrique) ont une incidence sur la physiologie de la plante, en modifiant de manières diverses le processus de maturation.

La température, l'insolation et l'apport d'eau à la vigne sont les principaux facteurs qui influencent le développement et la maturation des baies. Puis, l'humidité relative, le vent, et la température du sol ont aussi des effets importants (Calo *et al.*, 1996 ; Tregoat *et al.*, 2002).

L'interaction entre la température et la radiation solaire peut optimiser la photosynthèse dans les feuilles et par conséquent l'accumulation de sucres dans la baie (Calo *et al.*, 1996).

L'effet des hautes températures ainsi que la contrainte hydrique augmente la dégradation de l'acide malique en cours de maturation (Calo *et al.*, 1996).

L'insolation a un effet essentiel sur la synthèse d'anthocyanes et l'accumulation des sucres (Hrazdina *et al.*, 1984 ; Calo *et al.*, 1996 ; Keller *et al.*, 1998 ; Spayd *et al.*, 2002).

L'effet des hautes températures diurnes et des basses températures nocturnes favorise la synthèse d'anthocyanes. Cependant, des températures trop hautes (de l'ordre de 35°C selon les cépages) peuvent provoquer une inhibition de la synthèse de ces composés et une augmentation de la dégradation des anthocyanes accumulées dans la baie (Calo *et al.*, 1996 ; Keller *et al.*, 1998 ; Tomasi *et al.*, 1999 ; Spayd *et al.*, 2002).

La température et l'insolation ont aussi un rôle fondamental sur la synthèse et la dégradation des composés de l'arôme (Calo *et al.*, 1996).

La précocité du cycle phénologique dépend essentiellement de la température du sol, qui est en relation avec sa teneur en eau (Morlat, 1989).

26. Pourriture grise (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998)

La pourriture grise du raisin est une des préoccupations majeures des viticulteurs et conditionne l'état sanitaire de la parcelle. Dès que les raisins sont atteints par ce champignon, l'état sanitaire peut se détériorer très rapidement et provoquer une vendange précipitée pour le vigneron.

Le raisin subit des attaques de pourriture si les conditions climatiques sont favorables au développement de *Botrytis cinerea*. Ce champignon peut subsister en saprophyte sur des tissus sénescents ou morts tels que les bois de vigne. Il est capable d'attendre des conditions favorables à son développement sous diverses formes de résistance (sclérotés, conidies à grand pouvoir de dissémination). La présence d'eau libre à la surface du tissu végétal et une température de 18°C sont les conditions idéales pour la germination de ces structures de résistance et la croissance mycélienne. Mais la germination des conidies est possible pour des températures comprises entre 10°C et 25°C. Dans ces conditions, l'aire de répartition de ce champignon est très large et couvre un grand nombre de régions viticoles dans le monde.

Lorsque ce champignon sort de sa phase de latence, il se développe vers la pellicule. Le développement de *B. cinerea* se fait essentiellement dans les parois cellulaires superficielles de la baie. Les filaments mycéliens se situent alors dans la lamelle moyenne des parois pecto-

cellulosiques. Les parois sont dégradées par les enzymes du champignon (enzymes pectinolytiques, complexes cellulases, protéases et phospholipases). Suite aux modifications importantes, les parois cellulaires n'assurent plus leur rôle et la composition chimique du raisin est fortement modifiée.

En effet, *B. cinerea* consomme les sucres du raisin en accumulant du glycérol et de l'acide gluconique. La dégradation des acides malique et tartrique peut atteindre 90% des teneurs initialement présentes dans le raisin sain. Les composés phénoliques sont également touchés et oxydés par l'enzyme **laccase**. Enfin, la pourriture grise provoque des déviations aromatiques avec l'apparition de notes de « moisi » ou « sous-bois ».

27. Conclusion

Cette première partie montre toute la complexité de la maturation du raisin. En effet, de nombreux composés évoluent lors de cette période et entraînent des modifications chimiques très importantes notamment à partir de la véraison. La qualité du raisin est définie ici par rapport aux différents types de maturité : technologique, phénolique et aromatique. Les indicateurs de la maturité technologique se basent sur l'évolution des teneurs en sucre et en acide. Les anthocyanes et les tanins sont les deux principaux marqueurs de la maturité phénolique. Cependant, l'évolution des tanins pendant la maturation n'est pas encore bien définie : des résultats contradictoires sont obtenus par la communauté scientifique. Dans le cadre de ce travail, seuls les anthocyanes et les polyphénols totaux seront retenus comme indicateurs de la maturité phénolique. La maturité aromatique correspond à la disparition des notes végétales. Les analyses actuelles mesurant ces indicateurs sont toutefois longues et coûteuses. L'obtention de méthodes rapides pour la filière est donc recherchée. Par ailleurs, un quatrième type de maturité pourrait être pris en considération : la maturité « texturale ». En effet, les composés pectiques s'hydrolysent pendant la maturation et entraînent un ramollissement de la baie. La mise en place de nouveaux indicateurs basés sur les propriétés mécaniques des baies semble tout à fait pertinente. Ils pourraient être complémentaires aux indicateurs classiques.

Enfin, la complexité de la qualité du raisin est liée aux nombreux facteurs qui influencent le processus de maturation des baies. Ces facteurs peuvent déclencher des dynamiques de maturation très différentes. La notion de terroir est de plus très marquée en zone septentrionale et doit être prise en compte dans la construction de la qualité du raisin à la vendange.

28. *Techniques d'analyses instrumentales*

Cette deuxième partie présente les techniques instrumentales choisies dans le cadre de la thèse. Les techniques classiques de rhéologie utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques des fruits sont tout d'abord évoquées. La pénétrométrie et la double compression sont les deux techniques classiques caractérisant la qualité des fruits. Sur le raisin, peu d'applications sont recensées. Deux techniques spectroscopiques sont ensuite explicitées : le proche infrarouge et la fluorescence frontale. Jusqu'à maintenant, l'application de ces techniques spectroscopiques est très réduite dans la filière vitivinicole.

29. *Propriétés mécaniques des baies de raisin*

Les principales grandeurs utilisées dans la rhéologie des fruits sont tout d'abord présentées. Puis, les différentes techniques rhéologiques sont évoquées et comprennent la pénétrométrie et la double compression. Enfin, une synthèse des résultats obtenus sur l'évolution des paramètres mécaniques des baies est exposée.

Actuellement, les propriétés mécaniques des baies de raisin ont peu été étudiées. Cependant, la qualité d'un produit est également définie par ses caractéristiques mécaniques. Elles ont en effet un rôle majeur dans la perception de la texture. Concernant le raisin, les paramètres mécaniques seraient susceptibles de nous renseigner sur l'état de la paroi et donc en partie sur l'extractibilité des composés issus de la pellicule du raisin (composés phénoliques, arômes et précurseurs).

30. *Introduction à la rhéologie*

La rhéologie est la science étudiant les déformations et l'écoulement de la matière. Elle a pour objet d'analyser les comportements mécaniques des substances et d'établir leurs lois de comportement. La rhéologie englobe de nombreuses disciplines fondamentales telles que la résistance des matériaux, la mécanique des fluides, la plasticité, ...

Les grandeurs rhéologiques sont propres à chaque domaine d'étude. Dans le cas des fruits, les principales grandeurs sont les suivantes (Bourne, 2002) :

- **la contrainte** se définit comme le rapport entre la force (F) que l'on applique à une surface (S) du produit à déformer. On la note σ et elle est exprimée en Pascal (N/m²) :

$$\sigma = F/S$$

- **la déformation ϵ** correspond au changement de taille de l'échantillon après lui avoir appliqué une contrainte. Dans le cas d'une compression, la déformation est définie en pourcentage de la hauteur déformée :

$$\epsilon = \rho l / l_0$$

- **le module de Young E** est une grandeur caractéristique de chaque matériau. Il est couramment appelé coefficient d'élasticité. Il permet de lier la contrainte à la déformation et est défini dans le cas d'un matériel isotrope par :

$$E = \sigma / \epsilon$$

Cette grandeur nous renseigne sur la rigidité du produit étudié. Pour déterminer le module d'élasticité E d'un matériau isotrope, la courbe **contrainte = f (déformation)** est enregistrée. La pente de la courbe dans sa partie linéaire correspond au module d'élasticité du matériau.

31. Méthodes de mesure rhéologique

Les techniques les plus utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques des fruits sont la compression et la pénétrométrie. La compression est une mesure globale du fruit alors que la pénétrométrie est une mesure très locale : elle s'effectue sur un point du fruit. Par ailleurs, la pénétrométrie est toujours destructive contrairement à la compression qui peut ou non l'être selon le taux de déformation imposé.

32. Pénétrométrie

La mesure de pénétrométrie est une méthode très utilisée dans la filière fruits pour déterminer la date de récolte et définir la valeur commerciale du fruit.

La pénétrométrie consiste à enfoncer, à une certaine profondeur, un poinçon de forme et de taille connue dans le produit à analyser. Pour effectuer cette mesure, un embout de forme définie (souvent cylindrique, avec le bout convexe) est enfoncé dans le mésocarpe jusqu'à une certaine profondeur (Abbott *et al.*, 1976).

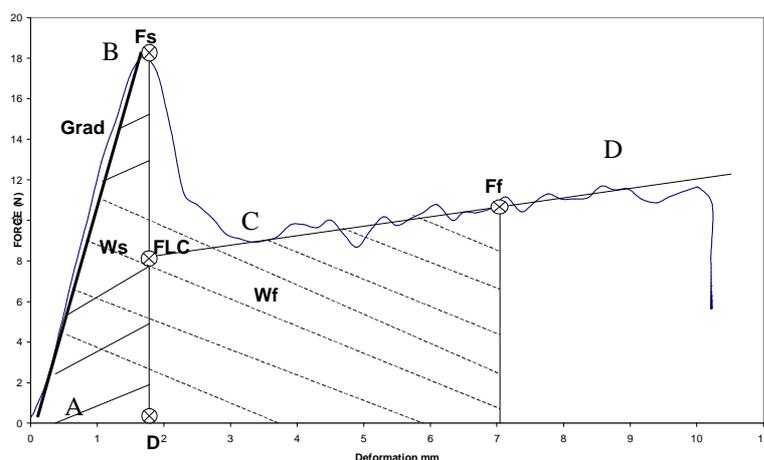


Figure 2-16 : Courbe force - déformation obtenue lors des tests pénétrométriques réalisés sur une pomme en présence de l'épiderme (Roudot 2002)

Pour déterminer simultanément la fermeté de la chair et de l'épiderme de la pomme, Duprat *et al.* (2000) ont proposé un protocole avec un pénétromètre automatisé. Cette méthode consiste à enregistrer la force nécessaire au déplacement de l'embout cylindrique à travers le fruit non épluché. La courbe force/déplacement obtenue permet de mesurer la force nécessaire à la rupture de la peau, et la force nécessaire à la compression de la chair. Lorsque le test est effectué à travers l'épiderme (Figure 2-16), la courbe comporte une phase de compression linéaire présentant un maximum, une décroissance rapide et une phase de croissance légère (Duprat *et al.*, 2000).

La partie AB de la courbe correspond à la compression du fruit sous l'embout. Le maximum B correspond à la limite d'élasticité de la chair dont l'affaissement entraîne la rupture de l'épiderme (Figure II-16). Comme l'épiderme est plus élastique que la partie interne du fruit, la rupture précède une chute brutale de la valeur de la contrainte jusqu'à une valeur proche de C correspondant à la partie interne du fruit (Roudot, 2002). Des irrégularités apparaissent entre C et D sur la courbe. Elles résultent à la fois de phénomènes de friction au contact de l'embout et de variations locales de la fermeté (Roudot, 1996).

Les paramètres extraits de cette courbe avec épiderme sont dans le cas de la pomme :

- le déplacement D, mesuré en mm, correspondant à la déformation maximale avant la rupture de l'épiderme ;
- la force maximale F_s , exprimée en newton, associé à D ;
- la force F_f , exprimée en newton, mesurée à une profondeur de 7 mm dans la chair ;
- la force FLC, exprimée en newton, mesurée lorsque la limite de l'élasticité du fruit est atteinte. Cette force est définie par le point d'intersection entre la droite de régression calculée pour des déplacements compris entre D + 1 et D + 8 et la droite d'équation $x=D$.

Néanmoins, la pénétrométrie est une méthode ponctuelle (effectuée sur une petite partie du fruit). Elle ne permet pas de rendre compte de l'état global du fruit. Or le fruit est hétérogène et il exige une observation des propriétés mécaniques du fruit dans sa globalité. C'est la raison pour laquelle d'autres techniques de mesure, telles que la compression fréquemment employée pour les pommes, sont considérées pour étudier le comportement du fruit entier.

33. Compression uniaxiale

Le test de compression uniaxiale est utilisé pour mesurer la fermeté, la dureté ou encore l'élasticité globale du fruit. Cette mesure consiste à écraser lentement, à vitesse constante, l'échantillon entre deux plateaux. L'évolution simultanée de la déformation du produit et de l'effort exercé pour obtenir cette déformation est mesurée. La contrainte normale est définie comme la force appliquée sur le produit, et la déformation est donnée par le rapport entre la variation de hauteur de l'échantillon à sa hauteur initiale.

La courbe de force/déformation (ou contrainte/déformation) enregistrée lors d'une mesure de compression comprend une phase de charge (a) et de décharge (b) (Figure II-17). La phase de charge présente le comportement du fruit lorsqu'on lui applique une contrainte et la phase de décharge présente le comportement du fruit après la contrainte (sa « récupération »).

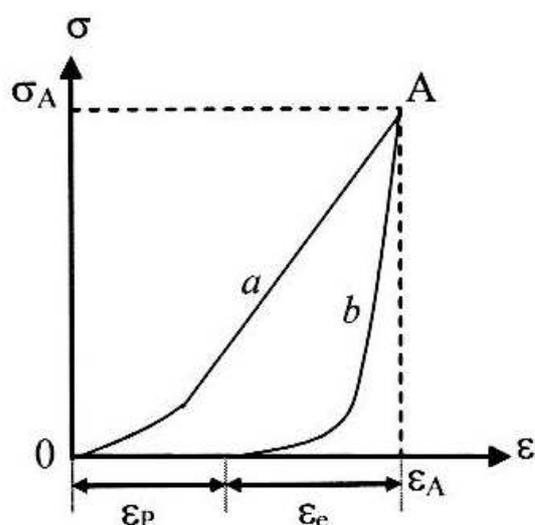


Figure 2-17 : Courbe de contrainte/déformation issue d'une mesure de compression (d'après Roudot, 2002). ε : déformation ; σ : contrainte ; σ_A : contrainte maximale ; ε_A : déformation maximale ; ε_p : déformation plastique ; ε_e : déformation élastique ; a : pente de charge ; b : pente de décharge.

La phase de charge décrit une courbe (a) à l'allure concave depuis l'origine jusqu'à la déformation maximale (ε_A) mesurée par la contrainte (σ_A). Dans les premiers temps de la charge, l'allure de la courbe est plus concave, puisqu'elle devient par la suite quasiment linéaire. La concavité à l'origine de la courbe de compression peut être liée (Roudot, 2002) :

- soit à un défaut de parallélisme entre les deux plans d'écrasement. La concavité de la courbe reflète alors un artéfact et non une propriété physique du produit ;
- soit au réarrangement cellulaire dû à la pression exercée.

Si la charge est interrompue avant la rupture (notée A sur la figure), la courbe de décharge (b) chute brutalement mettant en évidence le caractère non élastique du fruit. Par la suite, la contrainte diminue plus lentement, montrant le caractère visqueux du produit. Dans le cas d'un corps totalement élastique, la courbe revient au niveau 0 (ε_e). Dans le cas où la phase de décharge ne permet pas de revenir au point 0, il s'agit d'une déformation plastique (ε_p). Cependant, une telle déformation devrait être mesurée après un temps de repos suffisant afin de laisser le temps à la partie visqueuse du produit de terminer son recouvrement. Pour de faibles déformations, la partie visqueuse est généralement négligeable devant l'élasticité ou la plasticité du produit.

Des essais de fatigue sont réalisés sur le produit par la mise en œuvre de plusieurs cycles de compression successifs, se traduisant par une superposition des courbes dès le second cycle (Figure II-18) (McLaughlin *et al.*, 1984). Ces courbes mettent en évidence que la majorité de la déformation survient lors du premier cycle de charge et que les autres cycles sont uniquement représentatifs d'un comportement viscoélastique (Roudot, 2002). Ces tests de fatigue montrent que la réalisation de deux cycles peut s'avérer nécessaire pour caractériser le comportement

d'un produit mais qu'au-delà, aucune information supplémentaire n'est fournie. Lors d'un test de compression, l'application de deux états de charge semble donc suffisante afin de caractériser le comportement visco-élastique d'un produit.

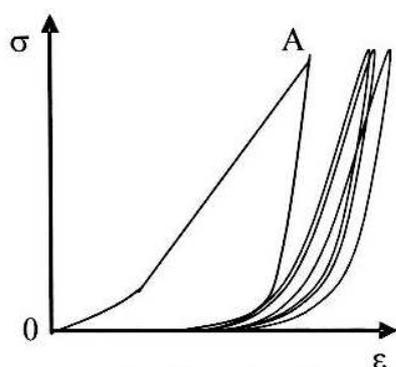


Figure 2-18 : Schéma de la compression uniaxiale lors de test de fatigue mettant en jeu plusieurs cycles successifs de compression uniaxiale (d'après Roudot, 2002)

En partant de ce principe, Bourne (1978) a mis au point un test connu sous le nom anglo-saxon de Texture Profil Analysis (TPA) (Figure II-19) dans le but de corrélérer certains paramètres extraits de la courbe force/temps à des descripteurs d'analyse sensorielle.

Cette approche met en œuvre deux cycles de compression successifs (Figure II-19), considérés par l'expérimentateur comme une simulation de deux morsures réalisées par un consommateur. Le profil du TPA est fonction du produit alimentaire considéré. La courbe force-temps permet de quantifier huit paramètres liés à la texture du produit (Roudot, 2002).

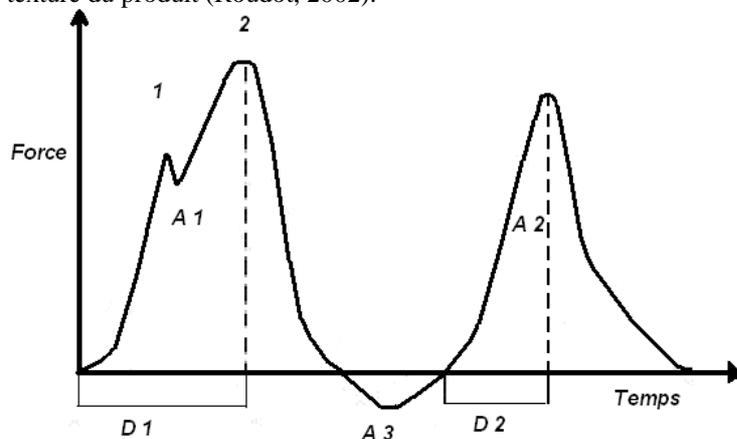


Figure 2-19 : Courbe obtenue en Analyse du profil de la texture (d'après Roudot, 2002)

Le test de double compression permet donc d'obtenir les paramètres suivants (Figure 2-19) :

- la fracturabilité, correspond à la force nécessaire à la première rupture ;
- la dureté, ou fermeté, est la valeur de la force maximale obtenue lors de la première compression ;
- l'adhérence, correspond à l'aire de la courbe située sous l'axe des abscisses. C'est le travail nécessaire pour décoller le produit de la plaque de compression ;

- la cohésion, mesure la force des liens internes au produit, elle est obtenue par le rapport de l'aire du second pic à l'aire du premier pic ;
- l'élasticité, est la différence entre la distance mesurée entre le contact initial et le contact de la deuxième compression, et la même mesure effectuée sur un matériau inélastique ;
- le caractère cassant, n'est pas mesuré directement mais évalué à partir de la forme des pics ;
- le caractère masticatoire, est le produit dureté x cohésion x élasticité ;
- le caractère gommeux, est le produit dureté x cohésion.

Mehinagic *et al.* (2004) ont tenté de corréliser des mesures de compression uniaxiale et comprenant deux cycles successifs avec les mesures sensorielles réalisées sur des pommes. La force maximale mesurée lors du second cycle de compression, et la pente à l'origine du premier cycle de compression, sembleraient être particulièrement pertinentes quant à l'estimation de la farinosité et de la jutosité des pommes.

34. Propriétés mécaniques des baies de raisin

Peu d'études relatives à la mesure des propriétés mécaniques des baies de raisin ont été réalisées jusqu'à présent. Le comportement mécanique des baies de raisin n'a pu donc être suivi précisément pendant la période de maturation.

Le Tableau 2-9 présente un récapitulatif des méthodes mécaniques utilisées jusqu'à présent sur les baies de raisin. Ces études ont comme principaux objectifs :

- la détection de la véraison ;
- le suivi de la maturation des baies ;
- la différenciation variétale.

Les premières études sur les propriétés mécaniques des raisins ont commencé dans les années 1980. Lee et Bourne (1980) ont caractérisé les propriétés mécaniques de six variétés de raisin au cours de la maturation. Trois types de mesures sont testés : la déformation (en mm) associée à une compression de 0,7 à 0,9 N augmente pendant la maturation. Concernant les mesures par pénétrométrie, la force associée à la rupture diminue très fortement au moment de la véraison, puis décroît plus faiblement pendant la maturation. Les résultats mettent ainsi en évidence le ramollissement de la baie pendant la maturation. L'indice réfractométrique, marqueur du développement de la baie, présente de bonnes corrélations avec les paramètres de pénétrométrie sur baie entière. Les auteurs proposent que le test de pénétrométrie pourrait être une alternative aux mesures des sucres. Robin *et al.* (1996) ont ensuite étudié les caractéristiques des baies de Syrah pendant leur maturation par compression à 40 %. Les courbes de déformation en fonction de la contrainte sont quasiment linéaires jusqu'à un déplacement de 25 % du diamètre moyen de la baie, traduisant un comportement quasi-élastique des baies. Au delà de 25 %, la contrainte diminue suite aux réarrangements cellulaires de la pulpe, et réaugmente au moment de la rupture de la pellicule. Un indice de fermeté

correspondant au coefficient de déformation élastique est défini. Cet indice est évalué lors de deux millésimes pendant la maturation des baies de raisin. Il s'avère discriminant pour les baies en cours de véraison, il l'est nettement moins pour les baies mûres. Abbal *et al.* (1992) ont également observé de grandes différences rhéologiques entre des baies non verées et verées par compression. Ces différences semblent être liées au millésime et au cépage. Plus récemment, l'évolution des paramètres issus de la pénétrométrie et de la double compression à 25 % a été suivie pour trois cépages italiens au cours de la maturation (Letaief, 2007). Les paramètres ne montrent pas d'évolution significative au cours de la maturation.

Méthode de mesure	Objectifs	Matériel végétal	Référence
- Compression à 20 mm /min jusqu'à une force de 0,7 à 0,8 N - Pénétrométrie à 200 mm/min	Suivi de maturation et relation entre la fermeté et le 'Brix	6 variétés de raisins	Lee <i>et al.</i> , 1980
Compression à 30 %	Caractérisation de la véraison	5 cépages rouges	Abbal <i>et al.</i> , 1992
Compression 40 % à 1 mm/s	Suivi de maturation	Syrah	Robin <i>et al.</i> , 1996
Pénétrométrie à 50 mm /min	Différence variétale	40 cépages de raisin de table	Sato <i>et al.</i> , 1997
Compression à 70 % à 1mm/s	Caractérisation de la véraison	Cabernet franc	Grotte <i>et al.</i> , 2001
Pénétrométrie à 1 mm/s	Evaluation de la fermeté des pellicules de raisin	3 variétés de cépage rouge	Letaief <i>et al.</i> , 2007b
- Double compression à 25% à 1mm/s - Compression à 50 % sur les pépins à 1mm/s - Pénétrométrie sur baie entière à 1mm/s - Pénétrométrie sur pellicule à 0,2 mm/s	Différenciation variétale	7 variétés	Letaief <i>et al.</i> , 2007a
- Pénétrométrie sur baie entière à 1mm/s - Double compression à 25% à 1mm/s	Suivi de maturation	3 variétés de raisin : Granaccia, Ormeasco et Pollera	Letaief, 2007

Tableau 2-9 : Principales méthodes de mesure rhéologiques réalisées sur les baies de raisin

Les paramètres mécaniques sont aussi utilisés pour la différenciation variétale en oenologie. Des tests de pénétrométrie (Sato *et al.*, 1997) ont mis en évidence des différences de résistance à l'écrasement entre cépages : certains paramètres (déformation et travail associé au premier pic) montrent des valeurs plus importantes pour les baies de *Vitis labruscana* que celles de *Vitis vinifera*. Par ailleurs, des corrélations significatives entre deux descripteurs sensoriels (fermeté et difficulté à l'éclatement) et les paramètres mécaniques ont pu être mis en évidence. Plus récemment, Letaief (2007) a étudié les propriétés mécaniques de la pellicule de raisin à la vendange, de deux cépages par pénétrométrie, à travers deux paramètres. La force maximale et le travail associé sont étudiés afin de différencier les variétés selon la position de la baie sur la grappe et la mesure de pénétrométrie sur la baie. Le paramètre travail (W) semble être le paramètre le plus performant pour caractériser les différences entre cépage. Sur 7 cépages, des tests de compression (baie et pépin) et de pénétrométrie (baie) sont ensuite effectués pour deux millésimes pour une différenciation variétale de cépages italiens (Letaief *et al.*, 2007a). Selon les analyses multidimensionnelles, les variétés sont tout d'abord différenciées selon les paramètres de double compression. Les propriétés mécaniques des cellules de la pulpe apparaissent ici les plus appropriées pour différencier les variétés. Les paramètres liés à la pénétrométrie sont liés au comportement de la pellicule, et ne se sont pas avérés, dans le cadre de cette publication, les plus pertinents.

Toutes les études ci-dessus se basent sur des paramètres exprimés en newton. Or, le diamètre de la baie de raisin évolue pendant la maturation et l'expression des résultats en newton peut être remise en question. En effet, Grotte *et al.* (2001) ont étudié l'adéquation de la pression, déterminée par des tests de compression à, comme critère de maturation des baies de raisin de *Cabernet franc* sur quatre types de terroirs. Lors de la compression de fruits de forme quasi-sphérique entre deux plans parallèles, les surfaces de contact sont de forme pratiquement circulaire et augmentent avec le taux de compression. La force mesurée s'avère donc un critère

peu pertinent pour comparer le comportement en compression de fruits de dimensions différentes. La prise en compte de la surface de contact, son assimilation à un cercle et l'expression des résultats sous forme de pression permettent de s'affranchir de l'influence du calibre du fruit.

Figure 2-20 : Représentation schématique de la compression d'une baie de raisin entre deux plans parallèles (Grotte et al., 2001)

Les pressions exprimées en Pascal sont calculées (Figure II-20) à partir de la déformation en m, de la force en N et de la hauteur de la baie en m. La surface de contact S est définie par :

$$S = 3,14 \times rc^2$$

$$S = 3,14 \times (R \cdot def - \frac{def^2}{4})$$

Avec rc= rayon de contact, R= hauteur de la baie /2, def= déformation mesurée.

La pression est donc calculée d'après l'équation suivante :

$$Pression = \frac{4 \times Force}{3,14 \times def (2 \times hauteur \text{ du fruit} - def)}$$

Pour une compression de 70 % de la hauteur du fruit, les valeurs de la force maximale et de la pression maximale sont les résultantes de plusieurs phénomènes (rupture de l'épiderme, éjection du jus, écrasement des pépins), difficiles à dissocier et donc à interpréter (Grotte et al., 2001). Un taux inférieur de compression permet d'éviter donc ces phénomènes. Pour une compression de 20 % de la hauteur de la baie, l'orientation de la baie (équatoriale ou pédonculaire) influence peu les résultats. Cependant, la mesure au niveau de l'équateur doit être privilégiée pour éviter les interférences du pédoncule sur la surface de contact. Des différences de comportement entre parcelles sont par ailleurs observées et peuvent être liées au stade de maturation différent des raisins et à l'hétérogénéité des lots de baies (Grotte et al., 2001). Les résultats ont principalement permis de détecter la véraison des baies de raisin : le suivi des baies pendant la maturation a été peu concluant. Enfin, une compression à 20 % de la hauteur de la baie a l'avantage d'être non destructive et des analyses chimiques peuvent être réalisées sur les mêmes lots.

35. Conclusion

La pénétrométrie et la double compression paraissent être des techniques instrumentales adaptées à la mesure objective des propriétés mécaniques des fruits. Cependant, la pénétrométrie est une méthode ponctuelle, contrairement à la compression qui permet d'étudier

le comportement global du fruit. De plus, la compression présente l'avantage d'être non destructif et permet des analyses supplémentaires sur des lots identiques.

D'après les résultats de la littérature, la technique de compression permet de mettre en évidence des différenciations variétales et de détecter la véraison des raisins de cépage rouge. Concernant le suivi de maturation des baies, seuls Lee et Bourne (1980) ont montré des différences de propriétés mécaniques pendant la maturation des baies de raisin. Toutefois, ces travaux ne se basent pas sur un pourcentage de déformation mais sur une déformation (en mm). L'étude de l'évolution des paramètres mécaniques des baies de raisin permettrait d'enrichir la littérature à ce sujet.

36. *Techniques spectroscopiques*

Dans les industries agro-alimentaires et vitivinicoles, une grande partie du contrôle qualité repose sur des méthodes biochimiques. Ces méthodes classiques sont en général longues, et nécessitent de nombreux réactifs coûteux. Par ailleurs, elles ne sont applicables que par des opérateurs qualifiés. Les méthodes spectroscopiques peuvent être une alternative efficace aux analyses biochimiques traditionnelles. Leur rapidité est un atout important, et elles peuvent de plus s'appliquer de façon non destructive sur les échantillons. Cependant, leurs utilisations demandent l'emploi de méthodes statistiques adaptées, difficiles à mettre en œuvre.

La spectroscopie peut être divisée en deux grandes classes : la spectroscopie photonique reposant sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière, et la spectroscopie des particules, portant sur l'étude du rapport masse/charge des molécules. Dans cette partie, seule la première classe est développée. Elle comporte la plupart des méthodes spectroscopiques présentant un intérêt analytique pour le contrôle rapide.

Le principe de la spectroscopie est tout d'abord exposé. Puis, les spectroscopies proche infrarouge et de fluorescence frontale sont présentées. Enfin, une revue des applications de ces techniques dans la filière vitivinicole termine cette partie.

37. **Principe de la spectroscopie**

38. Définition de la lumière

La lumière est décrite suivant deux approches : l'approche ondulatoire et l'approche corpusculaire (Bertrand *et al.*, 2006).

- **L'approche ondulatoire**

La lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique constitué par l'association d'un champ électrique avec un champ magnétique. Ce rayonnement subit des oscillations périodiques représentées par des sinusoïdales. La lumière peut ainsi être caractérisée par une longueur d'onde λ et une fréquence ν suivant la relation suivante :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Avec c = vitesse de la lumière

La nature ondulatoire de la lumière permet d'expliquer les phénomènes d'interférence et de superposition des ondes lumineuses.

- **L'approche corpusculaire**

La lumière est également définie comme étant composée de petites particules appelées photons. Les photons possèdent la propriété de transporter une quantité d'énergie E . Cette énergie est reliée à la longueur d'onde de la lumière par la relation suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec h =constante de Planck

Cette approche permet d'expliquer les phénomènes d'absorption et d'émission lors des interactions entre la lumière et la matière.

39. Interaction de la lumière avec la matière

Toute molécule possède une énergie électronique, répartie dans différents niveaux. Chaque niveau électronique comporte plusieurs niveaux d'énergie vibrationnelle qui résultent des vibrations des atomes les uns par rapport aux autres.

La Figure II-21 montre les différents niveaux d'énergie électroniques et vibrationnelles pour une molécule diatomique et les transitions électroniques possibles. S_0 représente l'état fondamental, et S_1 et S_2 les deux premiers états singuliers excités. V_0 , V_1 et V_2 représentent les différents états vibrationnels de chaque état électronique de la molécule.

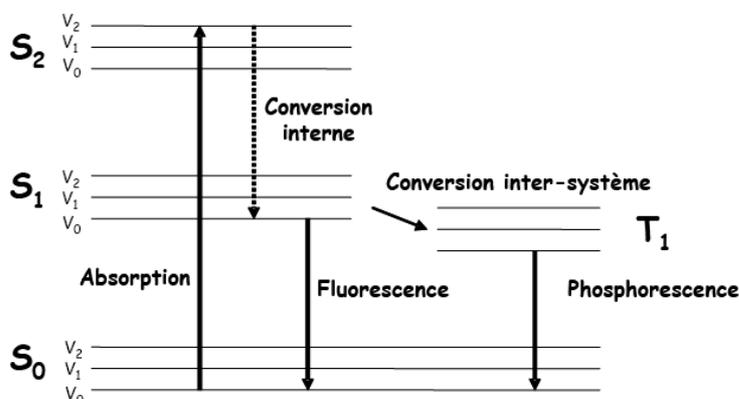


Figure 2-21 : Représentation des transitions électroniques pour une molécule diatomique (Albani, 2001)

Une absorption de lumière a lieu si l'énergie du photon est égale à celle correspondant à l'écart entre deux niveaux d'énergie de la molécule. Des photons de faible énergie ne peuvent provoquer que des transitions vibrationnelles ou rotationnelles (cas de l'infrarouge). Lors de l'irradiation, l'énergie du photon est transférée à la molécule qui passe vers un état excité plus élevé. Cette transition de l'état fondamental vers un état excité est responsable des spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet.

Après l'absorption d'un photon, plusieurs cas peuvent se produire :

- les molécules retournent rapidement vers le plus bas état vibrationnel de l'état excité. Ce phénomène est appelé conversion interne ;
- si toute l'énergie en excès n'est pas dissipée, l'électron retourne à l'état fondamental en émettant de l'énergie sous forme de photons. Ce phénomène est appelé fluorescence.

40. Régions spectrales d'intérêt analytique

Les méthodes spectroscopiques peuvent être classées en fonction de l'énergie mise en jeu lors de la mesure. En fonction de la longueur d'onde, différentes plages spectrales peuvent être définies, dont certaines présentent un intérêt analytique (Figure 2-22). Le spectre électromagnétique comporte ainsi plusieurs régions où l'on trouve les rayons Gamma, rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio fréquences.

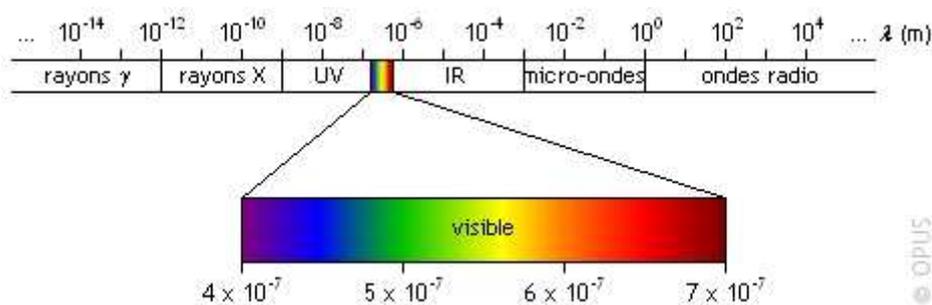


Figure 2-22: Région spectrale d'intérêt analytique (Bertrand *et al.*, 2006)

Chaque région peut être associée à un type de transition atomique ou moléculaire mettant en jeu des énergies différentes. L'ultraviolet et le visible sont responsables de transitions électroniques (réarrangement de couches externes) et l'infrarouge de transitions vibrationnelles ou rotationnelles.

41. Spectroscopie proche infrarouge

La spectroscopie proche IR est une spectroscopie d'absorption. Elle repose sur la proportion de radiations électromagnétiques absorbées par l'échantillon. Le photon est totalement absorbé et non réémis. Les données spectrales qu'elle permet d'acquérir sont reliées aux vibrations des liaisons chimiques des composés organiques.

42. Proche infrarouge : spectroscopie vibrationnelle

En spectroscopie infrarouge, on observe l'énergie associée à la vibration des liaisons chimiques et non la transition des électrons comme dans le cas de la spectroscopie ultraviolet / visible.

En effet, quand une molécule est soumise à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer : ceci a pour effet de modifier les distances inter atomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation). Chaque type de liaison possède une fréquence de vibration qui lui est propre.

Ces vibrations peuvent en grande partie s'interpréter dans le cadre de la mécanique classique en faisant appel au modèle simple de l'oscillateur harmonique (Bertrand *et al.*, 2006). Une liaison chimique particulière peut ainsi absorber une radiation proche IR dont la fréquence est égale à sa fréquence de vibration et ainsi passer d'un état fondamental à un état excité. De même, l'énergie

des radiations dont les fréquences sont des multiples de la fréquence fondamentale, peut être absorbée. Il s'agit alors d'*harmoniques*. Dans la zone du proche infrarouge, les absorptions sont dues aux vibrations harmoniques, alors que dans le moyen infrarouge elles proviennent des vibrations fondamentales des molécules.

La Figure 2-23 ci-après donne des exemples de quelques modes vibratoires typiques. A chaque mode correspond une fréquence propre fondamentale (située dans le moyen infrarouge) et plusieurs autres fréquences associées aux harmoniques (situées dans le proche infrarouge). De plus, des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons sont souvent observées. Ces interactions se traduisent par l'apparition de *bandes de combinaison*. De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles-mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Ainsi, comme pour les harmoniques, les bandes de combinaison apparaissent à des fréquences plus élevées (c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures) que les bandes fondamentales.

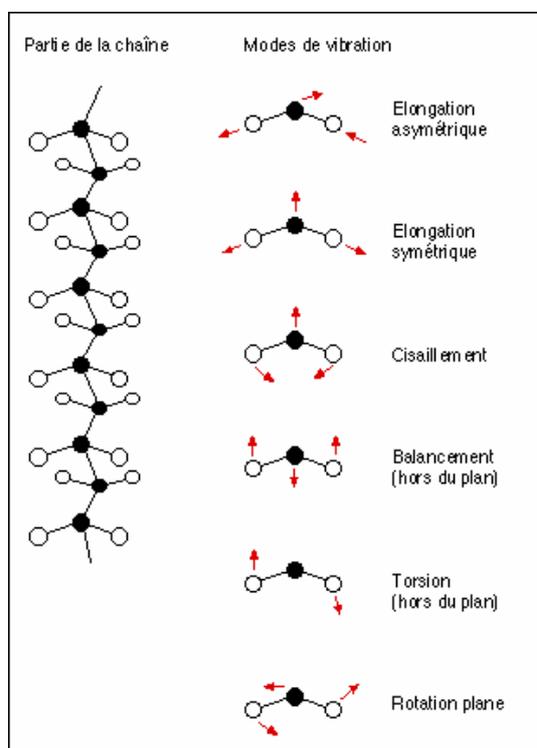


Figure 2-23 : Exemple de vibrations atomiques : la chaîne hydrocarbonée (Bertrand, 2002)

La plage spectrale du proche infrarouge présente de nombreux avantages pratiques :

- les bandes d'absorption sont des harmoniques et des bandes de combinaison et sont donc moins intenses que les fondamentales. Cette faible absorption dans le proche infrarouge présente un avantage pratique. En effet, la mesure spectrale repose sur l'évaluation de la quantité de lumière qui n'a pas été absorbée par l'échantillon (ou transmittance);
- l'intensité des bandes harmoniques diminue en fonction de leur rang. Ainsi, si une bande d'absorption fondamentale est trop intense pour permettre une mesure quantitative, il est

souvent possible d'effectuer la mesure spectrale sur une harmonique d'un rang plus élevé, apparaissant à une longueur d'onde plus courte.

43. Acquisition du signal

Il existe deux modes de mesure dans le cas de la spectroscopie proche infrarouge : la transmission et la réflexion. Ces modes sont dépendants du trajet de la lumière dans l'échantillon à analyser. Le principe de la conservation d'énergie est appliqué à ces deux modes de mesure afin de calculer les proportions d'énergie lumineuse absorbée par la molécule. Selon ce principe, la relation suivante est observée :

$$I_0 = I_A + I_T + I_R$$

Avec I_0 = intensité des radiations incidentes, I_A = intensité des radiations absorbées, I_T = intensité des radiations transmises et I_R = intensité des radiations réfléchies.

- **La mesure de la transmission**

Dans le cas de la mesure en transmission, la source lumineuse et le détecteur de lumière sont situés de part et d'autre de l'échantillon à analyser (Figure 2-24).



Figure 2-24 : Principe de la mesure en transmission

La transmittance T est définie comme étant la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. Elle est égale au rapport I_T / I_0 .

L'absorbance est définie comme étant le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance T, selon l'équation : $A = \log 1/T$.

- **La mesure de la réflexion**

Concernant la mesure en mode réflexion, la source lumineuse et le détecteur de lumière se situent du même côté de l'échantillon (Figure 2-25).

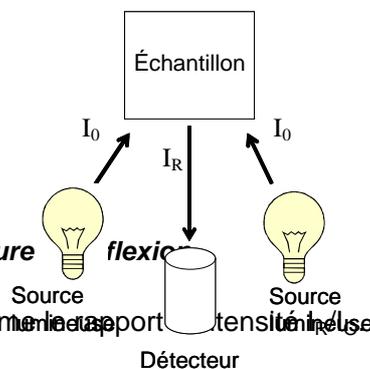


Figure 2-25 : Principe de la mesure en réflexion

La réflectance R est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse réfléchie sur l'intensité lumineuse incidente.

De manière analogue à l'absorbance mesurée en transmission, l'absorbance mesurée en réflexion est définie comme le logarithme décimal de l'inverse de la réflectance R selon l'équation $A = \log 1/R$.

- **La réflexion diffuse**

Deux composantes de l'énergie lumineuse mesurée par les détecteurs de réflexion peuvent être distinguées (Bertrand *et al.*, 2006). *La réflexion spéculaire* correspond à la lumière réfléchiée directement en surface de l'échantillon sans pénétrer à l'intérieur de celui-ci. *La réflexion diffuse* correspond à la lumière qui pénètre à l'intérieur de l'échantillon, y subit l'absorption moléculaire et aussi les processus de réfraction, diffraction entraînant sa dispersion dans toutes les directions et notamment son retour en arrière vers le détecteur de réflexion. Seule la composante diffuse est porteuse d'informations sur la composition chimique de l'échantillon.

44. Spectroscopie VisNIR appliquée aux baies de raisin

Actuellement, trois modes de présentation de l'échantillon existent pour enregistrer les spectres : des mesures sur filtrats, sur baies entières ou sur grappe. Les spectres proches infrarouges issus de baies de raisin sont présentés entre 400 et 1000 nm, selon les modes de présentation : grappe ou filtrats (Figure II-26). Le mode de présentation de l'échantillon est en effet primordial et déterminera la rapidité de la mesure. En diminuant le temps de préparation de l'échantillon à analyser, la filière pourrait accroître considérablement le débit des analyses. Les analyses utilisant le mode grappe ou baies entières présentent actuellement des coefficients de variation plus élevés que le mode filtrat. Cette variation est expliquée par les variations dues aux composés chimiques (Cozzolino *et al.*, 2006a). En effet, en fonction de l'exposition de la baie de raisin au soleil, la teneur en polyphénols peut être modifiée (Gishen *et al.*, 2005 ; Herrera *et al.*, 2003). Le spectre enregistré sur la grappe entière présente par ailleurs de façon générale une absorption plus faible (Figure II-26) (Cozzolino *et al.*, 2006).

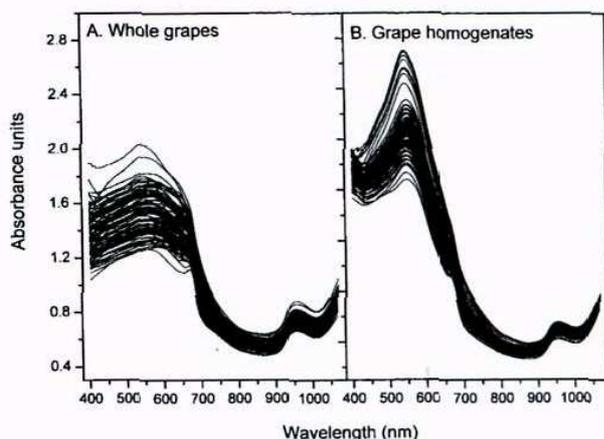


Figure 2-26 : Spectres en proche infrarouge d'une baie de raisin : (a) sur grappe et (b) sur filtrats de raisin (Cozzolino *et al.*, 2006a)

Les principaux pigments dans les raisins sont les anthocyanes, la chlorophylle mais aussi les caroténoïdes. Les bandes d'absorption enregistrées autour de 540 nm sont reliées aux anthocyanes, responsables de la couleur rouge des baies de raisin. Cependant, d'autres formes d'anthocyanes peuvent absorber à des longueurs d'ondes supérieures à 540 nm : elles dépendent fortement du pH de la baie de raisin. Ces anthocyanes peuvent ne pas être colorées ou bien avoir des nuances de bleues ou violets. L'absorbance observée dans la région visible entre 500 et 700 nm est aussi une indication de l'abondance de la chlorophylle. Dans les fruits contenant une teneur importante en anthocyanes, la *chlorophylle a* n'absorbe pas beaucoup autour de 670 nm alors que la *chlorophylle b* présente un épaulement vers 650 nm. Les anthocyanes ont une faible absorption entre 650 et 750 nm, alors que la *chlorophylle* contribue énormément à l'absorption à 550 nm quand les fruits contiennent peu d'anthocyanes, il s'agit dans ce cas des baies non vèrées. Les bandes d'absorption à 760, 970, 1190, 1540 et 1940 nm sont associées à la teneur en eau (Bertrand *et al.*, 2006). Les longueurs d'onde associées à la

teneur en sucres des baies sont associées aux liaisons O-H et C-H, correspondant aux longueurs d'onde suivantes : 980, 1400, 1900 et 2170 nm (Cozzolino *et al.*, 2006a).

45. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence de surface est une méthode 100 à 1000 fois plus sensible que les autres techniques spectroscopiques (Albani, 2001). Elle permet de détecter des fluorophores présents en quantité relativement faible. Les fluorophores sont des molécules caractérisées par la présence de plusieurs doubles liaisons conjuguées. Les composés phénoliques sont une large famille de molécules fluorescentes de part leur noyau phénol. Contrairement à la spectroscopie proche infrarouge, très peu d'études ont utilisé cette technique dans la filière vitivinicole pour essayer de doser les composés phénoliques des raisins.

46. Types de spectres

Toute molécule fluorescente est caractérisée par deux types de spectres : le spectre d'excitation et le spectre d'émission (Novalés, 1996).

Le spectre d'excitation représente l'efficacité de certaines longueurs d'onde d'excitation à provoquer la fluorescence. La forme du spectre d'excitation est généralement similaire au spectre d'absorption de la molécule.

Le spectre d'émission représente les photons émis après excitation à une longueur d'onde. Les spectres d'émission varient non seulement en fonction de la structure chimique des molécules fluorescentes mais aussi en fonction de l'environnement où ils se trouvent.

47. Facteurs influençant la fluorescence

La courbe de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration est linéaire pour de faibles concentrations, mais atteint un palier pour de fortes concentrations en solutés. Pour obtenir une réponse linéaire, les solutions doivent absorber moins de 5 % de la lumière d'excitation. Pour ce type de solutions, les spectres de fluorescence sont enregistrés à l'aide d'un dispositif classique à angle droit (Figure II-27).

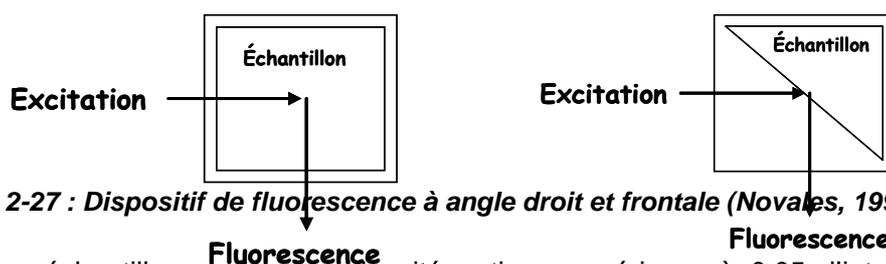


Figure 2-27 : Dispositif de fluorescence à angle droit et frontale (Novalés, 1996)

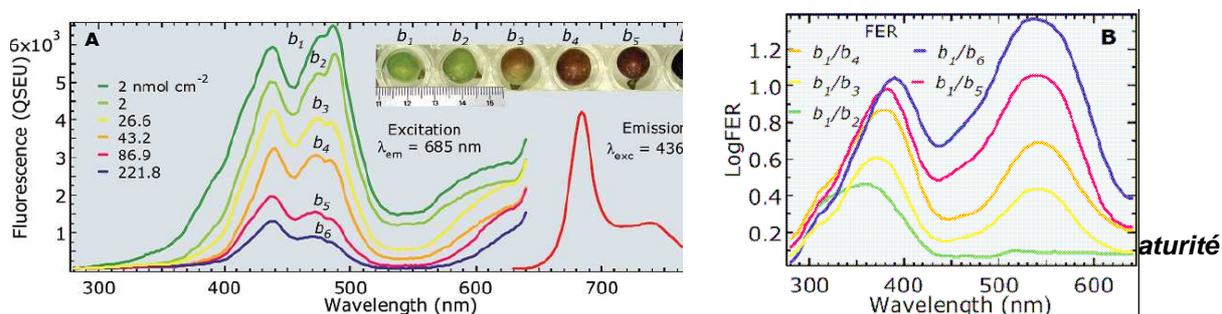
Pour les échantillons avec une densité optique supérieure à 0,05, l'intensité des spectres d'excitation et d'émission diminuent et le spectre d'excitation présente des distorsions. Pour palier à ce problème, deux possibilités existent (Novalés, 1996) :

- l'échantillon peut être dilué ;
- le dispositif de fluorescence à angle frontale peut être utilisé. C'est une méthode permettant de mesurer la fluorescence d'échantillons épais ayant une forte absorbance (Parker, 1968). Seule la surface de l'échantillon est observée, limitant les phénomènes d'extinction ou de quenching.

48. Spectroscopie de fluorescence appliquée aux baies de raisin

La détection par fluorimétrie est utilisée en CHLP pour quantifier les polyphénols (Vinas *et al.*, 2000 ; Gurbuz *et al.*, 2007). En effet, les catéchines et les proanthocyanidines sont des molécules fluorescentes.

Néanmoins, la spectroscopie de fluorescence est très peu utilisée pour quantifier les anthocyanes. A notre connaissance, une seule publication détermine la teneur en anthocyanes pendant la maturation de baies de raisin de Pinot noir. Agati *et al.* (2007) ont ainsi développé une méthode spectroscopique basée sur la fluorescence de la chlorophylle : cette technique repose sur la comparaison de spectres de chlorophylle. La Figure II-28a présente les spectres d'excitation de la chlorophylle enregistrés sur des baies à différentes dates de maturité. Le spectre d'excitation présente deux maximums à 440 et 460 nm, correspondant à l'absorption des chlorophylles a et b. Ces pics diminuent au cours de la maturation (b1 à b6). Un indice FER a été calculé : le spectre b1 est considéré comme le spectre de référence, et chaque spectre pendant la maturation (b2 à b6) est divisé par ce spectre. La Figure II-28b présente l'évolution du log FER. Le pic d'absorption maximum se situe à 540 nm et correspond donc à l'absorption des anthocyanes. Des corrélations entre le log FER à 540 nm et la teneur en anthocyanes par analyses classiques ont ensuite été recherchées. Un coefficient de corrélation très élevé ($R^2 = 0,92$) est obtenu entre cet indice et la teneur en anthocyanes. Cette technique s'avère prometteuse pour la filière pour estimer la teneur en anthocyanes.

49. Application de la spectroscopie à la mesure de la qualité du raisin

La spectroscopie proche infrarouge a été appliquée au raisin à partir des années 2000 afin de quantifier les marqueurs de la maturation et ainsi de définir la qualité des raisins à la vendange. Elle a par ailleurs été également utilisée dans un souci d'authentification des vins (Cozzolino *et al.*, 2003 ; Bevin *et al.*, 2006).

Concernant la spectroscopie de fluorescence de surface, elle a été utilisée très largement sur d'autres produits alimentaires dans un souci d'authentification (Dufour *et al.*, 2003 ; Granger *et al.*, 2006 ; Karoui *et al.*, 2005 ; Karoui *et al.*, 2006a ; Ruoff *et al.*, 2005), pour estimer la texture des produits, ou bien la teneur en certaines protéines. Concernant le vin, Dufour *et al.* (2005) ont réussi à authentifier des vins issus de différents cépages et millésimes par spectroscopie de fluorescence frontale. Cette technique apparaît donc pertinente pour la filière vitivinicole et il serait intéressant de l'étudier dans le cadre de la qualité du raisin.

50. Mesure des indicateurs technologiques classiques

La teneur en sucres et en acidité totale conditionne la qualité du raisin à la vendange et ainsi la qualité du vin. C'est pourquoi les chercheurs se sont intéressés à estimer ces teneurs par des méthodes rapides et si possible non destructives.

Le Tableau 2-10 synthétise les différentes études permettant d'estimer un ou plusieurs indicateurs technologiques par la spectroscopie infrarouge. Les mesures sont généralement réalisées en mode réflexion.

Tableau 2-10 : Principaux résultats sur la prédiction des indicateurs classiques de maturité du raisin par spectroscopie proche infrarouge (R=mode réflexion, T=mode en transmission)

Référence	Paramètre	Nombre d'échant.	Cépages	Longueur d'onde	Mode	Valeurs min et max	Erreur
Jaren <i>et al.</i> , 2001	Degré Brix	30	Garnacha et Viura	800-2500 nm	R	14-28	1,04-1,59
Herrera <i>et al.</i> , 2003	Degré Brix	> 200	Cabernet sauvignon, Carménère et Chardonnay	650 -1100 nm	R, T	7 - 30	1,1 – 2,96
Arana <i>et al.</i> , 2005	Degré Brix	144	Viura et Chardonnay	500-800 nm	R	14-26	1,27
Damberg <i>et al.</i> , 2006	Degré Brix	3230	Variétés rouges	550-800 nm	R	10,7 – 30,7	0,27-1,38
	pH			550-1600 nm 800-1600 nm		2,80 – 4,90	
Cozzolino <i>et al.</i> , 2004	pH	60	Merlot, Syrah et Cabernet sauvignon	400-1100 nm	R	3,6 – 4,3	0,045
Chauchard <i>et al.</i> , 2004	Acidité	371	Carignan, Mouvedre, Ugniblan	680-1100 nm	R	2-16	1.28g/L

Les erreurs issues des régressions linéaires dépendent de la plage de longueur d'onde utilisée pour le modèle et de la variété de la baie de raisin. Les bandes d'absorption utilisées pour estimer la teneur en sucres dans le raisin sont nombreuses : 400 à 2500 nm, 800 à 2500 nm, 550 à 800 nm etc. Traditionnellement, les auteurs utilisent des régressions PLS pour l'estimer, il est ainsi difficile de sélectionner une longueur d'onde spécifique permettant d'estimer la teneur en sucres. Cependant, les calibrations utilisent des longueurs d'onde reliées aux liaisons O-H et C-H absorbant à 980, 1400, 1900 et 2170 nm. Concernant l'estimation du pH, il semble que les longueurs d'onde du visible permettent de mieux l'estimer que celles de l'infrarouge (Damberg *et al.*, 2002). Ce phénomène pourrait s'expliquer par les anthocyanes. En effet, les anthocyanes, molécules ionisables, absorbent dans le visible, et leur absorption dépend particulièrement du pH de la solution. Ainsi, en détectant les différentes formes des anthocyanes, le pH de la solution peut être mesuré.

51. Mesure de la teneur en polyphénols

La teneur en anthocyanes des baies de raisin est une information primordiale pour le vigneron. Elle conditionne la date de vendange et également le choix du mode de vinification.

Des études (Tableau II-11) ont montré la possibilité d'estimer la teneur en anthocyanes de filtrats de raisin à partir de spectres obtenus en mode réflexion (400 à 2500 nm), grâce à des régressions linéaires de type PLS (Damberg *et al.*, 2003). Cependant dans le cas de modèles incluant différents millésimes, terroirs et cépages, les calibrations des régressions PLS présentent des caractères non linéaires (Damberg *et al.*, 2003, Cozzolino *et al.*, 2004). Une alternative est proposée à ce problème : l'utilisation de la régression LOCAL pour estimer la teneur en anthocyanes.

Par ailleurs, Dambergs *et al.* (2006) ont obtenu de meilleures calibrations pour estimer la teneur en anthocyanes en utilisant uniquement des longueurs d'onde dans le visible (550 à 800 nm). Les calibrations sont moins robustes en utilisant les longueurs d'onde de l'infrarouge (800 à 1600 nm).

Tableau 2-11 : Principaux résultats sur la prédiction des indicateurs phénoliques par spectroscopie proche infrarouge

Référence	Paramètre	Nombre d'échant.	Cépages	Longueur d'onde	Mode	Valeurs min et max	Erreur
Cozzolino <i>et al.</i> , 2004	Anthocyanes (mg/g)	60	Merlot, shiraz et Cabernet sauvignon	400-1100 nm	R	0,4 – 1,7	0,06
Dambergs <i>et al.</i> , 2006	Anthocyanes (mg/g)	3230	Variétés rouges	550-800 550-1600 800-1600	R	0,13 – 3,10	0,12- 0,21
Janik <i>et al.</i> , 2007	Anthocyanes (mg/g)	3135	Neuf variétés rouges	400-2500 nm	R	0,13 – 3,10	0,15- 0,36

52. Mesure des caractéristiques sensorielles

Plusieurs raisons poussent les chercheurs à rechercher des corrélations entre les mesures sensorielles et spectroscopiques : la nécessité de disposer d'appareils de mesures instrumentales contrôlant la qualité globale des produits, et le besoin de développer et d'optimiser des appareils objectifs pouvant remplacer l'analyse sensorielle. En effet, la mise en place d'un panel sensoriel est une tâche très longue.

Actuellement, les spectroscopies proches infrarouges et de fluorescence ont été évaluées pour être des outils rapides permettant d'estimer certaines caractéristiques sensorielles de produits comme dans le cas de :

- la viande de bœuf et de porc, pour la tendreté, la jutosité et la masticabilité (Byrne *et al.*, 1998 ; Liu *et al.*, 2003 ; Geesink *et al.*, 2003 ; Leroy *et al.*, 2004) ;
- les poissons, pour la fraîcheur (Karoui *et al.*, 2006c) ;
- le fromage, pour la consistance et la saveur (Sorensen *et al.*, 1998 ; Downey G. *et al.*, 2005 ; Karoui *et al.*, 2007) ;
- les céréales, pour l'arôme global, la brillance et la fermeté du riz (Qingyun *et al.*, 2007) ;
- les fruits, pour la fermeté et le croquant de la pomme (Mehinagic *et al.*, 2003) ;
- certains légumes, pour la fermeté des pommes de terre (Thybo *et al.*, 2000) et la jutosité et la fermeté des carottes (Belie *et al.*, 2003).

Concernant le raisin, aucune étude n'a encore été menée sur les corrélations entre les caractéristiques sensorielles et les spectres. Cependant, deux études existent sur le vin.

Cozzolino *et al.* (2005) ont cherché des corrélations entre les descripteurs sensoriels et le spectre proche infrarouge à partir de deux vins blancs australiens issus des cépages Chardonnay et Riesling. 120 échantillons sont analysés pour cette étude et les modèles de régression développés se basent sur des régressions PLS. Les coefficients de corrélation du jeu de calibration se sont avérés supérieurs à 0,70 pour les descripteurs d'arômes esters, citron et miel et inférieurs à 0,50 pour les fruits de la passion, l'intensité aromatique globale et la saveur sucrée. Des relations existent donc entre les propriétés sensorielles des vins et le spectre proche infrarouge. Cozzolino *et al.*, (2006) ont ensuite combiné la technique « nosespace » avec la spectroscopie proche infrarouge pour déterminer les caractéristiques sensorielles de vins blancs issus du cépage Riesling. Les résultats ont démontré des corrélations significatives entre les mesures instrumentales et l'intensité des descripteurs, mesurés par un panel sensoriel. Le lien entre les composés d'arôme et les longueurs d'onde où ils absorbent, pourrait être

une information très utile pour la filière. Des études complémentaires sont en cours actuellement par cette même équipe.

53. Mesure des propriétés rhéologiques

Les propriétés mécaniques des baies de raisin peuvent être expliquées à la fois par les propriétés physiques et chimiques du fruit. Les propriétés physiques comprennent par exemple la taille des cellules et la pression de turgescence. Les propriétés chimiques incluent notamment la teneur et la composition en polysaccharides des parois cellulaires (Billy *et al.*, 2007). Les propriétés rhéologiques peuvent être ainsi estimées par une combinaison linéaire de bandes d'absorption liées aux variations des teneurs en eau, à diverses molécules telles que celles constitutives de la paroi cellulaire, mais aussi par des longueurs d'ondes correspondant à des molécules évoluant dans le même sens (lien indirect).

Dans le cas de la spectroscopie de fluorescence frontale, les corrélations obtenues sont généralement expliquées par des liens directs. Les spectres de fluorescence des tryptophanes et de la riboflavine peuvent estimer les attributs de texture de fromages de raclette (Karoui *et al.*, 2006b). Cependant, dans le cas de la spectroscopie infrarouge, les corrélations obtenues entre les longueurs d'onde des spectres et les indicateurs de maturité peuvent être la conséquence de relations internes. Les spectres permettent d'évaluer une évolution globale du raisin, mais n'estiment pas forcément quantitativement un indicateur de maturité (Watada *et al.*, 1985 ; Mc Glone V.A. *et al.*, 1998).

Les propriétés rhéologiques de nombreux produits ont pu être estimées par spectroscopie infrarouge ou de fluorescence frontale (Tableau 2-12 ci-après). Dans le cas des fruits et légumes, les mesures de référence des propriétés rhéologiques sont la compression ou la pénétrométrie. Les méthodes de régression utilisées pour estimer les paramètres rhéologiques par les spectres sont principalement les régressions PLS et les régressions sur composantes principales. Par ailleurs, certains auteurs utilisent des analyses multi-tableaux, comme l'ACCPS ou l'analyse canonique, pour mettre en relation les données spectroscopiques et rhéologiques.

D'après les résultats sur la pomme, les principales longueurs d'ondes impliquées dans l'estimation de la fermeté appartiennent majoritairement à la gamme du visible et ensuite au proche infrarouge (Lu *et al.*, 2005, Mc Glone V.A. *et al.*, 2002). Dans le proche infrarouge, il s'agit des longueurs d'onde caractéristiques de l'eau (deuxièmes harmoniques et combinaison de liaison O-H : 920, 960, 980, 990 et 1000 nm). Dans le visible, les longueurs d'onde importantes sont caractéristiques de la couleur et donc de la teneur en pigments des fruits (650, 690, 740, 750, 770, 790, 810, 820, 880 nm). La bande d'absorption de la chlorophylle est également impliquée dans l'estimation de la fermeté (Mc Glone V.A. *et al.*, 2002). Concernant la fermeté des concombres, de meilleures estimations sont constatées en utilisant le spectre infrarouge que l'ensemble du spectre VisNIR (Kavdir *et al.*, 2007). Sur le kiwi et la poire, les estimations de la fermeté ne sont pas satisfaisantes (Mc Glone V.A. *et al.*, 1998 ; Nicolai *et al.*, 2008). Les auteurs suggèrent l'emploi de régressions non linéaires afin d'améliorer le coefficient de corrélation des modèles de régression.

Concernant le raisin et le vin, aucune étude n'a permis d'estimer les caractéristiques rhéologiques des baies de raisin par des mesures spectroscopiques. En effet, ces paramètres ne sont actuellement pas pris en compte par la filière vitivinicole. Cependant, la maturité « texturale » pourrait être complémentaire aux autres maturités existantes. De plus, les propriétés

mécaniques des baies pourraient être liées à l'extractibilité des composés présents dans la pellicule du raisin (arômes et polyphénols), et elles pourraient s'avérer fondamentales pour la maîtrise des macérations en vinification.

Tableau 2-12 : Récapitulatif des études permettant d'estimer les caractéristiques rhéologiques des produits à partir de spectroscopie

Produits	Variétés	Type de spectroscopie	Longueurs d'onde	Mesure de la texture	Méthode statistique	Référence
Viande	Saucisses	Fluorescence frontale	305- 400nm	TPA	ACC	Allais <i>et al.</i> , 2004
Fromages	Raclette	Fluorescence frontale	305-400nm 400-640 nm	viscosité	PLS	Karoui <i>et al.</i> , 2006b
	Fromages à pâte molle	Fluorescence frontale	205-350 nm 305-400nm	Compression uniaxiale	ACCPS	Kulmyrzaev <i>et al.</i> , 2005
	Fromages à pâte molle	Fluorescence frontale	305-400nm 400-640 nm	Viscosité	ACC	Karoui <i>et al.</i> , 2003
Pomme	Braeburn	Infrarouge	500-1100 nm	Pénétrométrie	PLS	Mc Glone <i>et al.</i> , 2002
	Red delicious Golden	Infrarouge	650-1100 nm	Pénétrométrie	PLS	Lu <i>et al.</i> , 2005
	Gala Elstar Smoothie	Infrarouge	400 -2500 nm	Compression Pénétrométrie	PLS	Camps, 2006
Kiwi	Hayward	Infrarouge	300-1140 nm	Pénétrométrie	PLS	Mc Glone V.A. <i>et al.</i> , 1998
Mandarine	Satsuma	Infrarouge	350-2500 nm	Compression	PLS et RCP	Gómez <i>et al.</i> , 2006
Tomate	Heatwave	Infrarouge Réflexion	350-2500 nm	Pénétrométrie Compression	PLS	Shao <i>et al.</i> , 2007
Concombre	Journey Vlaspik	Infrarouge	550-1650 nm	Pénétrométrie	PLS	Kavdir <i>et al.</i> , 2007
Mangue	Tommy atkins	Infrarouge	1200-2400 nm	Pénétrométrie	PLS	Schmilovitch <i>et al.</i> , 2000
Poire	Conférence	Infrarouge	780-1700 nm	Pénétrométrie	PLS	Nicolai <i>et al.</i> , 2008

54. Conclusion

Les techniques spectroscopiques sont des méthodes rapides très utilisées dans le contrôle qualité, dans la filière agro-alimentaire. De nombreuses études ont montré leur capacité à estimer des indicateurs de référence, généralement obtenus par des analyses longues et coûteuses. Ces techniques ont été mises à profit pour la filière vitivinicole afin d'estimer les indicateurs classiques de manière plus rapide. En Australie, les scientifiques ont en effet réussi à estimer les indicateurs technologiques et phénoliques à la vendange, à partir de spectres VisNIR. Ils ont ainsi montré tout l'intérêt de l'emploi de cette technique, peu utilisée en France.

La spectroscopie de fluorescence frontale n'a quant à elle pas encore été appliquée sur des baies de raisin. Cependant, cette technique a montré ses atouts dans la filière agro-alimentaire où elle occupe une place de plus en plus prépondérante.

55. Perception sensorielle et propriétés organoleptiques du raisin

Cette troisième partie est consacrée à l'analyse sensorielle. Dans un premier temps, les bases de l'analyse sensorielle sont explicitées : la perception globale de l'aliment et les modalités sensorielles appliquées au raisin sont présentées. La technique classique du profil sensoriel est exposée dans une seconde partie. Enfin, la dégustation des baies de raisin est présentée. Il s'agit d'une méthode émergente pour la filière vitivinicole. Elle possède en effet l'avantage d'être globale : l'ensemble des maturités peuvent être évaluées en même temps contrairement aux analyses chimiques.

56. Perception des différentes sensations du stimulus alimentaire

La perception globale de l'aliment est tout d'abord évoquée. Puis, les principales caractéristiques de la perception des sensations sont exposées et appliquées à la baie de raisin. Les différentes sensations générées par le stimulus alimentaire sont ici distinguées selon la modalité sensorielle qui en est le médiateur : sensations gustatives, olfactives, trigéminales et de texture.

57. Perception globale de l'aliment

Les qualités organoleptiques des aliments regroupent les propriétés d'un produit perceptibles par les organes des sens (ISO, 1992). La perception des stimuli alimentaires fait intervenir plusieurs modalités sensorielles à des moments qui peuvent être séparés dans le temps. Au moment de la présentation du stimulus, les sensibilités visuelle (aspect) et olfactive (odeur) sont mises en jeu tandis qu'au moment de la mise en bouche du produit, la flaveur et la texture sont impliquées. La flaveur est définie comme « l'ensemble des sensations olfactives, gustatives et trigéminales du produit alimentaire » (ISO, 1992).

Lors de la consommation d'un aliment, le traitement des informations aboutit à une image sensorielle dans le cortex orbitofrontal (Rolls 2000). Cette image correspond à une perception globale du produit, propre à chaque individu. Un stimulus alimentaire se traduit par l'activation plus ou moins forte de certains neurones, les autres restant au niveau de leur bruit de fond habituel. Le motif formé à partir de l'activation de ces neurones apparaît semblable à lui-même, à chaque présentation d'une même concentration du même stimulus. Un processus de reconnaissance de forme permet au système nerveux central d'identifier le stimulus présenté. Ces motifs constituent l'image sensorielle (Mc Leod *et al.*, 1998).

58. Perception des stimulations gustatives

La saveur correspond à la sensation perçue par l'organe gustatif lorsqu'il est stimulé par certaines substances solubles (ISO, 1992). Il s'agit des molécules chimiques généralement non volatiles, hydrosolubles et de faible masse moléculaire atteignant exceptionnellement les 20 000 Da (Van de Wel *et al.*, 1972). Elles stimulent grâce à la présence de la salive (rôle de solvant et de milieu de transit) les cellules réceptrices ou cellules du goût. Ces cellules sont essentiellement concentrées dans les bourgeons gustatifs, au niveau de la langue, mais il en existe aussi sur le voile du palais, la face antérieure de l'épiglotte et les parois pharyngées (Engel, 2000). La perception gustative a longtemps été décrite au moyen de quatre qualificatifs : salé, acide, sucré et amer. Toutefois, l'existence d'une cinquième saveur, l'umami, d'un mot japonais qui signifie « délicieux » a été proposée et désigne la sensation produite par le glutamate. Cette classification des sensations gustatives en quatre (ou cinq) saveurs est cependant remise en question. L'espace des saveurs serait un continuum où les quatre saveurs ne seraient que des jalons. Cet espace multidimensionnel serait représenté selon une perspective propre à chaque individu (Levy, 1999). Par ailleurs, la correspondance entre une molécule sapide et sa qualité ou son intensité est complexe. Une substance unique peut générer plusieurs saveurs (Rockman *et al.*, 1967) et sa qualité peut varier selon sa concentration (Dzendolet *et al.*, 1967).

Le raisin est principalement caractérisé par :

- **une saveur acide**, due à la présence des acides tartrique et malique. L'acide tartrique est l'acide majoritaire (Thornate, 1997) ;
- **une saveur sucrée**, liée principalement à la présence du glucose et fructose (Blouin *et al.*, 2000) ;
- **une saveur amère**, perçue par l'intermédiaire des composés phénoliques. Les flavanols monomères et les tanins sont les principaux composés responsables de cette amertume (Arnold *et al.*, 1980 ; Robichaud *et al.*, 1990), mais aussi dans une moindre mesure les acides benzoïques (Peleg *et al.*, 1995).

L'épicatéchine est plus amère que la catéchine (Thornate *et al.*, 1995). L'amertume des tanins est quant à elle inférieure à celle des monomères (Robichaud *et al.*, 1990). Les études concernant l'évolution de l'amertume en fonction du degré de polymérisation des tanins ont donné des résultats contradictoires. Selon Gacon *et al.* (1996), la perception de l'amertume diminue avec le degré de polymérisation des tanins. En revanche, aucune différence d'amertume n'a été décelée pour des fractions de tanins de raisin de DPM croissant en solution dans de l'éthanol (Vidal *et al.*, 2003).

59. Perception des stimulations olfactives

L'odeur et l'arôme sont perceptibles par l'organe olfactif, l'odeur en « flairant » certaines substances volatiles, l'arôme par voie rétro nasale lors de la dégustation (ISO 5492, 1992). Ces substances ou composés d'arôme sont des molécules organiques de faible masse moléculaire ($M < 400$ Da). Leur tension de vapeur à la pression atmosphérique et à la température ambiante est suffisamment élevée pour que ces molécules se retrouvent en partie à l'état de vapeur dans l'atmosphère gazeuse. Ces constituants volatils appartiennent aux différentes classes de la chimie organique : hydrocarbures, composés possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels (alcool, éther oxyde, aldéhyde, cétone, ester, amine et amide) ou divers hétérocycles (Richard, 1992). Les substances volatiles stimulent à des concentrations de l'ordre du ppm (partie par million) les récepteurs olfactifs placés dans la partie supérieure des fosses nasales, formés par un épithélium de neurones et baignant dans un mucus (milieu de transit). Dans un produit alimentaire, de nombreux composés d'arôme sont présents. Cependant pour contribuer à l'arôme du produit, il est nécessaire que leur quantité soit supérieure au seuil de perception. Ce seuil est défini comme la quantité la plus basse du stimulus qui peut être perçue (Meilgaard *et al.*, 1991) et varie beaucoup d'un individu à l'autre (Lawless, 1986). Un même composant olfactif peut changer de qualité en fonction de sa concentration (Gross-Isseroff *et al.*, 1988) et des molécules différentes peuvent avoir une qualité olfactive similaire ou très proche. De nombreux paramètres sont impliqués dans la perception des qualités olfactives : la taille moléculaire, le poids moléculaire, la structure, le nombre de doubles liaisons. Toutefois il est difficile d'établir un lien prédictif entre les propriétés physico-chimiques des molécules et leurs qualités olfactives.

En œnologie, on parle d'odorants primaires, parfois d'arômes variétaux, pour les composés naturellement présents dans le raisin. Ils peuvent être perceptibles dans le raisin ou peuvent être présents à l'état de précurseurs et révélés lors de la fermentation (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998; Peynaud *et al.*, 2006). Ces composés odorants ainsi que leurs précurseurs ne sont pas spécifiques à un cépage mais sont communs à plusieurs variétés. Les combinaisons entre ces molécules et leur concentration confèrent à chaque produit son identité aromatique. Parmi ces composés, les terpènes (comme le linanol, le géraniol, le citronellole, etc) sont en quantités particulièrement importantes dans les variétés dites aromatiques, comme le Muscat (Gunata *et al.*, 1999). Des dérivés C13 norisoprénoïdes, comme la β -ionone, à l'odeur de violette, ou la β -damascenone, à l'odeur plutôt fruitée, sont des produits de dégradation des caroténoïdes,

également présents dans les raisins. Les aldéhydes à 6 atomes de carbone et leurs dérivés, comme l'héxénol ou l'hexénal, sont connus pour leur odeur herbacée caractéristique. Enfin, les cépages de la famille « Carmenets », comme les cépages bordelais ou le Cabernet franc (majoritaire dans le Val de Loire), sont particulièrement riches en méthoxypyrazines, substances connues pour leur odeur de poivron vert, d'asperge, de fève ou de pois (Roujou de Boubée *et al.*, 2000; Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

60. Perception de la texture

La texture est définie comme l'ensemble des propriétés mécaniques, géométriques et de surface d'un produit, perceptibles par les mécano-récepteurs, les récepteurs tactiles et éventuellement par les récepteurs visuels et auditifs (ISO 5492, 1992). Les propriétés mécaniques correspondent à la réaction du produit à une contrainte et sont divisées en cinq caractéristiques primaires : dureté, cohésion, viscosité, élasticité et adhérence. Les propriétés géométriques répondent aux dimensions, à la forme et à l'arrangement des particules d'un produit en bouche. Les propriétés de surface correspondent aux sensations telles que celles produites par l'eau et/ou les matières grasses. La perception de la texture se produit majoritairement en bouche, et est affectée par la température, la mastication et la dilution par la salive (Szczesniak, 2002).

La texture des raisins de cuve a été très peu étudiée. Les principaux descripteurs relatifs à la texture correspondent à ceux utilisés pour décrire les raisins de table. Les caractères croquants, juteux et fermeté sont les principaux attributs utilisés (Lespinasse *et al.*, 2002).

61. Perception des stimulations trigéminales

Pendant longtemps, la chémoréception trigéminal a été considérée comme une sensibilité ayant pour principale fonction la détection de stimuli chimiques nocifs dans la bouche, le nez et les yeux. Toutefois, les sensations associées au système trigéminal ne sont pas forcément déplaisantes, et peuvent même être appréciées. Ces sensations peuvent être déclenchées par un grand nombre de composants chimiques qui ne sont pas forcément nocifs (CO₂, menthol, éthanol, vinaigre, moutarde, épices, gingembre). Ils sont utilisés spontanément dans la préparation de plats culinaires ou de boissons dans différentes cultures.

A cette variété de composants chimiques qui agissent sur le système trigéminal correspond une grande variété de sensations. Elles peuvent s'exprimer sous forme de sensations tactiles (chatouillement, engourdissement et picotement), de sensations thermiques (froid et brûlant) ou de sensations de douleur (irritation, brûlure et caractère piquant).

L'astringence semble être à l'interface du système gustatif et du système trigéminal. Ce descripteur sensoriel est très employé en œnologie. Son intensité conditionnera la qualité du vin et plus précisément sa structure. L'astringence se manifeste par des sensations de dessèchement, de rugosité dans la cavité orale et de constriction de la muqueuse. Différents types de substances produisent de telles sensations : des substances amères, principalement les tanins mais aussi la caféine. La plupart des substances acides, comme les acides organiques (acide citrique, lactique ou monohydrate) peuvent aussi générer une sensation d'astringence dont l'intensité dépend étroitement du pH.

Le mécanisme de l'astringence n'est pas encore très bien compris mais semble se baser sur la propriété des tanins à se lier aux protéines et à les précipiter. Ils provoquent ainsi la précipitation de glycoprotéines salivaires, et pourraient se lier à certaines protéines de l'épithélium. Ces changements physiques de l'épithélium seraient à

l'origine d'une **sensation tactile**, par l'intermédiaire des changements d'activité des mécanorécepteurs (Green 1993, Thomas and Lawless 1995, Smith and Noble 1996 et Clifford 1997).

L'intensité de l'astringence de certaines substances s'avère augmenter avec des expositions répétées rapprochées lorsqu'il n'y a pas de rinçage à l'eau entre les présentations (Lesschaeve *et al.*, 2005). C'est ce qu'ont pu observer Lyman et Green (1990) sur des solutions d'acide tannique. Cette augmentation des sensations d'astringence s'expliquerait par la propriété des substances astringentes à se lier aux protéines de la salive et à les faire précipiter.

Les propriétés des composés phénoliques jouent un rôle sur la perception de la sensation de l'astringence :

- **les monomères** sont caractérisés plus amers mais moins astringents que les composés à fort poids moléculaire (Robichaud *et al.*, 1990).
- l'astringence des tanins augmente avec le **degré de polymérisation** puis diminue lorsque celui-ci excède 7 ou 8 unités (Lee *et al.*, 1991), mais à notre connaissance ceci n'a pas été confirmé expérimentalement (Sarni-Manchado *et al.*, 2006).
- **les unités galloylées** présentent une forte affinité pour les protéines et pourraient jouer un rôle particulier dans la détermination de l'astringence. Une fraction de tanins de pépins dégalloylée a obtenu une note d'astringence significativement inférieure à celle de la fraction galloylée initiale (Vidal *et al.*, 2003). Cependant, les tanins de pellicule de raisin, qui contiennent très peu d'unités galloylées, présentent la même intensité d'astringence que ceux des pépins, au contraire fortement galloylée (Brossaud *et al.*, 2001). Il est possible que le degré de polymérisation plus élevé et la présence d'unités épigallocatechines dans les tanins de pellicule compense la plus faible proportion d'unités galloylées (Sarni-Manchado *et al.*, 2006).

62. Analyse sensorielle descriptive

Afin de mesurer les propriétés sensorielles des aliments, les panels de dégustateurs constituent l'outil de mesure en évaluation sensorielle. Ils sont soumis à de nombreux tests descriptifs et discriminatifs. Toutefois, un stimulus alimentaire est perçu comme un tout. Il est donc nécessaire d'entraîner ces sujets pour apparier les sensations perçues à des termes préalablement définis, et quantifier l'intensité de chaque descripteur. Cet entraînement leur permet d'acquérir une approche analytique.

Le profil conventionnel permet ainsi d'établir une carte d'identité du produit en terme qualitatif (mise au point d'une liste de descripteurs sensoriels décrivant l'espace produit) et quantitatif (notation de l'intensité de chaque descripteur sensoriel). Traditionnellement, le profil sensoriel est présenté sous forme de graphique.

La réalisation du profil sensoriel comprend plusieurs phases (Figure II-30) : la constitution du panel, l'élaboration d'une liste de descripteurs sensoriels, l'entraînement des panélistes et enfin l'évaluation finale des produits.

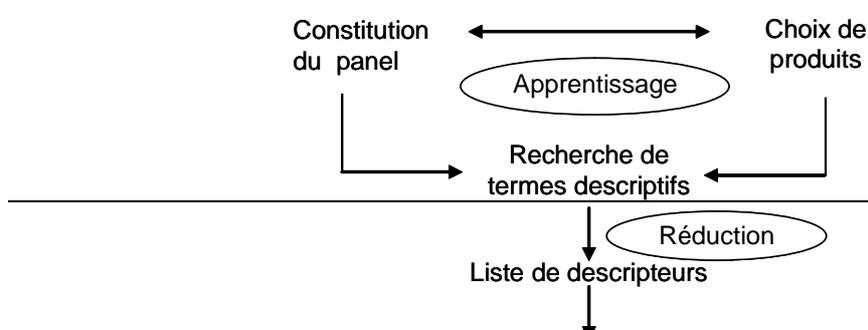


Figure 2-29 : Principales étapes du profil conventionnel (ISO, 1994)

Lors de l'élaboration de la liste des descripteurs, certaines conditions doivent être impérativement remplies afin de valider le descripteur. Les descripteurs doivent être :

- **monodimensionnels** : la description doit être aussi précise que possible afin d'aller dans le sens d'une seule perception mesurée à la fois ;
- **non redondants** : il est inutile a priori d'utiliser différents descripteurs qui décrivent le même aspect sensoriel ;
- **discriminatifs**, c'est-à-dire qu'ils doivent permettre de mettre en évidence des différences entre produits ;
- ne pas présenter de connotation hédonique.

Une fois les descripteurs sélectionnés, il est important de les définir pour cadrer l'étude. Un descripteur est ainsi caractérisé par cinq éléments : son nom, sa définition, son mode opératoire correctement explicité (afin que tous les panélistes l'évaluent de manière identique), une échelle qui permet de noter l'intensité du descripteur et enfin des références comme points d'ancrage sur l'échelle. Le rôle des références est un point très important qui conditionnera la qualité des résultats obtenus. Mieux ils sont définis, plus précis seront les résultats.

L'entraînement des sujets avec des références semble être le système le plus efficace pour obtenir l'utilisation consensuelle de descripteurs par plusieurs panels (Zannoni, 1997; Stampanoni, 1994). Une référence peut être un produit chimique ou un extrait, un ingrédient ou un produit fini et est utilisée pour définir une caractéristique précise d'un aliment. Les références doivent être simples, reproductibles et spécifiques, c'est à dire illustrer seulement un concept sensoriel (Stampanoni, 1994).

Comme tout outil de mesure, les performances d'un panel sont analysées. **Répétabilité, discrimination et accord** sont les trois notions à prendre en compte pour vérifier la performance d'un sujet ou d'un panel. La répétabilité est définie par l'AFNOR (ISO, 1993) comme « l'étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode sur une matière identique soumise à l'essai dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps). Le pouvoir discriminant peut se définir comme la capacité à détecter une différence d'intensité entre deux ou plus de deux échantillons pour un descripteur donné (Lesschaeve, 1997). L'accord correspond au degré de ressemblance qui

existe entre les notations des sujets pour différents produits. Deux sujets sont d'autant plus en accord que leurs écarts entre produits sont similaires.

63. Dégustation des baies de raisin

La maturité du raisin a jusqu'à présent été définie par des caractéristiques chimiques. Cependant, ces analyses ne permettent qu'une approche partielle de la maturité du raisin. En effet, l'analyse de la teneur en sucres et de l'acidité totale permet de caractériser la maturité technologique, et l'analyse de la teneur en composés phénoliques, la maturité phénolique.

L'analyse sensorielle est quant à elle une méthode globale dans le sens où elle permet d'évaluer simultanément les perceptions gustatives, olfactives, de texture et trigéminales. L'analyse sensorielle des baies s'est développée dans les années 2000 à l'Institut Coopératif du Vin de Montpellier (ICV), dans le but d'avoir une caractérisation globale de la maturité. Les maturités technologiques, phénoliques et aromatiques ont ainsi pu être évaluées grâce à une seule technique. L'analyse sensorielle des baies est perçue comme un outil d'aide à la décision, en complément des analyses classiques effectuées.

La méthode de l'ICV (Rousseau *et al.*, 2000) est développée pour le vigneron et l'œnologue à l'approche des vendanges. Cette dégustation de raisins repose sur la segmentation de l'analyse selon les trois principaux compartiments de la baie : la pulpe, la pellicule et les pépins. Une liste de 20 descripteurs permet à tous les dégustateurs d'utiliser les mêmes termes pour caractériser la même sensation. Chaque descripteur est quantifié sur une échelle de notation structurée (de 1 à 4). L'analyse sensorielle porte sur des lots de trois baies, dégustées simultanément en segmentant l'analyse : examen visuel et tactile des baies, analyse gustative de la pulpe et de la pellicule, examen visuel et éventuellement analyse gustative des pépins. Le dégustateur effectue la moyenne des trois baies pour chaque descripteur. Le Tableau 2-13 présente les 20 descripteurs utilisés dans cette méthode.

Tableau 2-13 : Liste des 20 descripteurs de la méthode ICV (Rousseau *et al.*, 2000)

	Pulpe	Pellicule	Pépins
Examen visuel		1. Couleur des baies 2. Résistance mécanique 3. Aptitude à l'égrenage	16. Couleur externe
Examen gustatif	4. Aptitude au détachement de la pellicule 5. Sucré 6. Acidité 7. Arômes herbacés 8. Arômes fruités	9. Aptitude à la dilacération 10. Intensité tannique 11. Acidité 12. Astringence 13. Sécheresse des tanins 14. Arômes herbacés 15. Arômes fruités	17. Dureté des pépins 18. Arômes 19. Intensité tannique 20. Astringence

Au cours de la maturation, cette méthode de dégustation a mis en évidence les évolutions sensorielles suivantes (Rousseau *et al.*, 2000 ; Rousseau, 2001 ; Rousseau 2002) :

- **la pulpe** est perçue comme étant moins sucrée et moins acide. Par ailleurs, elle se ramollit et devient de moins en moins adhérente aux pépins et à la pellicule. Les arômes herbacés disparaissent progressivement laissant la place aux arômes fruités ;
- **la pellicule**, plus ou moins épaisse selon les cépages, devient plus friable. La couleur évolue vers le noir pour les cépages rouges. Le profil aromatique se modifie dans le même sens que celui de la pulpe, mais avec un certain retard. Les tanins deviennent de moins en moins agressifs et perdent leurs caractères astringents et acides ;
- **les pépins** passent d'une couleur verte à une couleur brune. Lorsque toute trace verte a disparu, les dégustateurs peuvent alors déguster les pépins. Ils deviennent de moins en moins durs et de plus en plus craquants. Les arômes herbacés font place à des notes grillées puis de torréfaction. Les tanins deviennent moins astringents.

Cependant, quelques limites méthodologiques peuvent être soulignées par rapport à la méthode de dégustation de baies de raisin de Rousseau :

- l'échelle de notation structurée en quatre points n'est peut être pas suffisante pour couvrir l'évolution de la baie de raisin pendant la maturation ;
- certains descripteurs semblent redondants, par exemple sécheresse des tanins et intensité tannique ;
- la phase d'entraînement des juges et les performances des juges n'ont pas été développées.

Cette méthode s'est développée rapidement dans le Sud de la France et des méthodes parallèles se sont par ailleurs mises en place. Martinez (2002) et Guyot et Dupraz (2004) ont élaboré des fiches de dégustation à partir des travaux de Rousseau.

64. Conclusion

Actuellement, la dégustation des baies de raisin est réalisée de manière empirique par les techniciens et les œnologues. Les profils sensoriels apparaissent comme un outil fiable pour déterminer la qualité globale du raisin à la vendange. Ils permettraient le suivi des maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale » par l'utilisation des descripteurs sensoriels appropriés. Les travaux de Rousseau ont mis en évidence les principaux descripteurs pertinents pour la filière. Cependant, ils n'ont pas été validés dans le cadre d'un programme scientifique et n'ont pas été corrélés avec les indicateurs classiques de la maturité du raisin, déterminés par des analyses chimiques de référence. Cette phase de validation en amont permettrait d'identifier les descripteurs les plus pertinents pour un transfert vers les professionnels plus performant (liste réduite de descripteurs).

Par ailleurs, le raisin est un produit particulier soulevant des problèmes méthodologiques. Les difficultés telles que la saisonnalité, l'hétérogénéité et la conservation des baies doivent être résolues afin d'obtenir une carte d'identité fiable et répétable du raisin pendant sa maturation :

- **la saisonnalité du produit** : les raisins ne sont disponibles qu'à une certaine période de l'année. L'espace produit comprend des raisins mûrs et pas mûrs, et ne peut pas être présenté aux juges à chaque séance d'entraînement. La génération des descripteurs ne peut

pas être également réalisée sur l'espace produit. Les références des descripteurs ne peuvent pas non plus être définies sur l'espace produit ;

- **l'hétérogénéité des raisins** : les raisins sont des fruits très hétérogènes au sein d'une grappe, mais aussi d'un cep et d'une parcelle. Une notation différente d'un descripteur par plusieurs juges peut ainsi s'expliquer par plusieurs phénomènes : soit par l'hétérogénéité des raisin soit par une mauvaise notation d'un juge ;
- **la conservation des raisins** : ce sont des fruits qui ne se conservent que quelques jours. Les profils sensoriels doivent être réalisés immédiatement après les prélèvements.

65. Outils chimiométriques

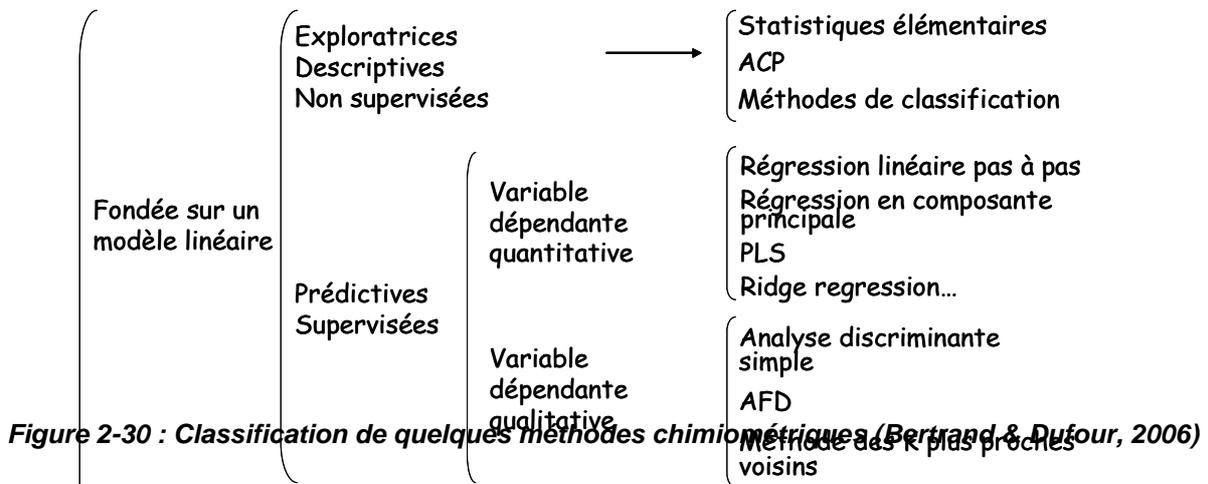
Cette dernière partie permet d'avoir un aperçu des différentes méthodes chimiométriques. Plusieurs types de modèles existent : les modèles linéaires et non linéaires. Dans cette partie, seuls les modèles linéaires sont abordés. Les approches exploratoire et supervisée des données sont présentées.

66. Introduction à la chimiométrie

La chimiométrie est la science de l'acquisition, de la validation et du traitement des données dans le domaine de la chimie analytique. Elle inclut le traitement du signal et les méthodes statistiques adaptées aux données spectrales.

Les méthodes chimiométriques ont comme objectif la description des données sous forme synthétique, et également l'estimation de la teneur de marqueurs biochimiques par le spectre par exemple.

Dans le cadre de ce travail, il est nécessaire d'utiliser la chimiométrie afin de traiter l'ensemble des échantillons et de synthétiser l'information. Les outils chimiométriques sont basés soit sur des modèles linéaires, soit sur des modèles non linéaires (Figure 2-30). Dans notre démarche, seule l'approche linéaire a été étudiée.



67. ~~Approches exploratoires~~ Réseau de neurones

Les méthodes chimiométriques exploratoires sont non supervisées et n'introduisent pas d'éléments de connaissances à priori. Les méthodes exploratoires comprennent des méthodes élémentaires telles que les représentations graphiques, pratiques pour débroussailler les données, et des méthodes plus complètes, telles que l'analyse en composantes principales et la classification.

68. Statistiques élémentaires univariées

La première démarche est l'observation des données en étudiant les moyennes et les écarts types de chaque variable pour une population donnée. Des représentations graphiques peuvent être ensuite très pratiques pour approfondir le traitement statistique : boîtes à moustaches par exemple.

Cependant, cette démarche reste monodimensionnelle et ne permet pas de décrire l'ensemble de la base de données de façon satisfaisante, surtout lorsque le nombre de variables est très important.

69. Analyse de la variance

Cette méthode supervisée est très utilisée pour quantifier des effets préalablement définis. Elle permet d'étudier les différences de moyennes entre groupes et ainsi de quantifier différents effets (par exemple l'effet date de prélèvement), sources de variabilité entre des groupes d'individus *à priori*. Cette méthode doit son nom au fait qu'elle utilise des mesures de variance afin de déterminer le caractère significatif ou non, des différences de moyennes mesurées sur les groupes. Les rapports entre les variances intergroupes et variances intragroupes sont calculés et soumis à des tests d'hypothèse.

70. Analyse en composante principales ou ACP

L'analyse en composantes principales est très bien adaptée à l'analyse exploratoire des données. Elle permet une représentation synthétique et visuelle. Des cartes factorielles ou cartes de ressemblance sont obtenues, où chaque point représente un individu. Si deux produits présentent une similitude alors ils seront placés à côté sur la carte factorielle. Les composantes principales c_1, c_2, c_3, \dots remplacent les variables d'origine (fortement redondantes) (Figure II-32). Elles contiennent la quasi-totalité de l'information.

L'ACP permet ainsi de remplacer les variables initiales (fortement redondantes dans le cas de la spectroscopie infrarouge) par des variables synthétiques, les composantes principales. Elles ont l'avantage d'être non corrélées entre elles, ou orthogonales entre elles. Grâce à l'ACP, la collection spectrale peut être condensée en général en vingt composantes principales. Ces données condensées peuvent ainsi servir de variables de base à d'autres traitements statistiques tels que la régression ou l'analyse discriminante. Pour de nombreuses méthodes supervisées, l'orthogonalité des variables rend les calculs plus fiables et plus simples.

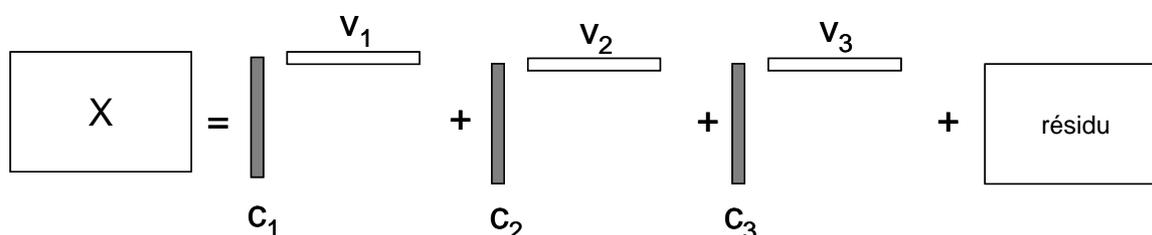


Figure 2-31 : Présentation de l'ACP sous forme de diagramme. (Exemple pour 3 composantes : c_1, c_2, c_3 : composantes ; v_1, v_2, v_3 : vecteurs propres) (Bertrand et al., 2006).

71. Classification hiérarchique

La méthode de classification la plus utilisée est la classification hiérarchique. Elle consiste à regrouper des individus en classes (ou clusters) emboîtées. Les techniques hiérarchiques produisent une séquence complète de partition : au premier pas, on a n classes et au dernier pas une classe unique regroupant tous les objets à classer. Cette hiérarchie est le plus souvent représentée sous la forme d'un dendrogramme. La règle d'agrégation entre classes la plus utilisée suit le critère de Ward (minimisation de l'augmentation d'inertie intra-classe). Les plus grandes difficultés avec ce type de traitement sont la détermination du nombre de classes, et l'interprétation de la classification, à l'aide des variables initiales.

72. Analyses multi-tableaux

Il existe de nombreuses situations où l'utilisateur dispose de plusieurs tableaux de données qui concernent les mêmes échantillons. C'est le cas par exemple lorsque les spectres des mêmes échantillons (des vins par exemple) sont enregistrés à différents temps (étude du vieillissement). Une autre situation peut engendrer des tableaux, dont les nombres de colonnes ne sont pas identiques. Par exemple, les tableaux peuvent regrouper des données provenant d'appareils différents avec des analyses chimiques quantitatives. Ces tableaux peuvent correspondre à différents types d'analyse, par exemple données rhéologiques, spectrales et chimiques, ou différents juges en analyse sensorielle.

L'analyse conjointe de tableaux de données peut avoir une finalité descriptive ou prédictive. Par exemple, l'utilisateur peut chercher des relations entre les différentes variables des tableaux ou à voir les similitudes et les différences entre les tableaux pour caractériser les individus.

Les analyses multi-tableaux permettent de définir un espace commun de représentation des individus. Cet espace défini par des composantes communes traduit un maximum d'informations communes aux différents tableaux. Plusieurs méthodes permettent de construire ce compromis, chacune possède ses spécificités.

Les méthodes GPA, STATIS et AFM sont les plus utilisées en analyse sensorielle. Ces méthodes ont tendance à accorder une place importante à l'information commune entre chaque tableau et à donner moins de poids à l'information non consensuelle.

L'analyse procustéenne généralisée est plus connue sous le nom GPA (Generalized Procrustes Analysis). Elle considère l'un des tableaux comme référence et tente d'ajuster au mieux les tableaux suivants par rapport au premier. La détermination du compromis se fait de manière itérative, en ajustant les configurations des groupes de variables par centrage (translation), application d'un facteur d'échelle (dilatation, contraction) et par rotation/réflexion. Enfin, une ACP de la moyenne des configurations transformées permet la représentation des individus sur une carte et des variables sur un cercle des corrélations.

La méthode de structuration des Tableaux A Trois Indices de la Statistique (STATIS) recherche également un compromis entre les configurations. Par rapport à la GPA, elle se dispense de déterminer les rotations qui ajustent les configurations. Ce processus simplifie le problème de détermination d'un compromis (Qannari, Courcoux *et al.*, 1997).

L'analyse factorielle multiple (AFM) a été introduite par Escorfier et Pagès (1998). Elle peut être considérée comme une extension de l'ACP : chaque tableau X est pondéré par l'inverse de la première valeur propre de l'ACP. Géométriquement, cela revient à rendre égale à 1 l'inertie maximum de chaque tableau sur le premier axe principal. Cette pondération permet d'équilibrer le rôle de chaque groupe de variable dans l'analyse globale sur le premier facteur. Par exemple, Brossaud *et al.* (1999) ont étudié la relation chimique-sensorielle par AFM pour des vins produits dans la vallée de la Loire. Perrin *et al.* (2008) ont comparé par AFM les caractérisations de vins obtenus à partir de profils libres réalisés par des professionnels et d'un profil conventionnel.

Contrairement à la plupart des méthodes précédentes, l'analyse en composantes communes et poids spécifiques (ACCPS) synthétise à la fois l'information commune et permet également de tenir en compte de l'information spécifique apportée par chacun des tableaux. Elle a été pour la première fois proposée et comparée avec la méthode STATIS par Qannari *et al.* (1997). Elle a ensuite été mise en œuvre sur des données sensorielles (Qannari *et al.*, 2000), des données de préférence de consommateurs (Qannari *et al.*, 2001), et afin de coupler différentes techniques d'analyses chimiques (Mazerolles *et al.*, 2002 ; Mazerolles *et al.*, 2006).

Une des particularités de l'ACCPS est que tout tableau est doté d'un poids représentant sa contribution à chacune des dimensions de l'espace commun de représentation. Dans cet espace, les liens entre variables des différents tableaux peuvent donc être déclinés dimension par dimension en fonction des relations initialement présentes dans l'ensemble du jeu de données. Lorsque plusieurs tableaux ont des poids proches pour une dimension donnée, cela signifie que cette dimension représente de l'information commune à ces tableaux. Inversement, des différences de poids sur une dimension montrent que les tableaux présentent une sensibilité différente par rapport à cette information.

73. *Approches prédictives*

Les méthodes prédictives ont pour objectif d'estimer les valeurs d'une ou plusieurs variables, à partir de données de base. En agro-alimentaire, l'intérêt de ces méthodes est de substituer les analyses de référence, généralement longues et coûteuses, par des techniques plus efficaces. Il s'agit par exemple d'estimer la concentration en sucre d'un produit à partir d'un spectre infrarouge. De nombreuses méthodes statistiques ont été proposées.

74. **Analyse factorielle discriminante ou AFD**

L'analyse factorielle discriminante est très utilisée dans la littérature afin d'authentifier divers produits. Elle répond à deux objectifs : le premier est de séparer au mieux les groupes d'individus identifiés au préalable à l'aide des p variables ; le second est d'affecter de nouvelles observations au groupe dont elles sont les plus proches (Bertrand *et al.*, 2006). L'approche consiste à choisir des axes factoriels séparant au mieux les centres de gravité des groupes. Pour cela, les axes discriminants doivent comme dans le cas de l'ACP, restituer au mieux l'inertie du nuage de points formé par les centres de gravité des groupes. La règle d'affectation d'un individu à un groupe est basée le plus souvent sur le calcul de la distance de Mahalanobis, prenant en compte les covariances entre variables, entre l'individu à affecter et les centres de gravité des différents groupes préalablement définis. Le modèle prédictif est construit à l'aide d'un jeu de données de calibration, appelé aussi jeu d'entraînement ou jeu d'apprentissage ; il est ensuite validé par un second jeu dit de validation.

Dans le cas des données spectrales, on utilise les composantes principales de l'ACP comme données brutes afin de palier au problème de colinéarité des données. L'ACP permet d'obtenir des variables indépendantes, l'AFD est réalisée sur ces données.

75. **Régression PLS**

L'application en spectroscopie de la régression linéaire pose certains problèmes. En effet, il arrive souvent que l'utilisateur possède plus de variables que d'individus dans son tableau de données. Dans ce cas, certains calculs matriciels sont impossibles (inversion de matrice). De plus, la forte redondance entre les données spectrales peut conduire à des problèmes de quasi-singularité de la matrice. La quasi-singularité se manifeste quand une variable explicative peut être approchée par une combinaison linéaire de plusieurs autres variables explicatives (Bertrand *et al.*, 2006).

La régression PLS (*partial least squares*) est actuellement la méthode la plus utilisée en spectroscopie infrarouge. Elle a été introduite par Wold en 1966. Un des intérêts de la régression PLS est que l'algorithme de base ne demande pas l'inversion de matrice. La méthode PLS

consiste en une régression de la variable à estimer y sur des variables t_1, t_2, \dots qui sont des variables latentes, combinaisons linéaires de x_1, x_2, \dots, x_m (où m représente le nombre de colonnes de la matrice X des variables prédictives). Les variables latentes sont ici déterminées en tenant compte de la variance des variables prédictives mais aussi de la (des) variable(s) à prédire (Bertrand *et al.*, 2006). Un autre intérêt de la régression PLS consiste dans le fait qu'elle permet d'établir une série de modèles prédictifs comportant 1, 2, ..., k dimensions auxquels correspondent des vecteurs de coefficients de régression b_1, b_2, \dots, b_k . Parmi ces modèles, l'utilisateur peut en choisir un représentant le meilleur compromis entre la stabilité et la précision. Le choix du nombre de dimensions du modèle correspond à la recherche d'un compromis entre précision et « complexité » du modèle. Le choix de ce nombre se fait généralement par des méthodes de validation croisées (leave one out).

76. Méthodes non paramétriques

Les approches non paramétriques de la discrimination consistent soit à estimer la densité de probabilité dans les groupes, soit à construire directement une règle d'affectation non paramétrique. Parmi les méthodes proposées dans le second cas, figurent la méthode des k plus proches voisins (*k-NN* ou *k-nearest neighbors*) et la méthode CART (*classification and regression trees*).

77. Méthodes du domaine de l'intelligence artificielle

Les algorithmes génétiques et les réseaux de neurones sont à l'heure actuelle moins souvent mis en œuvre que les méthodes linéaires. Cependant, ils tendent à se développer et prendre une certaine importance. Les réseaux neuronaux reçoivent un grand nombre d'applications dans des domaines très variés. Dans les applications analytiques, ils peuvent être une alternative à des méthodes telles que l'analyse discriminante, la régression linéaire ou la classification.

78. Conclusion

Les outils chimiométriques deviennent incontournables pour l'analyse des données. Ils permettent de traiter de grandes bases de données et de mettre en relation plusieurs types de données. Dans le cadre de ce travail, ces outils ont une importance fondamentale puisque l'originalité du travail repose sur la validation des méthodes par une approche supervisée et l'utilisation de méthodes prédictives afin de substituer les analyses de référence, longues et coûteuses, par des techniques plus efficaces.

79. Conclusion

Suite à cette étude bibliographique, il apparaît que le processus de maturation des baies de raisin est un phénomène d'autant plus complexe qu'il fait intervenir une multitude de facteurs. Il s'agit notamment du type de terroir, des conditions climatiques et des pratiques viticoles.

La qualité du raisin est définie dans le cadre de ce travail par les différents types de maturité du raisin : technologique, phénolique et aromatique. De plus, une quatrième maturité pourrait être prise en compte pour appréhender la qualité globale du raisin : la maturité « texturale ». En effet, au cours de la maturation, les composés pectiques de la paroi du raisin s'hydrolysent et entraînent un ramollissement de la baie. La mise en place d'indicateurs basés sur les propriétés mécaniques des baies de raisin constitue une nouvelle piste pour la filière. Une méthode capable de caractériser la qualité globale du raisin au cours de la maturation serait très intéressante pour les professionnels de la filière.

La pénétrométrie et la double compression sont les deux méthodes instrumentales les plus adaptées pour mesurer objectivement la texture des fruits. La compression a l'avantage de caractériser le comportement global du fruit et d'être une mesure non destructive, contrairement à la pénétrométrie. Actuellement, les travaux sur ces méthodes ont mis en évidence le ramollissement de la baie pendant la véraison et ont permis de différencier des variétés de raisin. Il nous a ainsi semblé pertinent d'étudier les propriétés mécaniques pendant la maturation des baies de raisin pour plusieurs terroirs.

Les techniques spectroscopiques visible proche infrarouge (VisNIR) et de fluorescence sont adaptées pour le contrôle qualité des produits agro-alimentaires. Ces deux méthodes sont complémentaires dans la mesure où elles n'analysent pas les mêmes molécules. Jusqu'à présent, la spectroscopie VisNIR, développée en Australie, a permis de déterminer la qualité du raisin à la vendange. La spectroscopie de fluorescence, quant à elle, est très peu développée. L'application de ces techniques pour suivre la maturation du raisin apparaît ainsi comme pertinente.

La dégustation des baies de raisin est actuellement utilisée de manière empirique par les professionnels de la filière. Elle a l'avantage d'appréhender l'ensemble des différentes maturités de façon globale, contrairement aux analyses chimiques traditionnelles. Des descripteurs sensoriels ont été établis par l'ICV de Montpellier et ont montré leur intérêt pour déterminer la qualité des raisins à la vendange. L'utilisation de descripteurs sensoriels nous est donc pertinent dans le cadre de ce travail, afin d'obtenir une qualité globale du raisin, validée en amont par les analyses classiques de la filière.

80. DEMARCHE SCIENTIFIQUE

81. Objectifs et hypothèses

L'étude bibliographique a permis de préciser que les professionnels de la filière vitivinicole souhaitent définir la date de vendange des raisins en adéquation avec la maturité recherchée pour leur vinification. De nouveaux paramètres doivent donc être développés pour déterminer la maturité optimale (technologique, phénolique ou aromatique) en relation avec l'itinéraire technique du vigneron. Par ailleurs, en zone septentrionale, le type de terroir influe d'autant plus sur la composition chimique du raisin. Il apparaît essentiel d'intégrer cette dimension dans la construction de la qualité du raisin en Val de Loire.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer des méthodes innovantes pour caractériser globalement la qualité du raisin pendant sa maturation (Figure 80-1).

Ces méthodes doivent être rapides et peu onéreuses. En effet, les méthodes classiques de la filière sont actuellement longues et coûteuses.

De plus, ces méthodes doivent être précises dans le suivi de maturation. Elles pourraient ainsi permettre par la suite de définir la date de vendange des raisins en fonction du terroir.

La première étape de ce travail consiste à rechercher des méthodes capables de suivre la maturation du raisin pour plusieurs types de terroir. Cette étape repose sur les hypothèses suivantes :

- la mesure des propriétés mécaniques permet de définir une maturité « texturale » des raisins, complémentaire aux autres maturités existantes (technologique, phénolique et aromatique).

Sur d'autres fruits, comme la pomme, la mesure de la fermeté permet de déclencher la date de récolte et sert de référence pour déterminer la qualité du fruit ainsi que son prix sur le marché. Cette mesure semble appropriée à la filière vitivinicole, dans la mesure où les composés pectiques de la paroi du raisin s'hydrolysent pendant la maturation, entraînant un ramollissement de la baie ;

- les techniques spectroscopiques permettent des analyses rapides pour déterminer la qualité globale du raisin.

Dans le secteur de l'agro-alimentaire, ces méthodes sont courantes pour le contrôle qualité des produits. En outre, comme l'a souligné l'étude bibliographique, les techniques spectroscopiques sont souvent utilisées comme méthodes de substitution aux analyses de référence, longues et coûteuses ;

- l'analyse sensorielle est apte à caractériser les différents aspects de la qualité du raisin.

Depuis les 30 dernières années, cette méthode est en plein essor dans les industries agro-alimentaires. Elle permet une caractérisation globale de la qualité d'un produit à travers l'utilisation de descripteurs appropriés. De plus, selon les travaux de l'ICV de Montpellier, la dégustation des baies de raisin a montré des résultats concluants pour le suivi global de la maturation.

La seconde étape de ce travail est de déterminer des méthodes permettant d'estimer les différents indicateurs de qualité du raisin pendant sa maturation. Il s'agit ainsi d'évaluer la capacité des méthodes à estimer les indicateurs identifiés comme pertinents pour suivre la maturation du raisin. Cette étape repose sur l'hypothèse suivante :

- les techniques capables de suivre la maturation des raisins, validées au cours de la première étape de cette étude, pourraient estimer de manière rapide les indicateurs de qualité du raisin.

Dans la filière agro-alimentaire, des modèles statistiques sont couramment utilisés pour estimer les indicateurs de référence à partir de techniques instrumentales ou sensorielles.

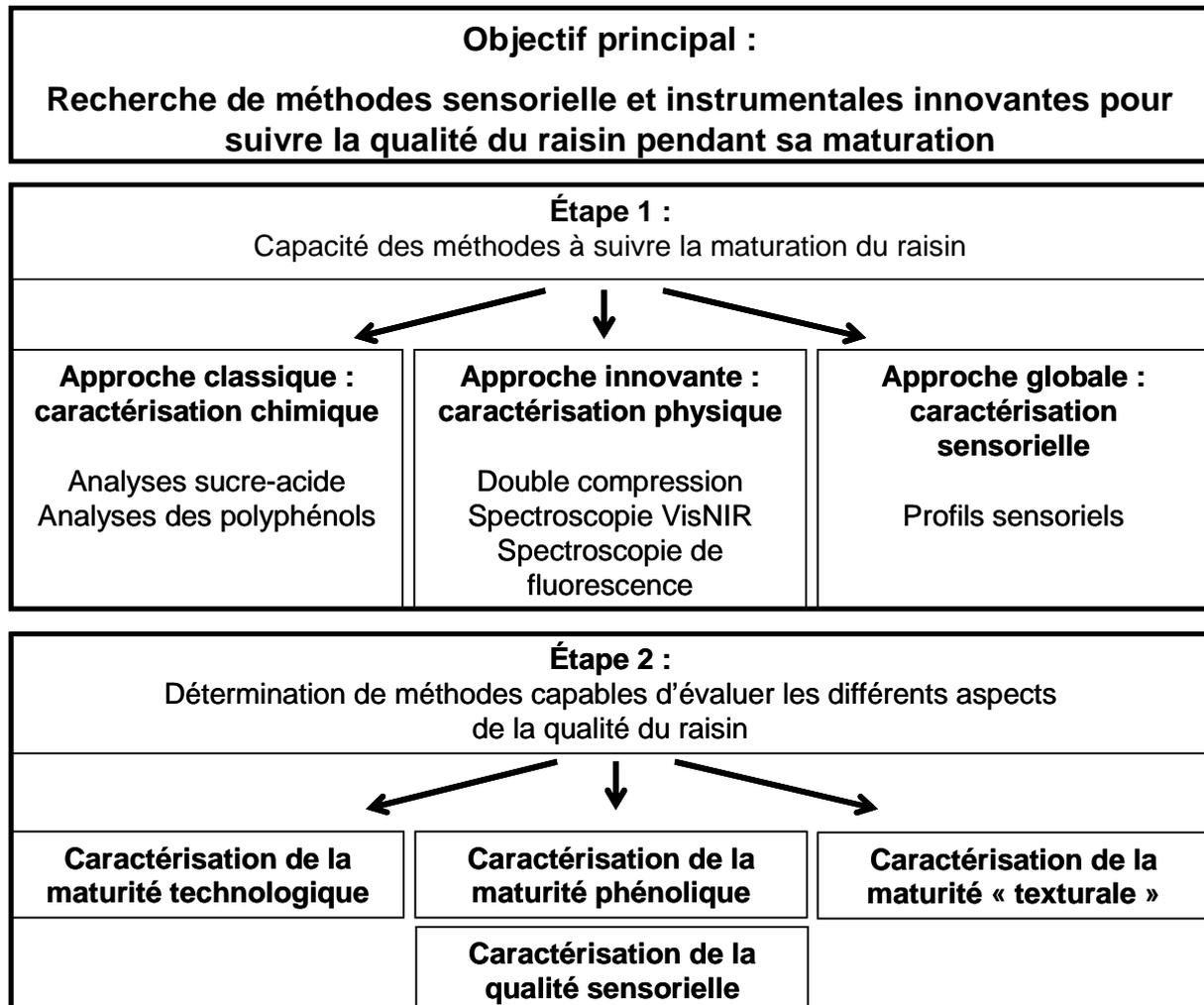


Figure 80-1 : Démarche scientifique

82. Démarche

83. Capacité des méthodes à suivre la maturation du raisin pour plusieurs types de terroir

Les méthodes sélectionnées dans ce travail correspondent à des méthodes classiques de la filière vitivinicole et aux méthodes complémentaires et de substitution, explicitées dans la synthèse bibliographique.

Les méthodes classiques permettent d'analyser la composition chimique du raisin (analyses sucre/acide et analyses des composés phénoliques) et de suivre ainsi les maturités technologique et phénolique. Dans cette

étude, les polyphénols sont analysés par CLHP. Cette technique de quantification est différente de celle utilisée traditionnellement par les laboratoires d'œnologie. Elle a été retenue pour sa capacité à quantifier chaque type d'anthocyane. Dans cette étude, elle sera néanmoins considérée comme la référence pour l'analyse des indicateurs de la maturité phénolique. La double compression permet de déterminer les propriétés mécaniques des baies. Elle est considérée ici comme une méthode complémentaire pour mieux cerner la qualité globale du raisin et déterminer la maturité « texturale ». Les méthodes rapides retenues pour ce travail sont la spectroscopie visible proche infrarouge et la spectroscopie de fluorescence frontale. Enfin, l'analyse sensorielle des baies de raisin est ici une méthode globale dont l'objectif est de caractériser l'ensemble des maturités du raisin.

Le processus de validation de chaque méthode consiste tout d'abord à évaluer sa répétabilité. Il s'agit de déterminer le niveau de précision de chaque méthode en tenant compte de l'hétérogénéité des baies de raisin.

Deux approches sont ensuite appliquées à chaque méthode :

- **une approche exploratoire** : l'étude des paramètres de chaque méthode permet de sélectionner les indicateurs pertinents pour suivre la maturation du raisin et pour différencier les terroirs ;
- **une approche supervisée** : les paramètres retenus sont introduits dans des modèles discriminant les dates de prélèvement du raisin pour différents terroirs. Dans un premier temps, le modèle est construit, à l'aide d'une combinaison linéaire des différents paramètres, dans le but de discriminer au mieux chaque date de prélèvement. Dans un second temps, le modèle ainsi défini est appliqué à un lot de baies externe. Les valeurs estimées par ce modèle sont ensuite comparées aux valeurs réelles.

Les critères de comparaison des différentes méthodes se basent donc sur :

- le nombre de types de maturités ciblées ;
- la répétabilité de la mesure ;
- la capacité à discriminer les dates ;
- la capacité à discriminer les parcelles ;
- le nombre minimal de baies nécessaire pour garder une qualité de discrimination satisfaisante : la plupart des mesures sont effectuées baie à baie. La recherche de la taille minimale de baies par lot est une préoccupation majeure ;
- la précision du suivi de maturité (estimée en jour) ;
- la possibilité de transfert de la méthode vers les professionnels.

Dans la mesure où l'objectif de ce travail est de valider chaque méthode, les lots de raisin évalués doivent être les plus homogènes possibles. La variabilité de la matière première ne doit pas en effet biaiser les résultats liés à la méthode. Bien que la méthode de prélèvement de raisins mise en œuvre ici ait permis de réduire l'hétérogénéité des baies au sein d'un lot, la matière première présente toutefois d'importantes variations.

La cinétique de maturation est très différente selon les paramètres climatiques. Un seul millésime n'est donc pas suffisant pour tirer des conclusions. Pour ces travaux, chaque méthode est évaluée sur deux millésimes.

84. Détermination d'une méthode pour caractériser la qualité globale du raisin

L'obtention d'une méthode capable de suivre simultanément les différents indicateurs de maturité serait une avancée importante pour la filière. Elle permettrait de mieux déterminer la qualité globale du raisin pendant le suivi de maturité et à la date de vendange.

La qualité globale du raisin est définie ici par les indicateurs identifiés comme pertinents pour suivre la maturation du raisin. Selon les résultats de la première étape de ces travaux, ils correspondront aux indicateurs de la maturité technologique, phénolique, « texturale » ou aux descripteurs sensoriels.

L'objectif est de rechercher une méthode capable d'estimer tous ces indicateurs. Il s'agit d'établir des modèles permettant d'expliquer une des maturités ciblée (par exemple la maturité phénolique) à partir des mesures d'une des méthodes considérées comme innovantes. Les critères « performance et précision » des modèles permettront de valider les méthodes.

Les méthodes envisagées correspondront aux méthodes identifiées comme capable de suivre la maturation du raisin pour différents terroirs. Les méthodes possibles peuvent être : la double compression, la spectroscopie VisNIR, la spectroscopie de fluorescence et l'analyse sensorielle.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE IV. MATERIELS ET METHODES.....	89
I. MATERIEL VEGETAL.....	89
I.1. CEPAGE ET PARCELLES	89
I.2. MILLESIMES	90
I.2.1. Millésime 2005 (Interloire, 2007).....	90
I.2.2. Millésime 2006 (Interloire, 2007).....	91
I.3. DATES DE PRELEVEMENT.....	92
I.4. ECHANTILLONNAGE DES BAIES.....	92
II. ANALYSES BIOCHIMIQUES DES RAISINS	94
II.1. ANALYSES DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : SUCRE ET ACIDE	94
II.1.1. Mesure de l'indice réfractométrique	94
II.1.2. Mesure du pH.....	94
II.1.3. Mesure de l'acidité totale.....	95
II.2. ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : LES COMPOSES PHENOLIQUES	95
II.2.1. Préparation des échantillons.....	95
II.2.2. Extraction à partir des pellicules des baies de raisin.....	96
II.2.3. Chromatographie liquide haute performance (CLHP).....	96
III. ANALYSES PHYSIQUES DES RAISINS	97
III.1. DOUBLE COMPRESSION	97
III.2. TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	98
III.2.1. Spectroscopie visible proche infrarouge ou VisNIR.....	98
III.2.2. Spectroscopie de fluorescence de surface	99
III.2.3. Prétraitement du signal.....	100
IV. ANALYSE SENSORIELLE DES RAISINS	101
IV.1. COMPOSITION DU PANEL	101
IV.2. DEROULEMENT ET PREPARATION DES SEANCES.....	101
IV.3. ANALYSE DESCRIPTIVE QUANTITATIVE	102
IV.3.1. Etape préliminaire	102
IV.3.2. Elaboration des descripteurs	102
IV.3.3. Entraînement des sujets.....	104
IV.3.4. Procédure du suivi sensoriel.....	105
V. TRAITEMENTS STATISTIQUES	106
V.1. BILAN DES ANALYSES REALISEES	106

V.2. TRAITEMENTS STATISTIQUES EVALUANT L'EFFICACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN	107
V.2.1. Traitements des données physico-chimiques	107
V.2.2. Traitements des données sensorielles.....	110
V.3. ESTIMATION DES INDICATEURS DE MATURATION DU RAISIN PAR LES METHODES INNOVANTES	111

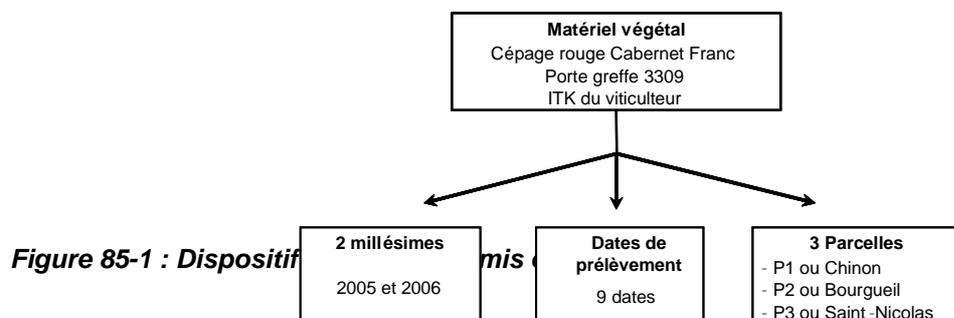
85. MATRIELS ET METHODES

Ce chapitre présente le dispositif expérimental utilisé pendant la thèse. Le matériel végétal est tout d'abord détaillé et comprend le type de cépage, les parcelles, les millésimes et les dates de prélèvement des raisins. Les techniques sensorielle et instrumentales développées pour suivre la maturation du raisin sont ensuite exposées. Enfin, la dernière partie évoque les traitements statistiques associés à chacune des étapes de la démarche scientifique.

86. Matériel végétal

L'étude porte sur des raisins de Cabernet franc issus de trois parcelles représentatives du Val de Loire (Figure 85-1). La capacité des méthodes développées ici pour suivre la maturation du raisin est évaluée sur neuf dates de prélèvement pour deux millésimes.

Les conditions de prélèvement et la méthode d'échantillonnage des raisins sont par ailleurs explicitées.



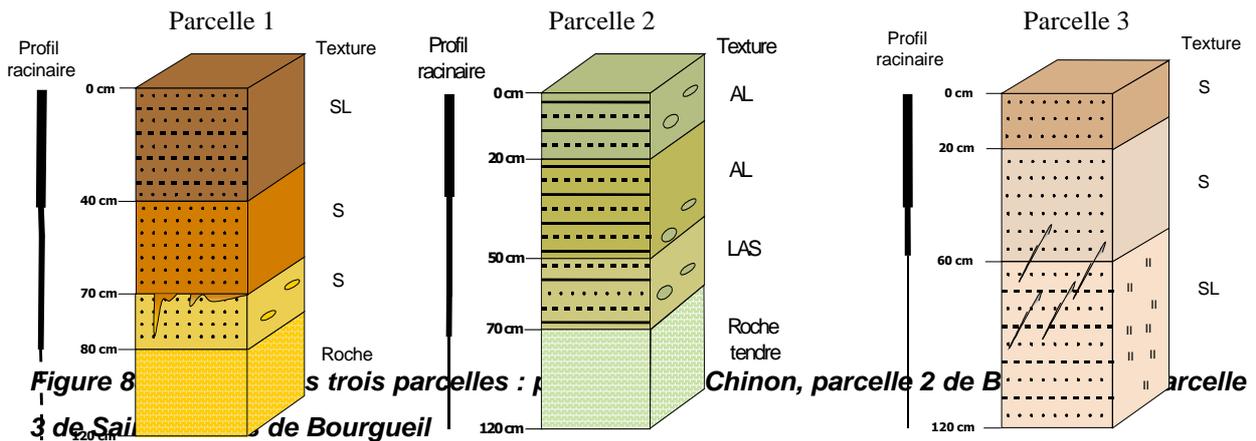
87. Cépage et parcelles

Les raisins sont issus du cépage rouge Cabernet franc, majoritaire dans le Val de Loire. Trois parcelles sont choisies au sein du réseau ITV comprenant au total 27 parcelles, partenaire de l'UMT VINITERA. Le choix s'est réalisé afin d'avoir trois AOC différentes (Chinon, Bourgueil et Saint-Nicolas de Bourgueil) et trois sols représentatifs de la zone viticole de Touraine. Par ailleurs, les trois parcelles comportent le même porte greffe 3309.

La Cellule Terroir d'Angers a établi les profils pédologiques et racinaires des trois parcelles (Figure 85-2). A partir des connaissances issues des travaux scientifiques établis par Morlat (1989), le potentiel de production par parcelle a pu être établi.

La parcelle 1 est une altération de sables calcaires à aspect falunier de Chinon. Cette parcelle est située dans une pente faible et son altitude est comprise entre 50 et 75 mètres. La profondeur du sol est de 90 cm. Le substrat sableux calcaire est friable et il permet un enracinement profond. Le drainage de la parcelle est très bon. La texture du sol est à dominante sableuse. Le pH du sol est élevé et la teneur en matières organiques est satisfaisante en surface. Le risque de chlorose ferrique est faible en surface et augmente avec l'apparition en profondeur du calcaire. La réserve utile en eau est faible.

En résumé, le potentiel de vigueur de la parcelle 1 est moyen et le potentiel de précocité est fort. Ce terroir présente ainsi une bonne aptitude à la production de vin rouge de garde, mais les millésimes avec un déficit hydrique sont sensibles.



La parcelle 2 est située sur de la craie sablo-limono-glaucconieuse et micacée du Turonien à Bourgueil. Cette parcelle est située dans une pente faible et son altitude est comprise entre 50 et 75 mètres. La profondeur du sol est de 70 cm. Le substrat crayeux est friable et il permet donc un enracinement profond. Le drainage est bon. La texture du sol est argilo-limoneuse en surface et limono-argilo-sableuse en profondeur. Le pH du sol est élevé et la teneur en matières organiques est satisfaisante en surface. Par contre, ce type de sol peut induire des risques de chlorose ferrique. La réserve utile en eau du sol est assez importante et peut être en cas de sécheresse complétée par le réservoir hydrique conséquent de la craie.

En résumé, le potentiel de vigueur de cette parcelle est donc élevé et le potentiel de précocité est jugé normal. Ce sol peut permettre des maturations poussées permettant l'élaboration de vins rouges de garde.

La parcelle 3 de Saint-Nicolas de Bourgueil est composée d'alluvions anciennes et sableuses. Elle se situe en plaine et son altitude est inférieure à 50 mètres. La profondeur du sol est très importante. Le drainage est contrairement aux autres types de sol, passable à faible. Des signes d'hydromorphie sont observés à faible profondeur. La texture est majoritairement sableuse avec une faible charge en cailloux. Ce sol est sensible au lessivage des éléments fertilisants. Le réservoir utile en eau du sol est peu important. Le risque de stress hydrique est grand lors de millésimes secs.

En résumé, le potentiel de vigueur de cette parcelle est normal et le potentiel de précocité est de normal à fort. Ce terroir présente une bonne aptitude à la production de vins légers et fruités grâce à sa maturité précoce.

88. Millésimes

Le suivi de maturation des baies de raisin de Cabernet franc porte sur deux millésimes : 2005 et 2006. Ces deux millésimes présentent des caractéristiques différentes (lumière, chaleur, humidité). Interloire a établi les spécificités de chacun de ces millésimes.

89. Millésime 2005 (Interloire, 2007)

Pour le Val de Loire, l'année 2005 se situe parmi les plus chaudes et les plus sèches depuis 30 ans. Les températures assez fraîches de l'hiver et le déficit pluviométrique ont favorisé le démarrage de la végétation avec une semaine d'avance au printemps.

La floraison s'est ensuite déroulée très rapidement, en 8 jours, aux alentours du 15 juin. Le déficit hydrique est alors de 50 % sur le vignoble. Il continue pendant l'été, avec des précipitations très inférieures à celles habituellement observées et des températures moyennes supérieures de 1 à 3 degrés. Cependant, la vigne a bien géré ce manque d'eau et le feuillage a peu souffert.

Le climat de septembre est exceptionnel et les quelques millimètres de pluies enregistrés à cette période ont permis de parfaire les maturités phénologiques. Sous le soleil, les vigneron ont récolté une vendange à maturité, particulièrement saine.

90. Millésime 2006 (Interloire, 2007)

Les conditions météorologiques printanières ont permis d'atteindre la pleine floraison à une date située dans la moyenne des 25 derniers millésimes. Les températures et l'ensoleillement exceptionnellement élevés de juillet ont eu pour principal effet d'enclencher un cycle physiologique accéléré. L'août « automnal » qui a suivi a permis une maturation lente des raisins. Le mois de septembre a été assez pluvieux et a contribué au développement du champignon *Botrytis cinerea* dans les parcelles sensibles. Les vendanges ont été assurées de façon rapide par les vigneron et ont permis de rentrer un maximum de raisins avant les fortes précipitations d'octobre. Au final, les rendements observés à la récolte sont moindres que les prévisions de récoltes initiales (env. 5% en moins).

Cependant, ces conditions ont permis d'assurer une belle qualité de vendanges.

Les Figures IV-3 et IV-4 présentent l'évolution des températures et des précipitations pendant les millésimes 2005 et 2006. La station météorologique de Chinon, proche des trois parcelles étudiées, a recueilli ces données. Les températures au mois d'août pour le millésime 2006 sont effectivement basses par rapport à 2005. Concernant les précipitations, le millésime 2005 apparaît très sec alors que pendant le millésime 2006, les précipitations ont été importantes à partir du mois de septembre.

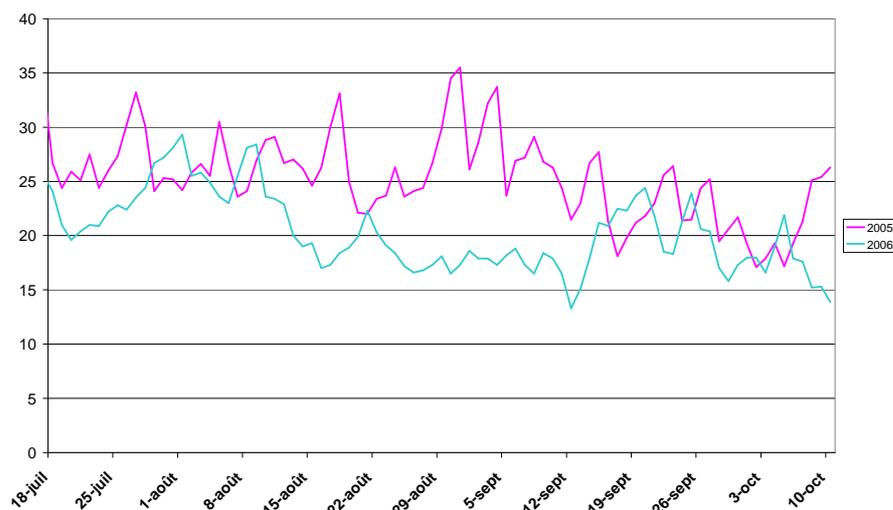


Figure 85-3 : Evolution des températures moyennes (en °C) à la station météorologique de Chinon (Source : Météo France)

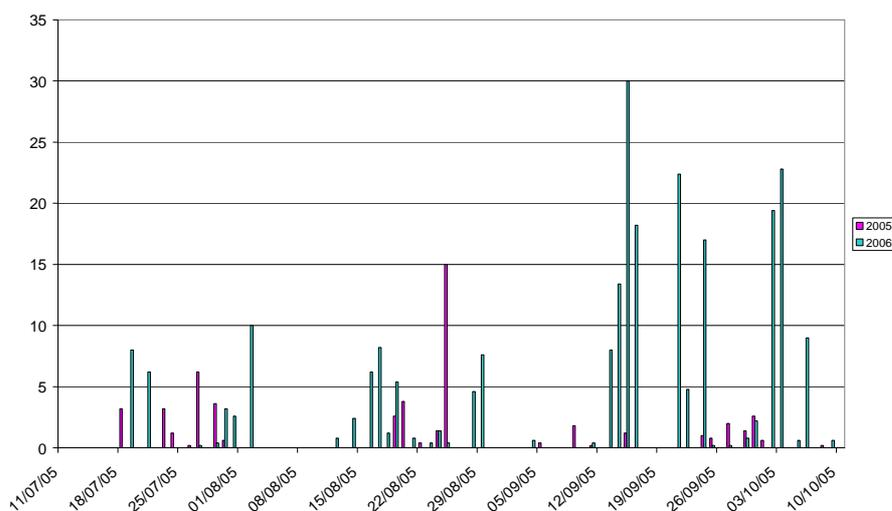


Figure 85-4 : Evolution des précipitations en mm à la station météorologique de Chinon (Source : Météo France)

91. Dates de prélèvement

Neuf prélèvements sont effectués sur les 3 parcelles pour chaque millésime (Tableau 85-1). Chaque prélèvement de raisin a lieu le lundi matin dans les mêmes conditions : deux mêmes personnes prélèvent les raisins entre 8h et 12h tout du long du suivi de maturité. Le point de référence pour comparer les deux millésimes est la fin de véraison, soit 100 % des baies vérees.

Les vignerons ont effectué les vendanges à des dates différentes pour les trois parcelles. En 2005, la date de vendange est espacée d'une semaine entre les trois parcelles. La première parcelle vendangée est P1 à Chinon (t5), ensuite P3 à Saint-Nicolas de Bourgueil (t6) et enfin P2 à Bourgueil (10 octobre). En 2006, le champignon *Botrytis cinerea* s'est développé sur les parcelles sensibles. Les parcelles 1 et 3 ont ainsi été vendangées prématurément le 25 septembre (t6). La parcelle 2 a moins souffert et les vendanges ont eu lieu le 2 octobre (t7).

Tableau 85-1 : Récapitulatif des dates de prélèvement pour les deux millésimes

Millésime 2005 ou A		Millésime 2006 ou B	
Code	Date de prélèvement	Code	Date de prélèvement
m2	8 août	m1	7 août
m1	15 août	t0	15 août : <i>fin véraison</i>
t0	22 août : <i>fin véraison</i>	t1	21 août
t1	29 août	t2	28 août
t2	5 septembre	t3	4 septembre
t3	12 septembre	t4	11 septembre
t4	19 septembre	t5	18 septembre
t5	26 septembre : <i>vendange de P1</i>	t6	25 septembre : <i>vendange de P1 et P3</i>
t6	3 octobre : <i>vendange de P3</i>	t7	2 octobre : <i>vendange de P2</i>

92. Echantillonnage des baies

Lors des expérimentations, l'échantillonnage des baies de raisin a un rôle majeur. Le choix de la méthode d'échantillonnage s'est porté ici sur une technique permettant de restreindre l'hétérogénéité des baies de raisin. En effet, l'objectif du dispositif expérimental est la mise en œuvre et la validation de méthodes innovantes. Des lots homogènes de raisin sont donc nécessaires pour valider dans un premier temps les méthodes.

La méthode de prélèvement retenue est celle de Carbonneau *et al.* (1991). Elle consiste à sélectionner les grappes de rang 1 sur un sarment médian le long du bois de taille (Figure 85-5). Les baies sont récoltées avec leur pédicelle par portion de grappes, alternativement dans les parties inférieure et supérieure des grappes.

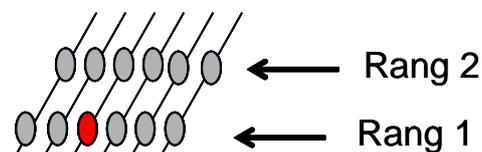


Figure 85-5 : Méthode d'échantillonnage : sélection de la grappe 1 du sarment médian.

Dans chaque parcelle, 611 ceps ont été sélectionnés pour le suivi de maturation. Les rangs appartenant aux rangs extrêmes et aux premiers portés de pieux sont écartés (Figure IV-6). Ces 611 ceps suffisent pour ne passer qu'une seule fois par cep au cours d'un millésime. Lors de passages successifs sur un même cep, la cinétique de maturation des baies de raisin est modifiée (Asselin, 1992). Pour chacun des neuf prélèvements, un tirage aléatoire des ceps est réalisé pour obtenir des lots de raisins représentatifs de la parcelle. Les baies sont ensuite prélevées avec leur pédicelle à raison de 6 baies par cep : 2 fois une portion de 3 baies. Les baies sont déposées dans des boîtes en plastique et ne sont pas superposées les unes sur les autres. Cette technique permet de préserver les baies de raisin, notamment pour les mesures mécaniques.

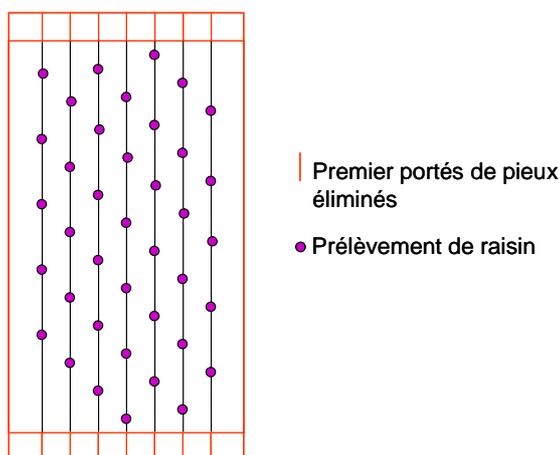
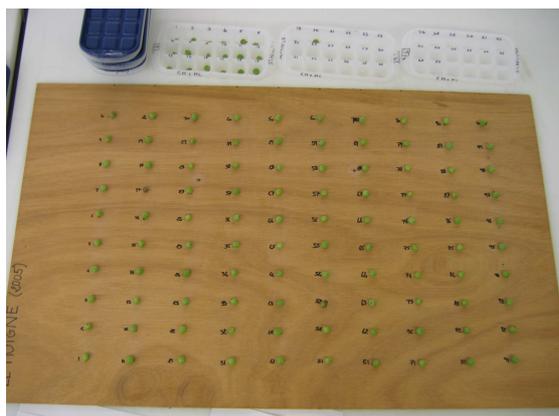


Figure 85-6 : Représentation des prélèvements effectués sur une parcelle

Pendant le transport, les baies sont stockées dans une glacière à une température d'environ 10°C. Une fois les baies récoltées et arrivées au laboratoire, elles sont lavées à l'eau, puis réparties en sous lots de 50 baies grâce à une planchette comportant 100 trous (Figure 85-7). Pour chaque prélèvement, un tirage aléatoire est réalisé en fonction du nombre de sous lots que l'on souhaite élaborer, afin d'obtenir et de répartir les baies de façon homogène. Par exemple, si on souhaite 10 lots de 20 baies, deux planches de 100 trous sont réalisées. Dans chaque planche, dix baies sont tirées aléatoirement et associées à un lot.



10 x 10 baies

Figure 85-7 : Planche à trou

Les baies sont enfin stockées en chambre froide à 10°C avant la réalisation des mesures sur baies fraîches. Concernant les mesures sur baies congelées, les baies sont tout de suite congelées à -20°C après l'élaboration des sous lots .

93. *Analyses biochimiques des raisins*

Les analyses biochimiques comprennent les mesures classiques caractérisant la maturité technologique (sucre et acide) et la maturité phénolique (composés phénoliques) des raisins.

94. *Analyses des marqueurs biochimiques classiques : sucre et acide*

Les analyses classiques comprennent la mesure de l'indice réfractométrique, du pH et de l'acidité totale. Pour chaque date de prélèvement et chaque parcelle, ces mesures sont réalisées à partir d'un lot de 50 baies, deux jours après le prélèvement de raisin (mercredi).

95. *Mesure de l'indice réfractométrique*

La réfractométrie permet de mesurer la quantité de sucre et plus précisément de matière sèche soluble présente dans le jus de raisin. La mesure est effectuée à l'aide d'un réfractomètre digital (Atago, France) sur quelques gouttes du jus de raisin, et s'exprime en °Brix (1° Brix correspondant à environ 1 g de saccharose dilué dans 100 g d'eau).

Un lot de 50 baies de raisin est broyé dans un mortier. Le jus récupéré est filtré (125 mm, Whatman, Angleterre) et la mesure réfractométrique est réalisée sur ce jus. Trois répétitions sont effectuées pour chaque lot.

96. *Mesure du pH*

Le pH des jus de raisin est mesuré à température ambiante avec des sondes de pH Mettler (Mettler Toledo, France). Trois répétitions de chaque mesure sont réalisées.

97. Mesure de l'acidité totale

L'acidité totale correspond à la somme des formes libres de tous les acides présents. En France, elle est exprimée en gramme d'acide sulfurique par litre.

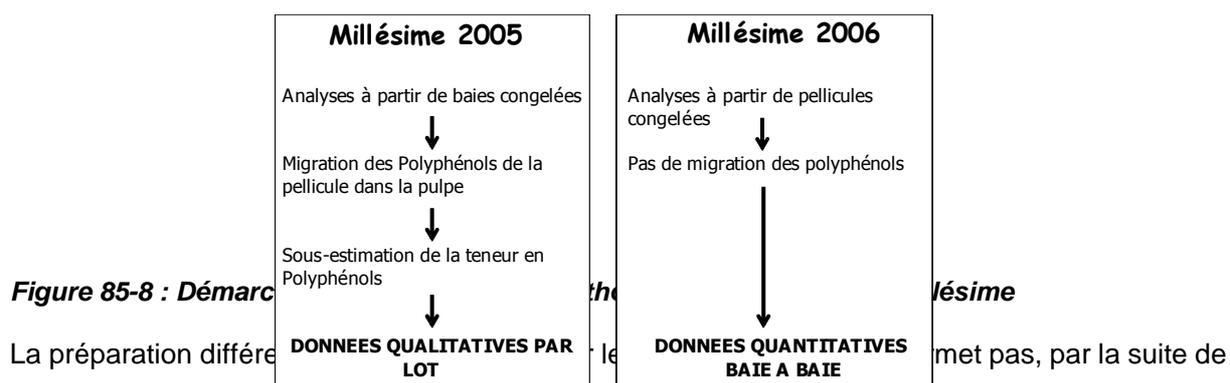
L'acidité totale est dosée à partir de 2 mL de jus de raisin. Après l'ajout de deux gouttes de bleu de bromothymole, le volume de NaOH à 0,1 moles est recherché afin d'obtenir un virage bleu-vert. Trois répétitions sont également effectuées pour chaque mesure.

98. Analyse des marqueurs biochimiques classiques : les composés phénoliques

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) se révèle très efficace dans la séparation des composés phénoliques du raisin et du vin (Wulf *et al.*, 1976 ; Wulf *et al.*, 1980 ; Cheynier *et al.*, 1986). Cette méthode d'analyse chimique est donc appliquée ici pour caractériser l'évolution de chaque forme d'anthocyanes pendant la maturation du raisin ainsi que les polyphénols totaux.

99. Préparation des échantillons

Deux approches différentes sont employées pour chaque millésime (Figure IV-8). Concernant le millésime 2005, les analyses sont réalisées sur des lots de raisin de 50 baies. Les baies de raisin entières ont été congelées directement à -20°C lors des prélèvements. Une première étape consiste à peler les pellicules congelées. Lors de cette phase de dépiotage, nous avons constaté une migration des anthocyanes de la pellicule vers la pulpe. Le stockage de baie entière dans le congélateur est responsable de cette migration. Les résultats obtenus ne représentent donc pas la quantité réelle d'anthocyanes dans la pellicule. Les données sont donc qualitatives pour 2005 et nous avons considéré que la migration des anthocyanes a été identique pour tous les lots. En 2006, la préparation des échantillons est réalisée dans des conditions différentes. Le dépiotage est effectué sur baies fraîches le lendemain des prélèvements de raisin, et les pellicules sont donc ensuite congelées. Les résultats traduisent ainsi la quantité réelle d'anthocyanes dans la pellicule. Par ailleurs, les analyses sont effectuées baie à baie en 2006 et permettent ainsi d'étudier l'hétérogénéité des anthocyanes dans un lot comprenant 50 baies. L'étude de l'hétérogénéité des anthocyanes au sein d'un lot de 50 baies est une approche originale et n'a pas encore été étudiée jusqu'à présent.



La préparation différencie les deux millésimes de façon quantitative. Cependant, la cinétique d'évolution des anthocyanes est étudiée pour chaque millésime.

Les mesures sont réalisées à partir de la date t0 pour le millésime 2005 et à partir de la date t1 pour le millésime 2006. Trois répétitions sont effectuées par lot en 2005, correspondant à 63 échantillons (7 dates x 3 parcelles x 3 répétitions). En 2006, les analyses sont réalisées baie par baie : 1050 échantillons sont analysés (7 dates x 3 parcelles x 50 baies).

100. Extraction à partir des pellicules des baies de raisin

La méthode d'extraction a été optimisée au laboratoire pour des échantillons de faible quantité (environ 35 mg) (Figure IV-9). Les analyses sont effectuées sur des échantillons congelés. Les pellicules sont lyophilisées pendant 72 heures. Elles sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur à billes (MM200, Retsch) à 27 Hz pendant 10 secondes. Les broyats sont extraits une première fois avec 2 mL de méthanol. Une deuxième extraction est effectuée successivement deux fois avec 3 mL d'acétone/eau/TFA (70,30, 0,05), v/v/v). Les surnageants sont récoltés après une attente de 10 minutes avant le début de chaque extraction. Les trois surnageants sont regroupés et évaporés à sec à l'aide d'un génévac à 30°C. Les extraits sont enfin repris dans 1,5 mL de méthanol/eau/HCl (10/89/1, v/v/v) et filtrés (PTFE, 0,45 µm) avant injection en CLHP.

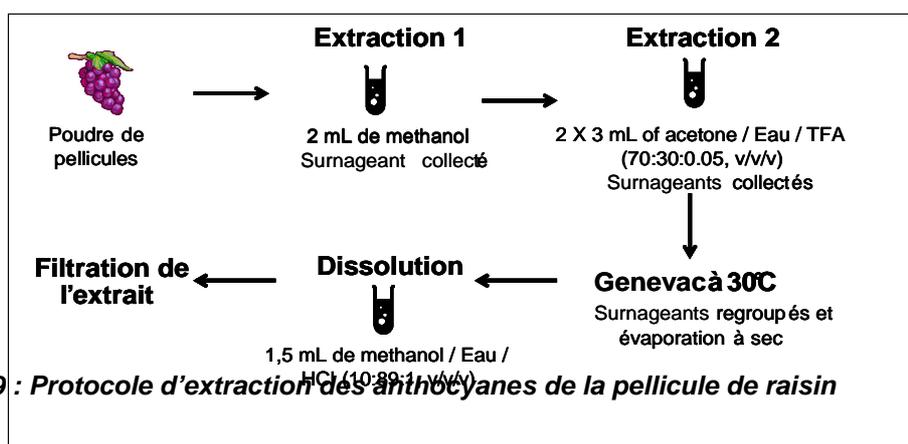


Figure 85-9 : Protocole d'extraction des anthocyanes de la pellicule de raisin

101. Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les échantillons sont injectés à raison de 5 µL dans le système de CLHP (Agilent 1100, Allemagne), équipé d'une barrette de diode (DAD) balayant le spectre visible. La colonne utilisée est une colonne en phase inverse Nucléodur C18 Gravity, taille des particules 5 µm, taille des pores 110 Å, 250 x 4,6 mm (Macherey Nagel, Allemagne). La température du four est fixée à 30°C. Un gradient linéaire d'élution, mélange d'éluant A (eau/acide formique, 95 :5, v/v) et d'éluant B (acétonitrile/eau/acide formique, 80 :15 :5, v/v/v) est optimisé pour pouvoir doser un maximum de composés phénoliques en un temps minimum (Tableau 85-2). Ce gradient d'élution est suivi d'une phase de nettoyage de 5 min à 80% d'éluant B, puis une phase de 5 min de rééquilibrage pour revenir aux conditions initiales. Le débit de la phase mobile est de 1 mL / min.

Tableau 85-2 : Gradient linéaire d'élution

Temps (min)	% A	% B
0	97	3
7	97	3
20	87	13
23	86	14
34	80	20
38	80	20
45	76	24
54	65	35

Les chromatogrammes sont enregistrés et les données traitées à l'aide du logiciel de la CLHP (Agilent, 1100). Les composés phénoliques sont identifiés grâce à leur temps de rétention et à leur spectre UV/visible par comparaison avec des standards. Une calibration de ces standards permet une quantification des composés phénoliques retenus comme marqueurs dans cette étude. La malvidine-3-O-glucoside (SIGMA) a permis de quantifier les différentes formes d'anthocyanes à 520 nm (Figure 85-10) et la catéchine (SIGMA) de quantifier les polyphénols totaux à 280 nm.

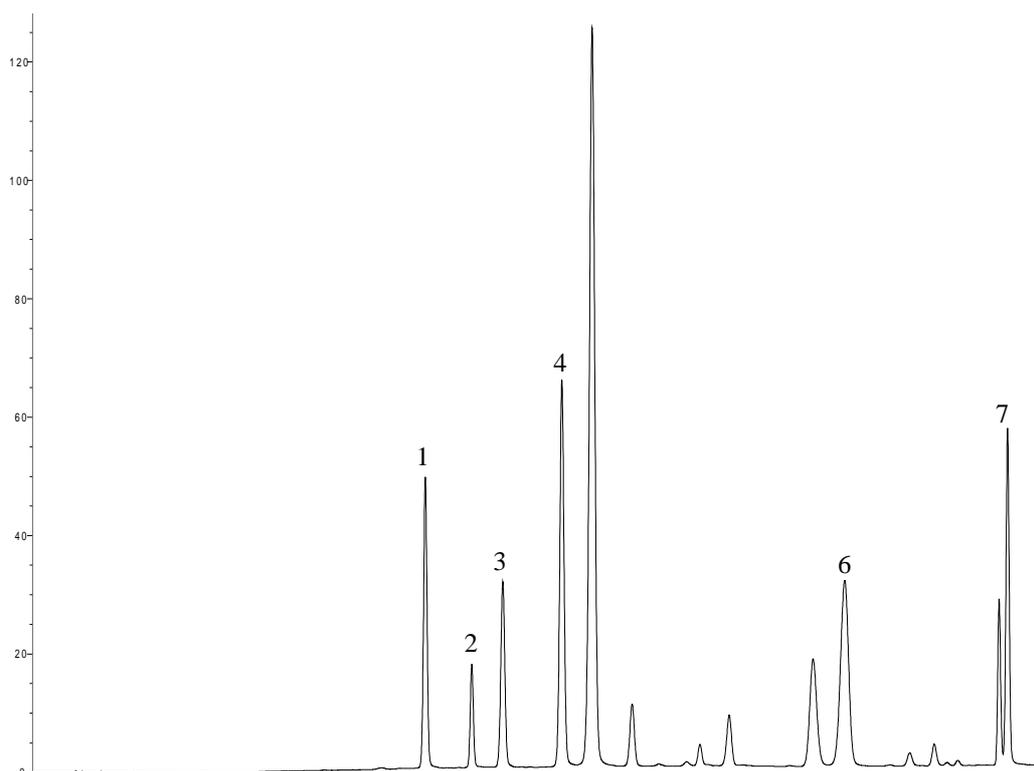


Figure 85-10 : Chromatogramme obtenu à 520 nm (1=delphinidine3G, 2=cyanidine3G, 3=petudine3G, 4=péonidine3G, 5=malvidine3G, 6=malvidine-Ac, 7= Malvidine-Coum).

102. Analyses physiques des raisins

Trois techniques de mesures physiques innovantes sont mises en œuvre pour caractériser les baies de raisin pendant leur maturation : la double compression, la spectroscopie visible proche infrarouge et la spectroscopie de fluorescence frontale (Figure 85-11). Des lots de raisins identiques (50) sont analysés successivement en double compression, puis en spectroscopie VisNIR. Pour la spectroscopie de fluorescence, des lots différents de raisin de 20 baies sont utilisés.

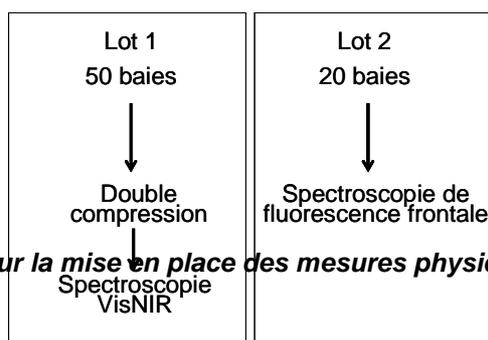


Figure 85-11 : Démarche pour la mise en place des mesures physiques

103. Double compression

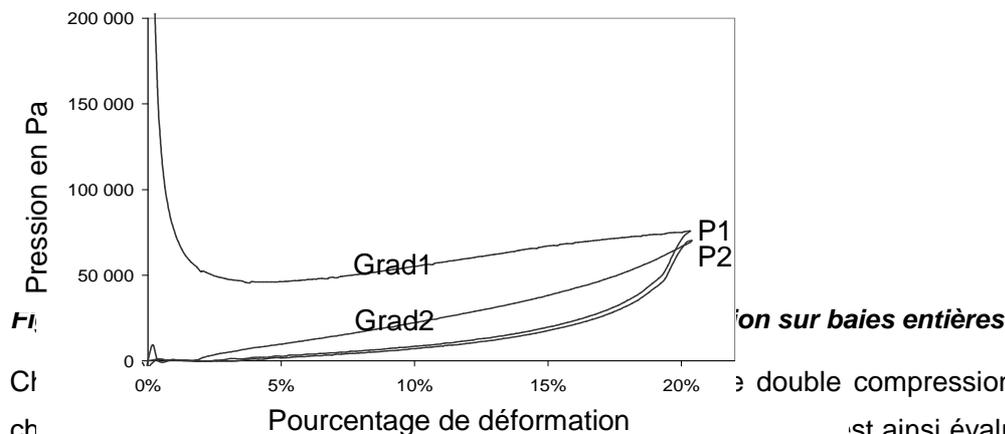
La double compression est sélectionnée pour déterminer les propriétés mécaniques des raisins. En effet, elle présente l'avantage de caractériser le comportement global du fruit et d'être non destructive, contrairement à la pénétrométrie.

Les mesures mécaniques sont effectuées à l'aide de la machine de traction universelle (MTS Universal, modèle Synergie 200H), équipée d'une sonde cylindrique à extrémité plane de 15 mm de diamètre. Le fruit est comprimé au niveau équatorial à une vitesse constante de 50 mm/min à 20 % par rapport à la hauteur de la baie de raisin. Ces paramètres sont choisis à partir des

travaux de Grotte *et al.* (2001). La vitesse et le taux de pourcentage de la double compression ont fait par ailleurs l'objet d'un plan d'expérience au laboratoire pendant le millésime 2005. Les paramètres retenus ici (20 % de déformation à 50mm/min) se sont révélés les plus discriminants pour suivre le comportement mécanique des baies de raisin pendant la maturation du millésime 2005.

La mesure comprend deux cycles de compression et chaque cycle est caractérisé par une phase de charge (compression) et une phase de décharge (décompression). Les courbes **pression=f (taux de déformation)** sont analysées et huit paramètres sont extraits de la courbe (Figure 85-12) :

- la pression maximale de la 1^{ère} compression ou P1, mesurée en Pa ;
- la pression maximale de la 2^{ème} compression ou P2, mesurée en Pa ;
- le travail lié au premier cycle de compression ou W1, mesuré en J/m² ;
- le travail lié au second cycle de compression ou W2, mesuré en J/m² ;
- la pente de la 1^{ère} compression ou Grad1 ;
- la pente de la 2^{ème} compression ou Grad2 ;
- deux paramètres secondaires sont ensuite étudiés : la cohésion qui est le rapport entre W2 et W1, et le caractère gommeux qui est le produit entre P1 et la cohésion.



La double compression est réalisée sur chaque baie de raisin et ainsi évaluée. Pour chaque date de prélèvement et chaque parcelle, les analyses mécaniques sont effectuées.

104. Techniques spectroscopiques

Deux techniques spectroscopiques émergentes et innovantes pour la filière vitivinicole sont appliquées pour suivre la maturation des baies de raisin : la spectroscopie visible proche infrarouge et la spectroscopie de fluorescence frontale. Le recueil des données spectrales a l'avantage d'être rapide tandis que leur analyse et leur interprétation sont nettement plus longues et nécessitent des outils statistiques spécifiques.

105. Spectroscopie visible proche infrarouge ou VisNIR

La collection des spectres VisNIR est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre *NirSystems 6500* (Perstorp Analytical, Nanterre, France). L'appareil est utilisé en mode réflexion. Les longueurs d'ondes de l'appareil disponible s'étendent d'une gamme commençant dans le visible (400 à 800 nm) et se terminant dans le proche

infrarouge (800 à 2500 nm). Le pas de mesure de l'appareil est de 2 nm. Les données sont extraites sous la forme de fichiers d'extension '.DAT'. Ces fichiers sont exploitables sur le logiciel Matlab qui permet une organisation des données sous la forme d'une matrice. Les colonnes contiennent les 1050 pas de longueurs d'onde et les lignes contiennent les mesures.

La baie de raisin est placée dans un portoir circulaire se situant au dessus de la fenêtre du spectrophotomètre. Deux mesures spectrales sont réalisées sur deux faces opposées de la baie. Chaque lot analysé comprend également 50 baies de raisin et il est analysé avant d'appliquer la double compression. Pour chaque date de prélèvement et chaque parcelle, les spectres VisNIR sont enregistrés sur 50 baies de raisin individuelles (Figure 85-13).

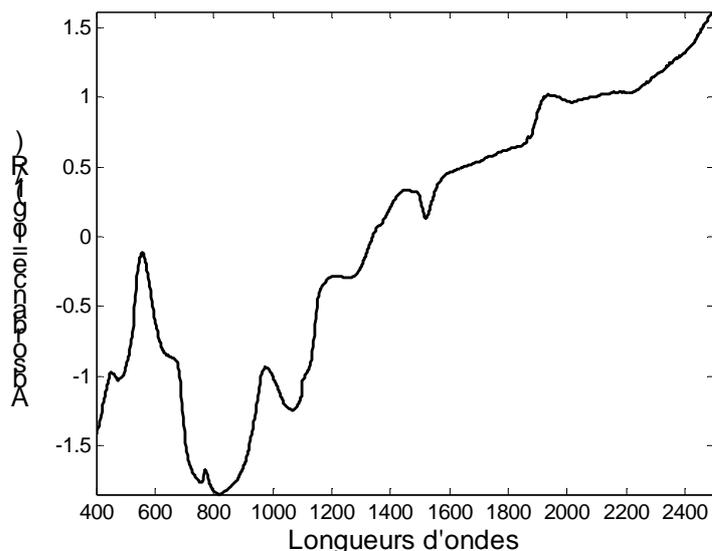


Figure 85-13 : Exemple d'une spectre d'absorption VisNIR d'une baie de raisin

106. Spectroscopie de fluorescence de surface

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie de fluorescence frontale est appliquée aux raisins de façon exploratoire. En effet, les conditions expérimentales se basent sur celles décrites par Dufour *et al.* (2005). De plus, les analyses portent uniquement sur les pellicules de raisin. Si les résultats s'avèrent pertinents, un système pourra être envisagé afin de réaliser la mesure sur baie entière.

Les spectres de fluorescence sont enregistrés par un spectrofluorimètre FluoroMax2 (Spex-Jobin Yvon, Longjumeau, France) équipé d'un dispositif de fluorescence frontale. L'angle d'incidence est réglé à 56° de manière à minimiser la lumière réfléchie et les phénomènes de dispersion. Les pellicules des baies de raisin sont décongelées puis placées entre lamelles de quartz. Les spectres sont enregistrés à une température de 20°C. Les spectres d'excitation (250 à 340 nm) sont enregistrés avec une longueur d'onde d'émission de 350 nm. Ces longueurs d'ondes sont choisies d'après une étude préliminaire sur le vin dans le cadre du programme européen TYPIC (Dufour *et al.*, 2005). Tous les spectres sont corrigés en excitation en utilisant une cellule de rhodamine dans le canal de référence. Pour chaque lot de raisin, 20 spectres sont enregistrés correspondant à 20 pellicules différentes (Figure 85-14).

Pour le millésime 2005, cette technique spectroscopique est considérée comme une étude préliminaire. Les analyses sont donc réalisées sur un nombre réduit de prélèvements : m2 (avant

véraison), t1 (une semaine après la fin de véraison) et t3 à t6 (dates de fin de maturation). Tandis qu'en 2006, les analyses de fluorescence sont effectuées sur l'ensemble des dates de prélèvement (neuf dates).

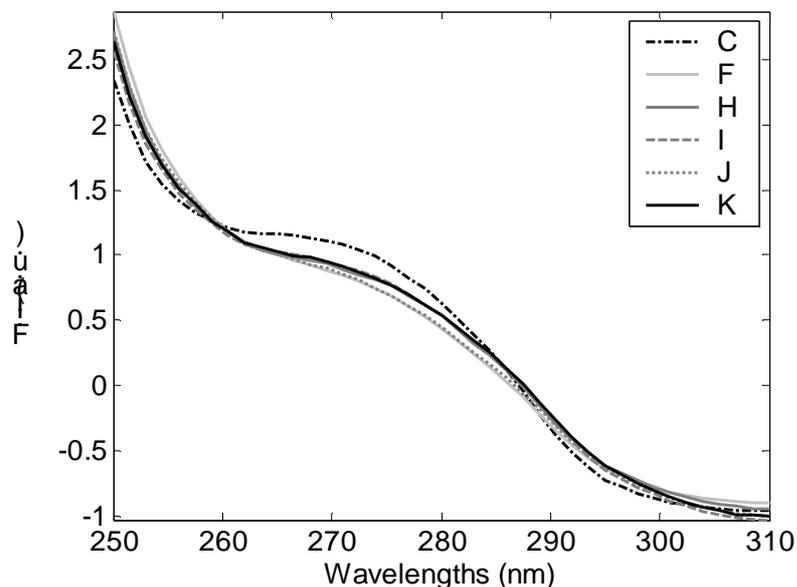


Figure 85-14 : Exemple d'un spectre d'excitation d'une baie de raisin

107. Prétraitement du signal

Le signal spectral proche infrarouge et de fluorescence subit un prétraitement afin de minimiser les variations incontrôlées de l'intensité spectrale. Ainsi, seules les différences spectrales dues à la variabilité du raisin sont exploitées. La méthode nommée *Standard Normal Variate* (SNV) est utilisée. Elle a été mise au point par Barnes *et al.* (1989). La correction du spectre est donnée par l'équation suivante.

$$x_{cor_{ij}} = \frac{(x_{ij} - \bar{x}_i)}{\sqrt{\sum_{k=1}^p (x_k - \bar{x})^2}}$$

Avec x_{ij} représentant l'absorbance de spectre i mesuré à une longueur d'onde j , \bar{x}_i la valeur moyenne de l'absorption du spectre non corrigé. Le dénominateur de cette équation représente l'écart type des éléments de x du spectre proche infrarouge. Cette relation permet de réduire fortement les variations d'intensité générale des spectres et d'établir une ligne de base (Figure 85-15).

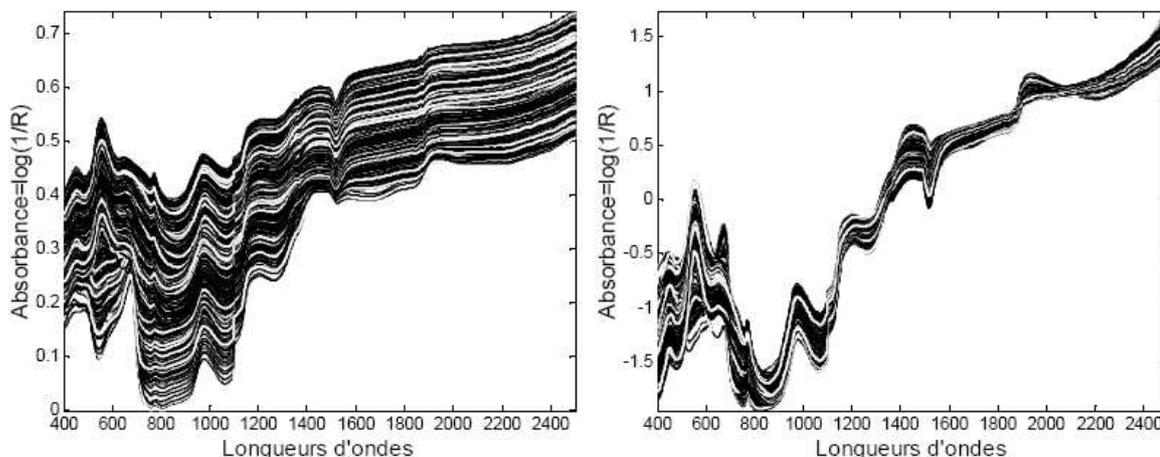


Figure 85-15 : Spectres VisNIR bruts sans correction et spectres VisNIR corrigés par SNV

108. Analyse sensorielle des raisins

La méthode du profil conventionnel est appliquée aux baies de raisin. L'objectif est de développer une méthode permettant un suivi global des différents types de maturité du raisin (phénolique, technologique, aromatique et texturale). Plusieurs problèmes méthodologiques sont apparus lors de cette étude, notamment ceux liés à la saisonnalité, à l'hétérogénéité et à la conservation des baies de raisin.

109. Composition du panel

Deux panels entraînés sont constitués afin de réaliser les analyses descriptives correspondant aux suivis de maturation pendant les millésimes 2005 et 2006.

Le panel du millésime 2005 est constitué de 12 personnes (2 hommes et 10 femmes, âgés de 22 à 51 ans) travaillant au laboratoire GRAPPE à Angers. Le panel du millésime 2006 comprend quant à lui 16 personnes (3 hommes et 13 femmes, âgés de 23 à 52 ans) travaillant au laboratoire GRAPPE à Angers et à l'INRA d'Angers. Neuf personnes du panel de 2006 font partie du panel de 2005. Les sujets sont recrutés selon leur motivation et leur disponibilité pour poursuivre une étude de 4 mois à raison d'une à deux séances par semaine. Neuf d'entre eux ont déjà participé à des tests sensoriels sur différents produits en 2005, et dix en 2006.

110. Déroulement et préparation des séances

Les séances ont lieu pendant une période de quatre mois tous les mardis de 11h à 12h. Au total, les sujets ont eu 11 heures d'entraînement pour cette étude pour chaque millésime.

Pendant deux mois (mai et juin), le panel est entraîné une fois par semaine : neuf séances d'entraînement ont lieu. Fin août, les juges assistent à deux nouvelles séances d'entraînement avant de commencer les profils sensoriels. En septembre et octobre, le panel réalise les profils sensoriels des baies de raisin une fois par semaine jusqu'à la fin des prélèvements de raisin. Les séances sensorielles se déroulent dans une salle d'analyse sensorielle normalisée, où la température et l'éclairage sont contrôlés. Les cabines individuelles sont équipées de matériel informatique et du système Fizz (Biosystèmes®, 1990). Ce logiciel permet la saisie directe des réponses des sujets ainsi que le recueil de leurs réponses. Pour les profils sensoriels, la notation se fait sur des échelles linéaires non structurées s'échelonnant de « pas du tout » intense à « extrêmement » intense ; les notes sont ensuite transcrites en scores de 0 à 10 par le système Fizz. De l'eau (Cristalline) et des cracottes (Lu) sont à disposition des sujets pour se rincer la bouche entre chaque produit.

Les baies de raisin sont récoltées la veille de la séance sensorielle et sont stockées pendant une nuit en chambre froide à 10°C. Les baies de raisin sont sorties trois heures avant le début de la séance afin de les mettre à température ambiante.

Les échantillons sont codés par des nombres à trois chiffres aléatoires et sont présentés dans des assiettes en plastique compartimentées. Pour les profils, l'ordre de présentation des échantillons par juge est équilibré selon un carré latin. L'ordre de présentation des produits est ensuite renouvelé par juge d'une séance à une autre.

111. *Analyse descriptive quantitative*

112. **Etape préliminaire**

Trois professionnels de la filière vitivinicole sont interviewés avant de commencer l'étude sensorielle sur les baies de raisin de Cabernet franc. L'objectif est de recueillir leur expertise sur la dégustation des raisins. Les personnes sélectionnées sont des personnes reconnues par la filière vitivinicole du Val de Loire et pratiquent la dégustation des baies de raisin sur le terrain pour le suivi de maturation depuis au moins cinq ans. Clément Barrault (GDDV, 49), Jean Max Manceau (Régisseur du château de la Grille à Chinon et président à la commission technique d'Interloire) et Christian Papin (Vigneron à Saint-Mélaine-sur-Aubance) sont donc interrogés. Après chaque interview, un compte rendu est réalisé pour élaborer une grille de dégustation des baies de raisin selon les habitudes de chacune des personnes. Les principaux descripteurs utilisés par les professionnels sur le cépage Cabernet Franc sont ainsi recueillis.

Cette étape préliminaire permet de générer des descripteurs sur l'espace produit comprenant des baies non mûres et des baies mûres. Le raisin est un fruit saisonnier et la génération de termes sur l'espace produit n'est pas possible avec le panel sensoriel.

113. **Elaboration des descripteurs**

L'élaboration des descripteurs s'est déroulée lors de la création du premier panel pour le millésime 2005. L'établissement de la liste des descripteurs s'est décomposé en plusieurs étapes : la génération des descripteurs, la réduction du nombre de descripteurs et l'élaboration des définitions et des protocoles d'évaluation des descripteurs.

La génération des descripteurs s'est déroulée en deux séances. Dans un premier temps, les panélistes ont généré individuellement des descripteurs de texture sur six types de raisins choisis pour leur diversité de texture (raisins de Cabernet franc congelés, raisins de table noirs, rosés et blancs). La dégustation est basée en deux phases distinctes : descripteurs évalués visuellement et au toucher et descripteurs évalués en bouche. L'ensemble des descripteurs est généré sur les quatre compartiments de la baie de raisin : la baie entière, la pellicule, la pulpe et les pépins. Ensuite, une deuxième séance a permis de générer les descripteurs de flaveur sur deux types de raisin (raisins de Cabernet franc congelés et raisins de table noirs). Les descripteurs sont générés au nez pour évaluer les odeurs, puis en bouche pour les arômes. Les panélistes sont libres de donner leurs impressions résiduelles en bouche. Au final, 79 descripteurs sont générés par les panélistes.

La réduction du nombre de descripteurs générés par les sujets s'est déroulée de façon qualitative. Les termes hédoniques sont tout d'abord enlevés ainsi que les termes cités par un seul sujet ou pour un seul produit. Après cette phase, le choix des descripteurs est établi par consensus du panel. L'animateur oriente les discussions en prenant en compte les descripteurs générés par les professionnels de la filière. Trente descripteurs sont au final retenus pour l'étude sensorielle du suivi de maturation des baies de raisin.

L'élaboration des définitions et des protocoles commence dès la phase de réduction du nombre de descripteurs. La difficulté repose sur l'indisponibilité des raisins pendant cette phase.

En effet, au mois de mai, il est impossible d'avoir des raisins de cuve mûrs et pas mûrs. Des produits de substitution sont donc recherchés. Les définitions sont établies en consensus avec le panel à partir de produits de substitution. Concernant les références, des fruits de même calibre sont utilisés pour établir certaines définitions de texture : les raisins de table, la tomate cerise, le kumquat ou la cerise. Pour les odeurs et les arômes, des composés d'arômes et des produits alimentaires (cas de l'arôme confiture) servent de référence. Pour les saveurs et la sensation d'astringence, des molécules sapides sont utilisées comme référence, soit dans de l'eau, soit dans du jus de raisin.

Le Tableau 85-3 présente les trente descripteurs retenus ainsi que leurs définitions et leurs références. Cinq baies de raisin sont nécessaires afin de réaliser un profil sensoriel. Le juge tire au hasard une baie parmi les cinq pour évaluer les descripteurs correspondant à la Baie 1 et ainsi de suite jusqu'à la Baie 5.

Tableau 85-3 : Liste des 30 descripteurs du profil sensoriel (Le Moigne et al., 2008)

	Descripteurs	Définitions et références
Baie 1	Flétrissement	Borne + : "Raisins de Corinthe"
	Elasticité	Rapidité de récupération de la baie après lui avoir appliqué une force entre les deux doigts Borne + : tomate cerise
	Résistance au toucher	Résistance du fruit à la pression exercée par les doigts Borne - : cerise très mûre
	Force à détacher le pédicelle	Force nécessaire pour détacher le pédicelle en appliquant une faible pression sur la baie entre les deux doigts
	Intensité odorante	Intensité globale au niveau du pédicelle
	Odeur végétale	Cis-3-hexenal (70 mg/L dans de l'eau) et IBMP (50 mg/L dans de l'eau)
	Odeur fruitée	Limonène (100 mg/L dans de l'eau) et Damascenone (50 mg/L dans de l'eau)
	Odeur confiture	Confiture de cerise (5g)
	Sucre de la baie	Saccharose (30g/L dans du jus de raisin)
Acidité de la baie	Acides tartrique et malique (3g/L dans du jus de raisin)	
Baie 2	Croquant	Force nécessaire pour que le grain se brise entre les incisives sans le pédicelle Borne - : cerise très mûre
Baie 3	Fermeté en bouche	Force nécessaire pour éclater la baie entre la langue et le palais Borne - : cerise très mûre
	Jutosité de la baie	Quantité de jus libérée par la baie
	Gélatineux de la baie	Quantité de gélatine libérée par la baie
Baie 4	Intensité aromatique	Intensité globale perçue pendant la mastication de la baie
	Arôme végétal	Cis-3-hexenal (70 mg/L dans de l'eau) et IBMP (50 mg/L dans de l'eau)
	Arôme fruité	Limonène (100 mg/L dans de l'eau) et Damascenone (50 mg/L dans de l'eau)
	Arôme confiture	Confiture de cerise (5 g)
Baie 5 - Pellicule	Epaisseur de la pellicule	Évaluée entre la langue et le palais
	Dilacération	Capacité de la pellicule à se décomposer
	Acidité	Acides tartrique et malique (1 g/L dans de l'eau)
	Amertume	Caféine (0,5 g/L dans de l'eau)
	Astringence	Aluminium potassium sulfate (1 g/L dans de l'eau)
Pépins	Intensité aromatique	Intensité globale perçue
	Arôme végétal	Cis-3-hexenal (70 mg/L dans de l'eau) et IBMP (50 mg/L dans de l'eau)
	Arôme torréfié	Furaneol (300 mg/L dans de l'eau)
	Amertume	Caféine (1 g/L dans de l'eau)
	Astringence	Aluminium potassium sulfate (1 g/L dans de l'eau)
	Dureté	Force nécessaire pour que le pépin se brise entre les molaires
	Craquant	Capacité du pépin à se briser en plein de morceaux et évolution du bruit qui en résulte Borne - : pépins de melon Borne+ : pépins de raisin mûrs, de kiwi et de figue

Parmi les trente descripteurs retenus, trois descripteurs permettent de décrire la maturité technologique, quatre la maturité phénolique, onze la maturité aromatique et douze la maturité « texturale » des baies de raisin.

114. Entraînement des sujets

Au cours de neuf séances, les sujets sont entraînés à l'analyse sensorielle et sensibilisés aux sensations gustatives, olfactives et aux sensations de texture. Ils développent ainsi leur aptitude à détecter, reconnaître et décrire les stimuli sensoriels. L'objectif de cet entraînement est d'obtenir un panel de bon niveau, répétable, sensible et discriminant. Les différentes étapes de cet entraînement sont présentées :

- **Apprentissage des saveurs et de la sensation d'astringence dans l'eau et le jus de raisin**

Six séances permettent de se consacrer à l'entraînement des saveurs. Les juges doivent identifier et mémoriser des solutions aqueuses sucrées, amères, acides et salées. Puis, leurs seuils de perception et de reconnaissance pour la sensation d'astringence et les saveurs acide, sucrée et amère sont mesurés (Afnor NF V 09-002). Les sujets sont ensuite confrontés à une épreuve de classement, suivie d'une épreuve de notation sur échelle des intensités :

- **de la sensation d'astringence et de la saveur amère dans de l'eau (eaux identiques avec une concentration croissante des molécules sapides)**
- **des saveurs sucrée et acide dans des séries de jus de raisin (jus de raisin identiques avec une concentration croissante des molécules sapides, à 150 g/L de sucre)**

Les concentrations des molécules sapides sont choisies en fonction de leur évolution pendant la maturation des baies de raisin (Tableau 85-4). L'espace produit de l'entraînement se rapproche ainsi au mieux du véritable espace produit.

Tableau 85-4 : Gamme de concentration utilisée en molécule sapide

Molécules sapides	Concentrations
Saveur sucrée (saccharose)	0 à 18 g/L
Saveur acide (acide tartrique et malique)	0 à 1,9 g/L
Saveur amère (caféine)	0 à 1,3 g/L
Sensation d'astringence (aluminium potassium sulfate)	0 à 2,5 g/L

- **Apprentissage des descripteurs de texture des baies de raisin et des pépins**

Quatre séances y sont consacrées. Des baies de raisin à maturité et des fruits de volumes identiques ou proches sont testés de manière à représenter les textures extrêmes pour les descripteurs reliés à la baie, à la pellicule et aux pépins (Tableau 85-5). Des raisins de Cabernet franc décongelés sont systématiquement présentés aux panélistes bien que leur texture ne soit plus du tout représentative. Ils sont nettement plus petits que les raisins de table et leur présence permet de rappeler l'objectif final aux panélistes : évaluer les caractéristiques sensorielles de baies de raisin de Cabernet franc.

Tableau 85-5 : Fruits utilisés pour les descripteurs de texture

Descripteurs liés à la baie	Descripteurs liés à la pellicule	Descripteurs liés aux pépins
Tomate cerise Cerise Raisins de table Raisins congelés	Tomate cerise Poire Abricot Pomme Raisins de table Raisins congelés	Melon Kiwi Figue Poire Raisins de table Raisins congelés

Au cours des séances, des tests de classement sont réalisés pour chaque descripteur sur un espace produit nommé « multi-fruits ». Ces tests sont réalisés individuellement puis les résultats sont mis en commun. Ils permettent aux panélistes de comprendre la définition du descripteur, d'appliquer le protocole et de rechercher un consensus entre les sujets.

- **Apprentissage des odeurs et des arômes**

Quatre séances y sont consacrées. Le Tableau 85-6 présente les différentes références aromatiques de l'étude. Les sujets sont confrontés à différents tests : *test d'appariement* où les juges doivent appairer chaque référence aromatique avec les descripteurs correspondants, avec la possibilité de proposer des descripteurs complémentaires ; *test de reconnaissance* où les mêmes références, codées différemment, sont présentées à nouveau aux sujets qui doivent cette fois indiquer les descripteurs qu'ils perçoivent ; *description* des références à l'aide d'une liste de différentes notes aromatiques.

Tableau 85-6 : Références aromatiques utilisées

Référence végétale	Cis-3-hexenal et IBMP
Référence fruitée	Limonène et Damascenone
Référence confiture	Confiture
Référence torréfiée	Furaneol

Par ailleurs, le panel a été entraîné à l'utilisation d'une échelle de notation linéaire non structurée pour évaluer les intensités des perceptions des baies de raisin.

- **Profils comparatifs sur l'espace produit**

Fin août, les panélistes assistent à deux nouvelles séances avant de réaliser les profils sensoriels. Ces séances permettent de voir un espace produit proche de celui qu'ils vont devoir évaluer. Il comprend des baies de raisins de Cabernet franc pas mûrs du Val de Loire et des baies de raisins de Cabernet franc proches de la date de vendange provenant de Montpellier. Au cours de ces séances, les juges réalisent :

- **des tests de classements sur les différentes saveurs et la sensation d'astringence ;**
- **des profils comparatifs sur les différents lots de raisins.**

Ces séances permettent aux juges d'appréhender la texture des baies de raisin et de mémoriser un espace produit très proche de la réalité.

115. Procédure du suivi sensoriel

A partir de début septembre, les profils sensoriels commencent et ont lieu le mardi, soit un jour après la date de prélèvement. Les sujets évaluent les produits, en monadique séquentiel, en utilisant une échelle linéaire pour noter l'intensité des descripteurs. Pour essayer de maîtriser l'hétérogénéité des baies de raisin, tous les produits sont doublés à l'intérieur d'une séance. Les sujets réalisent donc six profils par séance (trois parcelles x 2). Cette répétition intra séance n'est pas utilisée pour évaluer les performances des sujets, elle sert uniquement à augmenter le nombre de données. Par ailleurs, des répétitions inter séances sont organisées pour vérifier les performances du panel. En 2005, la séance correspondant à la date de prélèvement t4 est répétée. En 2006, deux séances sont répétées aux dates t4 et t7. L'ordre de présentation des échantillons par juge est équilibré selon un carré latin.

Les objectifs de ce profil sensoriel sont doubles :

- **une caractérisation précise des perceptions de texture, de saveur et d'arôme des baies de raisin au cours de leur maturation. Les maturités technologique, aromatique, phénolique et « texturale » sont ainsi évaluées au cours du suivi de maturité ;**
- **une différenciation des caractéristiques sensorielles entre les trois parcelles.**

116. Traitements statistiques

Plusieurs traitements statistiques sont effectués pour analyser les données des mesures sensorielle, chimiques et physiques, et pour relier les différentes bases de données. Les traitements statistiques sont décrits en fonction des deux étapes énoncées dans la démarche :

capacité des méthodes à suivre la maturation du raisin pour différents terroirs : la répétabilité de chaque mesure est tout d'abord évaluée. Puis, des analyses descriptives permettent de sélectionner les paramètres pertinents pour suivre la maturation des raisins et différencier les parcelles. A partir de cette sélection, le traitement supervisé des données consiste à construire des modèles discriminant les dates de prélèvement selon les parcelles. Les résultats de ces modèles permettent de valider la capacité des méthodes à suivre la maturation du raisin ;

détermination d'une méthode pour caractériser la qualité globale du raisin : la capacité de chaque méthode à estimer les indicateurs de maturité est évaluée.

117. Bilan des analyses réalisées

Neuf prélèvements ont lieu lors de chaque millésime. Cependant, certaines analyses ne sont pas réalisées sur l'ensemble de ces prélèvements. Le Tableau 85-7 permet de synthétiser ces informations et de comprendre par la suite pourquoi certains traitements statistiques sont appliqués ou non.

Tableau 85-7 : Récapitulatif des analyses réalisées en fonction des prélèvements et des millésimes pour les trois parcelles

Millésime 2005	m2	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
Analyse classique (sucre/acide)	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analyse sensorielle	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Double compression	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Spectroscopie VisNIR	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Spectroscopie de fluorescence	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analyse des anthocyanes	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Millésime 2006	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
Analyse classique (sucre/acide)	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analyse sensorielle	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Double compression	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Spectroscopie VisNIR	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Spectroscopie de fluorescence	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Analyse des anthocyanes	■	■	■	■	■	■	■	■	■

■ Analyse réalisée
■ Analyse non réalisée

118. *Traitements statistiques évaluant l'efficacité des méthodes à suivre la maturation du raisin*

119. **Traitements des données physico-chimiques**

Une démarche en trois étapes est appliquée pour valider la capacité des mesures physico-chimiques à suivre la maturation des baies. La répétabilité des mesures est la première condition pour valider la mesure. Le traitement exploratoire permet une analyse descriptive des données et de sélectionner les paramètres pertinents pour suivre la maturation des baies et différencier les parcelles. Le traitement supervisé des données correspond à la mise en place de modèles discriminants les dates de prélèvement des raisins à partir des paramètres retenus. Enfin, une analyse permettant de rechercher la taille minimale de baies par lot pour garder une analyse discriminante satisfaisante est décrite.

Les analyses statistiques sont réalisées grâce au logiciel Matlab (MatWorks Inc., Version 6.1.0.450 Release12.1, USA).

120. Evaluation de la répétabilité de chaque mesure

Le coefficient de variation (CV) détermine la répétabilité de chaque mesure instrumentale. Si le CV est élevé, la méthode instrumentale n'est pas validée et les traitements exploratoire et supervisé ne sont pas appliqués à la base de données. Un CV inférieur à 10 % est considéré comme représentatif d'une méthode fiable.

Le coefficient de variation de chaque paramètre est calculé à plusieurs niveaux :

- **au niveau global, c'est-à-dire pour un millésime donné, quelle que soit la date et la parcelle ;**
- **pour chaque date de prélèvement d'un millésime, quelle que soit la parcelle.**

121. Traitement exploratoire des données

Le traitement exploratoire des données permet de déterminer les paramètres pertinents de chaque méthode instrumentale pour suivre la maturation du raisin.

Pour chaque millésime, les effets date et parcelle sont étudiés par des analyses de variance à deux facteurs selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. En cas de différences significatives à $p < 0,05$, les intensités moyennes des niveaux de chaque facteur ont été comparées par le test de comparaisons multiples de Newman-Keuls.

L'effet millésime est analysé par des analyses de variance à trois facteurs : **variable = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle**. Seul l'effet millésimes et ses interactions associées sont étudiées. En cas de différences significatives ($p < 0,05$), les intensités moyennes des niveaux de chaque facteur ont été comparées par le test de comparaisons multiples Newman-Keuls.

Diverses analyses en composantes principales (ACP) sont ensuite réalisées sur les paramètres significatifs pour une synthèse qualitative de l'information :

- **pour chaque millésime, deux ACP sont en moyenne réalisées : une sur l'ensemble des dates prélèvements et une autre sur les données recueillies pendant la maturation ;**
- **pour l'ensemble des données, deux ACP sont également effectuées selon le même principe que celui cité préalablement.**

122. Traitement supervisé des données par AFD

Les paramètres retenus à partir du traitement exploratoire des données sont introduits dans des modèles discriminant les dates de prélèvement des raisins. Des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées. Dans un premier temps, le modèle est construit, à l'aide d'une combinaison linéaire des différents paramètres, dans le but de discriminer au mieux chaque date de prélèvement. Dans un second temps, le modèle ainsi défini est appliqué à un lot de baies externe. Les valeurs estimées par ce modèle sont ensuite comparées aux valeurs réelles. Le pourcentage de baies correctement classées pour chaque date constitue un des critères de cette analyse.

Les AFD sont ainsi appliquées à chaque méthode instrumentale afin de discriminer successivement des lots de raisins correspondant à :

- **une date de prélèvement : m2, m1... t7 ;**
- **une date x une parcelle : m2p1, m2p2...t7p3 ;**
- **un millésime x une date : Am2, Am1...Bm6, Bm7.**

Une ACP permet tout t'abord de définir de nouvelles variables mathématiquement indépendantes. Cette analyse permet notamment de palier au problème de colinéarité des données spectrales. L'AFD est alors réalisée sur ces nouvelles variables non colinéaires.

Après cette étape préliminaire, la matrice des données est divisée aléatoirement en un jeu d'étalonnage constitué des deux tiers des individus et en un jeu de validation comprenant le dernier tiers des individus. Les modèles sont établis à partir du jeu d'étalonnage et sont appliqués au jeu de validation. Les tests de validation sont répétés à dix reprises pour des jeux de données aléatoires.

Les résultats se présentent en trois niveaux :

la matrice de confusion présente les pourcentages d'individus correctement classés au sein des groupes qualitatifs du jeu de validation ;

des plans factoriels synthétisent l'évolution des groupes qualitatifs du jeu d'étalonnage, représentés à travers **des ellipses barycentriques**. Les ellipses correspondent à l'intervalle de confiance à un niveau de 5 % autour de la position des centroïdes de chaque groupe. Une ellipse représente soit la moyenne des trois répétitions effectuées sur chaque lot, soit la moyenne des 50 mesures réalisées sur 50 baies d'un lot. Si deux ellipses ne se chevauchent pas, alors les deux groupes qualitatifs auxquels ils appartiennent peuvent être discriminés ;

les coefficients de corrélation entre les paramètres de la méthode instrumentale testée et les coordonnées factorielles sont calculés. Ils permettent d'identifier les paramètres participant aux modèles.

123. Taille de lot nécessaire minimum pour une analyse discriminante satisfaisante

Les techniques innovantes instrumentales ainsi que l'analyse des polyphénols 2006 sont réalisées à partir de lots comprenant 50 baies. Les analyses sont effectuées baie par baie et demandent un temps d'analyse conséquent. La réduction du nombre de baies par lot est donc une préoccupation importante pour l'optimisation d'une nouvelle méthode et pour son utilisation ultérieure par les professionnels.

La démarche, présentée en Figure 85-16, repose sur des AFD en validation interne. Les principales étapes sont les suivantes :

- des tirages aléatoires avec remise sont réalisés pour reconstituer des lots de raisin avec une taille comprenant x baies ($x=1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45$ et 50 baies). Pour chaque nouveau lot, la moyenne y des baies est calculée pour chaque paramètre. Cette opération est répétée 50 fois ;
- pour chaque lot de x baie(s), une nouvelle matrice est obtenue correspondant à des données moyennées pour 50 tirages aléatoires (y_1, y_2, \dots, y_{50}) ;
- à partir de cette matrice, une AFD permet de discriminer les lots selon la date de prélèvement et la parcelle d'origine ;
- un pourcentage de baies correctement classé est obtenu pour chaque lot, puis moyenné pour obtenir un pourcentage final de baies correctement classées pour une taille de x baies par lot. Un seuil de 90 % est considéré comme satisfaisant dans le cadre de cette étude.

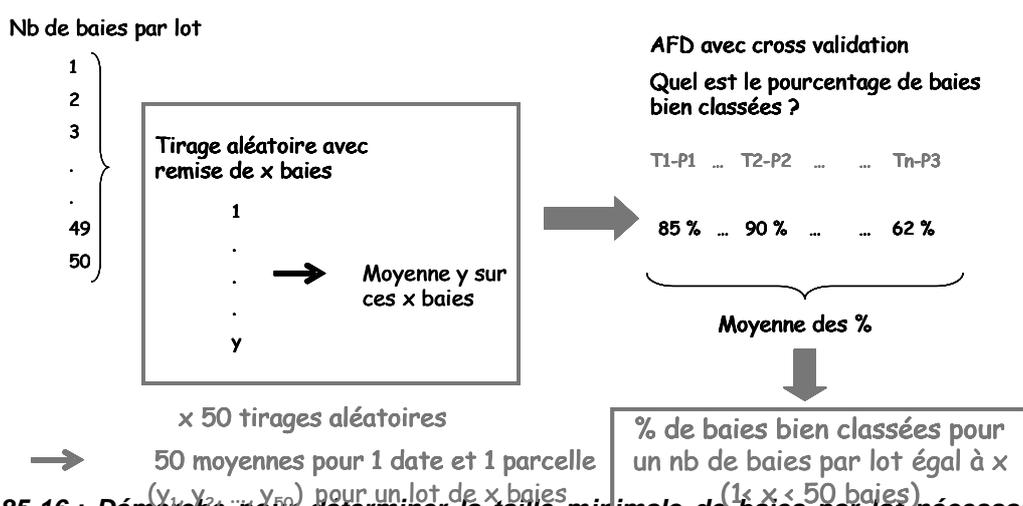


Figure 85-16 : Démarche pour déterminer la taille minimale de baies par lot nécessaire pour une analyse discriminante pertinente

Cette analyse est réalisée pour chaque millésime.

124. Traitements des données sensorielles

Les analyses statistiques sont réalisées grâce au logiciel Statgraphics pour les analyses de variance et avec SPAD (SpadVersion, MN: 6.0.1, Paris, France) pour les analyses factorielles multiples (AFM).

125. Performances des sujets

Pour évaluer la répétabilité inter-séance et le pouvoir discriminant du panel, une analyse de variance à trois facteurs est réalisée selon ce modèle : **descripteur = produit + répétition + sujet + produit x répétition + juge x produit**. L'effet sujet est considéré comme aléatoire. Lorsque des différences significatives sont observées ($p < 0,05$), les moyennes des produits sont comparées par le test de comparaison multiple de Newman Keuls. La répétabilité inter-séance est évaluée par l'interaction produit x répétition, et le pouvoir discriminant, par l'effet produit.

Une analyse factorielle multiple (AFM) permet d'évaluer le consensus entre les sujets. La structure du tableau analysé comporte en ligne les différents lots de raisins et en colonne les scores individuels de chaque descripteur (12 juges x 30 descripteurs en 2005 et 16 juges x 30 descripteurs en 2006). L'AFM permet d'avoir trois représentations :

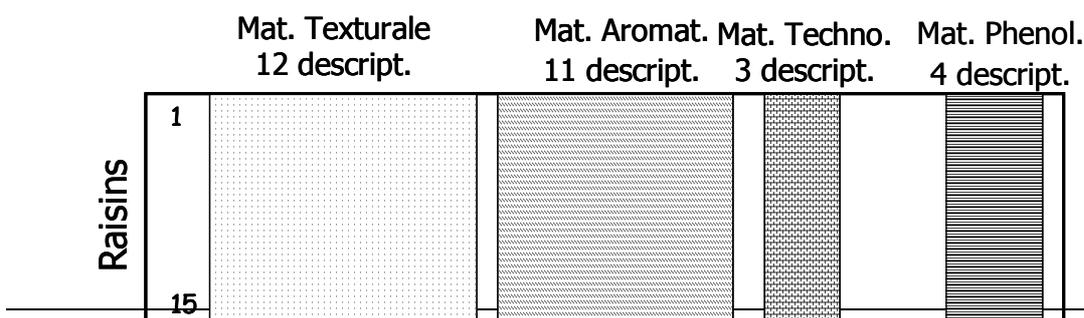
- **une des groupes, correspondant aux différents juges : la dispersion des juges sur les plans factoriels permet donc de visualiser leur accord ou non ;**
- **une des produits : les lots de raisin ;**
- **une des descripteurs.**

Par ailleurs, les coefficients RV sont calculés entre chaque juge et le panel afin de tester si le juge est en accord ou non avec le panel.

126. Suivi de la maturation des baies de raisin

Une analyse de variance à trois facteurs est réalisée sur chaque descripteur selon le modèle suivant : **descripteur = date + parcelle + juge + date x parcelle**. L'effet sujet est considéré comme aléatoire. Lorsque des différences significatives sont observées ($p < 0,05$), les moyennes des produits sont comparées par le test de comparaison multiple de Newman Keuls.

Les données moyennées sont ensuite traitées par analyse factorielle multiple (AFM). Seuls les descripteurs discriminants ($p < 0,15$) selon les effets date et parcelle sont introduits dans l'analyse. Les descripteurs sont classés en quatre groupes correspondant aux quatre maturités étudiées (Figure IV-17). Les quatre groupes sont équilibrés sur le premier axe à travers l'analyse. Trois projections sont obtenues : une des produits (les baies de raisin), une des descripteurs et une des groupes (les quatre maturités). Deux groupes illustratifs sont introduits dans l'analyse : la date codée en jours et le type de parcelle (1, 2 ou 3).



127. Estimation des indicateurs de maturation du raisin par les méthodes innovantes

L'identification de méthodes globales est recherchée pour estimer les indicateurs de qualité du raisin, mesurés par des analyses de référence.

Des régressions linéaires PLS sont appliquées ici pour évaluer la capacité de chaque méthode instrumentale à estimer les indicateurs pertinents de maturité.

La régression linéaire PLS est appliquée ici sur les données moyennées des lots de raisin afin d'estimer :

- **le stade de maturité (en jours) ;**
- **les indicateurs de la maturité technologique ;**
- **les indicateurs de la maturité phénolique ;**
- **les indicateurs de la maturité « texturale » ;**
- **les descripteurs sensoriels.**

La régression PLS permet de construire un modèle à partir de combinaisons linéaires des variables explicatives permettant d'estimer les variations de la variable à expliquer. A chaque traitement, le modèle est construit sur la base d'un jeu de calibration (ou d'apprentissage) correspondant à 2/3 des individus tirés aléatoirement. Les estimations de la variable à expliquer sont ensuite réalisées sur le jeu de validation comprenant le reste des individus, et comparées aux valeurs mesurées par les analyses de référence. Cette opération est répétée dix fois. Une synthèse des dix traitements est réalisée et la performance du modèle est alors évaluée par :

- le nombre de dimensions du modèle ou n ;
- le coefficient de détermination de la régression linéaire du jeu de calibration ou R^2_c ;
- le coefficient de détermination de la régression linéaire du jeu de validation ou R^2_{cv} ;
- le RMSEC (Root Mean Square error after calibration) est la racine carrée de la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et estimées du jeu de calibration ;
- le RMSECV (Root Mean Square error after cross validation) est la racine carrée de la somme des carrés des écarts entre les valeurs observées et estimées du jeu de validation ;
- la représentation graphique pour chaque individu de la valeur de la variable à expliquer estimée par le modèle en fonction de la valeur réelle (mesurée par analyse de référence) ;
- les poids des variables initiales dans la construction du modèle.

La précision du modèle PLS est évaluée par le coefficient RPD. Il s'agit du ratio entre l'écart type de la variable à estimer et le coefficient RMSECV (Williams *et al.*, 1993). Il donne une indication

sur l'erreur de l'estimation par rapport à la répartition d'origine des données. Cet indicateur est jugé satisfaisant pour des valeurs supérieures à 2.

CHAPITRE V. CAPACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN..... 98

I. ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : SUCRE ET ACIDE.....	98
I.1. REPETABILITE DES MESURES	99
I.2. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES.....	99
I.2.1. Millésime 2005	99
I.2.2. Millésime 2006	101
I.2.3. Comparaison des deux millésimes	102
I.3. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	104
I.3.1. Classification des baies selon la date de prélèvement.....	104
I.3.2. Précision du suivi de maturité par les indicateurs technologiques	108
I.4. CONCLUSION	110
II. ANALYSE DES MARQUEURS BIOCHIMIQUES CLASSIQUES : LES COMPOSES PHENOLIQUES..	111
II.1. REPETABILITE DE LA MESURE	111
II.2. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES.....	112
II.2.1. Millésime 2005	112
II.2.2. Millésime 2006	116
II.3. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	119
II.3.1. Classification des baies selon la date de prélèvement.....	119
II.3.2. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante.....	123
II.3.3. Précision du suivi de maturité par les indicateurs phénoliques.....	124
II.4. CONCLUSION	125
III. ANALYSE DES PROPRIETES MECANIQUES.....	127
III.1. PRESENTATION DE LA COURBE DE DOUBLE COMPRESSION	127
III.2. REPETABILITE DE LA MESURE	128
III.3. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	129
III.3.1. Millésime 2005	129
III.3.2. Millésime 2006	133
III.3.3. Comparaison des deux millésimes	136
III.4. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	138
III.4.1. Classification des baies selon la date de prélèvement.....	138
III.4.2. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante.....	143
III.4.3. Précision du suivi de maturité par la double compression	144
III.5. CONCLUSION	145
IV. SPECTROSCOPIE VISIBLE PROCHE INFRAROUGE	147
IV.1. PRESENTATION DU SPECTRE VISNIR	147

IV.2. REPETABILITE DE LA MESURE	148
IV.3. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	149
IV.3.1. Millésime 2005	149
IV.3.2. Millésime 2006	153
IV.3.3. Comparaison des deux millésimes	156
IV.4. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	158
IV.4.1. Classification des baies selon la date de prélèvement et la parcelle	158
IV.4.2. Taille minimale du lot pour une qualité discriminante satisfaisante	162
IV.4.3. Précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR	162
IV.5. CONCLUSION	163
V. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE	165
V.1. PRESENTATION DU SPECTRE DE FLUORESCENCE	165
V.2. REPETABILITE DE LA MESURE	166
V.3. TRAITEMENT EXPLORATOIRE DES DONNEES	166
V.3.1. Millésime 2005	166
V.3.2. Millésime 2006	168
V.3.3. Comparaison des deux millésimes	171
V.4. TRAITEMENT SUPERVISE DES DONNEES	172
V.4.1. Classification des baies selon la date de prélèvement : millésime 2005	172
V.4.2. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante	174
V.4.3. Précision du suivi de maturité par spectroscopie de fluorescence	174
V.5. CONCLUSION	175
VI. ANALYSE SENSORIELLE DES BAIES DE RAISIN	178
VII. CONCLUSION	192

128. CAPACITE DES METHODES A SUIVRE LA MATURATION DU RAISIN

La recherche de méthodes innovantes pour déterminer la qualité globale du raisin au cours du suivi de maturation est une préoccupation majeure de la filière vitivinicole. En effet, les indicateurs de maturité actuels ne suffisent pas à caractériser la qualité globale du raisin. De nouvelles méthodes doivent donc être mises place pour mieux appréhender la qualité globale du raisin. Dans ce chapitre, plusieurs techniques sont passées en revue, selon une démarche identique, afin de déterminer leur capacité à suivre la maturation du raisin pour trois parcelles issues de terroirs représentatifs de la Vallée de la Loire. L'objectif final est de valider ces méthodes et de déterminer lesquelles sont les plus pertinentes pour la filière.

Trois méthodes physiques émergentes pour la filière sont expérimentées : la double compression, la spectroscopie visible proche infrarouge et la spectroscopie de fluorescence frontale. L'analyse sensorielle des baies de raisin, dans la mesure où elle permet une caractérisation globale de la maturité du raisin, complète l'éventail des méthodes analysées.

Le processus de validation consiste à vérifier en premier lieu la répétabilité de chaque mesure. L'étude des paramètres de chaque technique permet ensuite de sélectionner les indicateurs pertinents pour suivre la maturation du raisin et différencier les parcelles. Les indicateurs ainsi retenus permettent enfin de définir des modèles discriminant les dates de prélèvement selon les parcelles. La pertinence du modèle est analysée en comparant les valeurs estimées pour un lot externe avec les valeurs réelles.

Les méthodes classiques de la filière (analyses sucre/acide et analyse des composés phénoliques) servent de référence pour mesurer la performance du suivi de maturité.

Plusieurs critères de comparaison sont retenus :

- le nombre de types de maturités ciblées ;
- la répétabilité de la mesure ;
- la capacité à discriminer les dates et les parcelles ;
- le nombre minimal de baies par lot pour garder une discrimination satisfaisante ;
- la précision du suivi de maturité (en jours) ;
- la possibilité de transfert vers les professionnels.

129. Analyse des marqueurs biochimiques classiques : sucre et acide

Les indicateurs classiques, sucre et acide, sont les plus anciens de la filière. Ils sont utilisés traditionnellement pour déterminer la maturité technologique du raisin. L'évolution des marqueurs biochimiques liée à la maturité technologique des raisins est en effet primordiale pour les vignerons. Une quantité de sucres minimale est requise pour obtenir le degré alcoolique nécessaire à l'élaboration des vins : la quantité de sucres minimale à la récolte est fixée par décret. L'acidité des raisins confère quant à elle aux vins certaines de leurs propriétés gustatives. Une teneur insuffisante en acide nuira en outre à la conservation des vins. Un équilibre entre le taux de sucre et d'acide est donc recherché par les vignerons pour élaborer des vins de qualité (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

Les analyses sucre/acide serviront de référence pour la suite de ce travail. La répétabilité des mesures est tout d'abord étudiée. Les variables les plus pertinentes pour suivre la maturation

technologique des baies selon les parcelles sont identifiées. Enfin, des modèles discriminant les dates de prélèvement selon les parcelles sont construits grâce à une approche supervisée, à partir des différents paramètres retenus. Cette approche supervisée n'a pas encore été appliquée à notre connaissance sur ce type de données.

130. Répétabilité des mesures

La répétabilité des mesures du pH, de l'acidité totale et de l'indice réfractométrique est évaluée au travers des coefficients de variation (CV). Ils représentent la variabilité des mesures réalisées pour chaque indicateur de maturité.

Les CV sont calculés à partir des trois répétitions effectuées sur chaque lot de raisins (Figure V-1). Les CV sont inférieurs à 0,5 % pour le °Brix et le pH, et inférieurs à 2 % pour l'acidité totale. Les mesures effectuées sur les lots de raisins sont donc répétables.

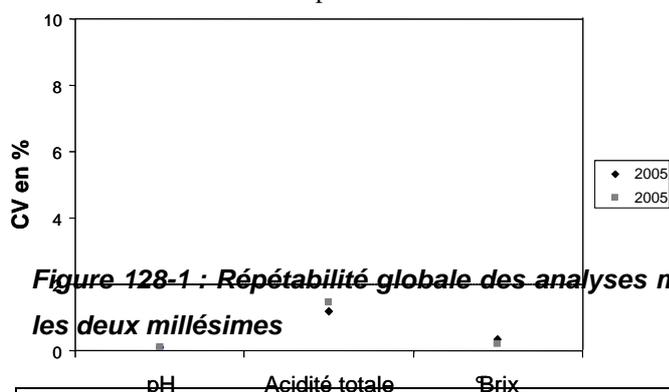


Figure 128-1 : Répétabilité globale des analyses mesurant les indicateurs technologiques pour les deux millésimes

Les analyses des indicateurs technologiques des raisins sont répétables.

131. Traitement exploratoire des données

Les paramètres climatiques (lumière, chaleur et humidité) sont très distincts pour les deux millésimes étudiés, et conduisent à des processus de maturation différents selon le millésime. Pour chaque millésime, une analyse descriptive des données est réalisée afin d'identifier les indicateurs pertinents pour suivre la maturation des raisins et de différencier les parcelles :

les analyses de variance permettent d'étudier l'effet date et l'effet parcelle ;

les analyses en composantes principales ou ACP permettent une synthèse qualitative de l'information.

Les données des deux millésimes sont ensuite regroupées afin de comparer les dynamiques de maturation des deux millésimes.

132. Millésime 2005

Des analyses de variance à deux facteurs selon le modèle suivant : **variable = date + parcelle + date x**

Figure 128-2

significative pour toutes les variables, traduisant une évolution des baies propre à chaque parcelle. Cependant, ces interactions sont dues à de faibles différences d'amplitude. En effet, l'évolution globale des trois parcelles au cours de la maturation des baies reste similaire (Tableau 128-3).

Tableau 128-1 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) sur les variables technologiques pour le millésime 2005 (m2 à t6)

Variables	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
pH	19 5417,47	<0,0001	3 592,23	<0,0001	12,09	<0,0001

Brix	71 232,05	<0,0001	7 030,78	<0,0001	223,65	<0,0001
Acidité totale	21 920,45	<0,0001	724,68	<0,0001	107,71	<0,0001
Rapport sucre/acide	7 879,79	<0,0001	405,86	<0,0001	26,55	<0,0001

De manière générale, le pH des baies de raisin est stable avant véraison (dates m2 et m1), puis augmente de façon significative pour chaque date de prélèvement (Tableau 128-3). Les baies de la parcelle 1 ont un pH significativement moins acide que celui de la parcelle 3, lui-même moins acide que celui de la parcelle 2. L'acidité totale des baies diminue lors de la maturation des baies et se stabilise à la date t4 pour la parcelle 1 et à la date t5 pour les parcelles 2 et 3. Les baies de la parcelle 1 ont une teneur en acidité totale plus faible par rapport aux autres parcelles tandis que les baies de la parcelle 2 ont une concentration en acidité totale plus élevée. Ces résultats sont concordants avec les valeurs du pH des baies.

Le °Brix des raisins augmente significativement pour toutes les dates de prélèvement. Les baies de la parcelle 1 ont par ailleurs un °Brix significativement plus élevé.

Enfin, le rapport sucre/acide des baies augmente significativement pendant toute la maturation pour les baies des parcelles 1 et 3, et se stabilise à la date t5 pour les baies de la parcelle 2. Les baies de la parcelle 1 ont un rapport sucre/acide plus élevé que celui de la parcelle 3, lui-même plus élevé que celui de la parcelle 2.

Tableau 128-3 : Evolution des indicateurs pH, acidité totale et Brix pour le millésime 2005. P1=parcelle 1, P2=parcelle 2 et P3=parcelle 3. La case en grise souligne la valeur maximum atteinte pour chaque parcelle pendant la maturation.

Dates	pH			Acidité totale			Brix			Rapport sucre/acide		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
m2	2,56 a	2,38 a	2,4 a	22,87 a	29,05 a	27,64 a	6,40 a	5,90 a	5,60 a	2,79 a	2,03 a	2,02 a
m1	2,55 a	2,39 a	2,42 a	18,95 b	21,27 b	19,85 b	12,10 b	10,20 b	10,30 b	6,38 b	4,79 b	5,18 b
t0	2,83 b	2,73 b	22,73 b	10,54 c	12,01 c	10,21 c	15,70 c	19,00 c	14,10 c	14,89 c	13,32 c	13,80 c
t1	3,00 c	2,83 c	2,86 c	7,64 d	9,02 d	7,92 d	18,10 d	18,50 d	16,10 d	23,69 d	20,50 d	20,32 d
t2	3,22 d	3,04 d	3,02 d	5,19 e	6,29 e	5,80 e	20,70 e	20,60 e	18,20 e	39,88 e	32,75 e	31,37 e
t3	3,28 e	3,07 e	3,10 e	4,49 f	5,51 f	4,90 f	22,00 f	21,50 f	19,20 f	48,99 f	39,01 f	39,18 f
t4	3,35 f	3,19 f	3,19 f	3,98 g	4,84 g	4,17 g	21,90 f	22,80 g	20,80 g	55,02 g	47,10 g	49,88 g
t5	3,38 g	3,23 g	3,25 g	3,86 g	4,17 h	3,80 h	23,90 g	23,60 h	20,90 h	61,91 h	56,59 h	55 h
t6	3,48 h	3,29 h	3,32 h	3,74 g	4,29 h	3,61 h	24,50 h	24,30 i	22,20 i	65,50 i	56,64 h	61,49 i

Les valeurs élevées du rapport sucre/acide des baies de la parcelle 1 traduisent une maturité technologique plus avancée que celles des autres parcelles : dans la mesure où les rendements sont identiques sur les trois parcelles, la parcelle 1 peut être considérée comme la plus précoce. De plus, les baies de la parcelle 3 ont des valeurs du rapport sucre/acide plus élevées que celles de la parcelle 2 : la parcelle 3 peut également être considérée comme une parcelle précoce. Les résultats obtenus ici confirment le diagnostic effectué par la Cellule Terroir d'Angers sur les trois parcelles, en terme de potentiel de précocité.

Par ailleurs, la valeur moyenne du rapport sucre/acide des raisins est traditionnellement de 40 (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998). Les valeurs obtenues ici sont donc très élevées (de l'ordre de 60) et traduisent une maturité poussée en 2005, grâce à un climat exceptionnel (sec et aux températures élevées).

Une analyse en composantes principales (ACP) est réalisée sur les données technologiques (Figure 128-3). L'évolution des baies au cours de la maturation suit un arc paramétré continu. Le premier axe représente la majorité de la variance (94,8 %) où toutes les baies sont classées dans un ordre chronologique, et toutes les variables liées à la maturité technologique sont corrélées à cet axe ($R > 0,90$). L'information issue des indicateurs pH, acidité totale, °Brix et rapport sucre/acide est donc unidimensionnelle.

Par ailleurs, les baies de la parcelle 1 ont des coordonnées plus importantes sur l'axe 1 : elles sont à un niveau de maturité technologique plus avancé que celles des deux autres parcelles (conformément aux analyses de la variance). La nature du sol peut permettre d'expliquer la précocité de la parcelle 1 : cette parcelle est une altération de sables calcaires à aspect falunier de Chinon.

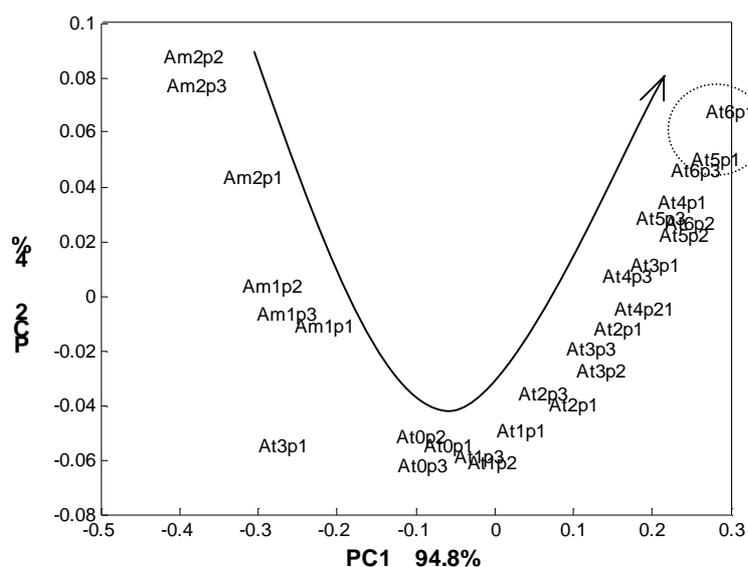


Figure 128-3 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données technologiques pour le millésime 2005. La flèche symbolise l'arc paramétré continu.

133. Millésime 2006

D'après les analyses de variance à deux facteurs (Tableau V-3) (même modèle qu'en 2005), les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 1 % pour toutes les variables. L'interaction date x parcelle est également significative pour toutes les variables. Cependant, comme en 2005, ces interactions sont dues à des différences d'amplitude (Tableau V-4).

Tableau 128-5 : Valeurs de Fisher et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) sur les variables technologiques pour le millésime 2006 (m1 à t7)

Variables	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
pH	24 992,71	<0,0001	19 651,75	<0,0001	130,54	<0,0001
Brix	8 577 498,24	<0,0001	438 972,02	<0,0001	16 667,98	<0,0001
Acidité totale	2 417,65	<0,0001	346,02	<0,0001	26,65	<0,0001
Rapport sucre/acide	5 303,65	<0,0001	1 128,12	<0,0001	52,88	<0,0001

De manière générale, pour les parcelles 2 et 3, le pH des baies de raisin augmente significativement à chaque date de prélèvement jusqu'à la date t7. Pour la parcelle 1, le pH maximum est atteint à la date t5 (Tableau V-4). L'acidité totale des baies diminue significativement jusqu'à la date t7 pour la parcelle 2 mais se stabilise à la date t6 pour les parcelles 1 et 3.

Le °Brix des raisins augmente et atteint sa valeur maximale à la date t7 pour les parcelles 1 et 2 et à la date t6 pour la parcelle 3.

Enfin, le rapport sucre/acide des baies augmente pendant la maturation, comme en 2005. Il atteint son maximum à la date t5 pour la parcelle 1, à la date t7 pour la parcelle 2 et à la date t6 pour la parcelle 3.

Tableau 128-6 : Evolution des indicateurs pH, acidité totale et Brix au cours de la maturation pour le millésime 2006. Nd= mesure non réalisée. La case en grise souligne la valeur maximum atteinte pour chaque parcelle pendant la maturation.

Dates	pH			Acidité totale			Brix			Rapport sucre/acide		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3	P1	P2	P3
m1	2,54 a	2,37 a	2,40 a	nd	nd	nd	6,70 a	5,70 a	5,90 a	nd	nd	nd
t0	2,86 b	2,65 b	2,70 b	14,05 a	18,99 a	15,60 a	13,80 b	11,60 b	12,40 b	9,82 a	6,10 a	7,94 a

t1	3,06 c	2,74 c	2,80 c	9,02 b	12,01 b	10,21 b	16,60 c	15,00 c	15,10 c	18,40 b	12,48 b	14,78 b
t2	3,20 d	2,94 d	2,95 d	5,88 c	8,58 c	7,76 c	18,90 d	17,40 d	17,20 d	32,14 c	20,27 c	22,16 c
t3	3,29 e	3,05 e	3,06 e	5,39 d	7,11 d	6,08 d	20,70 e	19,30 e	19,30 e	38,40 d	27,14 d	31,74 d
t4	3,45 f	3,18 f	3,23 f	4,08 e	5,76 e	5,02 e	24,10 g	22,00 f	21,40 f	59,06 e	38,19 e	42,62 e
t5	3,54 i	3,26 g	3,27 g	3,19 f	4,53 f	4,21 f	23,10 f	22,70 g	22,10 g	72,41 g	50,11 f	52,49 f
t6	3,52 h	3,29 h	3,33 h	3,27 g	3,92 g	3,72 g	23,10 f	22,60 g	23,10 i	70,64 g	57,65 g	62,09 g
t7	3,48 g	3,31 i	3,36 i	3,51 g	3,72 h	3,68 g	24,20 g	23,10 h	22,50 h	68,91 f	62,16 h	61,22 g

Globalement, les baies de la parcelle 1 ont des valeurs inférieures en acidité totale et des valeurs supérieures en pH et °Brix que celles des deux autres parcelles.

Les valeurs du rapport sucre/acide soulignent que, comme en 2005, la maturité technologique atteinte par les raisins est très satisfaisante pour le vigneron. Pour les trois parcelles, le rapport sucre/acide est en effet supérieur à 60. Les baies de la parcelle 1 ont un rapport sucre/acide plus élevé que celui de la parcelle 3, lui-même plus élevé que celui de la parcelle 2. Comme en 2005, la parcelle 1 est plus précoce que les deux autres parcelles en terme de maturité technologique. Comme l'ont déjà souligné certains auteurs (Morlat *et al.*, 1986 ; Morlat *et al.*, 1997 ; Barbeau *et al.*, 1998b), la précocité des parcelles est liée au terroir.

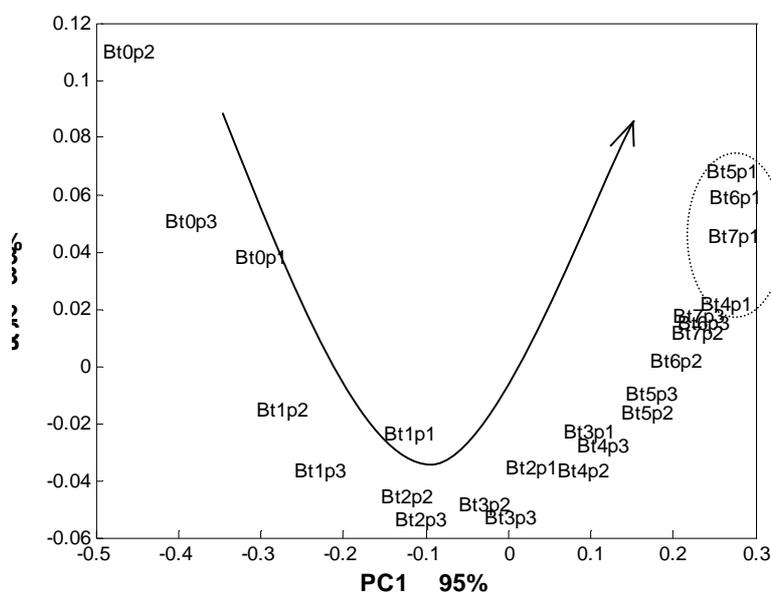


Figure 128-5 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données technologiques pour le millésime 2006.

Le premier plan factoriel de l'ACP, réalisée sur les données technologiques 2006, illustre l'évolution des baies de raisin pendant la maturation. Le nuage de points évolue selon un arc paramétré continu (Figure V-4). L'ensemble des variables est corrélé au premier axe, représentant presque la totalité de la variance (95 %). Pour ce second millésime, l'information issue des variables liées à la maturité technologique des raisins est également unidimensionnelle. Les baies de la parcelle 1 ont par ailleurs des coordonnées plus importantes sur l'axe 1, traduisant leur niveau de maturité plus avancé que celles des autres parcelles. La nature du sol peut permettre d'expliquer la forte précocité de la parcelle 1.

134. Comparaison des deux millésimes

Pour analyser l'effet millésime, des analyses de variance à trois facteurs sont réalisées selon le modèle suivant : **variable = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle**. L'effet millésime n'est pas

significatif pour le pH. En revanche, il est significatif à 1 % pour l'acidité totale, le °Brix et le rapport sucre/acide. Cet effet, constaté sur ces trois variables, dépend cependant de la date et de la parcelle étudiée (interactions millésime x date et millésime x parcelle significatives).

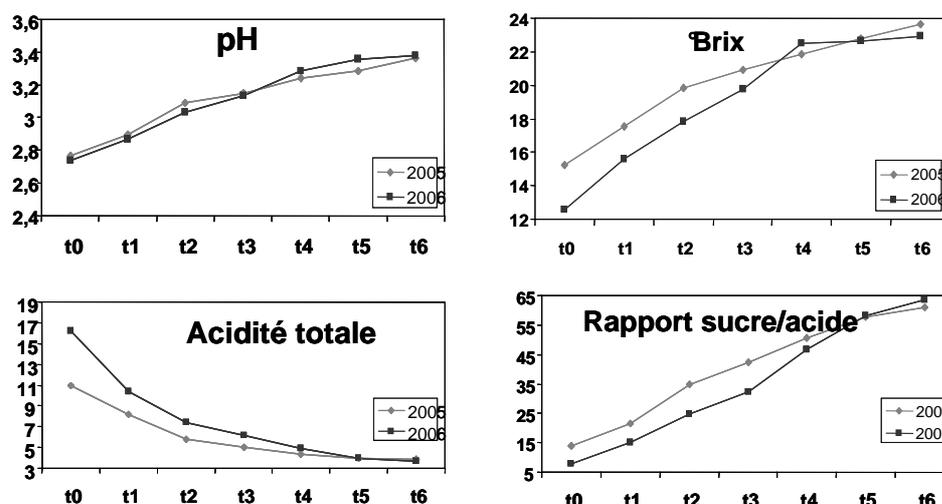


Figure 128-6 : Evolution des indicateurs de maturité technologique au cours de la maturation pour les deux millésimes.

Globalement, pour le millésime 2005, l'ensemble des indicateurs (°Brix, acidité totale, pH, rapport sucre/acide) montre que les baies de raisin sont dans un état de maturité technologique plus avancé jusqu'à la date t4 (Figure V-5). Cette précocité peut s'expliquer par les conditions météorologiques. Les températures élevées du millésime 2005 ont favorisé une maturité des raisins plus rapide qu'en 2006. Cependant, à partir de la date t4, les valeurs des quatre indicateurs sont très similaires pour les deux millésimes. Les baies ont donc atteint la même maturité technologique en 2005 et en 2006 : les conditions climatiques du millésime 2006 ont toutefois permis d'assurer un niveau satisfaisant en terme de maturité technologique. Par ailleurs, d'un millésime à l'autre, la parcelle 1 est toujours la plus précoce en terme de maturité technologique.

L'ACP réalisée sur les données technologiques des deux millésimes permet de suivre l'évolution globale des raisins selon le millésime (Figure 128-7). L'axe 1 permet d'expliquer 94 % de la variance et illustre l'évolution des baies selon leur millésime. Jusqu'à la date t3 (At3), les baies de raisin du millésime 2005 (A) sont en avance d'une date par rapport à celles du millésime 2006 (B) en terme de maturité technologique. A partir de la date t4, les baies de raisin du millésime 2006 rattrapent leur retard par rapport aux baies du millésime 2005, pour terminer à un niveau de maturité sensiblement égal. Toutes les variables sont corrélées au premier axe (non représenté ici) et la variance des données s'explique par un seul axe : quel que soit le millésime, les données technologiques sont unidimensionnelles. De plus, pour les deux millésimes, l'évolution des baies pendant la maturation est identique pour les trois parcelles.

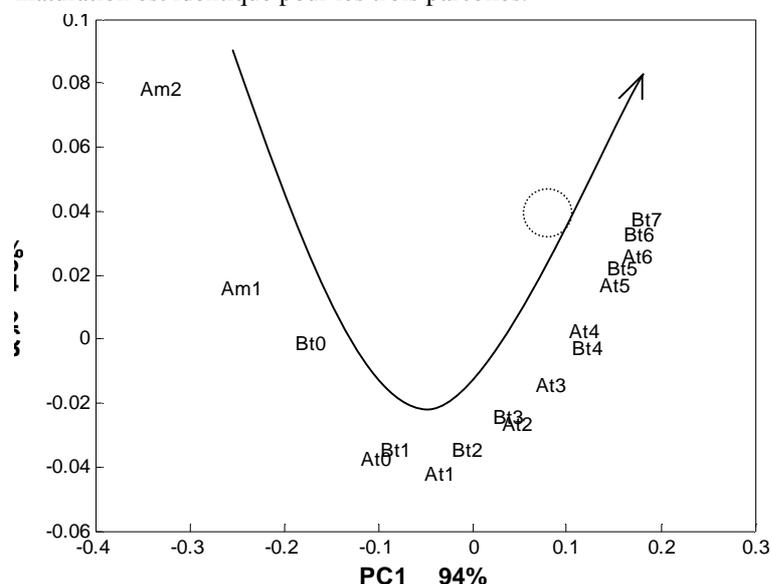


Figure 128-7 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données technologiques pour les millésimes 2005 et 2006

Les indicateurs technologiques permettent de suivre l'évolution des baies au fur et à mesure des prélèvements. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque

ces indicateurs sont les plus anciens de la filière pour suivre la maturité technologique. Par ailleurs, les indicateurs technologiques permettent de différencier les baies des trois parcelles et des deux millésimes, selon la nature du sol et les conditions climatiques du millésime. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature. Dans ce travail, ces indicateurs serviront d'analyses de référence pour le suivi de maturation des baies de raisin.

Les variables pH, acidité totale, °Brix, et le rapport sucre/acide permettent de suivre l'évolution de la maturité technologique des raisins pour les deux millésimes et les trois parcelles. L'information issue de ces indicateurs est unidimensionnelle : elle ne traduit qu'un seul aspect de la qualité du raisin.

L'ensemble des variables est sélectionné pour le traitement supervisé des données.

135. Traitement supervisé des données

Suite à l'analyse exploratoire des données, l'objectif de cette partie est de définir des modèles discriminant les dates de prélèvement à partir des quatre indicateurs technologiques.

Les deux critères retenus pour déterminer la performance des modèles sont le pourcentage de baies correctement classées et la séparation des ellipses barycentriques tracées sur les cartes factorielles. Enfin, la précision du suivi de maturité par les indicateurs technologiques est évaluée.

136. Classification des baies selon la date de prélèvement

137. Millésime 2005

Une analyse factorielle discriminante (AFD) permet de construire des modèles discriminant les dates de prélèvement à partir des quatre variables retenues : pH, acidité totale, °Brix et rapport sucre/acide. Pour chaque date de prélèvement, la matrice de confusion de l'analyse donne le pourcentage de baies correctement classées (Tableau V-5).

Tableau 128-7 : Matrice de confusion obtenue à partir de l'AFD réalisée pour discriminer les dates de prélèvement pour le millésime 2005 à partir des données technologiques

	m2	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
m2	100	0	6	0	0	0	0	0	0
m1	0	100	0	0	0	0	0	0	0
t0	0	0	62	43	0	0	0	0	0
t1	0	0	30	46	6	0	0	0	0
t2	0	0	2	11	90	5	0	0	0
t3	0	0	0	0	4	70	23	0	0
t4	0	0	0	0	0	25	57	20	15
t5	0	0	0	0	0	0	0	46	36
t6	0	0	0	0	0	0	20	34	49

Avant véraison (dates m2 et m1), toutes les baies sont correctement classées (100 %). Juste après la fin de la véraison (dates t0 et t1), les pourcentages de baies correctement classées sont moins élevés (< 65 %). Les baies mal classées sont attribuées à la date voisine (t1 pour t0 et t0 pour t1). Au niveau de la maturité technologique, peu de différences existent donc entre les baies de ces deux dates de prélèvement. Pour les dates t2 et t3, le pourcentage de baies correctement classées est satisfaisant (> 70 %). Les baies de la date t4 sont classées quant à elles dans les dates t3 (23 %) et t4 (57 %). Enfin, pour les dates t5 et t6, les pourcentages de baies correctement classées ne sont pas très élevés. Dans ce cas là, il y a confusion entre les baies des dates t5 et t6.

Ces confusions peuvent être liées à l'effet parcelle. Chaque parcelle possède sa propre évolution pendant la maturation, comme l'ont déjà montré les analyses descriptives. Les baies de la

parcelle 1 sont en effet dans un état de maturité technologique plus avancé que les baies des autres parcelles. Comme la matrice de confusion porte sur l'ensemble des trois parcelles et qu'il y a un effet parcelle, il est donc normal de trouver des baies mal classées, le plus souvent dans une date de prélèvement proche de la date réelle.

Le premier plan factoriel de l'AFD permet de discriminer les baies selon la date de prélèvement (Figure V-7). Les ellipses correspondent à l'intervalle de confiance à un niveau de 5 % autour de la position des centroïdes des données technologiques d'une date. Chaque ellipse est calculée à partir de la moyenne des mesures effectuées sur les baies des trois parcelles pour une date donnée (trois mesures par parcelle et par date). Si les ellipses ne se chevauchent pas, les dates peuvent être discriminées. Seules les ellipses des dates t5 et t6 sont superposées : les baies appartenant à ces deux dates de prélèvement sont donc partiellement confondues. Cette confusion peut s'expliquer à nouveau par l'effet parcelle. En effet, les baies de la parcelle 1 sont dans un état de maturité plus avancé par rapport à celles des parcelles 2 et 3. A la date t5, les baies de la parcelle 1 sont ainsi confondues avec celles de la date t6 des parcelles 2 et 3 (cf. pourcentages de baies dans la matrice de confusion).

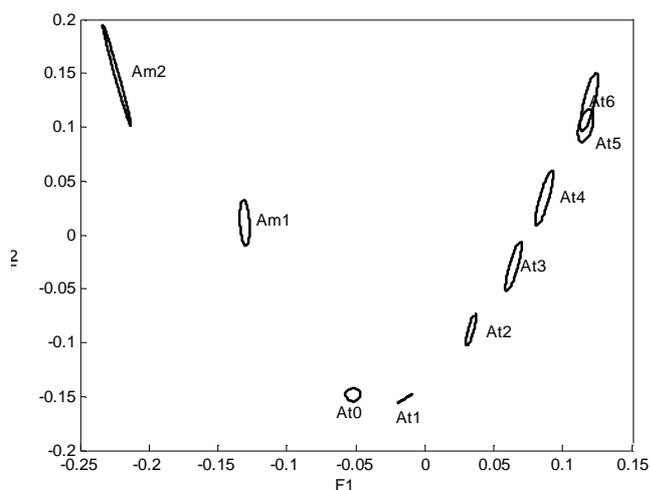
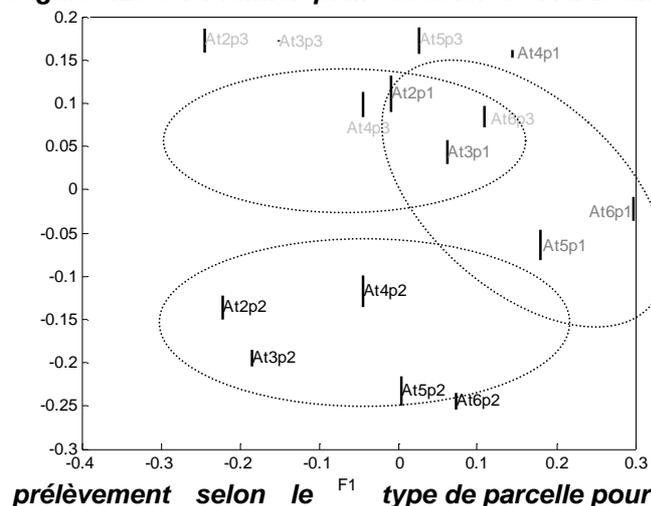


Figure 128-9 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement pour le millésime 2005



millésime 2005

Figure 128-10 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de

prélèvement selon le F1 type de parcelle pour le millésime 2005

Afin d'étudier les différences entre parcelles, une seconde AFD est réalisée sur les données technologiques après véraison (dates t2 à t6) pour discriminer le couple date x parcelle. L'effet parcelle peut être en effet partiellement masqué par les phénomènes importants se déroulant au moment de la véraison des baies, l'AFD est donc réalisée sur les données après véraison. La Figure V-8 présente le premier plan factoriel de cette AFD. Le premier facteur illustre l'évolution

des baies au cours du temps, et est expliqué par les quatre indicateurs ($R > 0,90$). Aucune des ellipses n'est superposée : les dates sont donc toutes discriminées pour les trois parcelles et les baies évoluent de manière régulière pendant la maturation. Par ailleurs, les baies de la parcelle 1 ont des coordonnées plus importantes sur le facteur 1, traduisant leur maturité technologique plus avancée. Le second facteur oppose les baies de la parcelle 2 aux baies des parcelles 1 et 3. Seul le Brix est corrélé à ce facteur ($R = -0,62$) et traduit cette opposition. Les baies de la parcelle 2 sont en effet moins riches en sucres que celles des autres parcelles.

Pour le millésime 2005, les quatre variables permettent de discriminer les dates de prélèvement pour les baies de chaque parcelle. Les baies semblent par ailleurs évoluer régulièrement pendant la maturation.

138. Millésime 2006

Une analyse factorielle discriminante permet, comme en 2005, de construire des modèles discriminant des dates de prélèvement à partir des quatre variables sélectionnées. Le Tableau V-6 présente la matrice de confusion de l'AFD.

Tableau 128-8 : Matrice de confusion obtenue à partir de l'AFD réalisée pour discriminer les dates de prélèvement pour le millésime 2006

	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
t0	100	0	0	0	0	0	0	0
t1	0	90	0	0	0	0	0	0
t2	0	10	62	27	0	0	0	0
t3	0	0	38	56	9	0	0	0
t4	0	0	0	17	49	15	11	4
t5	0	0	0	0	42	43	11	15
t6	0	0	0	0	0	26	43	29
t7	0	0	0	0	0	15	36	52

Les pourcentages de baies correctement classées sont supérieurs à 90 % pour les dates correspondant à la fin de la véraison (t0 et t1). Pour les dates suivantes (t2 et t3), les baies sont classées soit dans la date t2 soit dans la date t3. Le premier plan factoriel (Figure V-9) de l'AFD montre en effet que ces deux dates sont proches l'une de l'autre, bien que leurs ellipses ne se chevauchent pas. Pour la date t4, 49 % des baies sont classées dans la date t4 et 42 % dans la date t5. Cette confusion d'une date de prélèvement peut s'expliquer par l'effet parcelle, comme en 2005. Les baies de la parcelle 1 sont dans un état de maturité plus avancé et sont classées en partie pour la date t4 dans la date t5. Pour les trois dates de fin de maturation (t5 à t7), les pourcentages de baies correctement classées sont de l'ordre de 40 %. Les baies mal classées sont attribuées à l'une de ces trois dates. L'effet parcelle peut là encore expliquer ces résultats. Par ailleurs, sur le plan factoriel de l'AFD (Figure 128-12), les ellipses correspondant à ces trois dates de prélèvement se chevauchent, et ce, à cause de l'effet parcelle.

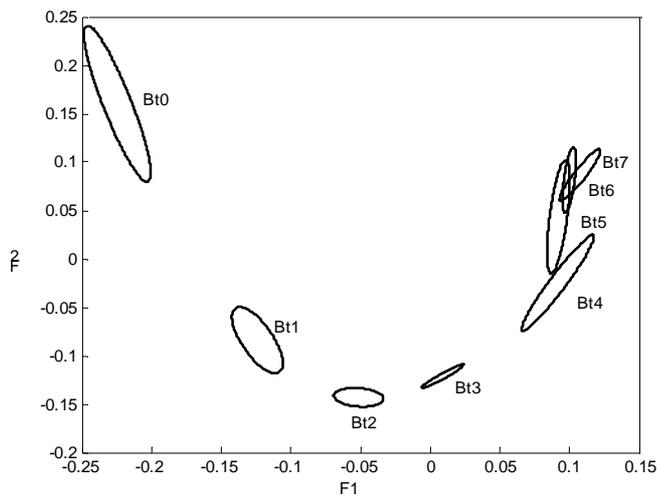


Figure 128-9 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement pour le

millésime 2006

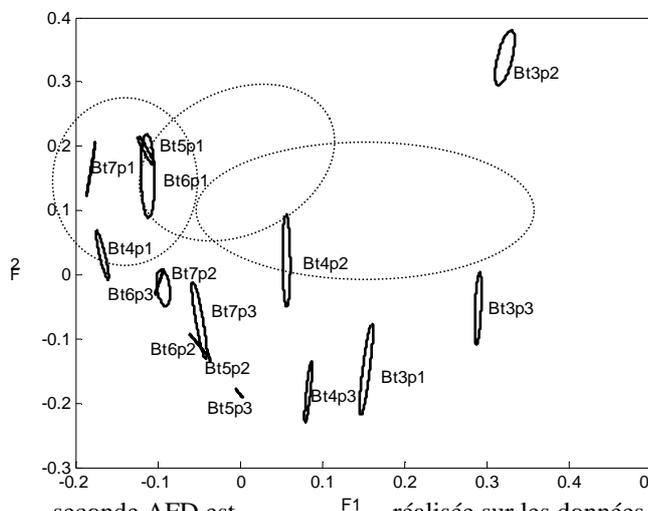


Figure 128-12 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement selon le type de parcelle pour le millésime 2006

Pour étudier les différences entre parcelles, une seconde AFD est réalisée sur les données technologiques pendant la maturation des baies de 2006, et discrimine le couple date x parcelle comme en 2005 (Figure V-10). Le facteur 1 montre l'évolution des baies dans le temps pour chacune des parcelles. Pour les baies de la parcelle 1, toutes les dates sont bien discriminées sauf les dates t5 et t6 qui sont superposées. Les baies de cette parcelle évoluent par ailleurs très rapidement entre les dates t3 et t4. Pour les deux autres parcelles, toutes les dates sont discriminées et l'évolution des baies est plus progressive que celles de la parcelle 1. Par ailleurs, les baies de la parcelle 1 ont des coordonnées plus importantes sur le facteur 1 que celles des autres parcelles en fin de maturation (t4 à t7) : les baies de la parcelle 1 sont en effet dans un état plus avancé en terme de maturité technologique que celles des autres parcelles. En raison de la précocité de cette parcelle, les baies de la parcelle 1 sont classées en avance par rapport à la date réelle (cf. pourcentages de baies dans la matrice de confusion).

Pour le millésime 2006, les quatre variables permettent de discriminer les dates de prélèvement. Les baies des trois parcelles évoluent par ailleurs à un rythme différent. Ce phénomène a déjà été mis en évidence (Jourjon *et al.*, 1991 ; Barbeau *et al.*, 1998b) : en zone septentrionale, il existe d'importantes différences de maturité technologique entre terroirs.

139. Comparaison des deux millésimes

Les données technologiques des baies des deux millésimes sont regroupées dans une base de données. L'AFD réalisée sur ces données permet de discriminer le couple date x millésime (Figure 128-11).

Le premier plan factoriel de l'AFD permet de souligner l'évolution des baies au cours du suivi de maturité selon un arc paramétré continu, pour les deux millésimes. Les quatre indicateurs de maturité permettent d'expliquer le facteur 1 ($R > 0,90$). Jusqu'à la date t4, les baies de raisin du millésime 2005 sont dans un état de maturité plus avancé par rapport à celles du millésime 2006, comme l'ont montré les analyses descriptives. Le positionnement des baies de la date x du millésime 2005 correspond en effet à celui des baies de la date $x + 1$ du millésime 2006. Toutefois, à partir de la date t5, les baies de raisin du millésime 2006 rattrapent leur retard en maturité technologique par rapport aux baies de 2005 : les positionnements des dates t5, t6 et t7 des millésimes 2005 et 2006 sur la carte factorielle sont très proches.

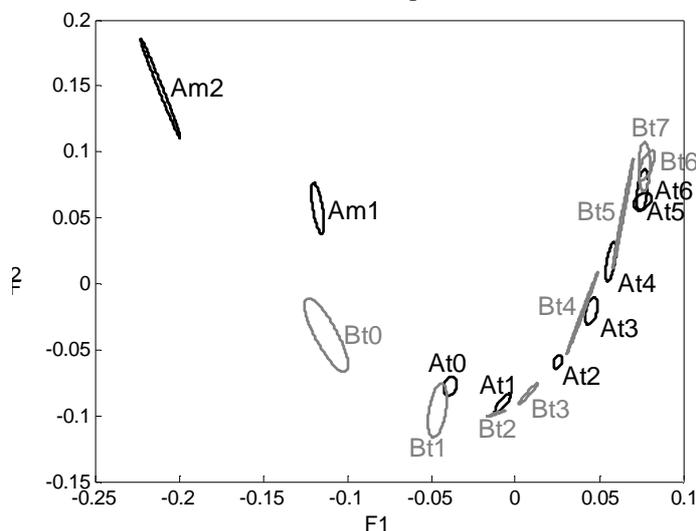


Figure 128-11 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement en fonction du millésime

Conformément à nos attentes, les quatre variables (pH, acidité totale, °Brix et rapport sucre/acide) permettent de suivre la maturation technologique des baies de raisin pour ces deux millésimes. Les évolutions de ces indicateurs au cours de la maturation sont similaires d'une année à l'autre. Seules des différences d'amplitude sont observées selon le millésime et la parcelle considérée. Ces différences sont généralement intégrées par les vigneron pour déterminer le potentiel œnologique des parcelles en fonction du millésime.

Les indicateurs technologiques permettent de suivre la maturation du raisin pour les trois parcelles. Ces indicateurs montrent des évolutions similaires pendant la maturation du raisin pour les deux millésimes. Ils permettent d'établir le potentiel œnologique des raisins, en terme de titre alcoométrique potentiel, selon les parcelles et les millésimes étudiés.

140. Précision du suivi de maturité par les indicateurs technologiques

La précision du suivi de maturité par les indicateurs technologiques est évaluée pour les deux millésimes. Le principe repose sur l'estimation du stade de maturité des baies à partir des analyses sucre/acide. Pour cela, la date de prélèvement est convertie en jour et constitue la variable à estimer aux moyens de régressions PLS.

Les valeurs issues des régressions PLS pour les deux millésimes sont présentées en Tableau 128-9. Les coefficients de corrélation des jeux de calibration et de validation sont très satisfaisants pour les deux millésimes ($R > 0,85$) et les modèles sont établis à partir d'une seule dimension. Le millésime 2005 présente un modèle plus performant : les indicateurs estiment à 3,4 jours près le stade de maturité d'un lot de raisin en 2005, tandis qu'en 2006, ils l'estiment à

5,9 jours près. L'erreur associée au modèle 2006 peut être visualisée sur la Figure V-12b : l'écart entre les valeurs réelles et les valeurs estimées pour les dates t4 à t7 est en effet important.

Tableau 128-9 : Paramètres des régressions PLS pour estimer la précision du suivi de maturité en jours par les indicateurs technologiques

Millésime	N	R ^{2c}	R ^{2cv}	RMSEC	RMSECV	Range
2005	1	0,97	0,98	3,1	3,4	1-57 jours
2006	1	0,90	0,85	4,9	5,9	1-50 jours

Ce résultat sur les données technologiques de 2006, déjà mis en évidence par l'AFD, a ainsi entraîné une estimation du niveau de maturité d'un lot de raisins moins précise que celle en 2005. Ces résultats montrent que l'effet parcelle a été plus important en 2005 qu'en 2006, en relation probablement avec les conditions climatiques des millésimes 2005 et 2006 (respectivement chaud et sec, et automnal et pluvieux).

Pour le millésime 2005, le modèle PLS est construit à partir des trois variables suivantes : °Brix, acidité totale et rapport sucre/acide. En revanche, pour le millésime 2006, seuls le pH et le °Brix participent à la construction du modèle PLS. L'indicateur °Brix est le seul indicateur permettant de construire les deux modèles PLS. Son rôle apparaît donc essentiel dans la détermination de la maturité technologique des baies de raisin.

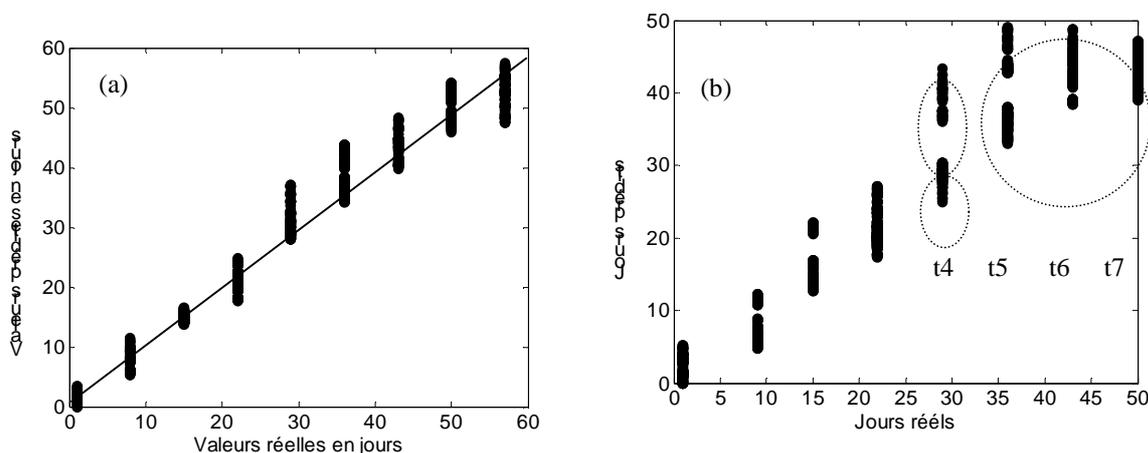


Figure 128-13 : Représentation graphique des jours estimés par les indicateurs technologiques en fonction des jours réels par régression PLS pour les millésimes 2005 (a) et 2006 (b)

Ce résultat sur les données technologiques de 2006, déjà mis en évidence par l'AFD, a ainsi entraîné une estimation du niveau de maturité d'un lot de raisins moins précise que celle en 2005. Ces résultats montrent que l'effet parcelle a été plus important en 2005 qu'en 2006, en relation probablement avec les conditions climatiques des millésimes 2005 et 2006 (respectivement chaud et sec, et automnal et pluvieux).

Pour le millésime 2005, le modèle PLS est construit à partir des trois variables suivantes : °Brix, acidité totale et rapport sucre/acide. En revanche, pour le millésime 2006, seuls le pH et le °Brix participent à la construction du modèle PLS. L'indicateur °Brix est le seul indicateur permettant de construire les deux modèles PLS. Son rôle apparaît donc essentiel dans la détermination de la maturité technologique des baies de raisin.

Le traitement supervisé des données a permis de montrer la pertinence des indicateurs de la maturité technologique. Les AFD construites à partir des quatre variables mettent en évidence une bonne discrimination des baies de chaque date de prélèvement selon les parcelles et les millésimes étudiés. En moyenne, les indicateurs technologiques

permettent d'estimer le stade de maturité d'un lot de raisins à environ 5 jours près. L'indicateur Brix semble par ailleurs jouer un rôle déterminant pour caractériser la maturité technologique des raisins.

Cependant, les indicateurs technologiques ne traduisent qu'un seul aspect de la qualité du raisin. Les autres composantes de la qualité du raisin telles que les maturités phénolique, aromatique ou « texturale » ne peuvent pas être définies à partir de ces indicateurs. Les indicateurs technologiques ne semblent pas suffisants pour déterminer la qualité globale du raisin à la vendange.

141. Conclusion

Les quatre paramètres étudiés (°Brix, pH, acidité totale et rapport sucre/acide) permettent de suivre la maturation du raisin de plusieurs parcelles pour deux millésimes, et plus précisément de caractériser la maturité technologique des baies de raisin.

Pour les deux millésimes, ces indicateurs montrent des évolutions similaires pendant le suivi de maturité des raisins. Le pH, l'acidité totale, le °Brix, et le rapport sucre/acide permettent de séparer les baies de chaque date de prélèvement pour chaque parcelle. Ce résultat conforte l'intérêt de ces indicateurs pour suivre l'évolution des baies au fur et à mesure de la maturation du raisin. Un effet parcelle est par ailleurs observé pour les deux millésimes : la parcelle 1 est plus précoce que les deux autres parcelles, en relation avec la nature du sol.

La pertinence des modèles discriminant les dates de prélèvement est variable : l'évolution est différente selon les parcelles. En tenant compte de chaque parcelle, chaque date de prélèvement est correctement discriminée à partir des quatre variables étudiées. En effet, les indicateurs ont une évolution similaire, mais l'intensité des indicateurs change selon la parcelle et le millésime considéré. L'effet parcelle semble par ailleurs plus important en 2006 qu'en 2005, en relation avec les conditions climatiques.

La précision du suivi de maturité des indicateurs technologiques est évaluée en moyenne à **5 jours**. Ces analyses serviront de référence pour le suivi de maturité du raisin.

Ces indicateurs traduisent une information unidimensionnelle, et plus précisément la maturité technologique des baies de raisin. Lors des différentes analyses multidimensionnelles, l'information issue des quatre variables est en effet représentée sur un seul axe. Il serait intéressant d'évaluer l'intérêt d'autres paramètres, qui pourraient apporter des informations complémentaires pour appréhender la qualité globale du raisin.

142. Analyse des marqueurs biochimiques classiques : les composés phénoliques

Les composés phénoliques jouent un rôle primordial dans la détermination des qualités organoleptiques des vins rouges. De nombreux travaux portent sur leur évolution pendant la maturation des baies de raisin de cépages rouges (Coombe, 1992 ; Brossaud *et al.*, 1999 ; Gonzales-Neves *et al.*, 2004 ; Pena-Neira *et al.*, 2004 ; Perez-Magarino *et al.*, 2004 ; Kennedy *et al.*, 2006 ; Montealegre *et al.*, 2006 ; Cadot *et al.*, 2006). Cependant, les résultats de la littérature restent descriptifs sur l'évolution de ces différents composés. Jusqu'à présent, les analyses statistiques sont peu poussées. La mise en place de modèles, à partir des composés phénoliques, pour le suivi de maturité des baies pourrait toutefois s'avérer pertinente pour évaluer la date de vendange. De plus, les analyses sont traditionnellement effectuées sur des lots de raisin, et non baie à baie. L'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot n'a donc pas encore été prise en compte.

Les deux objectifs de cette partie sont dans un premier temps de présenter les analyses des composés phénoliques comme référence pour le suivi de maturité des raisins, puis d'évaluer l'hétérogénéité des raisins au sein d'un même lot en terme de composition phénolique.

La première étape de cette partie consiste à déterminer la répétabilité des mesures CLHP. Les composés les plus pertinents pour suivre la maturation et différencier les parcelles sont ensuite sélectionnés à travers une analyse descriptive. Puis, des modèles discriminant les dates de prélèvement, à partir des différents composés phénoliques retenus, sont élaborés. La précision du suivi de maturité par les marqueurs biochimiques est également évaluée. L'hétérogénéité des teneurs en polyphénols au sein d'un même lot est détaillée pour le millésime 2006, où les analyses sont réalisées baie par baie. Le nombre minimal de baies par lot pour garder une qualité satisfaisante de discrimination est enfin recherché.

143. Répétabilité de la mesure

Les conditions d'analyses des composés phénoliques sont différentes d'un millésime à l'autre. Pour le millésime 2005, les analyses sont réalisées à partir d'un lot de 50 baies et trois répétitions sont effectuées par lot. Pour le millésime 2006, chaque baie d'un lot de 50 baies est analysée individuellement par CLHP. La variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot est ainsi étudiée en 2006.

La répétabilité des mesures pour le millésime 2005 est très satisfaisante pour tous les composés phénoliques : elle est inférieure à 5 % (Figure V-13). Le CV est ici calculé à partir des trois répétitions effectuées par lot. Concernant le millésime 2006, les valeurs des CV sont nettement plus élevées, de l'ordre de 30 %. Cependant, ces CV représentent la répétabilité des mesures mais aussi l'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot. En effet, ces CV sont calculés à partir des 50 mesures correspondant à 50 baies différentes. Ces valeurs sont donc représentatives de la variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot. Dans ce cas, en considérant la répétabilité liée à la mesure de l'ordre de 5 %, l'hétérogénéité des teneurs en polyphénols au sein d'un lot de 50 baies peut être évaluée à 25 %.

Les conditions d'ensoleillement de la baie peuvent expliquer cette variation des teneurs en polyphénols : les baies au soleil présentent en effet des concentrations plus importantes en anthocyanes que les baies situées à l'ombre (Hrazdina *et al.*, 1984 ; Calo *et al.*, 1996 ; Keller *et al.*, 1998 ; Spayd *et al.*, 2002). La méthode de prélèvement utilisée ici prend effectivement en compte aussi bien les baies au soleil que les baies à l'ombre.

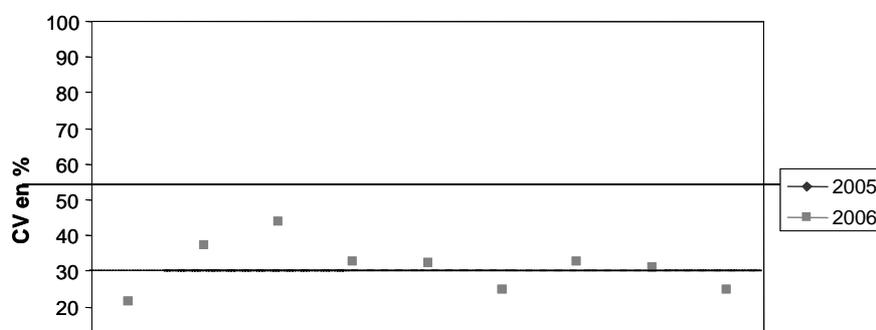


Figure 128-14 : Répétabilité des analyses des composés phénoliques par CHLP pour les deux millésimes

Les anthocyanes présentant la plus forte variabilité sont la dephinidine-3G et la cyanidine-3G. Ces pigments sont les premiers formés. Ils sont précurseurs d'autres sous-classes d'anthocyanes formés pendant la maturation (Roggero *et al.*, 1986 ; Ryan *et al.*, 2003), comme la la pétudine-3G, la péonidine-3G, la malvidine-3G et les dérivés acétylés et coumaroylés.

Les composés présentant les CV les plus faibles (de l'ordre de 20 %) sont les polyphénols totaux (PT), la malvidine-3G et les anthocyanes totaux (AT). Ces trois composés sont les indicateurs classiques de la maturité phénolique.

Tous les composés phénoliques sont analysés de manière répétable par CLHP (CV < 5 %). L'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot (50 baies) est évaluée à 25 % pour le millésime 2006.

Tous les composés mentionnés sont ainsi introduits dans le traitement exploratoire des données.

144. Traitement exploratoire des données

L'évolution des composés phénoliques pendant la maturation est décrite pour chaque millésime, selon les mêmes analyses statistiques que celles décrites dans la partie sucre et acide (cf. paragraphe III.1.). Cependant, contrairement aux autres parties de ce chapitre, les données des deux millésimes ne seront pas comparées. En effet, en 2005, les données sont considérées comme qualitatives à cause de la migration des anthocyanes vers la pulpe lors du stockage des échantillons au congélateur. Cette migration est considérée homogène selon les lots de raisin afin de pouvoir analyser les données, les résultats obtenus peuvent toutefois être remis en question. En 2006, le stockage des pellicules n'a pas posé de problème, les valeurs sont quantitatives. La comparaison des deux millésimes n'est donc pas possible de façon quantitative.

145. Millésime 2005

Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées selon le modèle suivant : **composé = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 128-11). Tous les effets sont significatifs au seuil de 1 %. L'interaction date x parcelle est significative pour tous les composés : chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation. Cependant, ces interactions sont principalement dues à de faibles différences d'amplitude : l'évolution des différents composés est similaire pour les trois parcelles. La malvidine-3G, la malvidine-coum et les anthocyanes totaux (AT) sont les composés les plus significatifs pour l'effet date, tandis que la cyanidine-3G et la malvidine-coum sont les plus significatifs pour l'effet parcelle.

Tableau 128-11 : Valeurs de Fischer et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs sur les composés phénoliques pour le millésime 2005 (m2 à t6)

Paramètres	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
PT	300,64	<0,0001	40,96	<0,0001	34,18	<0,0001
Delphinidine-3G	827,98	<0,0001	169,65	<0,0001	47,12	<0,0001
Cyanidine-3G	696,83	<0,0001	1840,08	<0,0001	101,45	<0,0001
Péonidine-3G	857,97	<0,0001	7,51	<0,01	32,59	<0,0001
Péonidine-3G	804,73	<0,0001	368,60	<0,0001	46,60	<0,0001
Malvidine-3G	1228,10	<0,0001	482,02	<0,0001	35,03	<0,0001
Malvidine-Ac	491,07	<0,0001	465,38	<0,0001	25,17	<0,0001
Malvidine-Coum	1240,63	<0,0001	1800,60	<0,0001	80,19	<0,0001
AT	1194,34	<0,0001	154,56	<0,001	33,93	<0,001

De manière générale, les PT augmentent pendant la maturation (Figure 128-15a) et de façon plus importante aux dates t5 (en moyenne 35 % par rapport à t4) et t6 (en moyenne 14% par rapport à t5). Les baies de la parcelle 3 sont significativement plus riches en PT que celles de la parcelle 2, également significativement plus riches en PT que celles de la parcelle 1.

Les AT s'accumulent dans les pellicules de Cabernet franc à partir de la véraison (date t0) (Figure 128-15b). Les baies de la parcelle 3 sont significativement plus riches en AT que celles de la parcelle 1, elles-mêmes plus riches en AT que celles de la parcelle 2. Les fluctuations d'AT

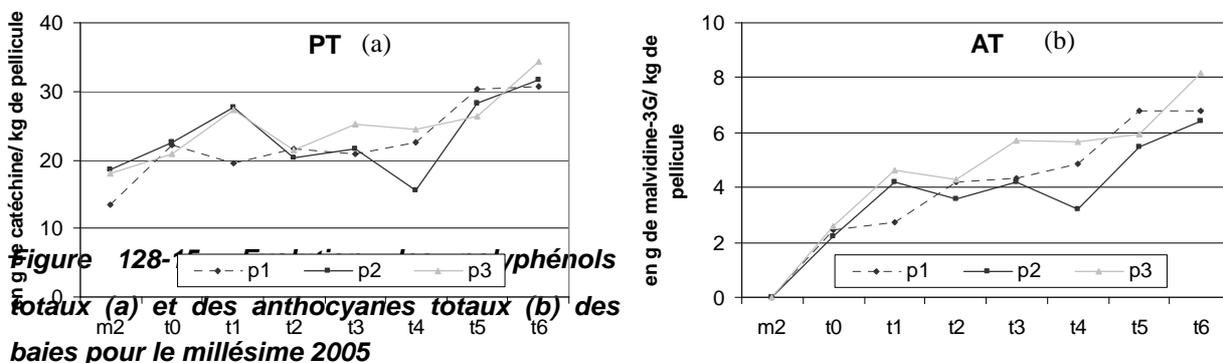
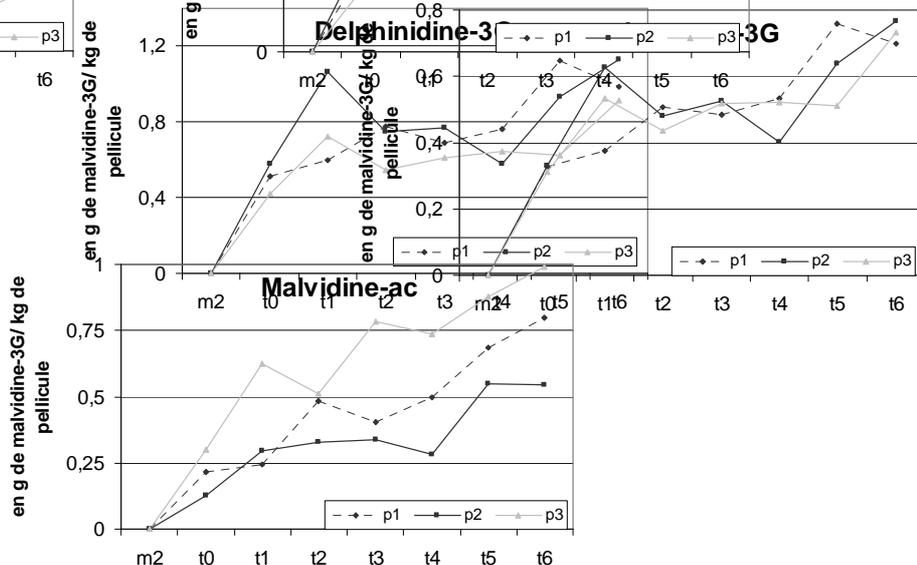
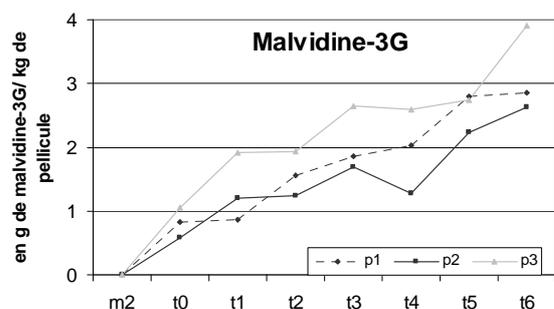
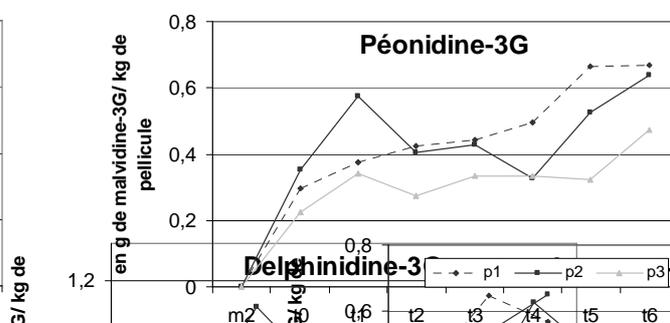
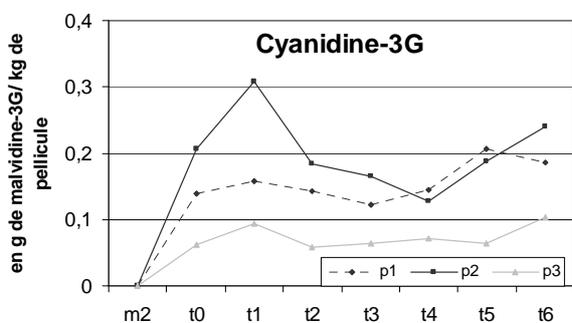


Figure 128-15 : Evolution des tanins catéchiques (a) et des anthocyanes totaux (b) des baies pour le millésime 2005



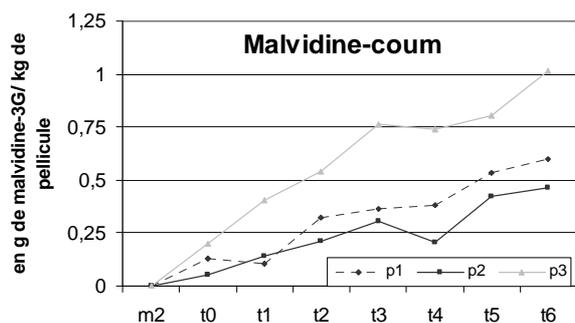


Figure 128-17 : Evolution des différents anthocyanes pendant la maturation du millésime 2005

peuvent probablement être associées au mode de préparation des échantillons : la migration des anthocyanes vers la pulpe a pu différer selon les lots de raisin et pourrait expliquer ces fluctuations.

Certains auteurs (Ginestar *et al.*, 1998 ; Ojeda *et al.*, 2002 ; Kennedy *et al.*, 2002) ont démontré que le déficit en eau des parcelles engendre une concentration en anthocyanes plus élevée dans les pellicules. Les parcelles 1 et 3 sont composées de sables et ont pu souffrir du déficit en eau provoqué par les conditions climatiques exceptionnelles du millésime 2005 (sec et aux températures élevées). En revanche, la parcelle 2, composée d'argile, a pu maintenir un réservoir hydrique satisfaisant grâce à la nature de son sol. De plus, les parcelles 1 et 3 sont plus précoces que la parcelle 2, d'après la nature de leur sol (cf. diagnostic de la cellule terroir d'Angers). Or, certains auteurs (Morlat *et al.*, 1986 ; Barbeau *et al.*, 1998a) ont mis en évidence que plus la parcelle est précoce, plus la concentration en anthocyanes est élevée. Ces deux phénomènes (déficit en eau et précocité) pourraient expliquer pourquoi les baies de la parcelle 1 et 3 présentent des teneurs en anthocyanes plus élevées que celles de la parcelle 2.

Les courbes d'évolution des teneurs des différents anthocyanes (Figure II-15) mettent en évidence une synthèse intense de tous ces composés entre la fin véraison (date t0) et la date de fin de prélèvement (t6).

La malvidine-3G est l'anthocyane majoritaire du Cabernet franc (Asselin *et al.*, 1992 ; Brossaud *et al.*, 1999 ; Mazza *et al.*, 1999). Les molécules tri-substituées (delphinidine, pétunidine et malvidine) sont prédominantes dans les trois parcelles par rapport aux molécules bi-substituées (péonidine et cyanidine).

Les concentrations en cyanidine-3G diminuent entre les dates t1 et t4, puis augmentent à la date t6. L'évolution de la péonidine-3G est similaire à celle de la cyanidine-3G.

Les teneurs moyennes en delphinidine-3G augmentent entre les dates t0 et t1, puis diminuent jusqu'à la date t4, pour enfin augmenter significativement jusqu'à la date t6. L'évolution de la pétunidine-3G est similaire à celle de la delphinidine-3G.

Pour les composés malvidine-3G, malvidine-ac et malvidine-coum, leurs concentrations augmentent de façon significative jusqu'à la date t6. Les baies de la parcelle 3 présentent par ailleurs des teneurs plus élevées en malvidines. En revanche, elles ont une concentration plus faible en cyanidine-3G, péonidine-3G, delphinidine-3G et pétunidine-3G que celles des autres parcelles.

Afin de comprendre l'évolution des anthocyanes pendant la maturation, il est nécessaire de regarder leurs évolutions les uns par rapport aux autres (Figure V-16a).

Les proportions de chacun des anthocyanes par rapport aux AT présentent de faibles variations pendant la maturation. Cette distribution constitue une caractéristique du cépage Cabernet franc (Roggero *et al.*, 1988 ; Brossaud, 1999). La Figure V-16a présente les variations des anthocyanes de la parcelle 1, les résultats sont similaires pour les deux autres parcelles.

Par rapport aux AT, la delphinidine-3G est l'anthocyane dont la proportion diminue le plus pendant la maturation (7,5 %). Les proportions de la cyanidine-3G, de la petunidine-3G et de la peonidine-3G diminuent faiblement (de l'ordre de 3 %), contrairement à la malvidine qui augmente (10 % environ). Ces variations sont à mettre en relation avec les voies de synthèse des anthocyanes. La cyanidine-3G est considérée comme un précurseur tandis que la malvidine est la forme finale la plus stable (Roggero *et al.*, 1986) (Figure V-16b). Les proportions de malvidine-3G (10 %), de malvidine-ac (4 %) et de malvidine-coum (4 %) augmentent donc pendant la maturation, contrairement aux autres formes d'anthocyanes.

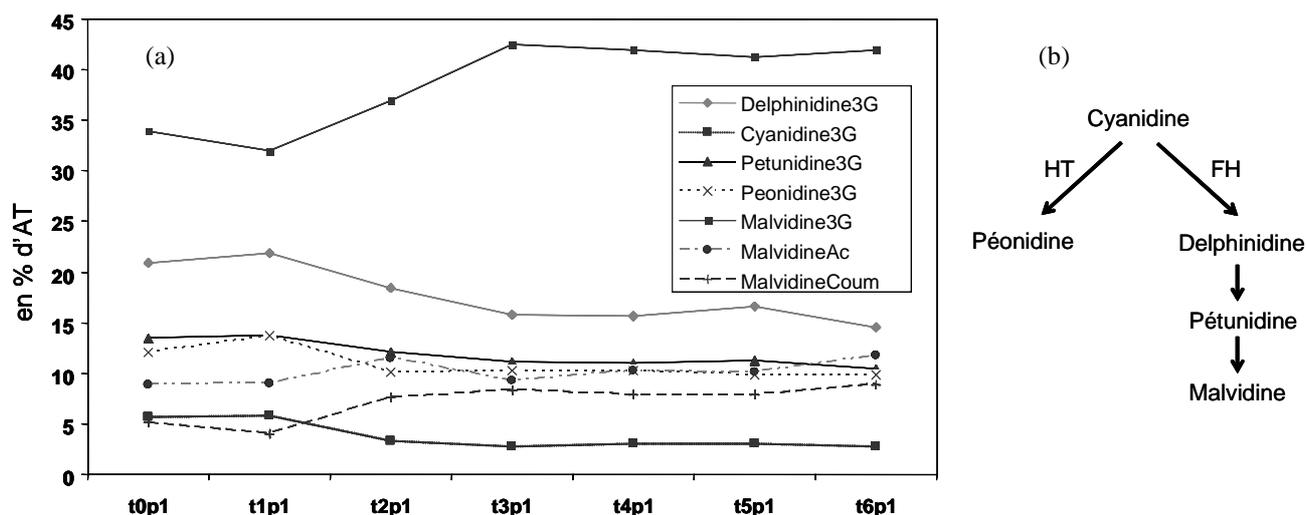


Figure 128-18 : Evolution des différents anthocyanes par rapport aux anthocyanes totales pour la parcelle 1 pour le millésime 2005 (a) et voie de synthèse des anthocyanes (b)

Les résultats obtenus sur l'évolution des anthocyanes pendant la maturation peuvent donc être rapprochés de leur voie métabolique. La chute de concentration en delphinidine-3G et l'augmentation de la malvidine-3G correspond à la voie de synthèse de la malvidine-3G par méthylation (Brossaud, 1999) (Figure V-16b).

Par ailleurs, comme dans le cas des AT, les parcelles 3 et 1 sont précoces et ont pu aussi souffrir du déficit en eau lors du millésime 2005, provoquant une augmentation de leur concentration en malvidine-3G (Ginestar *et al.*, 1998 ; Ojeda *et al.*, 2002 ; Kennedy *et al.*, 2002). La parcelle 3 présente la teneur la plus élevée en malvidine-3G. Elle pourrait avoir le plus souffert de ce déficit en eau, en conséquence de la nature de son sol. De plus, les fortes teneurs en dérivés acétylés (malvidine-ac) et coumaroylés (malvidine-coum) de la parcelle 3 peuvent être reliées à leur position dans la chaîne de biosynthèse. En effet, les formes acétylées et coumaroylées sont dérivées des formes glycosylées (malvidine-3G) (Brossaud, 1999).

Pour visualiser la maturation des baies sur l'ensemble des données, tous les composés phénoliques sont introduits dans une ACP normée (Figure V-17).

L'axe 1 explique 77,7 % de l'inertie totale et traduit l'évolution des baies pendant la maturation. L'ensemble des composés phénoliques est corrélé à l'axe 1 et les différentes formes de malvidine sont très corrélées entre elles ($R > 0,90$). Avant véraison (date m2), les baies des trois parcelles ont une composition chimique proche. En effet, à ce stade, la teneur en anthocyanes des baies des trois parcelles est nulle. Chaque parcelle possède ensuite sa propre cinétique de maturation. L'axe 2 représente 18,5 % de la variance et oppose les baies de la parcelle 3 à celles de la parcelle 2. Les baies de la parcelle 3 ont une teneur en malvidines significativement plus élevée que

celles des autres parcelles, particulièrement dans le cas de la malvidine-coum. Concernant les autres classes d'anthocyanes, les baies de la parcelle 2 sont plus riches en cyanidine-3G que celles des autres parcelles. La concentration plus élevée en malvidine-3G de la parcelle 3 pourrait être reliée aux caractéristiques climatiques de 2005 et à la nature du sol, soulignés précédemment.

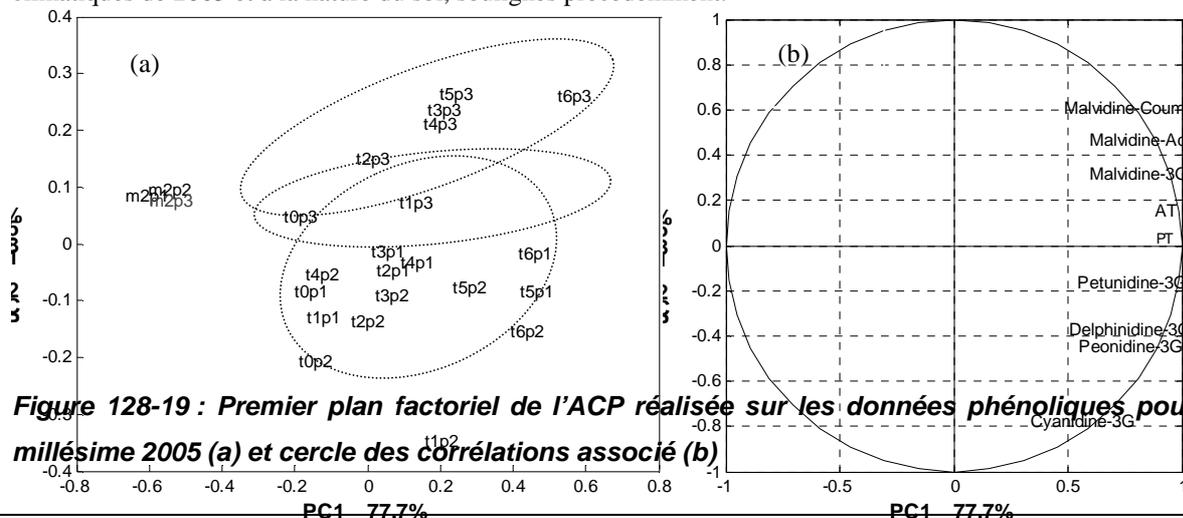


Figure 128-19 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données phénoliques pour le millésime 2005 (a) et cercle des corrélations associé (b)

En conclusion, tous les composés phénoliques analysés permettent de suivre la maturation du raisin. De plus, certains anthocyanes séparent de façon très significative les baies des trois parcelles (cyanidine-3G et malvidine-coum).

146. Millésime 2006

Des analyses de variance à deux facteurs sont réalisées sur un modèle identique à celui mentionné précédemment (Tableau V-9 ci-après). Elles mettent en évidence des effets date, parcelle et date x parcelle significatifs au seuil de 5 % pour tous les composés phénoliques. Les effets date et parcelle sont les plus significatifs pour la malvidine-3G et la malvidine-coum.

De manière générale, les PT et les AT augmentent significativement pendant la maturation du millésime 2006 (Figure V-18), comme en 2005. Les baies de la parcelle 3 sont les plus riches en PT et AT tandis que les baies de la parcelle 1 sont les moins riches en PT et celles de la parcelle 2 les moins riches en AT.

Ces observations peuvent être reliées à la précocité des terroirs, comme en 2005. Certains auteurs (Morlat *et al.*, 1986 ; Barbeau *et al.*, 1998a) ont mis en évidence une relation entre le niveau de précocité des parcelles et la composition chimique des raisins : plus la parcelle est précoce, plus la concentration en anthocyanes est élevée. La concentration en anthocyanes plus élevée des baies de la parcelle 3 témoigne ainsi de la précocité de cette parcelle en terme de maturité phénolique.

Tableau 128-13 : Valeurs de Fischer et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) sur les composés phénoliques pour le millésime 2006

Paramètres	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
PT	74,90	<0,0001	4,91	<0,01	7,54	<0,0001
Delphinidine-3G	7,77	<0,0001	11,36	<0,0001	4,16	<0,0001
Cyanidine-3G	10,23	<0,0001	23,19	<0,0001	3,73	<0,0001
Pétunidine-3G	31,09	<0,0001	24,05	<0,0001	4,66	<0,0001
Péonidine-3G	42,86	<0,0001	109,82	<0,0001	4,28	<0,0001
Malvidine-3G	331,15	<0,0001	131,28	<0,0001	4,26	<0,0001
Malvidine-Ac	211,17	<0,0001	96,64	<0,0001	3,16	<0,0001
Malvidine-Coum	367,52	<0,0001	181,83	<0,0001	5,23	<0,0001
AT	153,76	<0,0001	41,34	<0,001	4,87	<0,001

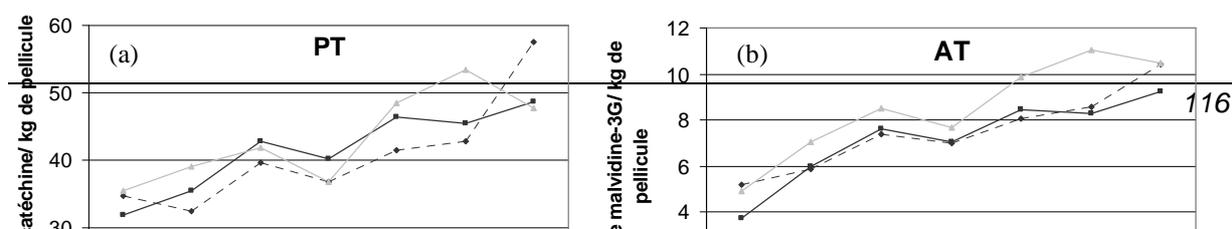


Figure 128-20 : Evolution des polyphénols totaux (a) et des anthocyanes totaux (b) pendant le suivi de maturation 2006

L'évolution des différents anthocyanes montre par ailleurs des évolutions similaires au millésime précédent (Figure V-19).

La concentration en cyanidine-3G baisse de 27 % pendant la maturation. Les teneurs en péonidine-3G et pétunidine-3G augmentent pendant la maturation (65 et 50 % respectivement), comme en 2005. Seule l'évolution de la delphinidine-3G est différente. En 2005, sa teneur a augmenté tandis qu'en 2006 elle est globalement stable, en dehors d'une légère chute à la date t4.

La malvidine-ac et la malvidine-coum (non présentées ici) présentent la même évolution que la malvidine-3G. Les baies de la parcelle 3 sont, comme en 2005, significativement plus riches en malvidine que celles des deux autres parcelles. Ces observations peuvent être à la précocité de la parcelle 3, comme dans le cas des AT.

Contrairement à 2005, l'augmentation de la malvidine-3G est ici en désaccord avec sa voie de synthèse (Brossaud, 1999) : la concentration en delphinidine-3G diminue peu.

Par ailleurs, pour tous les anthocyanes, une baisse significative des concentrations est notée à la date t4. Le mois de septembre (dates t3 à t6) ayant été particulièrement pluvieux, un développement fongique a pu apparaître. Cette contamination pourrait être à l'origine de la chute des anthocyanes à la date t4 (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

L'évolution des proportions des différents anthocyanes du millésime 2006 (non représentée ici) est quant à elle similaire à 2005 : la proportion de malvidines augmente tandis que celle des autres anthocyanes diminuent.

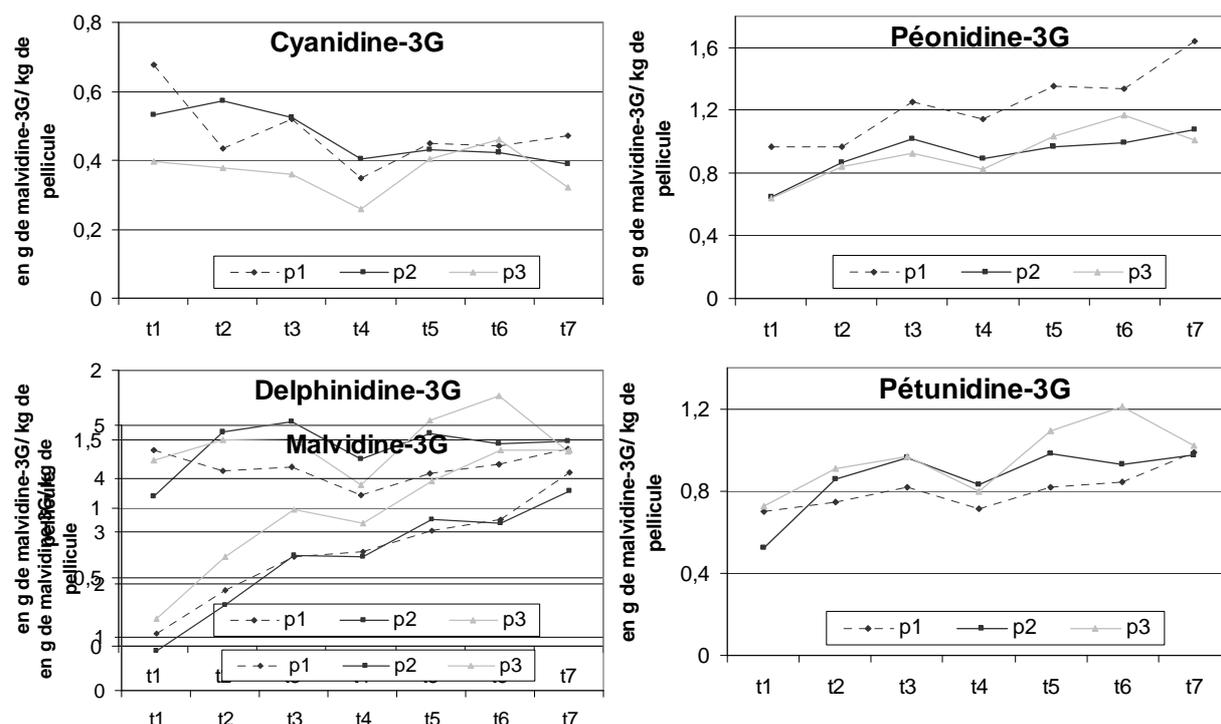


Figure 128-21 : Evolution des différents anthocyanes pendant la maturation 2006

L'ACP réalisée sur les données phénoliques 2006 met en évidence l'évolution des baies sur le premier plan factoriel, représentant 87,7 % de la variance (Figure 128-22a). Les axes 1 et 2 traduisent la même information : la maturation du raisin (symbolisée par une flèche). Pendant la maturation, la concentration des baies en anthocyanes augmentent, seule la teneur en cyanidine-3G diminue pendant la maturation (Figure V-20b). Les baies possédant les coordonnées les plus élevées sur ce plan correspondent aux baies de la parcelle 3. Leurs concentrations en malvidines (différentes formes de malvidines très corrélées entre elles : $R > 0,90$) sont nettement supérieures à celles des autres parcelles tandis que leurs concentrations en cyanidine-3G et péonidine-3G sont les plus faibles. Le troisième axe (5,5 % de l'inertie totale) apporte une information supplémentaire et permet de séparer les baies selon les parcelles (Figure 128-24a). Les baies de la parcelle 1 s'opposent sur cet axe à celles de la parcelle 3. Cet axe est par ailleurs corrélé à la péonidine-3G (Figure V-21b) : les baies de la parcelle 1 sont significativement plus riches en péonidine-3G que celles des deux autres parcelles.

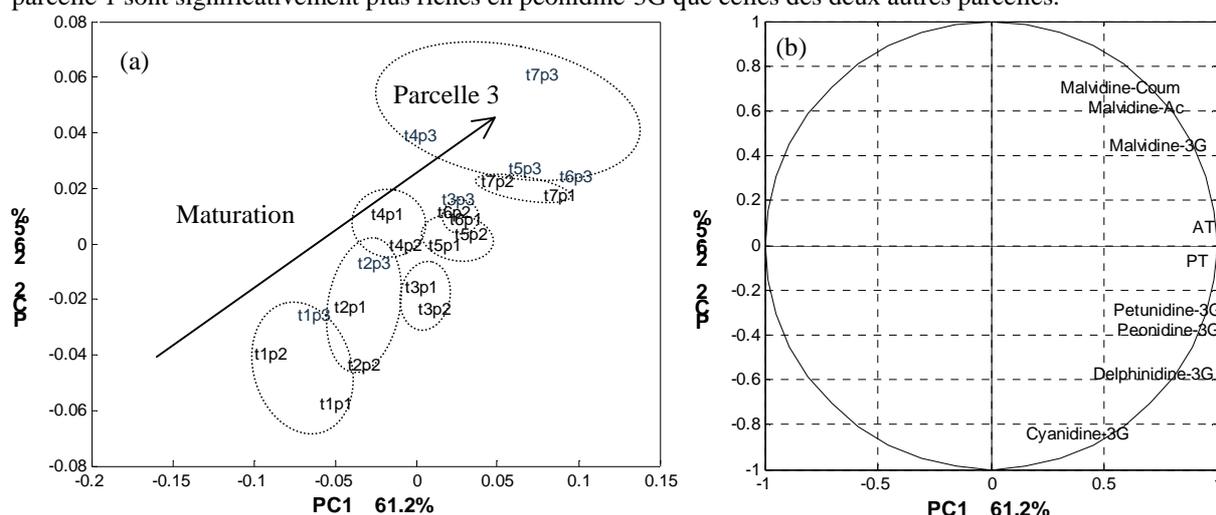


Figure 128-22 : ACP réalisée sur les composantes 1 et 2 des données phénoliques du millésime 2006 (a) et cercle des corrélations associé (b). La flèche illustre l'ordre des dates de maturation.

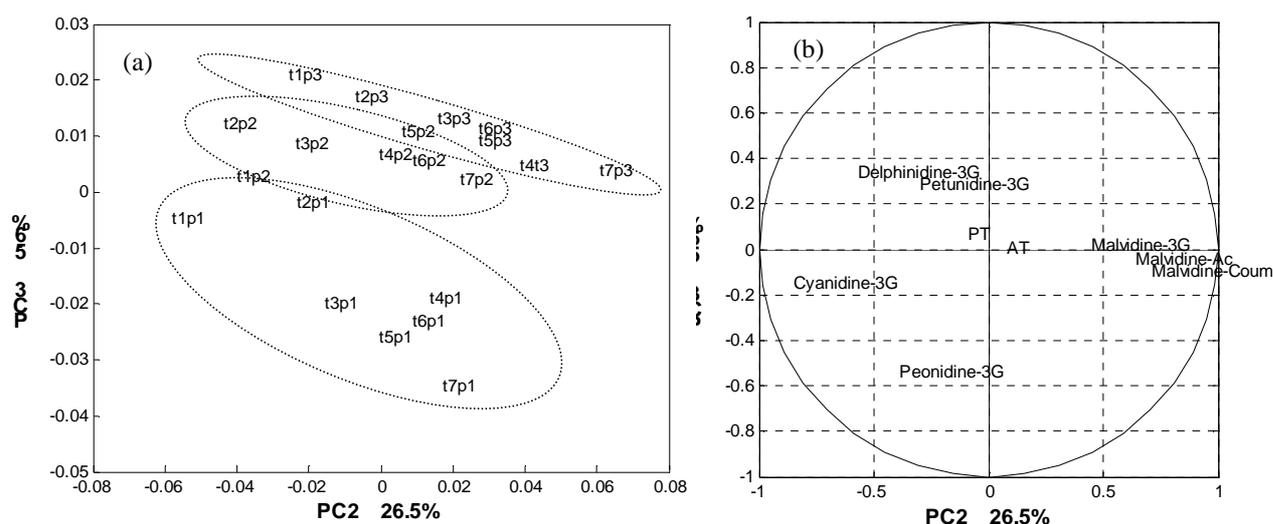


Figure 128-24 : ACP réalisée sur les composantes 2 et 3 des données phénoliques du millésime 2006 (a) et cercle des corrélations associé (b)

Pour le millésime 2006, la majorité des composés permet de suivre la maturation des baies des trois parcelles. Seule la delphinidine-3G présente un comportement différent. Les parcelles sont différenciées principalement par deux composés : la cyanidine-3G et la malvidine-coum.

Les composés phénoliques évoluent de manière similaire pour les deux millésimes. Seule la delphinidine-3G présente une évolution différente. La malvidine-coum permet la différenciation des parcelles pour les deux millésimes. Tous les composés phénoliques sont introduits dans les analyses supervisées présentées ci-après.

147. Traitement supervisé des données

148. Classification des baies selon la date de prélèvement

La classification des baies est réalisée sur des données obtenues de manière différente selon le millésime. Trois répétitions par lot constituent les données de 2005 tandis qu'en 2006, 50 mesures par lot correspondent à l'analyse de 50 baies individuelles. L'hétérogénéité des teneurs en polyphénols des baies est donc une caractéristique intrinsèque des données de 2006.

149. Millésime 2005

Les baies de raisin sont analysées par analyse factorielle discriminante avec validation interne. L'objectif est de classer les baies selon la date de prélèvement (Tableau 128-14).

Les pourcentages de baies correctement classées dans la matrice de confusion sont satisfaisants (supérieurs à 70 %) sauf pour les dates t3 (65 %) et t4 (67 %). Pour la date t3, 14 % des baies sont classées dans la date t2 et 17 % dans la date t4. Pour la date t4, 20 % des baies sont classées dans la date t2 et 13 % dans la date t3. Les baies mal classées sont donc attribuées dans les dates les plus proches de la date réelle. En outre, le premier plan factoriel de l'AFD (Figure 128-26a) montre que les dates t3 et t4 ne sont pas discriminées : leurs ellipses se chevauchent. Il est donc logique que les pourcentages de baies correctement classées associés à ces deux dates soient faibles par rapport aux autres dates, toutes correctement discriminées. Ces résultats soulignent que la composition phénolique des baies aux dates t3 et t4 est très similaire.

Tableau 128-14 : Matrice de confusion de l'AFD réalisée pour discriminer les dates de prélèvement pour le millésime 2005 en pourcentage.

	m2	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
m2	100	0	0	0	0	0	0	0
t0	0	87	6	0	0	0	0	0
t1	0	10	74	0	0	0	0	0
t2	0	0	6	93	14	20	0	0
t3	0	3	2	2	65	13	0	0
t4	0	0	0	5	17	67	4	0
t5	0	0	7	0	2	0	91	12
t6	0	0	6	0	3	0	4	88

Selon l'analyse exploratoire des données, l'effet parcelle est important. Pour étudier les différences entre parcelles, une AFD est donc réalisée pour discriminer le couple date x parcelle entre les dates t0 et m6 (Figure 128-26b). Les données avant véraison (date m2) sont écartées : les baies ne possèdent pas encore d'anthocyanes. Le facteur 1 de l'AFD permet de différencier les dates de prélèvement. En outre, cet axe oppose les baies de la parcelle 3 à celles des parcelles 1 et 2. Les anthocyanes liés à ce facteur sont la cyanidine-3G, les AT ainsi que les différentes formes de malvidines (Tableau 128-16). La concentration en malvidines et en AT est plus élevée pour la parcelle 3. Cette parcelle est également celle présentant les teneurs les moins élevées en cyanidine-3G. Les conditions climatiques et la nature du sol, évoquées précédemment, permettent d'expliquer ce résultat : la parcelle 3 est précoce et a probablement souffert de déficit hydrique pendant le millésime 2005 provoquant une synthèse d'AT plus importante dans les pellicules que les deux autres parcelles (Morlat *et al.*, 1986 ; Ginestar *et al.*, 1998 ; Ojeda *et al.*, 2002 ; Kennedy *et al.*, 2002). Le facteur 2 souligne l'évolution des baies pendant la fin de maturation, soit entre les dates t3 et t6. Les concentrations en delphindine-3G, pétudinine-3G, péonidine-3G, AT et PT sont à l'origine de cette évolution. Elles augmentent de façon significative entre les dates t3 et t6.

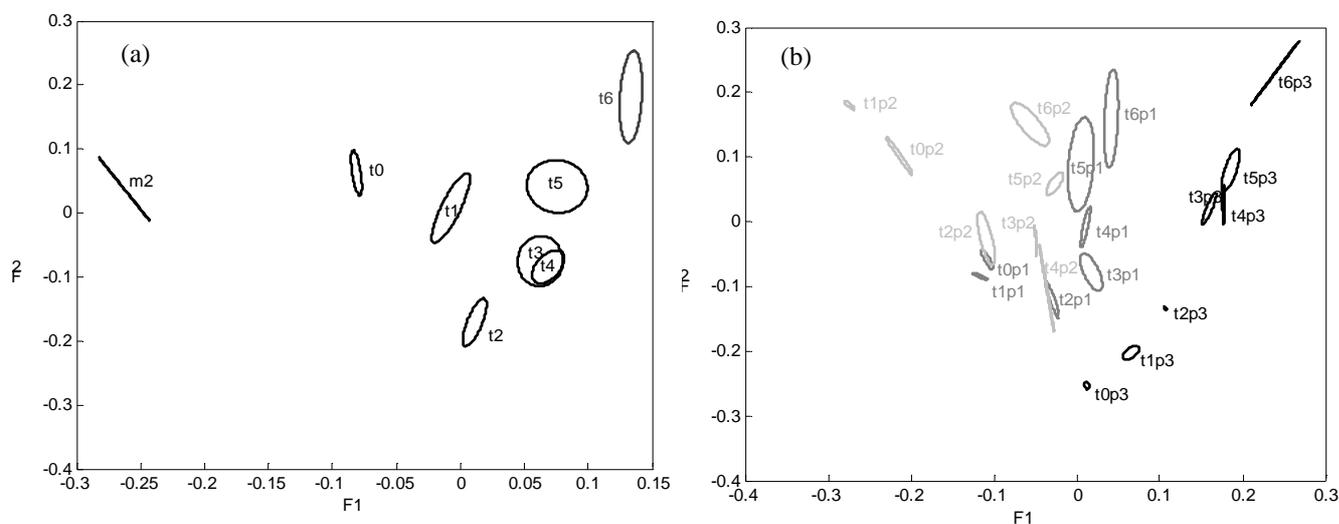


Figure 128-26 : Premier plan factoriel des AFD discriminant les dates de prélèvement (a) et les

dates selon les parcelles (b) pour le millésime 2005

Tableau 128-16 : Coefficients de corrélation associés aux coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD discriminant les dates selon les parcelles

	PT	Delphinidine-3G	Cyanidine-3G	Petunidine-3G	Peonidine-3G	Malvidine-3G	Malvidine-Ac	Malvidine-Coum	AT
F1	0,31	-0,12	-0,78	-0,23	-0,17	0,77	-0,84	-0,88	0,64
F2	0,71	0,69	0,53	0,68	0,67	0,52	0,41	0,42	0,64

Pour le millésime 2005, l'ensemble des composés analysés permet de discriminer les dates de prélèvement. La parcelle 3 présente des teneurs en anthocyanes totaux élevés probablement en lien avec sa précocité et ses conditions d'alimentation en eau déficitaires. L'effet parcelle est principalement attribué à la cyanidine-3G et aux différentes formes de malvidines.

150. Millésime 2006

Le Tableau V-12 présente la matrice de confusion de l'AFD réalisée pour discriminer les dates de prélèvement sur les données baie à baie pour le millésime 2006.

Tableau 128-18 : Matrice de confusion de l'AFD réalisée sur le millésime 2006 pour discriminer les dates

	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
t1	74	23	0	0	0	0	0
t2	13	54	16	7	1	1	1
t3	5	13	63	17	14	8	2
t4	4	5	30	36	12	7	4
t5	1	3	22	20	27	22	16
t6	2	2	17	15	16	35	26
t7	1	0	8	5	30	26	50

Les pourcentages de baies correctement classées selon les dates de prélèvement sont satisfaisants pour la date t1 (74 %). A partir de la date t2, les pourcentages sont inférieurs à 65 % : les baies ne sont plus correctement attribuées à leur date de prélèvement. De plus, les baies mal classées sont réparties aléatoirement dans les autres dates. Leur répartition ne suit donc pas un ordre précis.

L'AFD considère chaque baie comme un échantillon et l'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques au sein d'un lot de raisins a été estimée à 25 %. En travaillant sur des baies individuelles, les faibles pourcentages obtenus ne sont donc pas si surprenants. L'hétérogénéité des teneurs en polyphénols est à ce point importante que les pourcentages de baies correctement classées restent faibles même quand l'analyse est effectuée sur chaque parcelle (Tableau 128-19).

Pour s'affranchir de l'hétérogénéité des teneurs en polyphénols au sein d'un même lot, il est nécessaire de travailler sur les moyennes des valeurs des 50 baies et non baie à baie.

Tableau 128-19 : Matrice de confusion de l'AFD réalisée sur le millésime 2006 pour discriminer les dates selon chaque parcelle. p1= parcelle 1 ; p2= parcelle2 et p3= parcelle3

	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
p1	84	61	48	35	33	44	79
p2	81	63	50	40	45	48	66
p3	83	62	49	50	40	48	47

L'évolution des baies est désormais évaluée à partir des données moyennées. La carte factorielle de l'AFD discriminant les dates de prélèvement est présentée en Figure 128-28a. Une ellipse représente ici la moyenne des 50 baies appartenant à un lot. Sur sept dates, cinq groupes de dates sont correctement discriminés. Les ellipses des dates (t3 et t4) et (t5 et t6) sont superposées : leur composition phénolique apparaît très similaire.

Pour étudier l'effet parcelle, mis en évidence dans l'approche exploratoire, une AFD est réalisée sur l'ensemble des données pour discriminer le couple date x parcelle (Figure 128-28b). Le premier facteur souligne l'évolution des baies pendant la maturation. Les baies des dates t1 sont en effet en opposition avec les dates t7. Cette séparation est basée sur les anthocyanes suivants : malvidine-3G, malvidine-ac, malvidine-coum et les AT (Tableau 128-21). D'après les résultats d'analyse de la variance, ces composés sont d'ailleurs ceux qui évoluent le plus significativement pendant la maturation. En outre, les baies des parcelles 1 et 3 ont des coordonnées plus importantes sur le facteur 1 que celles de la parcelle 2. En effet, les baies des parcelles 1 et 3 présentent des concentrations plus élevées en anthocyanes : ces parcelles sont plus précoces en terme de maturité phénolique que la parcelle 2, en relation avec la nature de leur sol. Le facteur 2 permet de séparer les parcelles : la parcelle 1 est en nette opposition avec les parcelles 2 et 3. Cette séparation est basée sur leur teneur en péonidine-3G. D'après les analyses descriptives, les baies de la parcelle 1 disposent en effet d'une concentration supérieure en péonidine-3G à celles des deux autres parcelles.

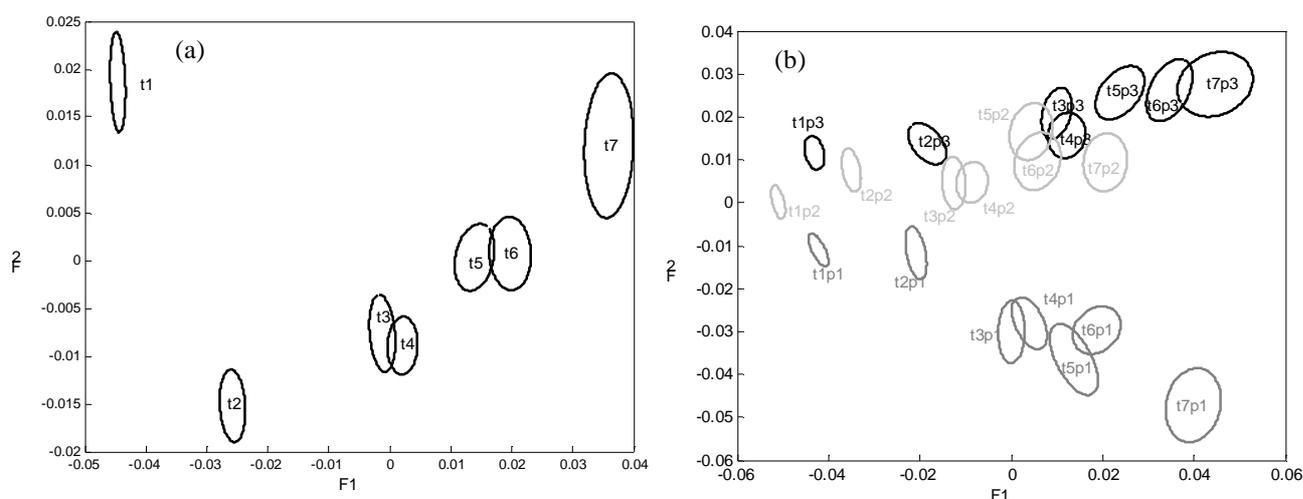


Figure 128-28 : Premier plan factoriel des AFD discriminant soit les dates (a) soit les dates selon les parcelles (b) pour le millésime 2006

Tableau 128-21 : Corrélation entre les composés phénoliques et les coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisée pour discriminer les dates selon les parcelles pour le millésime 2006

	PT	Delphinidine-3G	Cyanidine-3G	Petunidine-3G	Peonidine-3G	Malvidine-3G	Malvidine-Ac	Malvidine-Coum	AT
F1	0,57	0,11	-0,19	0,42	0,44	0,94	0,86	0,94	0,79
F2	0,05	0,24	-0,17	0,23	-0,55	0,21	0,20	0,25	0,12

La taille des ellipses nous renseigne par ailleurs sur l'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques au sein d'un lot. Plus l'ellipse est grande, plus les lots sont hétérogènes. L'hétérogénéité des teneurs en composés

phénoliques augmente donc légèrement pendant la maturation, et notamment à partir de la date t5 (18 septembre). Les conditions climatiques peuvent permettre d'expliquer cette légère augmentation. A partir de la date t4, de fortes pluies ont favorisé le développement de *Botrytis cinerea*. Ce champignon dégrade les composés phénoliques (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998) et a pu les dégrader de manière hétérogène sur la parcelle, selon son stade de développement sur les différents ceps.

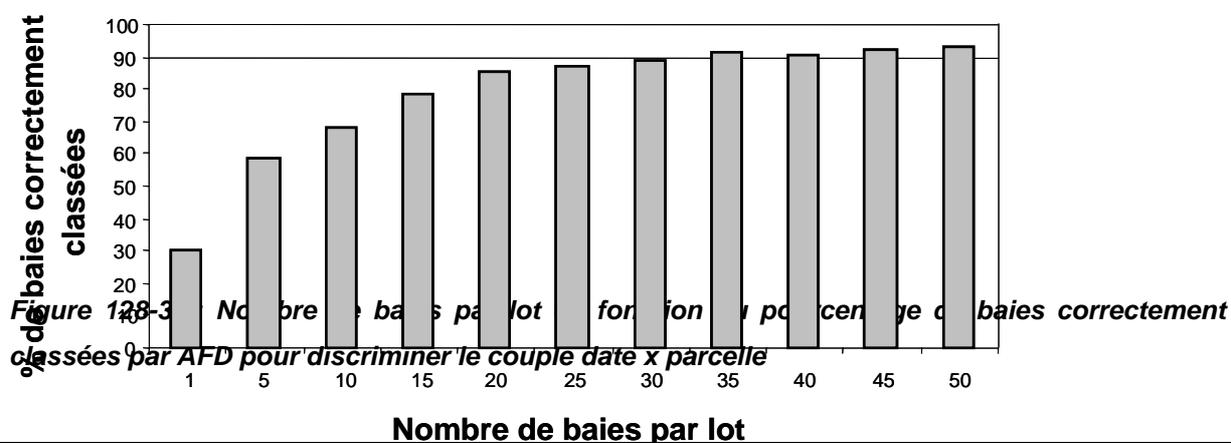
Pour le millésime 2006, les dates de prélèvement des raisins sont bien discriminées à partir des données moyennées, mais non baie par baie. Les parcelles 1 et 3 présentent des concentrations plus importantes en anthocyanes probablement liées à leur précocité en terme de maturité phénolique, en relation avec la nature de leur sol. La parcelle 1 se distingue des deux autres par sa concentration élevée en péonidine-3G.

151. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante

A partir des données phénoliques du millésime 2006, la taille minimale de baies par lot nécessaire pour garder une discrimination satisfaisante a été évaluée. Des tailles de lot de 1 à 50 baies sont testées successivement afin de différencier le couple date x parcelle, à partir d'une AFD avec validation interne. Les analyses sont réalisées sur les données moyennées afin de ne pas prendre en compte la variation des teneurs en polyphénols des baies au sein d'un même lot.

Le pourcentage de baies correctement classées en fonction de la taille du lot indique que le seuil de 90 % est atteint pour un lot de 35 baies (Figure 128-30). Ce nombre est suffisant pour garder une bonne discrimination des dates de prélèvement selon la parcelle d'origine. Cependant, il serait important de confirmer cette taille sur d'autres millésimes. En effet, les conditions climatiques du millésime influencent fortement la composition phénolique des baies.

La réduction du nombre de baies par lot permettrait un gain de temps de préparation de l'échantillon (dépiantage des baies) dans la mesure où les analyses chimiques nécessitent de préparer les baies une par une. La réduction de la taille du lot permettrait donc de diminuer les coûts de l'analyse.



Trente cinq baies par lot permettent de garder une qualité de discrimination satisfaisante dans le cas du millésime 2006.

152. Précision du suivi de maturité par les indicateurs phénoliques

La précision du suivi de maturité par l'analyse des composés phénoliques est évaluée pour les deux millésimes. Le principe repose sur l'estimation du stade de maturité d'une baie à partir des analyses des composés phénoliques par CHLP. Pour cela, la date de prélèvement est convertie en jour et constitue la variable à estimer dans les régressions PLS. Les variables explicatives sont les neuf composés phénoliques, dont huit anthocyanes.

Le Tableau 128-23 présente la performance des différents modèles PLS. Les coefficients de corrélation du jeu de calibration sont de 0,85 pour les deux millésimes tandis que ceux du jeu de validation sont légèrement plus élevés ($R > 0,88$), pour des modèles à 3 dimensions. Les modèles sont donc performants.

Tableau 128-23 : Paramètres des régressions PLS pour estimer la précision du suivi de maturité en jours par les indicateurs technologiques

Millésime	N	R ² c	R ² cv	RMSEC	RMSECV	Range
2005	3	0,85	0,88	6,27	5,31	1-50 jours
2006	3	0,85	0,93	5,33	5,12	1-43 jours

L'analyse des composés phénoliques permet d'estimer le stade de maturité d'un lot de raisins à environ 5 jours près pour les deux millésimes. Ce résultat est satisfaisant dans la mesure où l'intervalle entre deux prélèvements est de sept jours. Les composés phénoliques participant au modèle pour le millésime 2005 sont la malvidine-3G, la malvidine-ac et les AT. En revanche, pour le millésime 2006, seuls les PT participent à la construction du modèle. Les modèles sont donc construits à partir des composés phénoliques classiquement analysés dans les laboratoires : AT et PT. Par ailleurs, la relation entre les valeurs réelles et estimées est linéaire sur l'ensemble des dates de prélèvement (Figure 128-32).

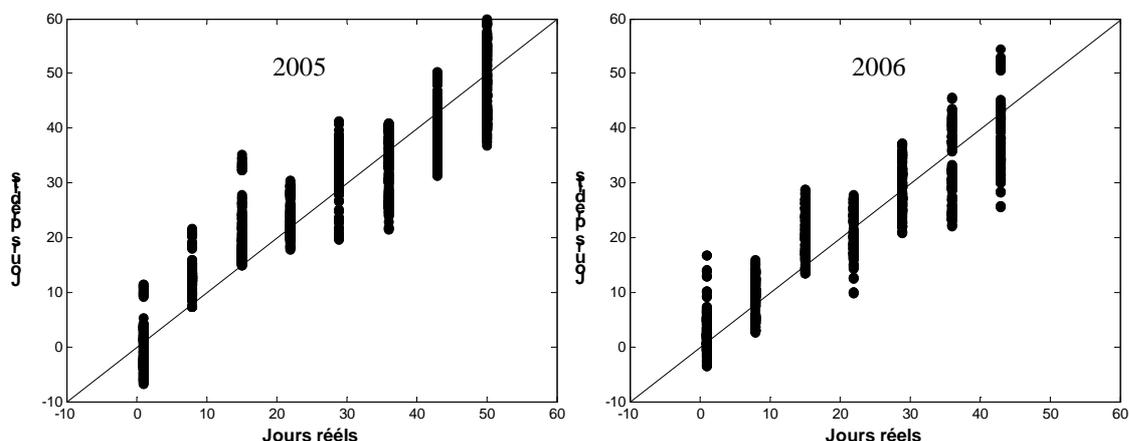


Figure 128-32 : Représentation des jours estimés par les composés phénoliques en fonction des jours réels pour les deux millésimes

Les indicateurs phénoliques utilisés traditionnellement dans la filière sont ainsi très pertinents pour suivre la maturité phénolique des baies de raisin. Ce résultat est en accord avec la littérature et ne s'avère pas surprenant. Néanmoins, ces indicateurs ne traduisent qu'un seul aspect de la qualité du raisin.

L'analyse des composés phénoliques permet d'estimer le stade de maturité d'un lot à environ 5 jours près. Ces résultats sont principalement obtenus par le biais des composés phénoliques utilisés classiquement : les AT et les PT.

153. Conclusion

Les composés phénoliques étudiés ici, principalement des anthocyanes, permettent d'évaluer la maturité phénolique des baies de raisin pour les trois parcelles.

L'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques, encore jamais évaluée, est estimée ici à 25 %, au sein d'un lot de 50 baies pour le millésime 2006. Ce pourcentage est important et peut s'expliquer entre autres par l'exposition des baies au soleil. En effet, les baies exposées ont une concentration plus élevée en anthocyanes que celles situées à l'ombre (Hrazdina *et al.*, 1984 ; Calo *et al.*, 1996 ; Keller *et al.*, 1998 ; Spayd *et al.*, 2002). Le mode de prélèvement des baies à la vigne est donc d'autant plus important que l'hétérogénéité des teneurs en polyphénols au sein d'un lot est grande.

Il reste à confirmer ce résultat sur d'autres millésimes.

Les composés phénoliques montrent une évolution significative pendant la maturation, similaire au cours des deux millésimes. La malvidine-3G est l'anthocyane majoritaire du cépage Cabernet franc, et les molécules tri-substituées (delphinidine, pétunidine et malvidine) sont prédominantes par rapport aux molécules bi-substituées (péonidine et cyanidine). Ces résultats sont en accord avec la littérature (Asselin *et al.*, 1992 ; Brossaud *et al.*, 1999 ; Mazza *et al.*, 1999). Les résultats liés au millésime 2005 peuvent toutefois être discutables à cause du stockage des échantillons. Les baies de la parcelle 3 sont par ailleurs plus avancées en terme de maturité phénolique que celles des deux autres parcelles. Ces résultats seraient liés à un déficit en eau important en 2005 et à la précocité des parcelles en relation avec la nature de leur sol. L'anthocyane malvidine-coum permet de plus de différencier les parcelles pour les deux millésimes. En Val de Loire, la composition en anthocyanes varie en effet de manière importante selon les terroirs, et a été reliée à la précocité des parcelles et à leur alimentation en eau (Jourjon *et al.*, 1991 ; Brossaud, 1999).

Les indicateurs classiques de maturité phénolique sont performants pour le suivi de la maturité phénolique. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où il s'agit des indicateurs de référence de la maturité phénolique de la filière. A partir des données moyennées, les dates de prélèvement sont correctement discriminées pour les deux millésimes. Les différentes formes de malvidines, les anthocyanes totaux et les polyphénols totaux sont les principaux composés permettant cette discrimination. Les différentes formes de malvidines sont corrélées entre elles, et permettent également de discriminer les parcelles. L'analyse des autres anthocyanes n'améliore pas le suivi de maturité mais permet de mettre aussi en évidence un effet parcelle. La cyanidine-3G (en 2005) et la péonidine-3G (en 2006) participent notamment à cette discrimination.

La précision du suivi de maturité par les composés phénoliques est très satisfaisante (environ 5 jours) et équivalente à celle des analyses sucre/acide.

La taille minimale du lot nécessaire pour garder une discrimination satisfaisante est évaluée à **35 baies** pour le millésime 2006. Ce résultat doit cependant être confirmé sur plusieurs autres millésimes. De plus, ce nombre de baies n'est valable que pour des prélèvements de raisin selon la méthode de Carbonneau *et al.* (1991). Il reste donc à déterminer le nombre minimal de baies nécessaire par lot dans le cas d'une méthode de prélèvement plus standard (prélèvement de raisins au hasard sur le cep).

En résumé, les indicateurs **malvidine-3G, AT et PT** sont suffisants pour caractériser la maturité phénolique des baies de raisin. Les autres anthocyanes n'apportent pas d'information complémentaire pour le suivi de maturité mais permettent de distinguer les parcelles.

Les indicateurs phénoliques caractérisent par ailleurs un seul aspect de la qualité du raisin : la maturité phénolique. D'autres composantes de la qualité peuvent être prises en compte afin d'établir la qualité globale du raisin à la vendange. Les parties suivantes permettent d'aborder à travers des techniques innovantes ces autres aspects de la qualité : les maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale » et aromatique.

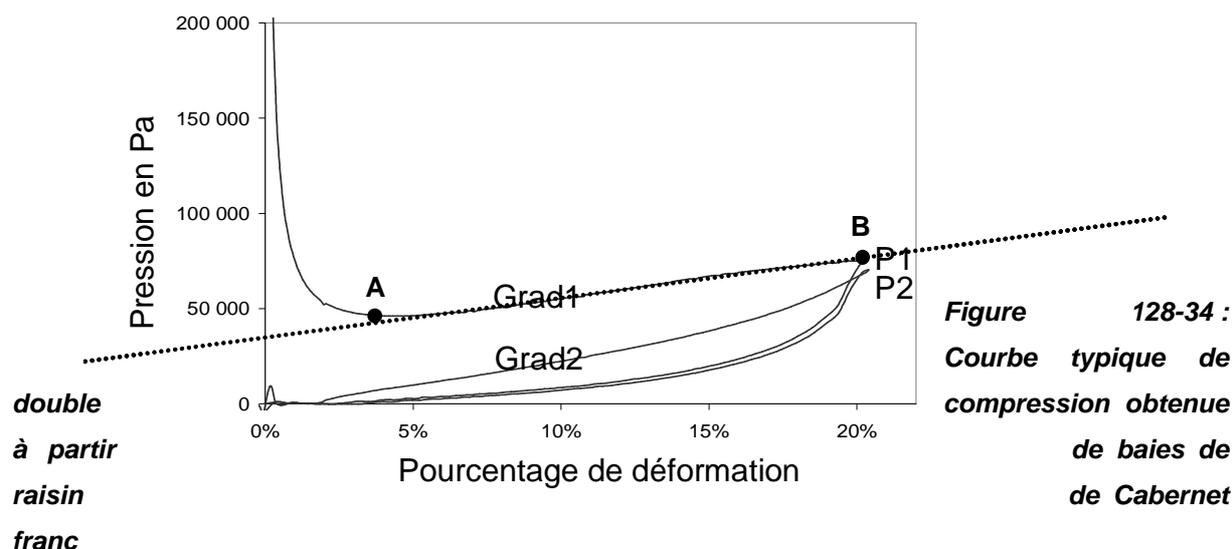
154. Analyse des propriétés mécaniques

Certains paramètres mécaniques de la pomme (comme la force pour rompre l'épiderme) sont des indicateurs de la maturité commerciale. Les paramètres de double compression obtenus sur baies de raisin pourraient donc être pertinents pour la filière vitivinicole, et déterminer une maturité complémentaire : la maturité « texturale ». Pendant la véraison, les propriétés mécaniques des raisins évoluent de façon très importante (Abbal *et al.*, 1992 ; Robin *et al.*, 1997). Cependant, peu d'études ont été réalisées sur l'évolution des propriétés mécaniques des raisins pendant la maturation des baies.

Cette partie porte sur l'analyse des propriétés mécaniques des raisins de Cabernet franc, obtenues par double compression à 20 %. Après validation de la répétabilité de cette mesure, des analyses descriptives permettent de sélectionner les paramètres mécaniques les plus pertinents pour suivre la maturation des raisins et différencier les parcelles. Des modèles sont ensuite élaborés pour discriminer les dates de prélèvement selon les parcelles à partir des paramètres mécaniques retenus. Le nombre minimal de baies par lot pour garder une qualité de discrimination satisfaisante est alors recherché. Enfin, la précision du suivi de maturité par les paramètres de double compression est évaluée.

155. Présentation de la courbe de double compression

La courbe de double compression à 20 % obtenue sur les baies de raisin de Cabernet franc est composée de deux cycles (Figure V-26). Le premier cycle commence par une dépression, liée à la déformation de la surface de contact de la baie. La courbe montre ensuite la déformation de la baie jusqu'à 20 % de sa hauteur, avant de revenir à 0 % de déformation. Le deuxième cycle n'est pas superposé au premier et traduit le caractère non élastique de la baie de raisin (Bourne, 2002).



156. Répétabilité de la mesure

La répétabilité des mesures est calculée pour chaque lot à partir des 50 mesures individuelles réalisées sur 50 baies différentes. Le CV renseigne donc à la fois sur la précision de la mesure mais également sur l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des baies au sein d'un même lot.

Chaque paramètre de compression est ainsi analysé sur les bases de données des deux millésimes :

de façon globale, c'est-à-dire indépendamment de la date de prélèvement et du type de parcelle (Figure 128-35) ; en fonction de la maturation du raisin (Figure 128-37).

La Figure 128-35 présente la répétabilité globale de la méthode pour les deux millésimes étudiés. Les valeurs des CV sont très similaires d'un millésime à l'autre, et l'ordre de grandeur des CV est de 20 %. La valeur globale du CV est plus élevée que celui d'une méthode biochimique (CV < 10 %), mais paraît acceptable pour une technique mesurant les propriétés mécaniques de fruits hétérogènes. Seul le paramètre *Grad1* présente un CV supérieur à 30 %. La faible répétabilité pour ce paramètre vient probablement de son mode de calcul. *Grad1* représente la pente de la première charge après la dépression liée à l'augmentation de la surface de contact. La pente (AB) est donc calculée entre la pression minimale (A) suite à la dépression et la pression à 20 % de déformation (B) (Figure V-26). Cette dépression semble toutefois fluctuer selon les baies analysées. Cependant, ce paramètre est conservé dans la base de données pour être certain de ne perdre aucune information éventuellement intéressante.

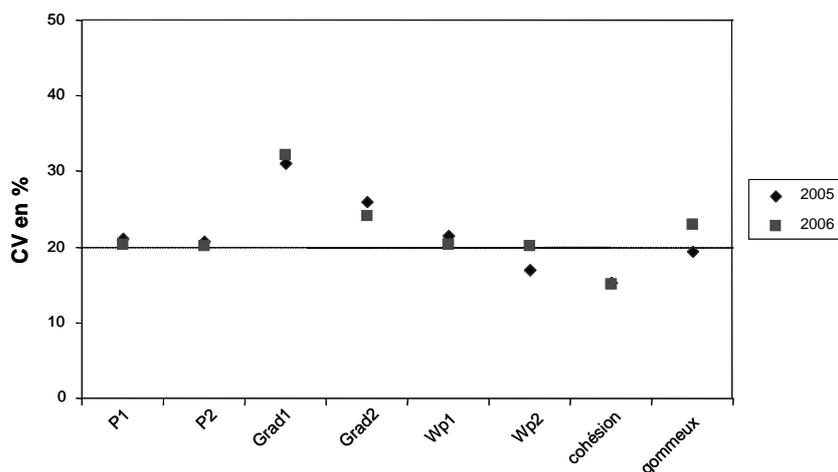


Figure 128-35 : Répétabilité globale de la technique de double compression pour les millésimes 2005 et 2006

La Figure 128-37 présente les valeurs des CV pour le millésime 2005 en fonction des dates de prélèvement. Les résultats sont identiques pour le millésime 2006 (non représenté ici). Avant la véraison (date m1), les valeurs des CV sont les plus élevées : en moyenne 46 %. Le stade physiologique des baies de raisin peut expliquer cette observation. A la date m1, les baies sont en train de vérer : certaines baies sont encore vertes, d'autres roses et enfin certaines sont déjà noires. La teneur en anthocyanes des baies est donc très hétérogène au sein d'un même lot de baies. Cette hétérogénéité se répercute ainsi sur les propriétés mécaniques des baies et correspond à la période où les baies se ramollissent le plus. Grotte *et al.* (2001) obtiennent aussi des CV de l'ordre de 50 % au moment de la véraison. A partir de la fin véraison (date t0), les CV diminuent pour se stabiliser à la date t1. Les paramètres *P1*, *P2*, *Wp1* et *Wp2* montrent des valeurs de CV de l'ordre de 15 %. Le paramètre *Grad1* présente les CV les plus importants, mais ils ne dépassent pas 25 % pendant la maturation.

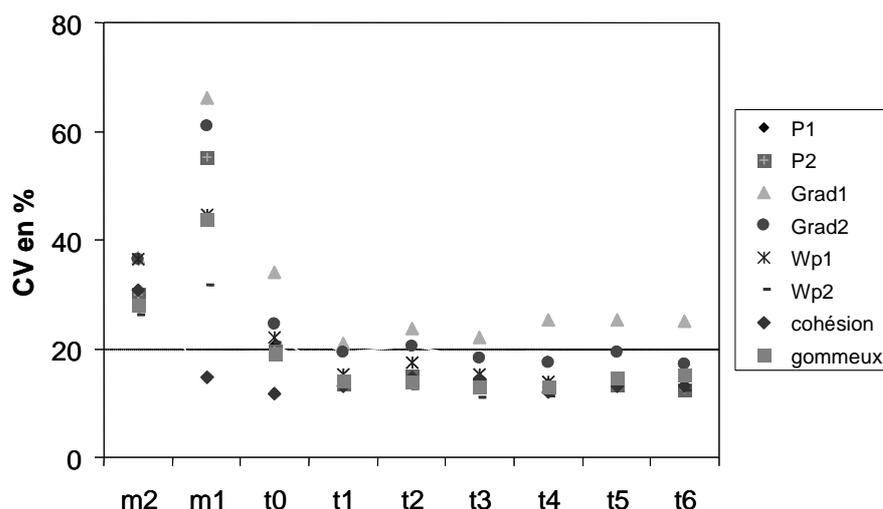


Figure 128-37 : Répétabilité de la technique de double compression au cours de la maturation du raisin pour le millésime 2005

Les analyses décrivant la maturité « texturale » sont donc répétables après véraison et prennent en compte l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des baies au sein d'un même lot. Tous les paramètres de double compression sont conservés pour l'analyse exploratoire des données.

157. Traitement exploratoire des données

158. Millésime 2005

Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées sur l'ensemble des données selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau IV-16 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 1 % pour tous les paramètres de double compression. De plus, l'interaction est également significative pour tous ces paramètres : chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation.

L'évolution des paramètres de double compression de la parcelle 1 est présentée en Figure V-29 (ci-après). Les deux autres parcelles (non représentées ici) ont des cinétiques de maturation très semblables à celle de la parcelle 1. Les six paramètres primaires (*P1*, *P2*, *Grad1*, *Grad2*, *Wp1* et *Wp2*) baissent significativement au moment de la véraison et se stabilisent une semaine après la fin de la véraison (date t1) : **la baie de raisin se ramollit principalement au moment de la véraison.**

Cette technique permet ainsi de détecter la date de véraison des baies de raisin en accord avec les résultats de Abbal *et al.* (1992), Robin *et al.* (1996) et Grotte *et al.* (2001). Dans le cas du raisin noir, la véraison est bien évidemment facilement visible par d'autres indices comme la couleur. Mais pour le raisin blanc, le stade de véraison est moins visuel. La double compression pourrait donc s'avérer utile.

Tableau 128-25 : Valeurs de Fisher et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs sur les variables de compression pour le millésime 2005 (m2 à t6)

Paramètres	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
P1	741,39	<0,0001	9,21	<0,0001	3,47	<0,0001
P2	735,61	<0,0001	9,09	<0,0001	3,62	<0,0001
Grad1	573,23	<0,0001	8,09	<0,0001	3,82	<0,0001
Ggrad2	570,27	<0,0001	10,46	<0,0001	4,45	<0,0001
Wp1	703,86	<0,0001	12,11	<0,0001	4,14	<0,0001
Wp2	1014,27	<0,0001	12,19	<0,0001	9,81	<0,0001

Cohésion	161,37	<0,0001	42,00	<0,0001	2,77	<0,0001
Gommeux	699,50	<0,0001	5,42	<0,001	6,04	<0,001

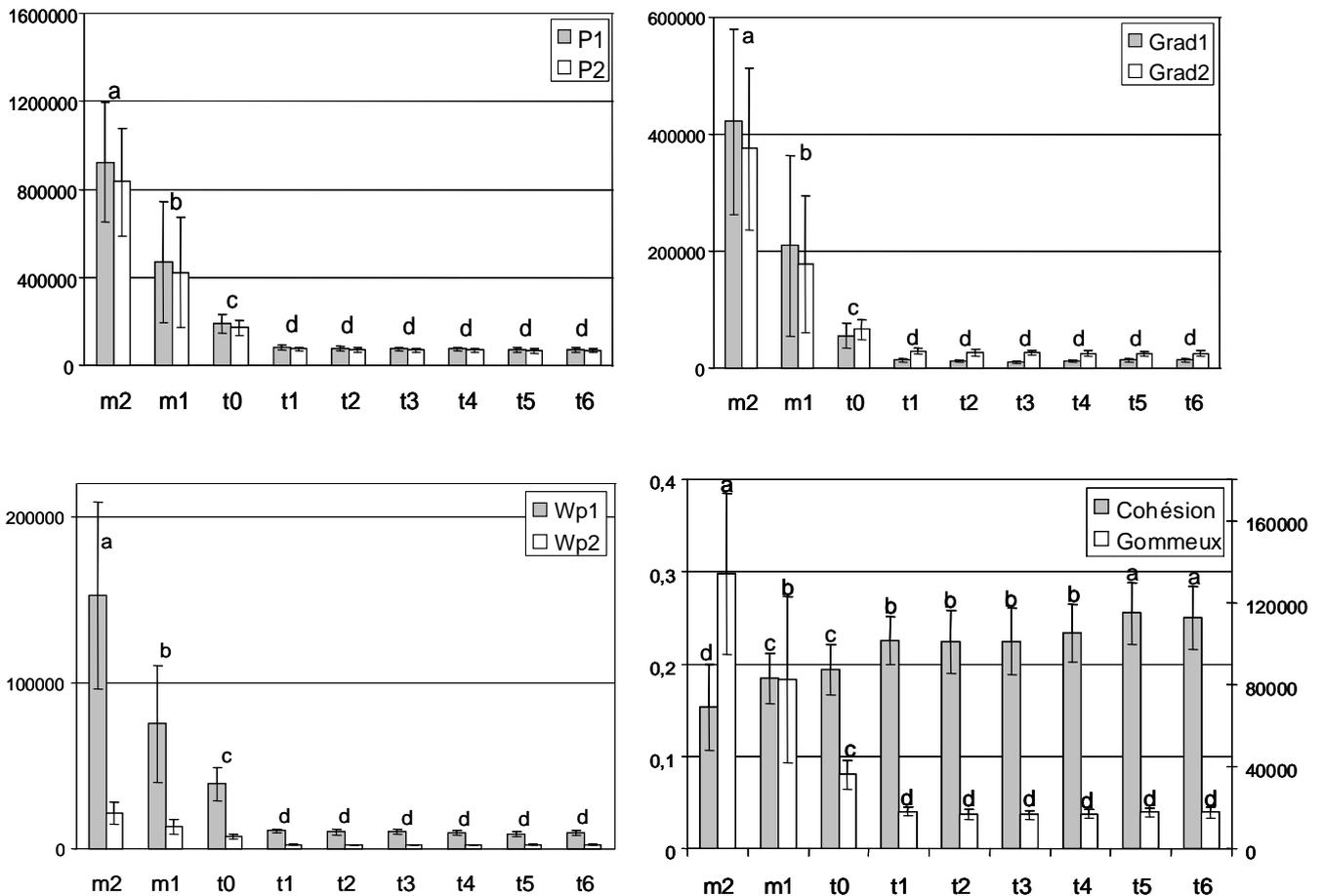


Figure 128-39 : Evolution des propriétés mécaniques, mesurées par double compression, pendant la maturation des baies de raisin du millésime 2005 de la parcelle 1

Pendant la maturation (t1 à t6), les six paramètres primaires n'évoluent pas de façon significative : la baie de raisin ne subit pas de changement mécanique (Figure V-29). Il en est de même pour le paramètre secondaire *gommeux*. En revanche, la *cohésion* continue d'augmenter après la véraison. Deux groupes de dates peuvent se distinguer : (t1 à t4) et (t5 à t6). Ce paramètre ne permet donc pas de différencier significativement chaque date de prélèvement, mais il permet de séparer la maturation des baies en deux périodes.

Le paramètre *cohésion* est le rapport entre *Wp2* et *Wp1*. Son augmentation est principalement liée à la forte baisse du paramètre *Wp1* pendant la maturation et le paramètre *Wp2* diminue quant à lui également, mais dans une moindre mesure. La diminution des paramètres *Wp1* et *Wp2* souligne une augmentation de la facilité de la baie à être comprimée et ainsi le ramollissement du raisin. La lamelle moyenne des parois cellulaires permet l'adhésion de plusieurs cellules entre elles et assure ainsi la cohésion des tissus. Sa dégradation provoque le ramollissement du fruit et pourrait être à l'origine des variations de *Wp1* et *Wp2* et du paramètre *cohésion* observées ici.

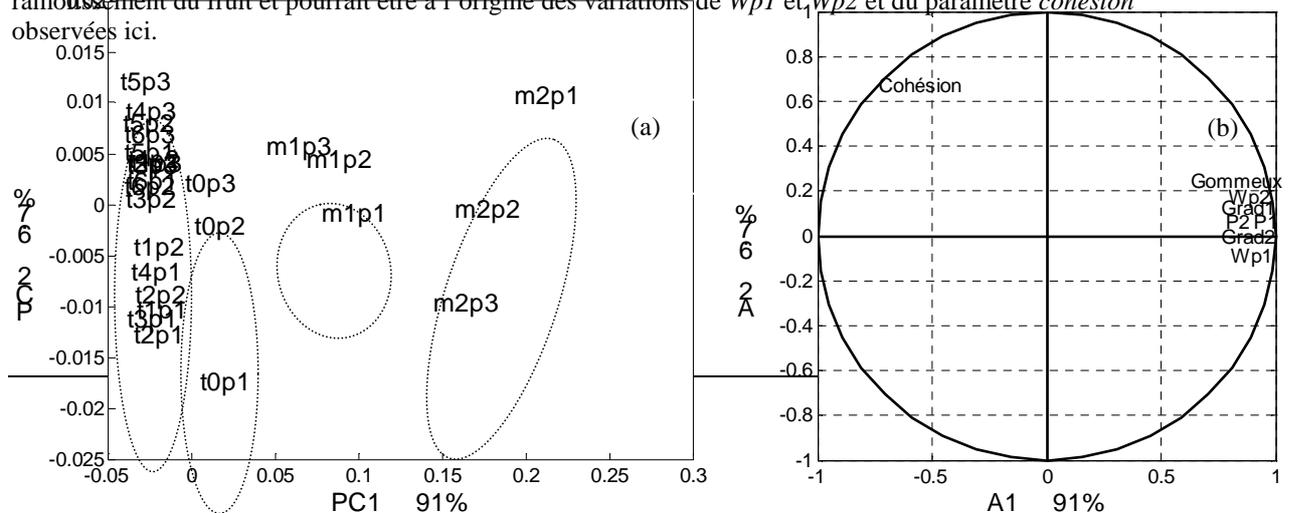
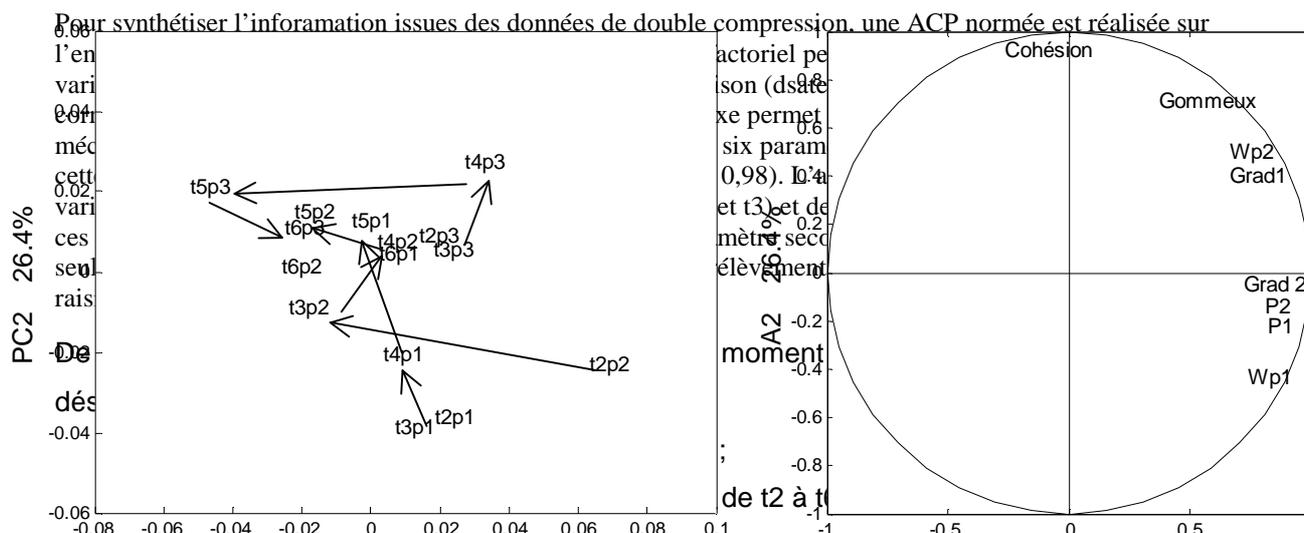


Figure 128-40 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données de compression du millésime 2005 (m2 à t6) (a) et cercle des corrélations associé (b)



Afin de mieux comprendre s'il existe ou non une évolution des propriétés mécaniques des baies de raisin pendant la période de maturation (t2 à t6), de nouvelles analyses de variance sont réalisées. Le modèle utilisé est le suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 128-26). L'effet date est significatif pour tous les paramètres au seuil de 5 %, sauf pour le paramètre *gommeux*. Les propriétés mécaniques des baies de raisin évoluent donc pendant la maturation des baies de raisin. Pour l'effet parcelle, seul le paramètre *Grad2* n'est pas significatif au seuil de 5 %. Les baies de la parcelle 1 sont significativement plus fermes que celles de la parcelle 2, elles-mêmes plus fermes que celles de la parcelle 3, en relation avec les valeurs des paramètres *P1* et *P2*. Les paramètres *Wp2* et *cohésion* soulignent le mieux les différences entre les trois parcelles. L'interaction date x parcelle est significative au seuil de 5 % pour tous les paramètres, sauf pour la *cohésion*. Elle sera étudiée à travers les résultats de l'ACP réalisée sur ces données.

Tableau 128-26 : Valeurs de Fisher et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) sur les variables de compression pour le millésime 2005 (t2 à t6)

Paramètres	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
P1	17,73	< 0,001	6,02	0,003	3,72	< 0,001
P2	16,86	< 0,001	5,23	0,006	3,65	< 0,001
Grad1	6,41	< 0,001	3,76	0,024	3,00	0,003
Grad2	17,38	< 0,001	1,01	0,364	3,79	< 0,001
Wp1	20,97	< 0,001	4,60	0,010	2,94	0,003
Wp2	3,17	0,014	11,42	< 0,001	4,24	< 0,001
Cohésion	14,43	< 0,001	27,40	< 0,001	1,86	0,064
Gommeux	1,96	0,099	7,50	< 0,001	4,33	< 0,001

Une ACP effectuée sur les données normées est réalisée entre les dates t2 et t6 pour synthétiser l'information (Figure 128-41). Le premier plan factoriel permet d'expliquer 91,8 % de la variance. Le premier axe restitue 65,4 % de l'inertie totale et est très corrélé avec les six paramètres primaires. Ces paramètres sont de plus très corrélés entre eux ($R > 0,90$). L'axe 1 souligne principalement le ramollissement des baies de raisin appartenant aux parcelles 2 et 3 pendant la maturation. Selon les résultats des analyses de variance et du test Newman Keuls, la plus grande diminution du paramètre *P1* est observée pour les baies des parcelles 2 et 3 (Figure 128-44a), 16 et 13 % respectivement. De plus, les baies de la parcelle 3 sont significativement moins fermes que celles des deux autres parcelles, d'après les valeurs de *P1* et *P2*. Elles sont donc dans un état plus avancé en terme de maturité « texturale ».

Figure 128-41 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisé sur les données de compression du millésime 2005 (t2 à t6) (a) et cercle des corrélations associé (b). Les flèches symbolisent l'évolution des baies de chaque parcelle au cours du temps.

Les différents résultats obtenus pour les maturités phénolique et technologique laissent envisager un lien entre la maturité des parcelles et le type de sol. Les parcelles 1 et 3 possédant toutes les deux des sols de composition similaire, leur niveau de maturité devraient être proche, contrairement à la parcelle 2. Cette tendance est vérifiée pour les maturités phénolique et technologique (Figure V-32) : la parcelle 2 est en effet la plus tardive pour ces deux types de maturité par rapport aux parcelles 1 et 3, plus précoces. En revanche, la maturité « texturale » ne suit pas cette tendance. La parcelle 3 est ainsi la plus avancée en terme de maturité « texturale », la parcelle 1 étant la plus tardive (Figure V-32). Il semble donc que la maturité « texturale » soit indépendante de la maturité technologique et phénolique et apporte une dimension supplémentaire à la qualité du raisin, indépendante de la nature du sol. Ces résultats ont cependant été obtenus sur trois parcelles seulement. Il serait intéressant d'étudier un réseau de parcelles plus important pour confirmer cette hypothèse.

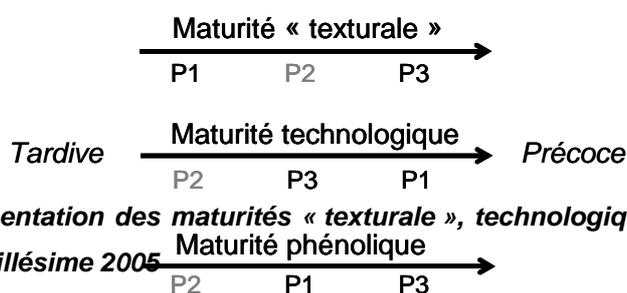


Figure 128-32 : Représentation des maturités « texturale », technologique et phénolique selon les parcelles pour le millésime 2005

Le deuxième axe de l'ACP est défini par les paramètres secondaires *cohésion* et *gommeux*. Il souligne l'évolution des baies des parcelles 1 et 2. La *cohésion* augmente tout au long de la maturation, sauf à la date t6 (Figure 128-44b). Cette observation peut probablement être reliée aux précipitations. En effet, 10 mm d'eau sont tombés entre les dates t5 et t6. Comme le millésime 2005 est très sec, les parcelles ne possèdent pas un large réservoir en eau. Cette eau a donc pu tout de suite être absorbée par les raisins. La pression de turgescence de la baie a alors pu augmenter et la valeur de la *cohésion* a diminué (de l'ordre de 5 % pour les parcelles 2 et 3). D'autres différences entre parcelles peuvent par ailleurs être observées : les baies de la parcelle 3 ont des valeurs significativement plus élevées pour la *cohésion* et le *gommeux* que celles de la parcelle 1, possédant elles-mêmes des valeurs plus élevées que celles de la parcelle 1. Ces différences entre parcelles ne sembleraient pas être liées au type de sol, comme expliqué précédemment.

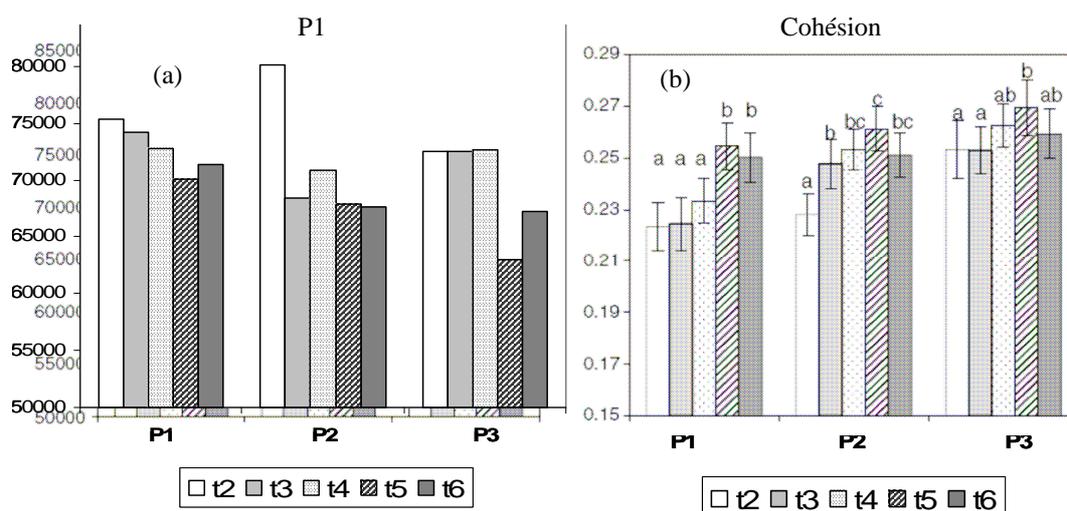


Figure 128-44 : Evolution des paramètres P1 (a) et cohésion (b) pendant la maturation des baies de raisin pour le millésime 2005

En termes de propriétés mécaniques, peu de différences sont ainsi observées pendant la maturation des baies de Cabernet franc. La méthode de double compression ne semble donc pas la plus appropriée pour suivre la maturité « texturale » des raisins. Ce résultat confirme ceux de Robin et al. (1996) et Letaief (2007) qui ont aussi testé la technique de compression à un pourcentage de déformation différent (25 %) pour suivre la maturation des baies.

Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées : (i) soit les paramètres de la méthode ne sont pas optimisés, (ii) soit la mesure du comportement de la baie n'est pas adaptée : la mesure du comportement de la pellicule pourrait permettre de suivre la maturation «texturale », (iii) soit l'hypothèse de la maturité « texturale » peut-être remis en question.

La première hypothèse peut être écartée : en effet, les paramètres pourcentage de déformation et vitesse du plateau ont été optimisés au laboratoire, en parallèle de ces analyses, et pour une différenciation optimale des dates de prélèvement. Ils correspondent à ceux présentés ici (20 % de déformation et 50 mm/min).

Les hypothèses suivantes ne peuvent pas être vérifiées dans le cadre de ce travail. Des compressions destructives et la pénétrométrie pourraient être des techniques complémentaires permettant de caractériser les propriétés mécaniques pendant la maturation des raisins. Ces techniques reflètent en effet le comportement de la pellicule, et non de la baie. Ces mesures pourraient donc être appliquées ultérieurement pour vérifier ces hypothèses.

La double compression permet de caractériser la période de véraison. Cependant, les résultats montrent peu de différences significatives au moment de la maturation des baies, mais soulignent les différences de maturité « texturale » entre parcelles. Les paramètres de compression sont par ailleurs très corrélés entre eux. Quelques paramètres mécaniques pourraient donc être suffisants pour caractériser les propriétés mécaniques des baies selon le type de parcelle : P1, P2 et la cohésion.

159. Millésime 2006

Dans le cadre du millésime 2006, une démarche identique à celle du millésime 2005 est appliquée. Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées selon le modèle : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 128-28). Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 1 % pour tous les paramètres de double compression. L'interaction est également significative pour l'ensemble des paramètres : chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation.

Tableau 128-28 : Valeurs de Fisher et probabilités associées des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) sur les variables de compression pour le millésime 2006 (m1 à t7)

Paramètres	Date		Parcelle		Date x parcelle	
	F	p	F	p	F	p
P1	626,49	<0,0001	25,09	<0,0001	13,59	<0,0001
P2	637,74	<0,0001	21,34	<0,0001	11,31	<0,0001
Grad1	674,36	<0,0001	14,62	<0,0001	8,45	<0,0001
Ggrad2	525,38	<0,0001	16,93	<0,0001	10,99	<0,0001
Wp1	311,04	<0,0001	31,23	<0,0001	16,75	<0,0001
Wp2	106,79	<0,0001	8,95	<0,001	6,18	<0,0001
Cohésion	147,51	<0,0001	51,29	<0,0001	4,63	<0,0001
Gommeux	232,62	<0,0001	5,13	<0,0001	4,29	<0,0001

En 2006, les paramètres *P1*, *P2*, *Grad1*, *Grad2* et *gommeux* évoluent au moment de la véraison de façon similaire à 2005 : une diminution de ces paramètres est observée.

La Figure 128-34a montre l'évolution du paramètre *Wp1*. Le paramètre *Wp2*, non représenté, possède la même cinétique d'évolution que *Wp1*. Les valeurs minimales de *Wp1* sont atteintes aux dates t1 et t2. Les valeurs augmentent ensuite à la date t3 (45 % par rapport à t2) pour se stabiliser à partir de la date t6. Cette augmentation correspond à un travail plus important pour comprimer la baie de raisin à 20 %. Cette observation peut être liée aux précipitations météorologiques. Entre les dates t2 et t3, 15 mm d'eau sont tombés et ont pu être absorbés par la vigne. La pression de turgescence de la baie devient donc plus importante et se traduirait ainsi par une augmentation du paramètre *Wp1*.

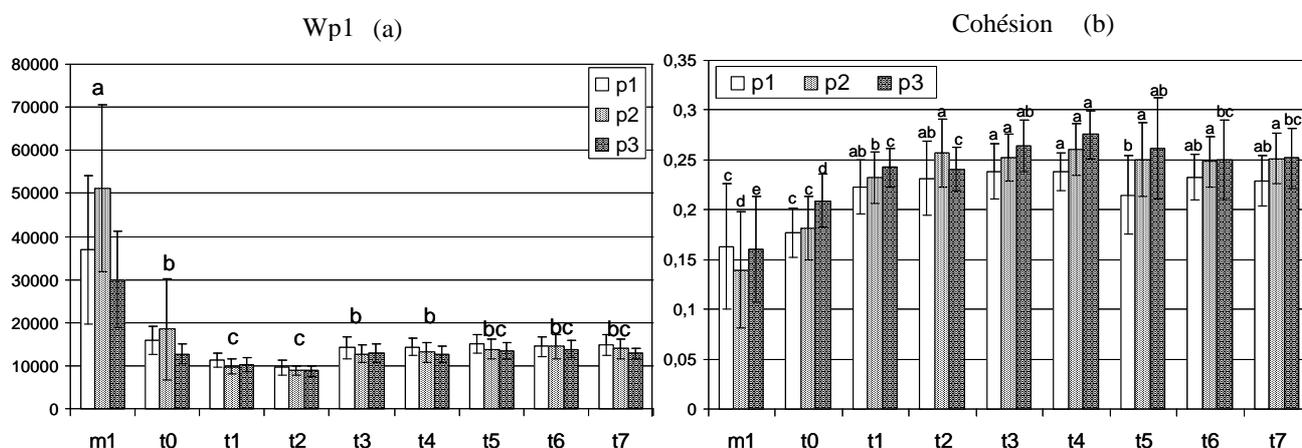


Figure 128-34 : Evolution des paramètres *Wp1* (a) et *Cohésion* (b) pendant la maturation du millésime 2006, pour les trois parcelles.

L'évolution du paramètre *cohésion* est présentée en Figure 128-34b. En 2005, ce paramètre a augmenté tout du long de la maturation des baies de raisin. En 2006, cependant, ce phénomène ne s'est pas reproduit et diffère selon les parcelles. Pour la parcelle 2, la *cohésion* atteint son maximum à la date t2 puis reste constante. Pour la parcelle 1, le maximum est atteint aux dates t3 et t4, puis la *cohésion* baisse à partir de la date t5 et jusqu'à la date t7. Concernant la parcelle 3, une évolution similaire à la parcelle 1 est constatée : le maximum est atteint à la date t4, puis la *cohésion* chute de façon très significative.

Cette chute de *cohésion* peut être reliée, comme en 2005, aux précipitations : entre les dates t4 et t5, 70 mm de pluie sont tombés. Cette eau a pu (i) soit être retenue par le sol selon sa nature (cas des sols argileux comme celui de la parcelle 2), (ii) soit être absorbée par la vigne dans le cas de sols sableux (parcelles 1 et 3). Contrairement à 2005, les trois parcelles ne souffrent pas d'importants déficits en eau en 2006, étant donné les conditions climatiques de ce millésime (pluvieux et automnal). La parcelle 2, composée d'argile, a donc probablement retenu l'eau de pluie en réserve, pour la restituer le moment venu. En revanche, l'eau de pluie des parcelles 1 et 3, composées de sables, a pu directement être absorbée par la vigne. La valeur de la *cohésion* diminue donc significativement pour les parcelles 1 et 3 et reste stable pour la parcelle 2. Des mesures de réservoir utile des sols auraient été intéressantes pour appuyer cette hypothèse.

Afin de synthétiser l'ensemble de ces informations, une ACP normée est réalisée sur les données de double compression de 2006 (Figure 128-36). L'axe 1 représente 80,3 % de l'information globale et reflète

principalement l'évolution des baies de raisin au moment de la véraison : les dates m1, t0 et (t1 à t6) sont séparées sur cet axe, selon l'ensemble des paramètres (Figure V-35b). L'axe 2 permet d'expliquer 14,1 % de la variance. Il oppose principalement les baies de raisin de la date t0 aux autres dates (t1 à t7). Sur cet axe, les baies appartenant à la parcelle 1 (de la date t1 à t7) sont opposées à celles des autres parcelles par les paramètres *cohésion* et *Wp2*. Les baies de la parcelle 1 ont les valeurs les plus faibles en *cohésion* et les plus fortes en *Wp2* : elles sont donc plus fermes que les autres baies, comme en 2005.

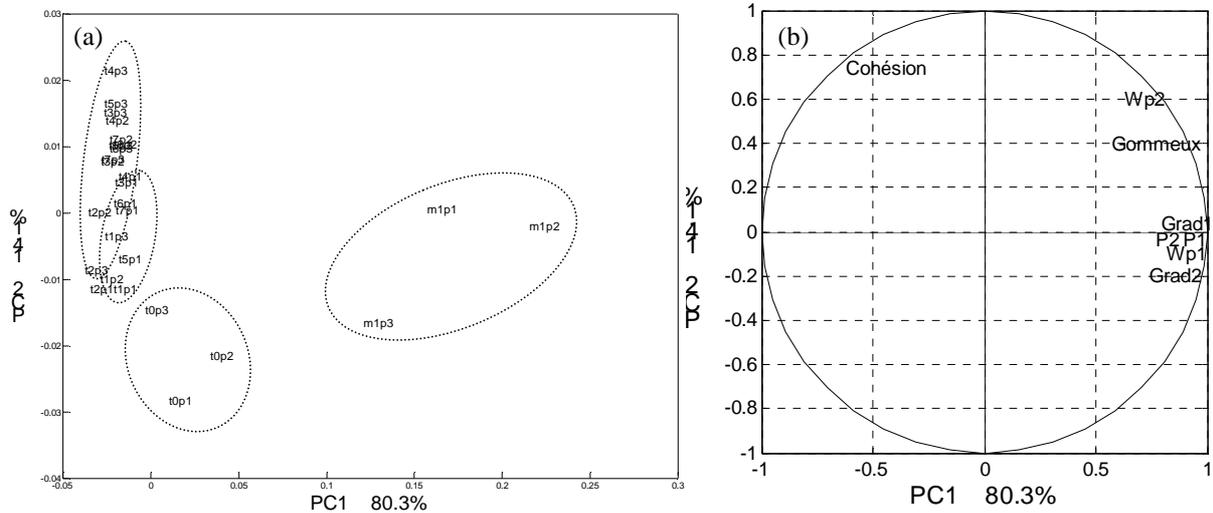


Figure 128-36 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données de double compression du millésime 2006 (m1 à t7) (a) et cercle des corrélations associées (b)

Afin de mieux caractériser les propriétés mécaniques des baies pendant la maturation, de nouvelles analyses de variance sont réalisées pour les dates t2 à t7 selon le modèle précédent. L'effet date est significatif au seuil de 5 % pour tous les paramètres. Il en va de même pour l'effet parcelle, sauf pour les paramètres *Wp2* et *Grad1*. Par ailleurs, les interactions date x parcelle sont significatives pour l'ensemble des paramètres, sauf pour *Grad2* et *Wp1*.

Les paramètres les plus significatifs pour l'effet date sont *Wp1*, *Wp2* et *Grad2*. Seul le paramètre *Wp1* sépare les dates de prélèvement en trois groupes : t2, (t3 à t4), et (t5 à t7) pour les parcelles 2 et 3 (Figure V-36). Le paramètre *Wp2* (non représenté) montre une évolution similaire à *Wp1*. Contrairement à 2005, les valeurs de *Wp1*

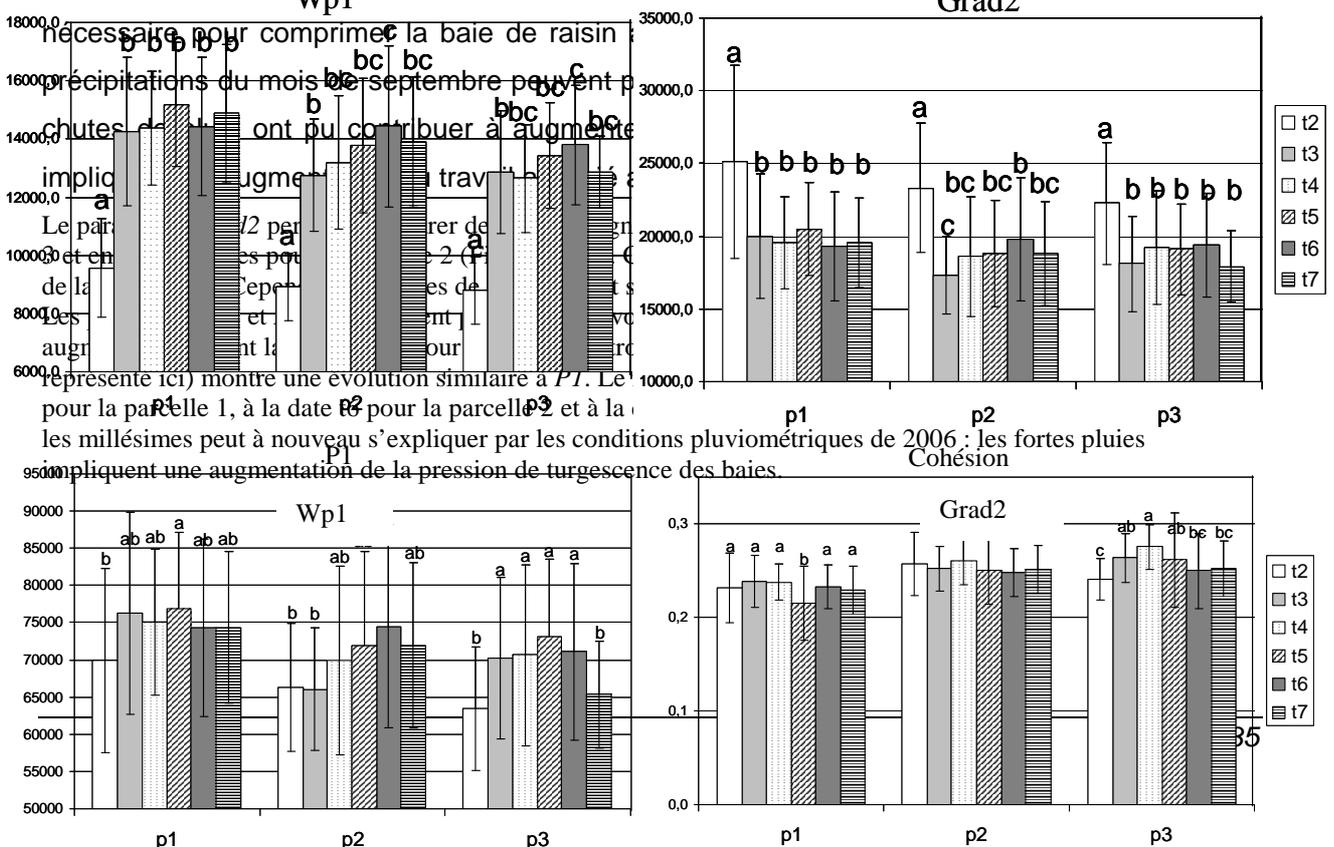


Figure 128-38 : Evolution des paramètres $Wp1$, $Grad2$, $P1$ et Cohésion pendant la maturation du millésime 2006, pour les trois parcelles.

Pour le paramètre *cohésion*, les baies de la parcelle 1 et 3 montrent une évolution significative pendant la maturation (Figure V-36). Seule les baies de la parcelle 3 montrent une augmentation de la *cohésion* comme en 2005. Cependant, ce paramètre diminue à partir de la date t4, où d'importantes précipitations ont eu lieu (70 mm).

Le paramètre *gommeux* (non représenté ici) augmente de façon significative entre les dates t3 et t4, puis il diminue pour revenir au même niveau. En 2005, aucune différence significative n'a été observée pour ce paramètre au cours de la fin de maturation.

Pour l'effet parcelle, le paramètre *cohésion* discrimine de manière très significative les parcelles, comme en 2005. De plus, les baies de la parcelle 1 sont, comme en 2005, plus fermes que celles des parcelles 2, elles-mêmes plus fermes que celles de la parcelle 3, en relation avec les valeurs de $P1$ et $P2$. La maturité « texturale » de la parcelle 3 est donc plus avancée et ne semble pas liée à la nature du sol, comme en 2005.

Ces résultats soulignent que peu de différences sont trouvées en termes de propriétés mécaniques pendant la maturation des baies de raisin. Les trois mêmes hypothèses qu'en 2005 peuvent être soulevées : (i) soit les paramètres de la méthode ne sont pas optimisés, (ii) soit la mesure du comportement de la baie n'est pas adaptée : la mesure du comportement de la pellicule pourrait permettre de suivre la maturation «texturale », (iii) soit l'hypothèse de la maturité « texturale » peut-être remis en question.

La première hypothèse peut en partie ici expliquer ces résultats. Les paramètres pourcentage de déformation et vitesse de plateau sont ici les mêmes qu'en 2005. Cependant, les résultats obtenus semblent fortement liés aux conditions pluviométriques des millésimes. Il serait donc peut-être opportun d'optimiser ces paramètres (pourcentage de déformation et vitesse) en fonction des conditions pluviométriques. Les paramètres optimisés lors d'un millésime sec (2005) ne sont en effet peut-être pas les mêmes que lors d'un millésime très pluvieux (2006). En outre, il serait intéressant de caractériser le comportement mécanique de la pellicule.

En 2006, la véraison est à nouveau bien déterminée par la double compression à 20 %. En revanche, les paramètres de double compression ne soulignent que très peu de différences en termes de propriétés mécaniques pendant la maturation des baies. Les paramètres n'ont par ailleurs pas évolué de la même façon qu'en 2005, sauf les paramètres $Grad1$ et $Grad2$. L'effet parcelle reste toutefois visible et semble être lié à la nature des sols en relation avec les précipitations. Le paramètre $P1$ semble suffisant pour caractériser les propriétés mécaniques des trois parcelles : il est en effet corrélé avec tous les autres paramètres ($R > 0,90$).

160. Comparaison des deux millésimes

Pour les deux millésimes, les conditions climatiques sont différentes, notamment en termes de précipitations qui semblent influencer de manière prépondérante les propriétés mécaniques des baies. Le millésime 2005 a été dans l'ensemble très sec tandis que le mois de septembre du millésime 2006 a été très pluvieux.

Tableau 128-30 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les variables de compression pour les deux périodes (m1 à t1 et t2 à t6)

Paramètres	Millésime		Date		Parcelle		Millésime x date		Millésime x parcelle	
	p (m1 à t1)	p (t2 à t6)	p (m1 à t1)	p (t2 à t6)	p (m1 à t1)	p (t2 à t6)	p (m1 à t1)	p (t2 à t6)	p (m1 à t1)	p (t2 à t6)
P1	<0,0001	0,6949	<0,0001	0,5498	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	0,0832
P2	<0,0001	0,1543	<0,0001	0,2322	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	0,1024
Grad1	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	<0,0001	<0,001	<0,001	0,6090
Grad2	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,018	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,1395
Wp1	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	<0,001
Wp2	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	<0,0001	<0,0001	<0,001	0,4299
Cohésion	0,0472	0,6621	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	<0,0001	0,0148	0,0227
Gommeux	<0,0001	0,4113	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,001	<0,0001	<0,0001	0,0173	0,9822

Des analyses de variance à trois facteurs sont effectuées pour appréhender l'effet millésime suivant le modèle suivant : **paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 128-30). Ces analyses sont appliquées séparément sur les données correspondant au moment de la véraison (m1 à t1) et au moment de la maturation (t2 à t6). Seul l'effet millésime et les interactions associées sont étudiés dans le cas présent.

Au moment de la véraison (dates m1 à t1), l'effet millésime est significatif au seuil de 5 % pour l'ensemble des paramètres de double compression. Il est par ailleurs associé au type de parcelle et à la date de prélèvement. De manière générale, le travail à fournir pour compresser les baies du millésime 2005 à 20 % est plus important : les baies sont plus fermes en 2005 qu'en 2006 pendant la véraison. Cette observation s'inverse ensuite au moment de la maturation des baies.

Pendant la maturation (dates t2 à t6), seuls quatre paramètres sont associés à l'effet millésime : *Grad1*, *Grad2*, *Wp1* et *Wp2*. D'après les résultats, les valeurs de *Grad1* et *Grad2* sont significativement plus importantes en 2005 qu'en 2006, tandis que le travail pour comprimer la baie est moins important en 2005 qu'en 2006. La turgescence des baies et les propriétés élastiques des pellicules peuvent probablement expliquer ces différences. En 2006, les baies ont pu d'avantage être gorgées d'eau, augmentant le travail nécessaire pour comprimer la baie. Il aurait été intéressant d'effectuer des mesures de densité des baies pour confirmer cette hypothèse.

Une ACP est effectuée sur les données des deux millésimes pendant la maturation des baies (t2 à t6). Les dates autour de la véraison (m1 à t1) sont écartées afin de ne pas biaiser l'analyse. L'axe 1 explique 54,1 % de l'information et illustre deux évolutions différentes des baies pendant la maturation (symbolisées par deux flèches) selon le millésime (Figure 128-39). Les baies du millésime 2005 se ramollissent au cours du temps, tandis que celles du millésime 2006 ont plutôt tendance à devenir plus fermes. D'une année à l'autre, les propriétés mécaniques des baies obtenues par la méthode de double compression sont ainsi très différentes et dépendent fortement des conditions pluviométriques. L'axe 2 explique 21,2 % de l'inertie totale et illustre l'évolution des baies de raisin pendant la maturation du millésime 2005 par le paramètre cohésion. Enfin, l'axe 3 (19,9 % de l'information) oppose nettement les deux millésimes et est corrélé aux paramètres *Wp1*, *Wp2* et *Grad2*. Comme le montrent les résultats des analyses de variance, ils permettent de différencier les deux millésimes. Le travail nécessaire pour comprimer la baie est significativement plus important en 2006 qu'en 2005. Robin *et al.* (1996) ont également montré que les paramètres de compression sont capables de différencier les millésimes.

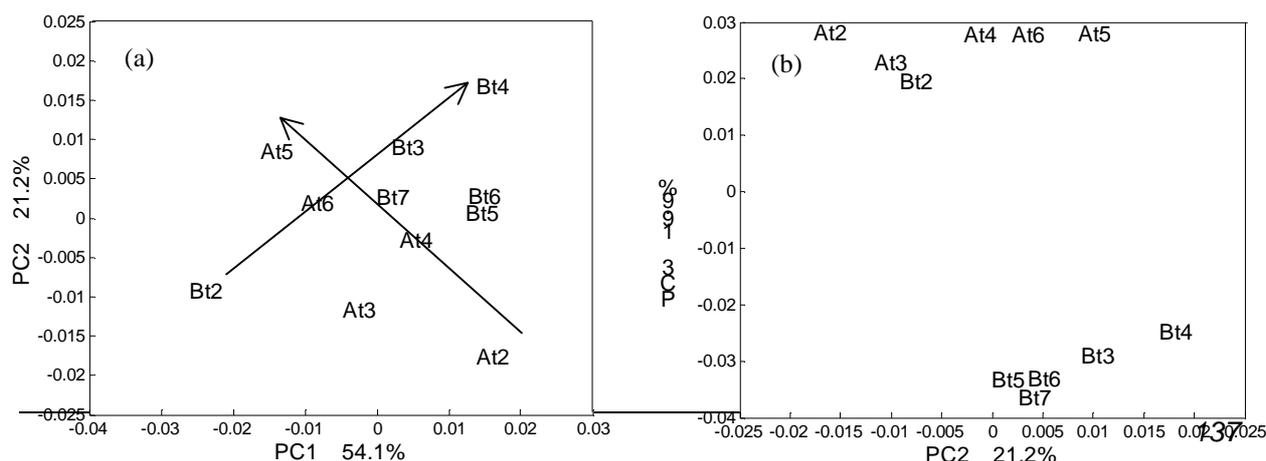


Figure 128-39 : Premier (a) et deuxième (b) plan factoriel sur les données de double compression (t2 à t6) des deux millésimes. Les flèches illustrent l'évolution des baies pendant la maturation. A= millésime 2005 et B =millésime 2006.

La double compression permet ainsi de différencier ici les parcelles et les millésimes. Dans l'hypothèse où les paramètres de double compression sont liés à l'extractibilité des constituants de la pellicule (composés aromatiques et phénoliques), cette mesure pourrait être utilisée dans le cadre du pilotage des vinifications (durée de macération par exemple) ou de sélections parcellaires. Ils pourraient par exemple permettre de sélectionner les baies de différentes parcelles pour des cuvées « haut de gamme ».

Les propriétés mécaniques des baies de raisin sont en relation étroite avec les précipitations. Les résultats permettent de différencier les raisins au moment de la véraison et selon le type de parcelle et de millésime.

Les paramètres de double compression pertinents pour décrire l'évolution des propriétés mécaniques des baies de raisin selon les parcelles sont :

CHAPITRE I. pour le millésime 2005 : les paramètres *P1*, *P2* et *cohésion* ;

CHAPITRE II. pour le millésime 2006 : le paramètre *P1* ;

CHAPITRE III. pour comparer les deux millésimes : *grad1*, *grad2*, *Wp1* et *Wp2*.

Tous les paramètres de double compression sont retenus pour le traitement supervisé à l'exception du paramètre *gommeux*. Ce paramètre est très corrélé aux paramètres primaires et n'a pas permis dans les analyses descriptives de suivre l'évolution des baies de façon pertinente.

161. *Traitement supervisé des données*

Suite à l'analyse exploratoire des données, une analyse supervisée est réalisée pour établir des modèles discriminant les dates de prélèvement des raisins en fonction des parcelles et des millésimes, à partir des sept paramètres de double compression retenus. Le nombre minimal de baies par lot est par ailleurs recherché pour garder une discrimination satisfaisante. Enfin, la précision du suivi de maturité par les paramètres de double compression est déterminée.

162. **Classification des baies selon la date de prélèvement**

163. Millésime 2005

Les données de double compression obtenues sur les baies de raisin sont analysées par analyse factorielle discriminante (AFD). L'objectif est dans un premier temps de discriminer les dates de prélèvement. Le Tableau 128-31 présente la matrice de confusion de l'analyse. Cette matrice donne les pourcentages de baies correctement classées pour chaque date de prélèvement.

Les baies sont correctement classées jusqu'à la fin de la véraison (date t0). Le pourcentage de baies correctement classées est ensuite inférieur à 40 %. A partir de la date t1, les baies sont mal classées et réparties entre les dates

t1 et t6 de manière aléatoire. La double compression ne semble donc pas pertinente pour réaliser un suivi de la maturité « texturale » des raisins au cours du temps. De plus, l'effet parcelle ne semble pas pouvoir expliquer ces résultats, puisque la répartition des individus est aléatoire entre les dates t1 à t6.

Tableau 128-31 : Matrice de confusion de l'AFD réalisée pour discriminer les dates sur le millésime 2005 en pourcentage

	m2	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
m2	86	35	30	0	0	0	0	0	0
m1	14	63	2	0	0	0	0	0	0
t0	0	2	68	0	0	0	0	1	1
t1	0	0	0	29	26	19	12	5	10
t2	0	0	0	23	19	18	11	11	15
t3	0	0	0	17	24	20	17	13	15
t4	0	0	0	16	13	15	19	16	20
t5	0	0	0	6	9	16	17	29	18
t6	0	0	0	8	9	12	25	24	21

Cette analyse considère toutefois chaque baie de raisin comme un échantillon et la variabilité de la matière première en termes de propriétés mécaniques des raisins est importante (cf. paragraphe III.1.). Pour s'affranchir des variations des propriétés mécaniques au sein d'un même lot, il faut travailler sur les moyennes des lots et non baie à baie. Par la suite, la matrice de confusion ne sera donc plus représentée. Seuls les résultats sur les moyennes des lots seront étudiés à travers les ellipses de confiance, obtenues sur les cartes factorielles.

La carte factorielle de l'AFD est présentée en Figure V-38. Le premier facteur souligne l'évolution des baies de raisin pendant la véraison : les dates m2, m1 et t0 sont bien discriminées. Les baies de raisin correspondant à la maturation (dates t1 à t6) sont par contre regroupées et donc non discriminées par l'analyse. Ces résultats permettent de mieux comprendre les faibles pourcentages obtenus dans la matrice de confusion entre les dates t1 et t6 (Tableau 128-31). Les paramètres de double compression sont par ailleurs tous corrélés au premier facteur ($R > 0,90$) sauf le paramètre cohésion, anti-corrélé ($R = - 0,70$).

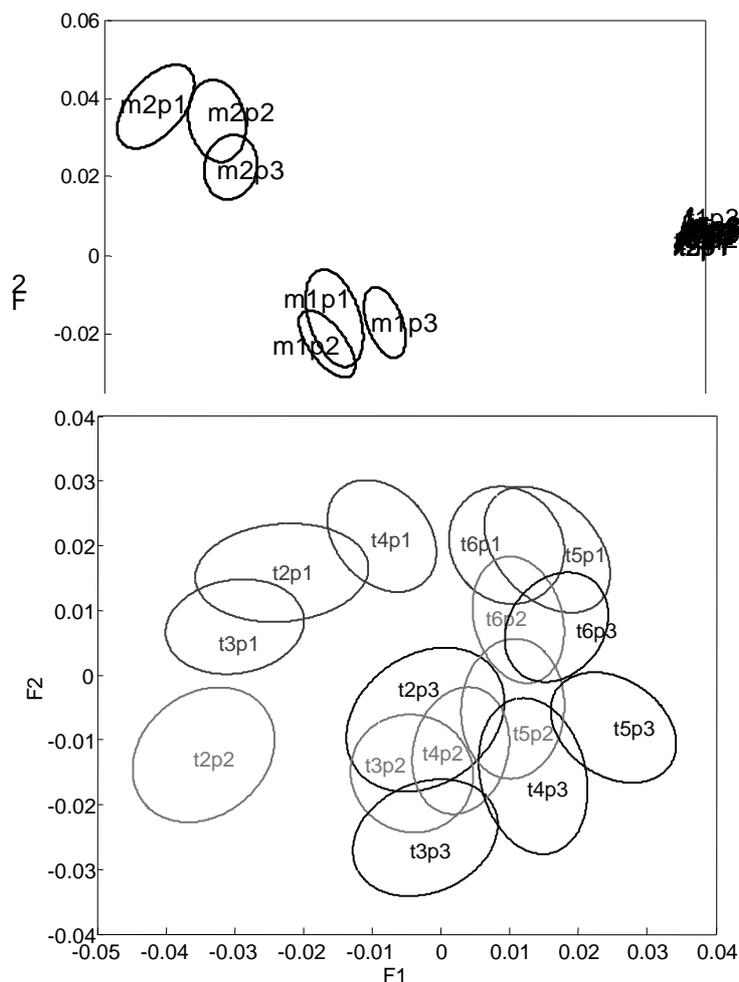


Figure 128-41 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (m2 à t6) et les parcelles sur le millésime 2005

Figure 128-42 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (t2 à t6) et les parcelles sur le millésime 2005

Comme lors de l'analyse exploratoire, une seconde analyse est effectuée uniquement sur les baies correspondant à la maturation (t2 à t6). L'objectif de cette AFD est de discriminer les lots appartenant à une date et une parcelle. La Figure V-39 présente la carte factorielle obtenue. Le premier facteur souligne le ramollissement des baies de raisin pendant la maturation, lié aux conditions de sécheresse en 2005. Chaque parcelle possède par ailleurs une évolution différente :

- pour la parcelle 1 : trois groupes de dates sont discriminées, (t2 et t3), t4 et (t5 et t6) ;
- pour la parcelle 2 : trois groupes de dates sont aussi discriminées, (t2 et t3), t4 et (t5 et t6) ;
- pour la parcelle 3 : toutes les dates sont discriminées. Les ellipses se chevauchent peu.

Les baies de la parcelle 3 sont donc les mieux discriminées au cours du temps.

Le facteur 2 illustre les différences des propriétés mécaniques entre les trois parcelles. Les baies de la parcelle 1 sont en opposition avec les baies des deux autres parcelles. En effet, elles sont caractérisées comme étant plus fermes que celles des autres parcelles, comme l'ont souligné les résultats précédents.

Les paramètres de double compression corrélés au premier facteur sont la *cohésion*, *Wp1*, *P1* et *P2* (Tableau 128-33). Ces paramètres sont les plus discriminants pour caractériser les baies pendant la maturation 2005. Le second facteur est corrélé au paramètre *Wp2*. Le travail nécessaire pour comprimer la baie lors de la seconde compression est plus important pour les baies de la parcelle 3, puis pour celles de la parcelle 2 et enfin pour celles de la parcelle 1.

Tableau 128-33 : Corrélation des paramètres de double compression aux coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies du millésime 2005

	P1	P2	Grad1	Grad2	Wp1	Wp2	Cohésion
F1	-0,66	-0,65	0,05	-0,60	-0,76	0,02	0,91
F2	-0,10	-0,11	0,31	-0,25	-0,26	-0,50	-0,14

Pour le millésime 2005, la double compression permet de différencier les dates pendant la véraison et certaines dates lors de la maturation (t2 à t6). De plus, cette mesure permet également de discriminer les parcelles.

164. Millésime 2006

La Figure 128-43 présente la carte factorielle de l'AFD réalisée sur l'ensemble des données de double compression pour le millésime 2006.

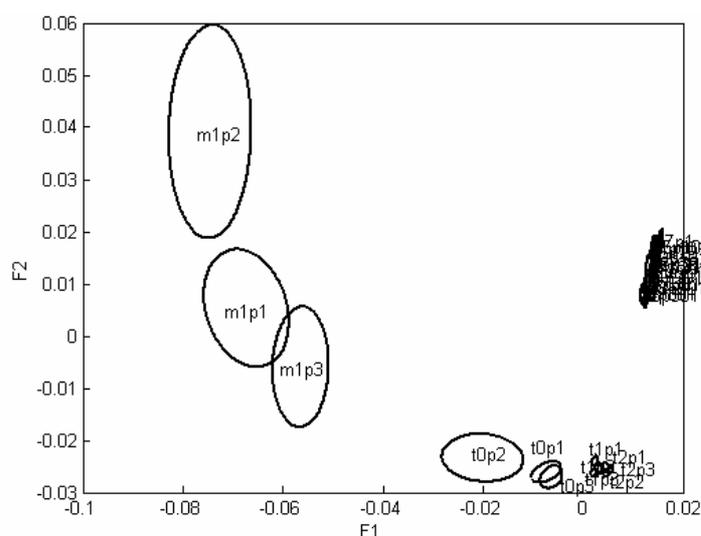


Figure 128-43 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (m1 à t7) et les parcelles sur le millésime 2006

Le premier facteur souligne l'évolution des baies au moment de la véraison. Les ellipses des dates m1, t0, t1 et t2 ne se chevauchent pas, ces dates sont donc bien discriminées. Par contre, à partir de la date t2, les lots de raisin ne sont plus différenciés (t3 à t7). Comme pour le millésime 2005, les différences sont si importantes pendant la véraison qu'elles gommant l'évolution des propriétés mécaniques des baies pendant la période de la maturation. Par ailleurs, tous les paramètres de double compression sont corrélés au premier facteur ($R > 0,80$) sauf $Wp2$.

Une seconde AFD est effectuée sur les données de la maturation du millésime 2006, soit de t3 à t7 (Figure V-41). Le premier facteur souligne un effet parcelle : les baies de la parcelle 1 sont en opposition avec celles des parcelles 2 et 3. Les paramètres *cohésion* et $Wp1$ permettent cette discrimination (Tableau 128-35). Les dates de prélèvement des trois parcelles ne sont pas classées de manière chronologique ni sur le facteur 1 ni sur le facteur 2. Les fortes pluies du mois de septembre n'ont effectivement pas permis un ramollissement net de la baie, comme en 2005. Pour la parcelle 1, trois groupes de dates sont discriminés : t4, (t3, t6 et t7) et t5. Pour la parcelle 2, trois groupes de dates sont également identifiés : t4, t6 et (t3, t5 et t7). Enfin, pour la parcelle 3, seulement deux groupes de dates sont discriminés : t4 et (t3, t5 à t7). Ces groupes de dates ne mettent toutefois pas en évidence l'évolution attendue pour les propriétés mécaniques des raisins pendant la maturation.

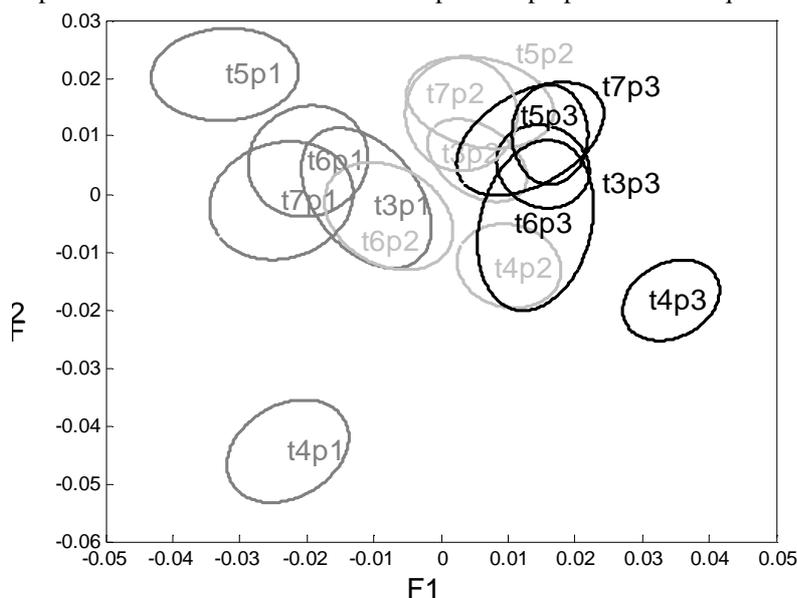


Figure 128-45 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (t3 à t7) et les parcelles sur le millésime 2006

Tableau 128-35 : Corrélation des paramètres de double compression aux coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies du millésime 2006

	P1	P2	Grad1	Grad2	Wp1	Wp2	Cohésion
--	----	----	-------	-------	-----	-----	----------

F1	-0,40	-0,36	0,16	-0,27	-0,63	0,08	0,84
F2	-0,09	-0,10	-0,61	-0,12	0,04	-0,13	-0,08

Pour ce millésime, la technique de double compression n'a donc pas permis de différencier les dates de prélèvement. Robin *et al.* (1996) ont également démontré, pour le cépage Syrah, que la mesure de la fermeté des baies est discriminante pour des baies vertes ou en cours de véraison, et qu'elle ne l'est pas pour les baies en cours de maturation. Sur trois cépages italiens pendant le millésime 2005, Letaief (2007) n'a également pas observé d'évolution des propriétés mécaniques mesurées par double compression. En revanche, les différents cépages étaient correctement différenciés.

Les paramètres mécaniques mesurés par double compression à 20 % ne sont pas de bons indicateurs de la maturité « texturale ». En revanche, il existe une qualité « texturale », en relation avec le type de parcelle. Les propriétés mécaniques pourraient être ainsi liées aux conditions d'extractibilité des constituants de la pellicule (composés d'arômes et polyphénoliques), et ce selon les parcelles.

Pendant le millésime 2006, la double compression a permis de différencier la véraison des baies et le type de parcelle.

165. Comparaison des deux millésimes

Pour comparer les deux millésimes, deux AFD sont réalisées : la première permet de discriminer les dates sur l'ensemble de la base de données et la seconde discrimine les dates correspondant à la maturation des baies (At2 à At6 et Bt3 à Bt7).

La Figure 128-46 présente la carte factorielle de l'AFD discriminant le couple millésime x date. Le facteur 1 illustre principalement l'évolution des baies au moment de la véraison pour les deux millésimes. Tous les paramètres de double compression sont corrélés à ce facteur ($R < -0,99$), sauf le paramètre cohésion ($R = 0,46$).

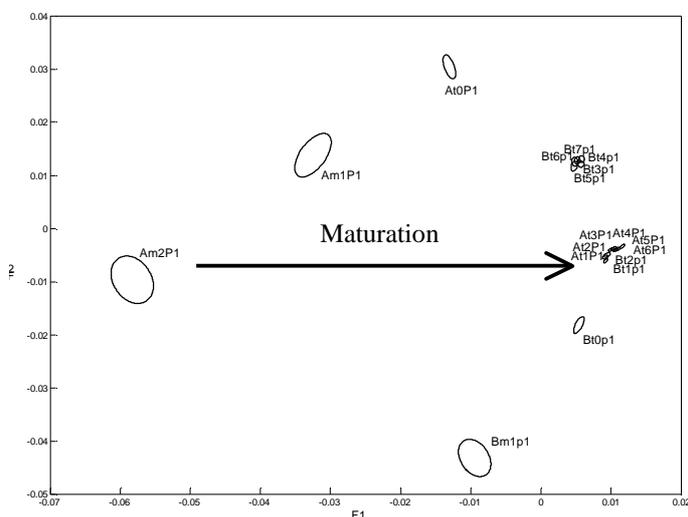


Figure 128-46 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement et les millésimes

La Figure V-43 présente le premier plan factoriel de l'AFD, réalisée pendant la maturation des baies. Le premier facteur différencie nettement les deux millésimes, selon les paramètres *Wp1*, *Wp2* et *Grad2* (Tableau 128-37). Le deuxième facteur illustre l'évolution des baies du millésime 2005 par le paramètre *cohésion*. Pour le millésime 2006, les dates de prélèvement ne sont pas classées dans un ordre chronologique.

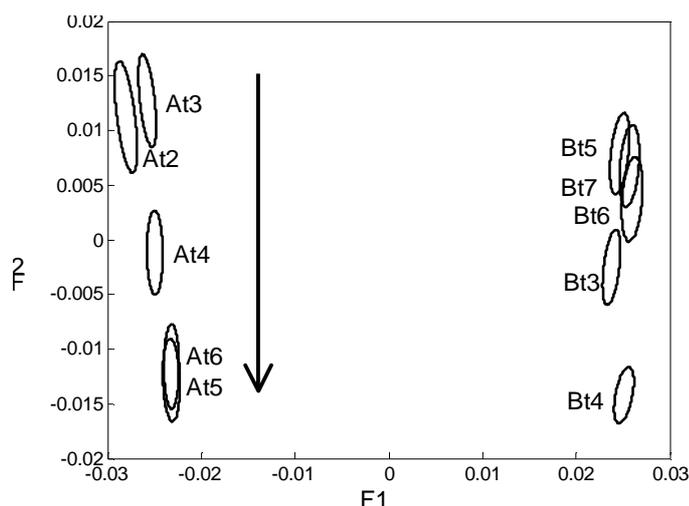


Figure 128-48 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement et les millésimes

Tableau 128-37 : Corrélation des paramètres de double compression aux coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies du millésime 2006

	P1	P2	Grad1	Grad2	Wp1	Wp2	Cohésion
F1	0,03	-0,02	-0,24	-0,60	0,74	0,76	0,01
F2	0,40	0,33	-0,38	0,33	0,44	0,10	-0,58

Ces résultats confirment que les propriétés mécaniques des baies de raisin changent principalement au moment de la véraison. Les propriétés mécaniques dépendent de plus des conditions pluviométriques et sont donc différentes d'un millésime à l'autre.

La période de véraison est très bien discriminée pour les deux millésimes par la majorité des paramètres de double compression. L'effet parcelle est également nettement identifié. Pendant la maturation des baies, les dates de prélèvement sont en revanche peu discriminées pour le millésime 2005 et pas discriminées pour le millésime 2006. Ces résultats apparaissent très liés à la teneur en eau de la baie et donc aux conditions météorologiques. Les propriétés mécaniques des deux millésimes sont donc très différentes.

166. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante

Le nombre minimal de baies nécessaire par lot pour garder une discrimination satisfaisante des lots (correspondant à une date et une parcelle) a été évalué. Des AFD avec validation interne ont donc été réalisées successivement afin de discriminer les dates de prélèvement selon les parcelles pour des lots de baies de tailles différentes. Les lots de baies sont constitués aléatoirement et comprennent de 1 à 50 baies avec un pas de cinq

baies. Les analyses sont par ailleurs réalisées sur les moyennes afin de ne pas prendre en compte la variation des propriétés mécaniques des baies au sein d'un même lot.

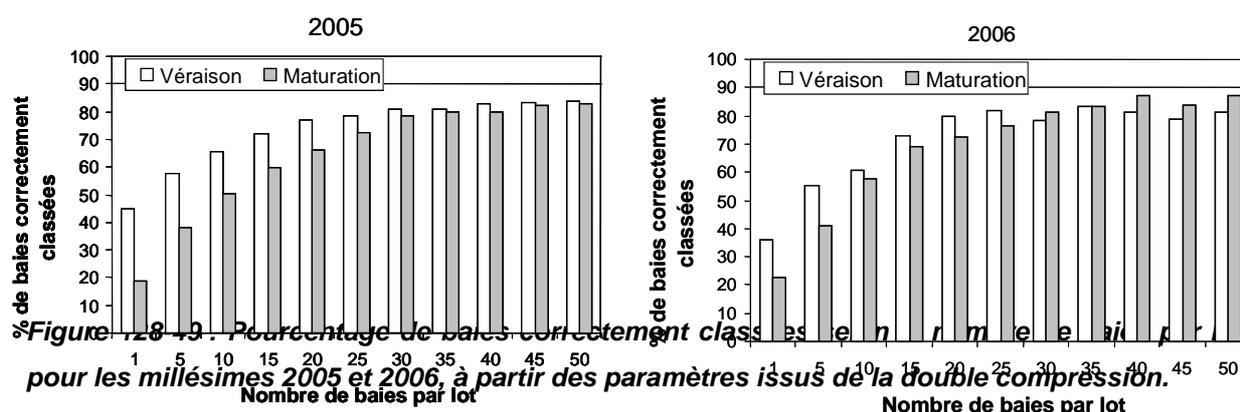
Ces analyses sont réalisées pour discriminer le couple date de prélèvement x parcelle pour :

chaque millésime ;

les deux périodes mises en évidence dans les résultats : pendant la véraison (m2 à t1) et pendant la maturation des baies de raisin (t2 à t6).

Au moment de la véraison, le seuil de 90 % des baies correctement classées n'est atteint pour aucun des deux millésimes (Figure V-44). Cinquante baies par lot ne suffisent pas à atteindre ce seuil. En revanche, les pourcentages d'individus correctement classés sont supérieurs à ceux obtenus précédemment (cf. paragraphe III.4.1). Les AFD sont en effet réalisées ici sur les moyennes des lots. Les pourcentages sont donc plus élevés : l'hétérogénéité des lots n'est pas prise en compte.

Au moment de la maturation, le seuil de 90 % n'est pas non plus atteint. Un nombre supérieur à 50 baies par lot est donc nécessaire.



Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, d'après les résultats obtenus par double compression, présentés précédemment, cette technique, dans les conditions expérimentales appliquées ici, ne permet pas de réaliser un suivi satisfaisant des baies de raisin au cours de la maturation.

L'analyse de 50 baies par lot n'est pas suffisante pour atteindre 90 % de baies bien discriminées par double compression à 20 %.

167. Précision du suivi de maturité par la double compression

La précision du suivi de maturité par la double compression à 20 % est enfin déterminée. Le principe repose sur l'estimation du stade de maturité d'un lot de baies à partir des mesures de double compression. Pour cela, la date de prélèvement est convertie en jour et constitue la variable à estimer dans les régressions PLS. Les variables explicatives sont les sept paramètres de double compression. La précision du suivi de maturité par la double compression est déterminée pour chaque millésime sur les deux périodes suivantes : sur l'ensemble du suivi de maturité (m2 à t6) et sur la période de maturation (t2 à t6).

Le Tableau V-24 présente la performance des différents modèles PLS. Les coefficients de corrélation des différents modèles des deux millésimes ne sont pas très élevés ($R^2_c < 0,65$) et traduisent des modèles de régression peu satisfaisants. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la double compression discrimine mal les dates de la maturation. Cette technique permet d'estimer le stade de maturité d'un lot de raisins à 11 jours près en 2005 et à environ 8 jours près en 2006. Il convient toutefois de nuancer cette estimation étant donné la faible performance des modèles PLS.

Tableau 128-39 : Valeurs des régressions PLS pour estimer la précision du suivi de maturité en jours par les indicateurs technologiques

Millésime	N	R ² c	R ² cv	RMSEC	RMSECV	Range
2005 - global	2	0,63	0,76	11,1	11,5	1-57 jours
2005 - maturité	2	0,61	0,67	6,0	7,8	1-29 jours
2006 - global	2	0,72	0,88	9,6	8,1	1-57 jours
2006 - maturité	2	0,50	0,65	8,4	9,2	1-36 jours

La relation entre les valeurs réelles et estimées au moment de la véraison est linéaire (Figure V-45). En effet, la double compression paraît plus pertinente pour déterminer la période de véraison. En revanche, pendant la fin de maturation, la relation n'est pas linéaire et confirme les précédents résultats : cette technique ne discrimine pas suffisamment les baies au cours de la maturation après la véraison.

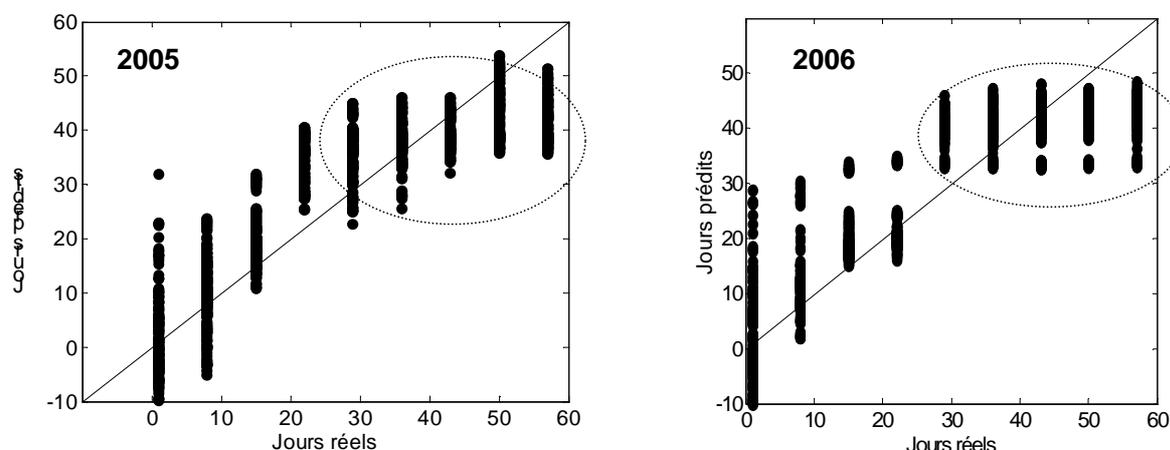


Figure 128-50 : Représentation graphique des valeurs estimées en jours en fonction des valeurs réelles pour les deux millésimes

Sur la base de ces millésimes, le suivi des propriétés mécaniques des baies de raisin par double compression à 20 % semble donc peu performant.

La précision du suivi de maturité par la double compression à 20 % est médiocre : les modèles PLS ne sont pas performants.

168. Conclusion

Cette étude repose sur l'hypothèse que la mesure des propriétés mécaniques permet de définir une maturité « texturale » des raisins, complémentaire aux autres maturités existantes.

D'après les résultats obtenus, **la double compression à 20 % n'est pas appropriée pour suivre la maturité « texturale » des raisins.** En effet, le ramollissement de la baie est principalement observé pendant la véraison. Il est probablement à mettre en relation avec l'hydrolyse des composés pectiques de la paroi cellulaire. A ce titre, ces résultats confirment ceux de Abbal *et al.* (1992), Robin *et al.* (1996) et Grotte *et al.* (2001) : seule la véraison des baies peut-être détectée par la technique de double compression à 20 %. Pendant la maturation, très peu de différences mécaniques sont observées entre les dates de prélèvement. Robin *et al.* (2006) et Letaief (2007) sont également arrivés à ces mêmes conclusions. En outre, les propriétés mécaniques sont fortement liées aux précipitations du millésime, et ne semblent donc pas être en relation directe avec la composition pectique des parois. Il semble intéressant de réaliser des mesures sur la composition biochimique des pectines de la paroi végétale du raisin en parallèle des analyses mécaniques.

Par ailleurs, l'étude a montré que 50 baies par lot ne sont pas suffisantes pour avoir une qualité de discrimination satisfaisante des dates selon les parcelles. Ce résultat n'est toutefois pas surprenant à la vue des résultats précédents. La précision du suivi de maturité par la double compression est en effet médiocre d'après les résultats des régressions PLS.

Il serait intéressant de tester des techniques destructives afin d'appréhender le comportement mécanique de la pellicule. La capacité de la pellicule à se dilacérer semblerait notamment conditionner la libération des différentes substances de la pellicule (composés aromatiques et phénoliques), primordiale dans l'élaboration de vins de qualité. La pénétrométrie pourrait ainsi s'avérer intéressante pour suivre les propriétés mécaniques de la pellicule pendant sa maturation.

Néanmoins, dans cette étude, **les propriétés mécaniques des raisins, mesurées par double compression, ont pu différencier les parcelles et les millésimes.** Toutefois, l'effet parcelle ne semble pas lié à la nature du sol. Cette information peut être très importante pour la filière si les propriétés mécaniques s'avèrent reliées à l'extractibilité des composés de la pellicule (composés aromatiques et phénoliques). Elle permettrait alors de manière générale d'aider aux pilotages des vinifications et plus particulièrement de réaliser des sélections parcellaires dans les caves coopératives.

A partir de la technique de double compression à 20 %, **une qualité « texturale »** peut être définie en lien avec le type de parcelle et de millésime. Cependant, le terme de maturité « texturale » ne semble pas adapté à cette technique, mais pourrait l'être pour d'autres techniques instrumentales telles que la pénétrométrie.

169. Spectroscopie visible proche infrarouge

La spectroscopie VisNIR, très répandue pour l'analyse et de la caractérisation des produits alimentaires, est utilisée depuis peu dans la filière vitivinicole (Cozzolino *et al.*, 2006). La préparation des échantillons à analyser est jusqu'à présent lourde et repose souvent sur des filtrats de jus de raisin. A ce jour, l'analyse est donc principalement destructive.

Dans cette étude, les mesures sont effectuées non pas sur jus de raisin mais sur baie entière. Elles ont ainsi l'avantage d'être non destructives et pourraient de ce fait être appliquées directement dans les parcelles de vigne.

La répétabilité de la technique est tout d'abord étudiée. Les spectres VisNIR sont ensuite analysés en deux temps. Dans un premier temps, une analyse descriptive permet de déterminer les longueurs d'onde permettant de suivre la maturation du raisin et de différencier les parcelles. Puis, une analyse supervisée permet d'établir à partir des spectres, des modèles discriminant les dates de prélèvement selon les trois parcelles. Dans un souci de gain de temps d'analyse, le nombre minimal de baies nécessaire à analyser par lot pour garder une discrimination satisfaisante est également déterminé. Enfin, la précision du suivi de maturité par les spectres VisNIR est évaluée.

170. Présentation du spectre VisNIR

Les spectres VisNIR moyennés, enregistrés sur des baies du millésime 2005 aux différentes dates, sont présentés en Figure V-46. Dans la bande du visible (400-800 nm), les baies d'avant véraison (dates m2 et m1) sont très différentes des baies pendant la maturation (dates t0 à t6). En effet, aux dates m2 et m1, les baies sont vertes ou rosées, et n'ont pas, ou peu, d'anthocyanes dans leur pellicule. Dans le spectre infrarouge (800-2500 nm), cinq larges pics se distinguent à 760, 970, 1190, 1450 et 1940 nm. Ils correspondent à l'absorption de la molécule d'eau (Bertrand *et al.*, 2006), et diminuent pendant la maturation des baies. Les longueurs d'onde associées à la teneur en sucres des baies sont les suivantes : 980, 1400, 1900 et 2170 nm (Cozzolino *et al.*, 2006a), et augmentent pendant la maturation. Les spectres obtenus entre les dates t0 et t6 présentent par ailleurs des allures similaires.

Ces spectres sont le résultat de l'absorption des radiations lumineuses par un grand nombre, ou même par la totalité, des composants biochimiques présents dans la baie de raisin. Étant donné que la composition biochimique de la baie dépend de la date de prélèvement, de la région de culture, du terroir, du millésime, etc., le spectre pourrait permettre la distinction de ces différentes baies. Ces spectres pourraient en effet être considérés comme des empreintes digitales permettant l'identification du raisin, comme c'est le cas pour d'autres denrées alimentaires (Nicolai *et al.*, 2007).

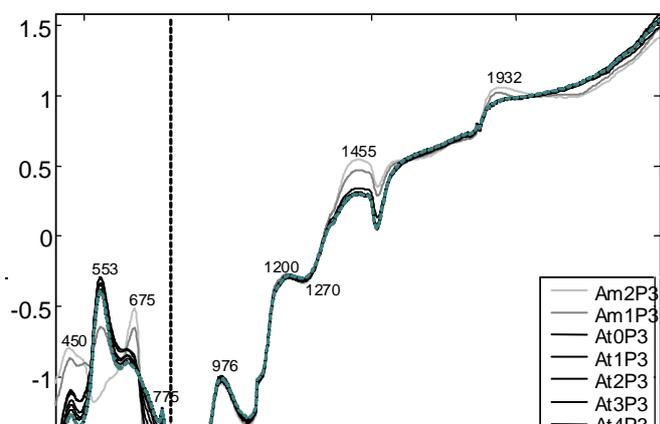


Figure 128-51 : Spectres VisNIR obtenus sur les raisins de Cabernet franc pendant la maturation du millésime 2005

171. Répétabilité de la mesure

Dans cette étude, les mesures de spectroscopie VisNIR sont enregistrées sur deux faces opposées d'une baie de raisin. La répétabilité de la mesure est étudiée afin de répondre aux deux questions suivantes :
est-ce que deux mesures par baie sont nécessaires pour déterminer la qualité d'une baie ?
quelle est la répétabilité globale de la mesure ?

Afin de déterminer si deux mesures sont nécessaires par baie, les coefficients de variation (CV) sont évalués à partir de ces deux mesures. Les CV sont présentés par millésime puis détaillés pour chacune des dates de prélèvement (Figure V-47).

Presque toutes les longueurs d'onde présentent un CV inférieur à 5 % (Figure V-47a), traduisant une faible variabilité de la mesure enregistrée sur chacune des baies : **une mesure par baie est suffisante**. Les résultats sont identiques d'un millésime à l'autre (millésime 2006 non représenté).

Toutefois, deux pics montrent des CV importants : à 1335 nm (CV = 104 %) et à 1520 nm (CV = 38 %) (Figure V-47a). En spectroscopie VisNIR, il est difficile d'attribuer un composé biochimique à chaque longueur d'onde, c'est ici le cas pour la longueur d'onde 1335 nm. Par contre, les longueurs d'onde se situant près de 1520 nm sont quant à elles caractéristiques des harmoniques de la vibration d'élongation de la liaison O-H (1400-1600 nm). Elle peuvent être ainsi attribuées au glucose et au fructose (Bertrand *et al.*, 2006). Le CV élevé à 1520 nm traduit donc une hétérogénéité de la teneur en sucres entre les deux faces des baies de raisin. Cependant, les autres bandes caractéristiques de l'absorption des sucres ne présentent pas de CV élevés. Ce résultat semble ainsi surprenant.

Par ailleurs, les longueurs d'onde près de 550 nm présentent des CV de l'ordre de 10 %. Ces longueurs d'onde correspondent à l'absorption des anthocyanes (Cozzolino *et al.*, 2006). La Figure 128-52b présente les valeurs des CV pour la longueur d'onde à 550 nm, enregistrée sur des baies aux différentes dates de prélèvement. Avant véraison (date m2), le CV est très faible (< 5 %) : toutes les baies sont entièrement vertes. Entre les dates m1 et t1, les baies sont en train de vérer. Les CV sont plus élevés (CV = 20 %), traduisant un changement de couleur de la baie progressif. Puis, les CV diminuent : l'hétérogénéité de la couleur des baies diminue au cours de la maturation (les baies sont entièrement rouges). Cozzolino *et al.* (2006) reportent des CV plus importants (40 %) à 550 nm pour des baies à maturité.

Ces variations peuvent être causées par :

- des variations de la teneur en composés chimiques tels que les anthocyanes entre les deux faces : des niveaux d'exposition de la baie au soleil différents peuvent expliquer ces variations ;
- la poussière sur les baies.

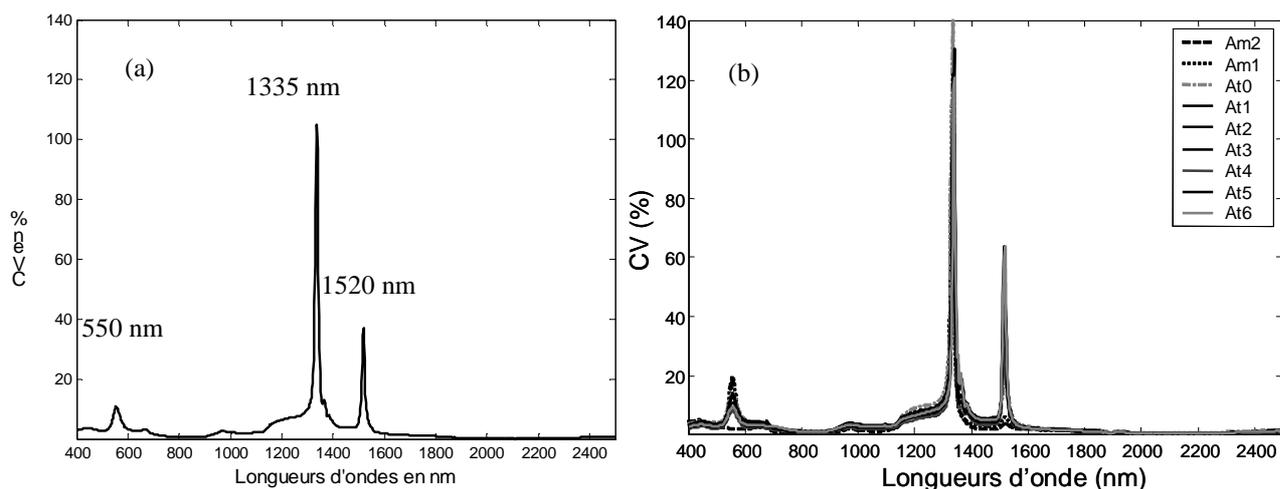


Figure 128-52 : Coefficient de variation pour chaque longueur d’onde du spectre en fonction du millésime (a) et des dates de prélèvement pour le millésime 2005 (b) afin de déterminer si deux mesures par baie sont suffisantes

La répétabilité globale de la mesure est ensuite évaluée à partir des spectres, moyennés sur les deux faces, et enregistrés sur 50 baies différentes pour chaque date de prélèvement. L’analyse des données montre que les CV obtenus sont de l’ordre de 5 % (non présenté ici) : la mesure est très répétable. Ce résultat est d’autant plus encourageant que les mesures ont été réalisées baie à baie. Seule la bande vers 1335 nm présente encore un CV supérieur à 100 %.

Une mesure par baie paraît suffisante pour analyser les lots de raisin.

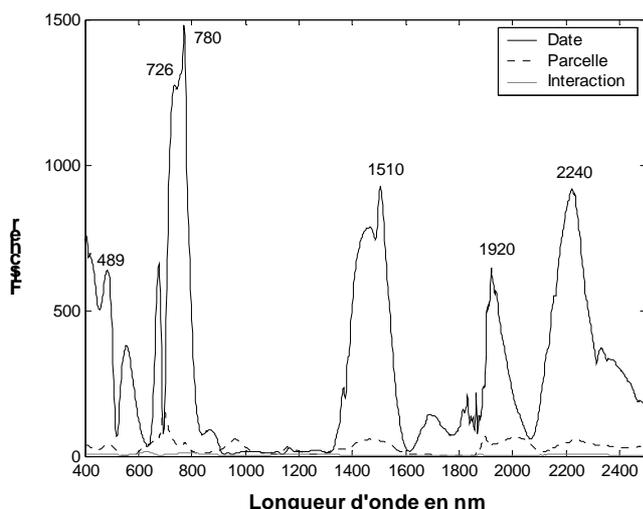
À l’exception de la longueur d’onde à 1335 nm, les spectres VisNIR sont répétables (CV < 5 %). L’emploi de la chimiométrie permet toutefois d’extraire que les longueurs d’onde pertinentes : le spectre entier peut donc être conservé pour la suite des traitements statistiques.

172. Traitement exploratoire des données

Les données spectrales de chaque millésime sont analysées sur deux périodes : sur l’ensemble des données (m2 à t7), puis sur les données après véraison (t2 à t7). En considérant l’ensemble des données, l’effet date est prépondérant en raison des phénomènes majeurs liés à la véraison. En ne prenant en compte que les données après véraison, l’effet parcelle peut être plus visible.

D’après les résultats précédents, les traitements statistiques sont par ailleurs réalisés sur les données moyennées des deux faces de chacune des baies.

173. Millésime 2005



Pour identifier les longueurs d’onde pertinentes, des analyses de variance à deux facteurs sont réalisées sur les données spectrales obtenues sur les baies de 2005 selon le modèle suivant : **longueur d’onde = date + parcelle + date x parcelle**. Les effets sont significatifs au seuil de 1 % pour chaque longueur d’onde. Les valeurs de Fischer associées à chaque longueur d’onde sont présentées en Figure V-48, et permettent de déterminer les longueurs d’onde les plus

significatives : plus la valeur de Fischer est élevée et plus la longueur d'onde est significative.

Figure 128-54 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) pour le millésime 2005

Les longueurs d'onde pour lesquelles l'effet date est le plus significatif correspondent à l'absorption :

des pigments dans le visible (400 à 800 nm) : les anthocyanes et la chlorophylle absorbent dans cette zone (Cozzolino *et al.*, 2006) ;

de l'eau : les bandes à 760, 1450 et 1940 nm sont caractéristiques de la molécule d'eau (Bertrand *et al.*, 2006) ;

des sucres : les bandes avoisinant 1500, 1900 et 2200 nm sont caractéristiques du glucose, du fructose et du saccharose (Bertrand *et al.*, 2006 ; Cozzolino *et al.*, 2006).

L'effet parcelle est également significatif. Les mêmes longueurs d'onde que pour l'effet date permettent de séparer les trois parcelles.

Une ACP est ensuite réalisée sur les données spectrales, corrigées par la méthode SNV (Barnes *et al.*, 1989). Le premier plan factoriel explique 84,9 % de la variance (Figure V-49). Le nuage de points est caractérisé par un arc paramétré continu. Le premier axe oppose principalement les baies non vérées aux baies vérées. Le vecteur propre associé à l'axe 1 (Figure 128-56) montre un rôle prépondérant des longueurs d'onde correspondant aux pigments (anthocyanes et chlorophylle), à l'eau et aux sucres. L'absorption des anthocyanes et des sucres augmente pendant la maturation tandis que celle de la chlorophylle et de l'eau diminue, au sein des baies vérées.

Le deuxième axe sépare les baies de raisin pendant la maturation : les dates t0 à t3 s'opposent aux dates t4 à t6.

Le vecteur propre associée à l'axe 2 montre le rôle majeur de la longueur d'onde à 550 nm, correspondant à l'absorption des anthocyanes. Ce résultat était attendu puisque la teneur en anthocyanes augmente au cours de la maturation et qu'elle constitue un indicateur de la maturité phénolique. **La spectroscopie VisNIR pourrait donc être utilisée pour estimer la teneur en anthocyanes des baies.**

Par ailleurs, l'effet parcelle n'est pas observé à partir de cette analyse. Il semble que les fortes modifications biochimiques se produisant au sein de la baie, entre les dates m2 et t6, masquent cet effet.

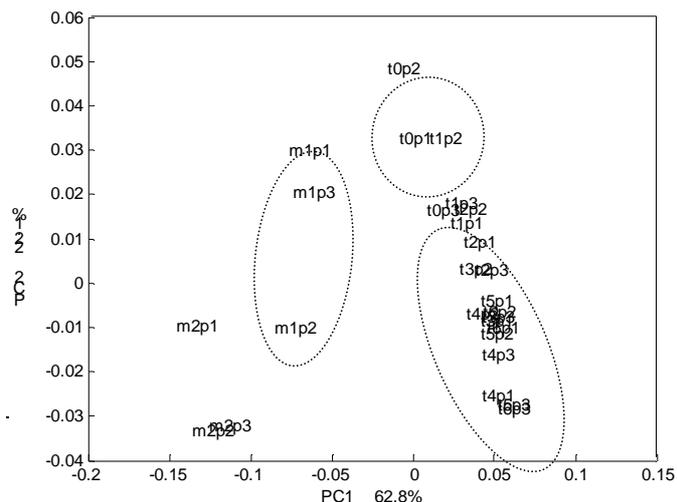


Figure 128-49 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données spectrales VisNIR du millésime 2005

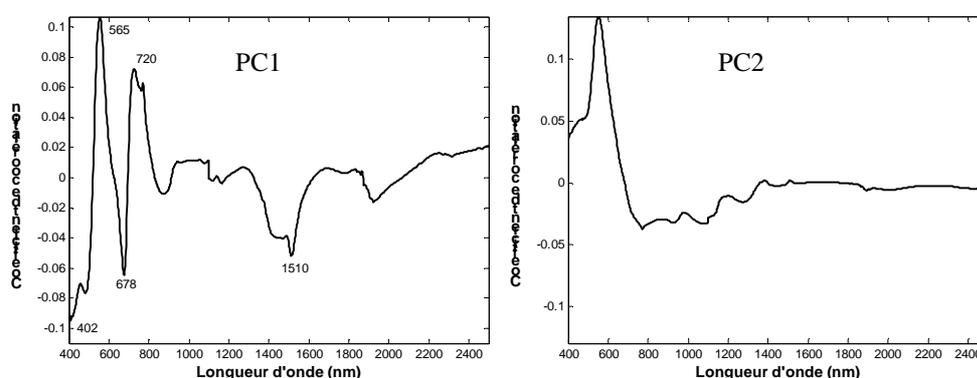


Figure 128-56 : Vecteurs propres associés aux axes 1 et 2 de l'ACP réalisée sur les données spectrales VisNIR du millésime 2005

Une deuxième étape permet de se focaliser sur les données spectrales enregistrées sur les baies pendant la maturation (dates t2 à t6) afin d'appréhender l'effet parcelle. La démarche est identique à celle appliquée précédemment, mais est concentrée sur un espace temps plus réduit. Des analyses de variance à deux facteurs permettent d'étudier les effets date et parcelle à partir des spectres enregistrés sur les baies pendant la fin de maturation des baies. Tous les effets sont significatifs au seuil de 1 % pour toutes les longueurs d'onde. La Figure 128-51 présente le corrélogramme des valeurs de Fischer associées à chaque longueur d'onde.

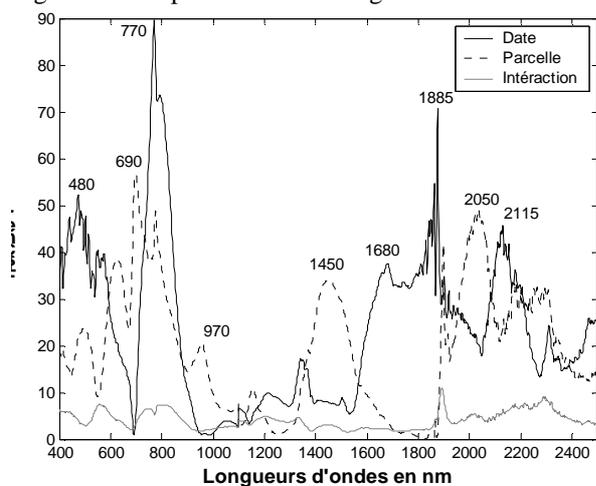


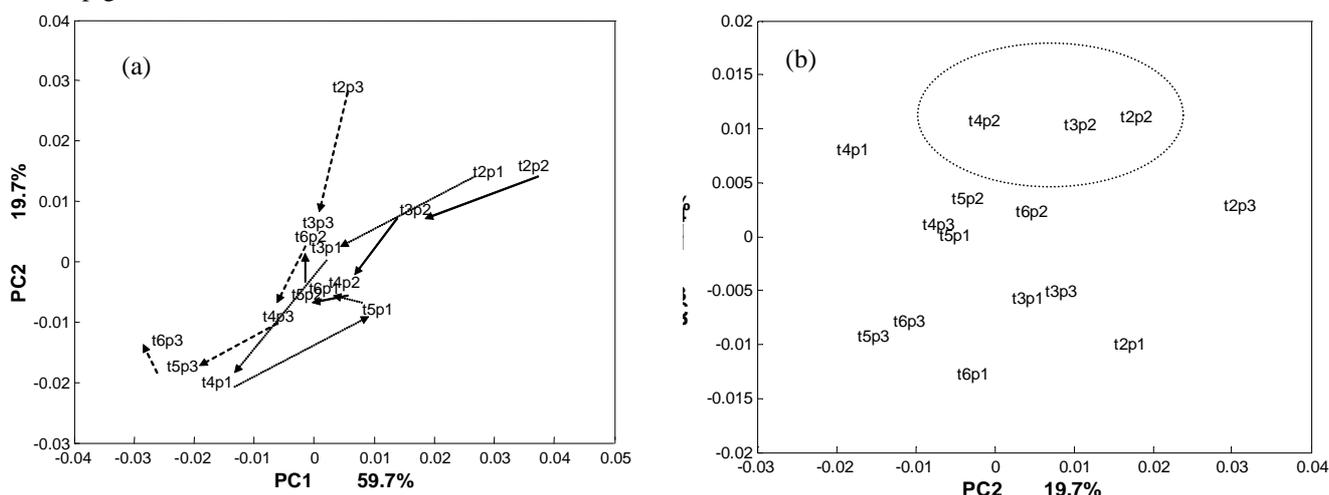
Figure 128-51 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) pour le millésime 2005

Pour l'effet date, les pigments (bande du visible), l'eau (vers 760 et 1940 nm) et les sucres (vers 1900 et 2200 nm) sont à nouveau significatifs au cours de la maturation.

Pour l'effet parcelle, de nombreuses longueurs d'onde sont également significatives, et correspondent notamment aux pigments (bandes du visible), à l'eau (970 et 1450 nm) et aux sucres (1450 et 2050 nm). Les mêmes composés biochimiques permettent ainsi de différencier les effets date et parcelle. Toutefois, selon l'effet considéré (date ou parcelle), les bandes d'absorption significatives de chacun des composés sont différentes.

Par ailleurs, l'interaction date x parcelle est également significative pour les mêmes longueurs d'onde que pour l'effet date, et souligne une évolution différente des baies pendant la maturation, selon la parcelle.

Une ACP est réalisée sur les données spectrales enregistrées sur les baies du millésime 2005 (t2 à t6). L'axe 1 explique 59,7 % de l'information et traduit, à partir des spectres, l'évolution des baies au cours du suivi de maturité : la plupart des dates sont identifiées dans un ordre chronologique (Figure V-52). Les bandes contribuant à cet axe (Figure 128-54) correspondent à l'absorption des pigments et de l'eau. Pendant la maturation, la teneur en anthocyanes augmente, tandis que la quantité d'eau libre de la baie diminue. Les bandes attribuées à l'absorption de l'eau libre diminuent en effet significativement pendant la maturation des baies, sauf pour la date t6 où elles restent stables. Les baies de la parcelle 3 ont une couleur rouge plus intense (614 nm) et une teneur en eau plus faible. Cette observation permet de valider l'hypothèse émise dans les parties précédentes : **la parcelle 3 est celle qui a le plus souffert de stress hydrique en 2005**. Les baies de raisin de la parcelle 1 montrent une évolution différente : aux dates t5 et t6, elles sont marquées par une forte diminution de l'absorption dans le visible. Le deuxième axe de l'ACP illustre 19,7 % de la variance et montre aussi l'évolution des baies pendant la maturation, selon les bandes correspondant principalement à l'évolution des pigments.



longueurs d'onde correspondant à l'absorption de l'eau

(760 et 1450 nm) : les baies de la parcelle 2 ont une teneur en eau plus importante par rapport aux baies des deux autres parcelles. D'après les travaux de l'INRA d'Angers sur les terroirs, la vigne de cette parcelle (composée d'argile) est moins sensible à un déficit en eau que les sols des parcelles 1 et 3 (composés de sables). L'argile a en effet la capacité à retenir l'eau et à la restituer à la vigne, y compris lors de millésimes secs, comme en 2005. Cette restitution d'eau semble aller jusqu'à la baie, et peut se mesurer par spectroscopie VisNIR.

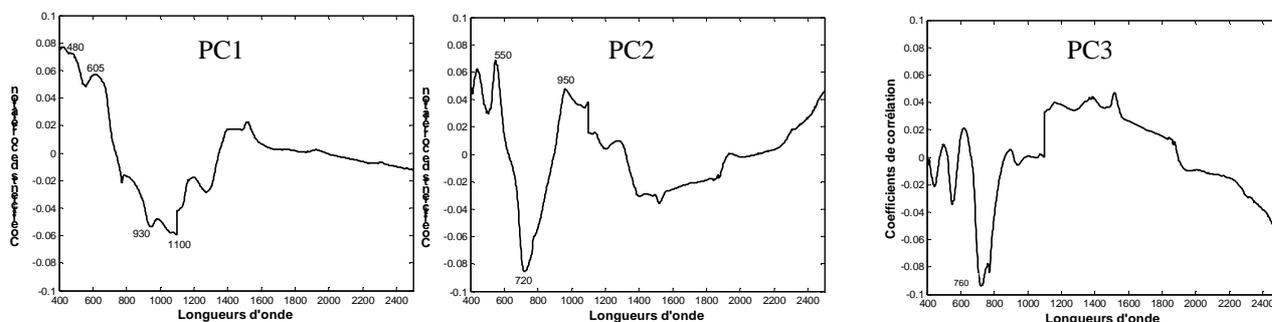


Figure 128-54 : Vecteurs propres associés aux axes 1, 2 et 3 de l'ACP réalisée sur les données spectrales du millésime 2005

La spectroscopie VisNIR permet en 2005 de décrire l'évolution des baies de la véraison à la maturation. Les principales informations restituées par cette technique sont relatives aux pigments (anthocyanes et chlorophylle), à l'eau et aux sucres (glucose, fructose et saccharose). Les spectres permettent ainsi de suivre l'évolution des baies en termes de maturités technologique et phénolique pour les différentes parcelles. Les baies des parcelles 1 et 3 ont une teneur en eau moins importante par rapport à celle de la parcelle 2, dont le sol est composé d'argile.

174. Millésime 2006

La même démarche descriptive est appliquée aux données spectrales enregistrées sur les baies du millésime 2006. Des analyses de variance à deux facteurs sont appliquées sur les données spectrales pour chaque longueur d'onde afin d'étudier les effets date et parcelle, selon le même modèle que précédemment. Les différents effets sont significatifs au seuil de 1 % pour toutes les longueurs d'onde. La Figure V-54 présente les valeurs de Fischer pour chaque longueur d'onde et pour les différents effets.

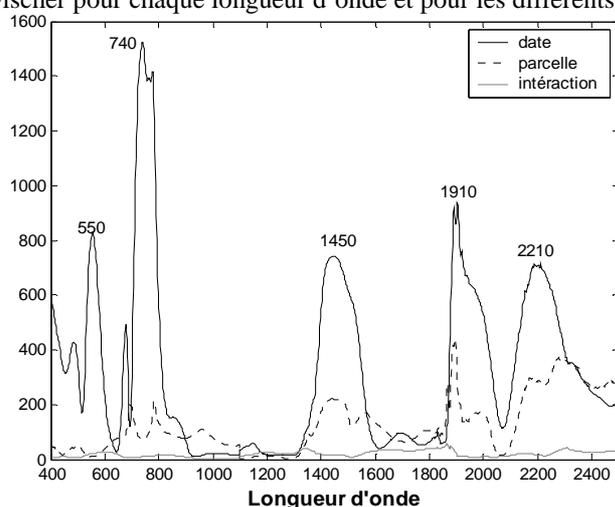


Figure 128-54 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer des analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) pour le millésime 2006

Pour les effets date et parcelle, les bandes significatives sont les mêmes qu'en 2005 et correspondent à l'absorption des pigments (bande du visible), de l'eau (1450 et 1940 nm) et des sucres (2200 nm).

L'ACP réalisée sur les données spectrales enregistrées sur les baies du millésime 2006 aboutit à des résultats similaires à ceux de 2005. Le premier plan factoriel explique 79,7 % de la variance (Figure V-55). Le nuage de points est caractérisé par un arc paramétré continu. Le premier axe décrit principalement l'évolution des baies au moment de la véraison. Les dates m1, t0, t1 et (t2 à t7) sont bien séparées. Le vecteur propre associé à l'axe 1 (non représenté ici) est le même que celui de l'axe 1 de l'ACP réalisé sur les données spectrales de 2005 : la séparation des différentes dates est basée sur l'absorption des sucres, des pigments et de l'eau. Le deuxième axe sépare les baies pendant la période de maturation. Les dates t1 à t4 s'opposent aux dates t5 à t7. Cette différenciation est basée sur l'absorption des anthocyanes (550 nm) (non représentée ici).

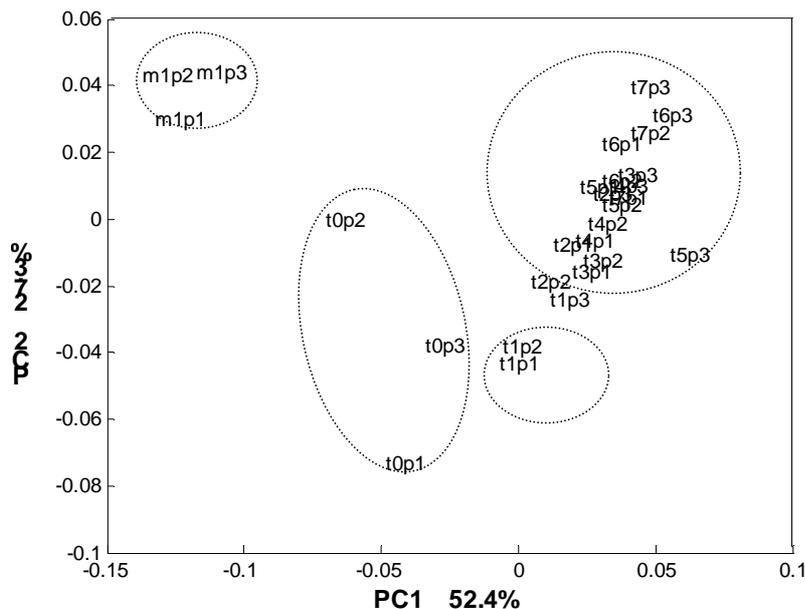


Figure 128-55 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données spectrales du millésime 2005

Par ailleurs, cette ACP permet de mettre en évidence un point « aberrant », correspondant au lot t5p3. Ce lot ne ressort pas comme aberrant à partir des autres analyses (sucre/acide, polyphénols, compression). Une erreur de manipulation a pu survenir lors de l'enregistrement de ces spectres. Ce lot sera désormais supprimé des analyses suivantes, afin de ne pas perturber les résultats.

Une deuxième analyse permet de décrire les données spectrales enregistrées sur les baies pendant la maturation. Des analyses de variance à deux facteurs, avec interaction, permettent d'identifier les longueurs d'onde pour lesquelles les effets date et parcelle sont significatifs. Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 1 % pour toutes les longueurs d'onde. La Figure 128-56 présente les valeurs de Fischer associées à chaque longueur d'onde pour chacun des effets.

Pour les effets date et parcelle, les mêmes bandes que celles du millésime 2005 sont significatives, correspondant aux pigments, aux sucres et à l'eau.

L'effet parcelle est quant à lui plus marqué pour ce millésime ($F > 100$) par rapport à 2005 ($F < 50$) pour l'ensemble des longueurs d'onde significatives.

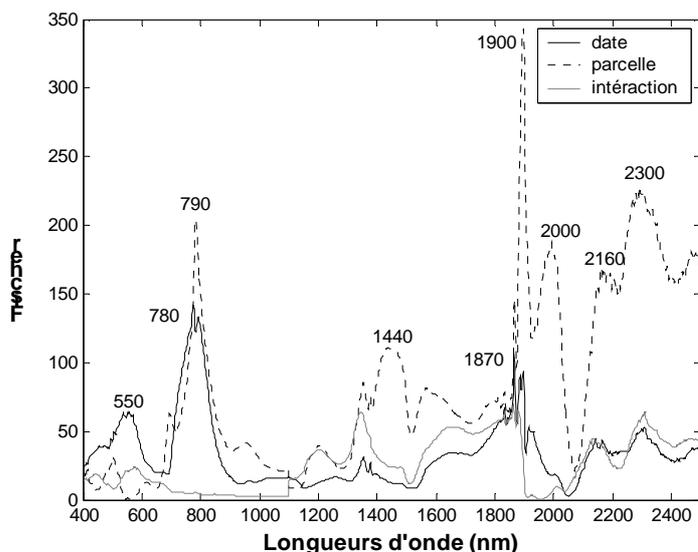


Figure 128-56 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer de variance à deux facteurs pour le millésime 2006

Une ACP est réalisée sur les données spectrales enregistrées sur les baies pendant la maturation des baies (dates t2 à t7). Le premier axe permet d'expliquer 58,2 % de la variance et souligne l'évolution des baies pendant la maturation pour chacune des parcelles (Figure V-57). Pour la parcelle 2, les baies évoluent de façon très chronologique le long de cet axe. Pour la parcelle 1, les baies évoluent jusqu'à la date t6 de façon chronologique, puis les baies de la date t7 évoluent ensuite dans l'ordre inverse sur cet axe. Pour la parcelle 3, les baies évoluent peu sur cet axe et sont en opposition avec les baies des deux autres parcelles. Cette opposition repose majoritairement sur les longueurs d'onde du visible du spectre VisNIR (Figure V-58). Les baies de la parcelle 3 ont une absorption plus importante dans le visible, correspondant, entre autres, à une concentration en anthocyanes plus élevée (540 nm).

Le deuxième axe explique 17,2 % de l'inertie totale. Il oppose les baies des dates t2 et t3 aux dates t4 à t7. Cette opposition est basée sur la longueur d'onde correspondant à l'absorption de l'eau (760 nm) (Figure V-58). L'absorption à 760 nm est moins importante pour les baies des dates t2 et t3 que pour les dates entre t4 et t7. Ce résultat peut être relié aux conditions climatiques de ce millésime. A partir de la date t4, d'importantes précipitations ont été relevées. L'eau de pluie a donc pu être absorbée par la vigne et acheminée vers les baies, augmentant par conséquent leur teneur en eau. De plus, les baies de la parcelle 2, entre les dates t4 et t7, ont une absorption moins importante à 760 nm que les baies des deux autres parcelles : les baies de la parcelle 2 ont donc une teneur en eau moins importante. L'eau de pluie a pu être retenue par le sol argileux de la parcelle 2, contrairement aux sols sableux des parcelles 1 et 3. La restitution de l'eau à la vigne est ainsi différente selon la nature du sol des parcelles.

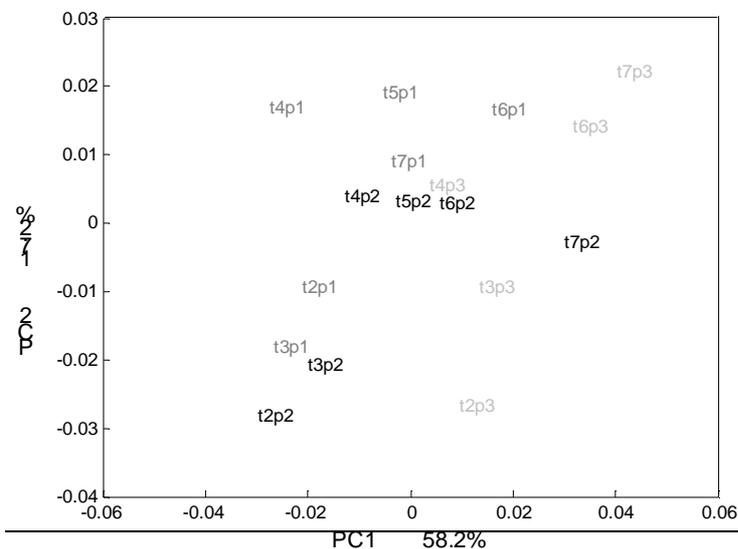


Figure 128-58 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données spectrales VisNIR du millésime 2006

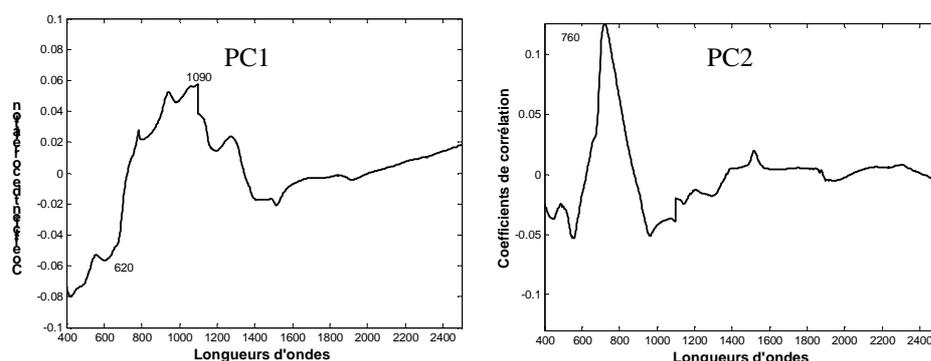


Figure 128-59 : Vecteurs propres associés aux axes 1 et 2 de l'ACP réalisée sur les données spectrales VisNIR du millésime 2006

Les spectres VISNIR ont permis de différencier les dates de prélèvement selon les parcelles. Les longueurs d'onde correspondant aux sucres et aux pigments permettent de décrire les baies de raisin au cours du suivi de maturité. Par ailleurs, la teneur en eau des baies peut être déterminée par spectroscopie VisNIR et semble liée au type de sol des parcelles. Cette technique pourrait être une piste pour mesurer le stress hydrique des parcelles.

175. Comparaison des deux millésimes

Les spectres enregistrés sur les baies des deux millésimes sont regroupés dans une base de données. L'ACP réalisée sur ces données permet de suivre l'évolution des baies au cours de la maturation selon le millésime (Figure 128-60).

Le premier plan factoriel de l'ACP explique 78,3 % de l'information : le nuage de points décrit un arc paramétré continu. De manière générale, les baies du millésime 2005 (A) sont à un niveau de maturité plus poussé que les baies du millésime 2006 (B). Les baies de 2005 ont toujours au moins une date d'avance par rapport aux baies du millésime 2006. La Figure V-60 présente le vecteur propre associé à l'axe 1 : les longueurs d'onde significatives correspondent principalement à l'absorption des pigments (anthocyanes et chlorophylle) et de l'eau, et dans une moindre mesure, à celle des sucres (1535 nm). Ce résultat peut-être relié aux conditions climatiques des deux millésimes étudiés. Le millésime 2005 avec son climat chaud et sec a permis d'obtenir une maturité des baies plus poussée qu'en 2006 (pluvieux et automnal), notamment en terme de maturité phénologique.

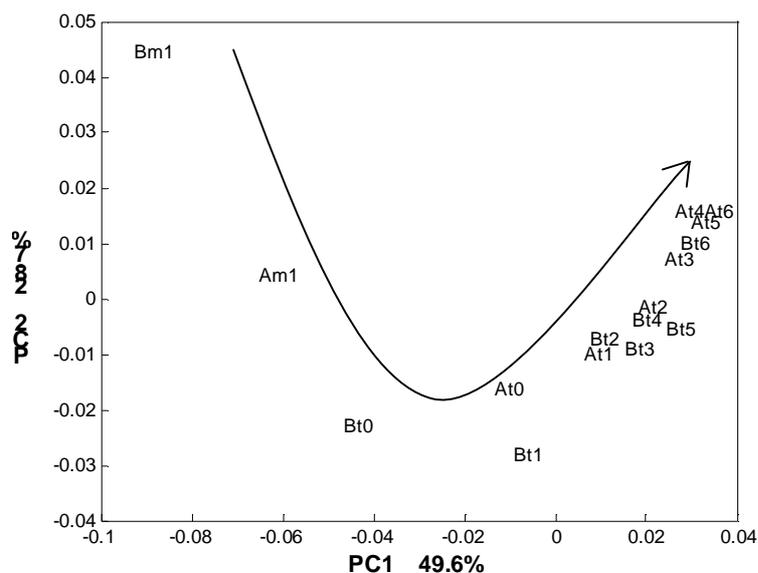


Figure 128-60 : Premier plan factoriel de l'ACP réalisée sur les données spectrales du millésime 2005 et 2006

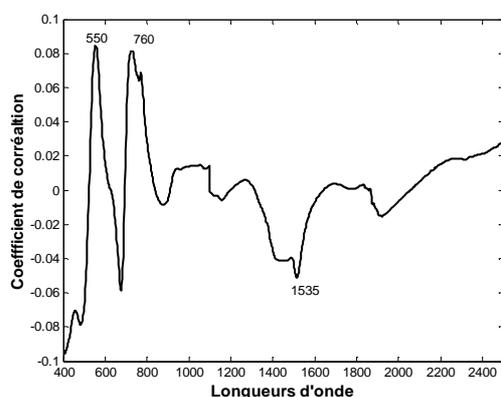


Figure 128-62 : Vecteur propre associé à l'axe 1 de l'ACP réalisée sur les données spectrales du millésime 2005 et 2006

Les spectres VisNIR constituent une véritable empreinte digitale de la baie de raisin. Ils permettent de suivre avec précision l'évolution de certains constituants de la baie de la véraison à la maturation, et notamment la teneur en anthocyanes, en eau et en sucres. Il pourrait être par ailleurs une alternative pour mesurer le stress hydrique des parcelles. De plus, les spectres permettent de caractériser les baies des deux millésimes en lien avec les conditions climatiques, et les baies des parcelles en relation avec leur type de sol. Toutes les longueurs d'onde sont introduites dans le traitement supervisé, même si certaines longueurs d'onde enregistrées ne permettent pas de suivre la maturation des baies de raisin.

176. Traitement supervisé des données

177. Classification des baies selon la date de prélèvement et la parcelle

L'évolution des baies de raisin obtenue à partir des spectres VisNIR est identique pour les deux millésimes. Les résultats des deux millésimes sont donc présentés simultanément dans cette partie.

178. Millésimes 2005 et 2006

Les données spectrales enregistrées sur les baies des millésimes 2005 et 2006 sont analysées par analyse factorielle discriminante (AFD) afin d'établir des modèles discriminant les dates de prélèvement. Les Tableaux V-25 et V-26 présentent les pourcentages de baies correctement classées selon les dates de prélèvement pour les deux millésimes.

Tableau 128-40 : Pourcentages de baies correctement classées selon les dates de prélèvement de baies de raisin pour le millésime 2005

Millésime 2005	m2	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6
Global	88	99	98	100	69	44	58	51	55
Parcelle 1	86	97	100	100	71	74	80	84	79
Parcelle 2	98	100	100	100	82	70	59	69	80
Parcelle 3	96	97	98	100	85	69	71	62	68

Tableau 128-41 : Pourcentages de baies correctement classées selon les dates de prélèvement de baies de raisin pour le millésime 2006

Millésime 2006	m1	t0	t1	t2	t3	t4	t5	t6	t7
Global	93	95	78	60	71	62	70	70	65
Parcelle 1	100	96	77	75	69	79	85	86	77
Parcelle 2	89	93	88	80	74	78	78	73	79
Parcelle 3	97	99	96	86	84	90	100	84	92

ment classées sont très satisfaisants sur les bases de données globales (indépendamment de la parcelle). Après cette date, les pourcentages sont inférieurs à 75 %. Ces faibles pourcentages peuvent être expliqués :

soit par les importantes modifications biochimiques se déroulant pendant la période de véraison. Entre les dates m2 et t1 de grandes modifications biochimiques ont lieu et pourraient ainsi masquer les plus faibles changements biochimiques se déroulant pendant la maturation des baies ;

soit par les précocités différentes des parcelles. Les baies appartiennent à trois parcelles différentes et possèdent leur propre cinétique de maturation. La précocité des parcelles 1 et 3 en termes de maturités phénolique et technologique pourraient induire un mauvais classement des baies, notamment dans les dates voisines.

Afin de vérifier la dernière hypothèse, les AFD sont réalisées parcelle par parcelle. De meilleurs pourcentages sont obtenus pour les deux millésimes (Tableaux V-25 et V-26) : les parcelles ont donc des précocités différentes qui ont induit de faibles pourcentages de baies correctement classées dans l'analyse globale.

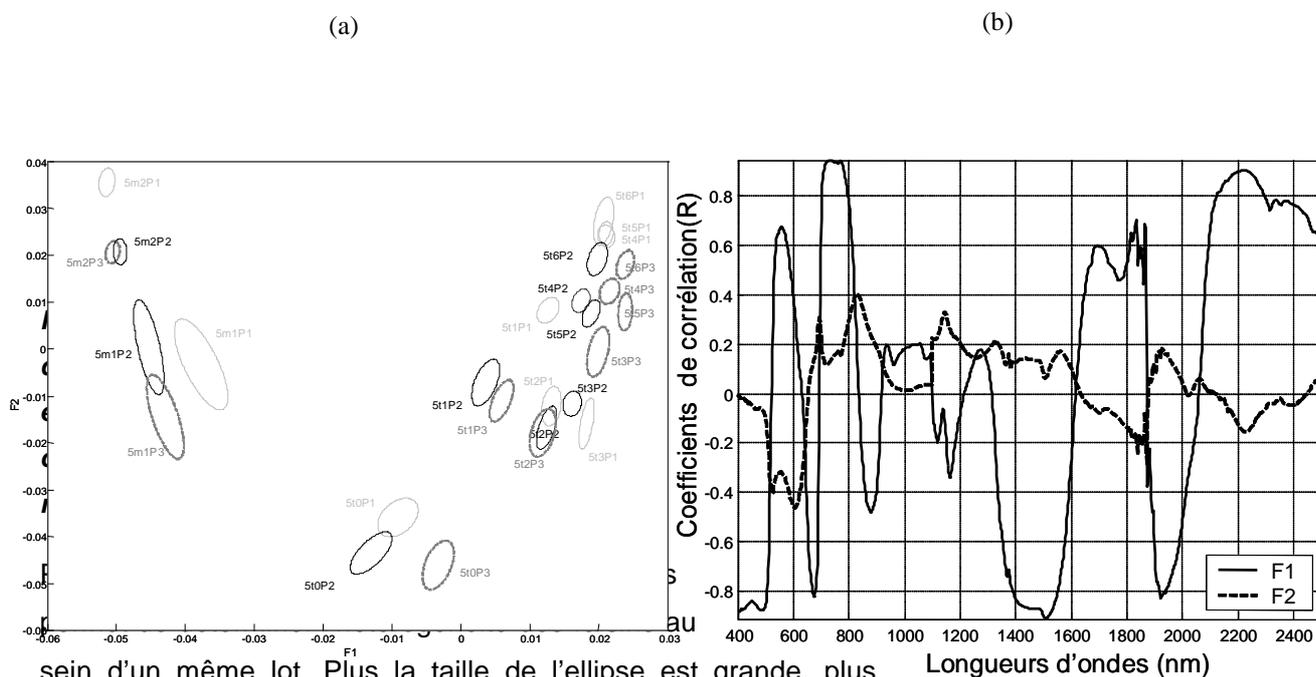
Pour le millésime 2005, la plupart des baies sont correctement classées (> 70 %). Seules les baies de la parcelle 2 aux dates t4 et t5, et les baies de la parcelle 3 aux dates t5 et t6 ont un pourcentage inférieur à 70 %. Cependant, les baies mal classées sont situées à une date de prélèvement proche de la date réelle. Ce décalage peut s'expliquer par l'hétérogénéité des raisins au sein d'un même lot. Dans un lot de 50 baies, certaines baies sont

dans un état de maturité plus ou moins avancé, et sont ainsi classées dans une date de prélèvement légèrement différente de la réalité.

Pour le millésime 2006, les pourcentages de baies correctement classées des trois parcelles sont tous supérieurs à 70 %.

La carte factorielle de l'AFD, réalisée sur les données spectrales enregistrées sur les baies du millésime 2005, permet de discriminer le couple date x parcelle (Figure V-61a).

Le premier facteur de l'AFD oppose les baies avant véraison (dates m2 et m1) à celles pendant la maturation (dates t1 à t6) selon un arc paramétré continu. Toutes les dates de prélèvement sont correctement discriminées et classées dans un ordre chronologique. Les baies de la parcelle 3 ont les coordonnées les plus importantes sur le premier facteur, traduisant une maturité plus avancée. Les longueurs d'onde corrélées au premier facteur (Figure V-61b) correspondent à l'absorption des anthocyanes, de la chlorophylle, de l'eau (1450 nm et 1930 nm) et des sucres (1500 nm et 2240 nm). Les baies de la parcelle 3 ont une absorption plus importante dans le visible correspondant aux pigments (anthocyanes): la parcelle 3 est en effet plus précoce en terme de maturité phénolique, comme l'ont souligné les résultats précédents (cf. paragraphe II.).



sein d'un même lot. Plus la taille de l'ellipse est grande, plus l'hétérogénéité des raisins au sein d'un même lot est importante. L'hétérogénéité des baies à la date m2 est faible. En revanche, elle est plus importante à la date m1 : la taille des ellipses est plus grande. Les baies sont en train de vérer et ont ainsi une teneur en anthocyanes, détectée par le spectre visible, variable. A la fin véraison (date t0), l'hétérogénéité des baies est plus faible, et diminue tout du long de la maturation.

La carte factorielle de l'AFD, réalisée sur les données spectrales enregistrées sur les baies du millésime 2006, est présentée en Figure V-62. Le premier facteur de l'AFD souligne l'évolution des baies de raisin tout du long de la maturation selon un arc paramétré continu. Les baies des dates m1, t0 et dans une moindre mesure t1 sont opposées à celles des dates t2 à t7. Par ailleurs, les baies de la parcelle 3 ont une nouvelle fois des coordonnées plus importantes sur F1, reflétant un état de mûrié plus avancé que les autres parcelles, notamment en terme de maturité phénolique. En effet, les bandes correspondant aux pigments permettent notamment d'expliquer le facteur 1 (non représenté ici), comme pour l'AFD réalisée sur les données spectrales.

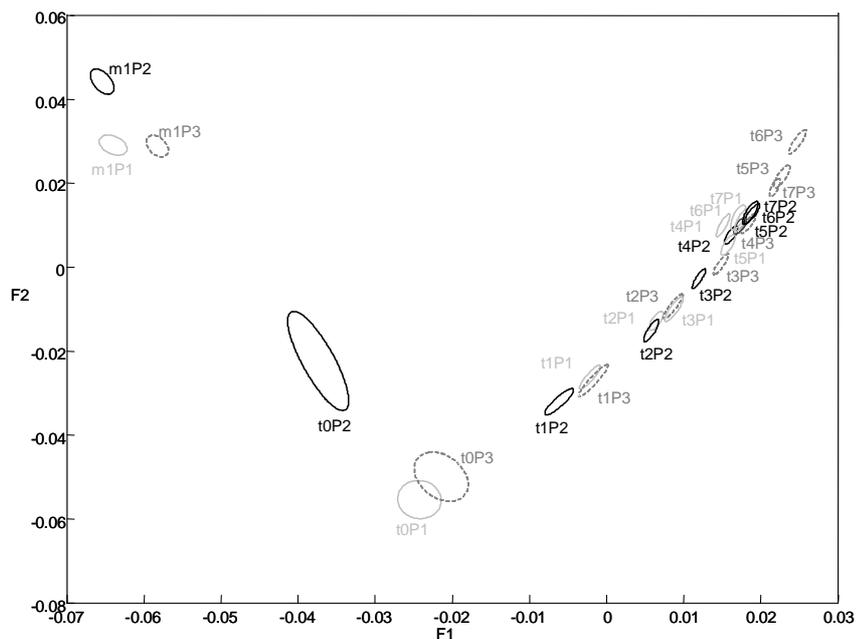


Figure 128-64 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (m1 à t7) et les parcelles sur le millésime 2006

Afin d'étudier les différences entre parcelles, des AFD sont réalisées sur les données spectrales enregistrées sur les baies entre les dates t2 et t6 de chaque millésime, et permettent de discriminer le couple date x parcelle.

En 2005, le premier plan factoriel de l'AFD permet de discriminer les baies de raisin pendant la maturation (Figure V-63). Les dates de chaque parcelle sont correctement discriminées : les ellipses ne se chevauchent pas. Les longueurs d'onde expliquant chacun de ces facteurs correspondent principalement à l'absorption des pigments, des sucres et de l'eau.

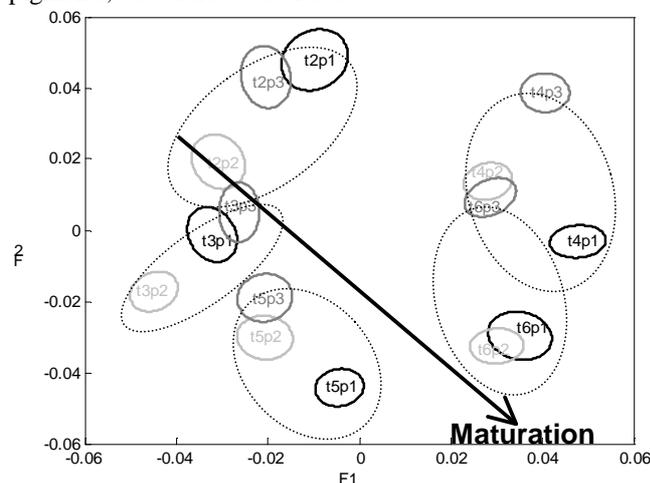


Figure 128-65 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (t2 à t6) et les parcelles pour le millésime 2005

En 2006, le facteur 1 de l'AFD permet de discriminer les dates de prélèvement dans un ordre chronologique (Figure V-64). De manière générale, les ellipses ne se chevauchent pas, sauf pour les baies de la parcelle 1. Le facteur 2 oppose les baies de la parcelle 1 à celles des deux autres parcelles. Cette opposition est expliquée notamment par les longueurs d'onde caractéristiques de l'absorption des sucres. Les baies de la parcelle 1 ont effectivement un °Brix significativement plus élevé par rapport aux baies des deux autres parcelles (cf. paragraphe I.2.2.)

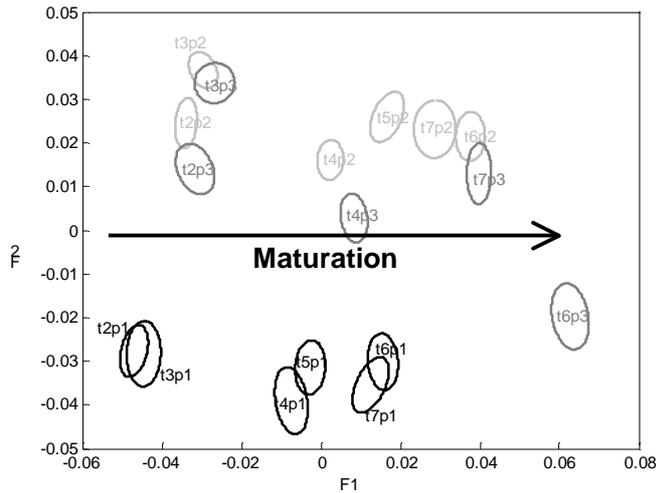


Figure 128-66 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement (t2 à t7) et les parcelles pour le millésime 2006

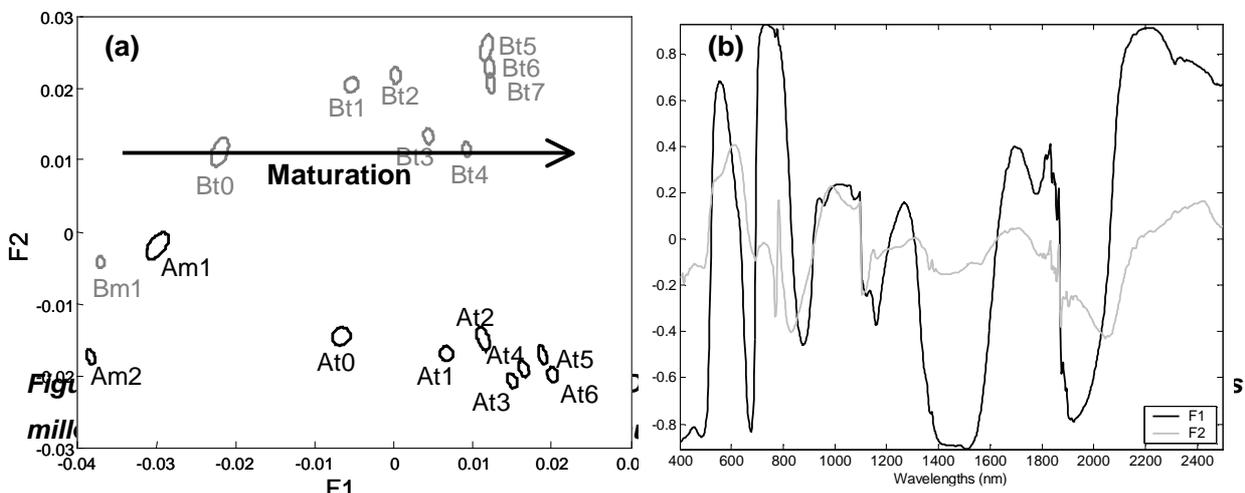
La spectroscopie VisNIR permet de discriminer les dates de prélèvement pour les trois parcelles et les deux millésimes. Les maturités technologique et phénolique des raisins peuvent être déterminées par spectroscopie VisNIR. Par ailleurs, des effets parcelles sont identifiés et peuvent être reliés à leur type de sol.

179. Comparaison des deux millésimes

Les spectres enregistrés sur les baies des deux millésimes sont regroupés dans une base de données. L'AFD réalisée sur ces données permet de discriminer le couple millésime x date (Figure V-65).

Le premier facteur souligne l'évolution des baies pendant la maturation du raisin. Pour les deux millésimes, les dates sont discriminées dans un ordre chronologique. Les baies du millésime 2005 s'avèrent dans un état de maturité plus avancé par rapport aux baies du millésime 2006 (coordonnées plus importantes sur F1). Cette évolution est basée principalement sur les longueurs d'onde du visible, correspondant aux anthocyanes, et dans une moindre mesure à celles correspondant à l'eau et aux sucres. Les conditions météorologiques du millésime 2006 n'ont pas conduit à un état de maturité aussi poussé que les baies du millésime 2005, en terme de maturité phénolique.

Le deuxième facteur oppose les baies des deux millésimes. Les longueurs d'onde correspondant à l'absorption des anthocyanes sont responsables de cette opposition et dans une moindre mesure celles correspondant à l'absorption des sucres. Les baies du millésime 2005 sont plus riches en anthocyanes que celles du millésime 2006, mais elles ont une concentration totale en sucres similaire (d'après la mesure du °Brix).



La spectroscopie VisNIR s'avère pertinente pour discriminer les raisins selon les dates de prélèvement pour les deux millésimes. Les maturités technologique et phénolique des baies peuvent être déterminées à partir des spectres enregistrés sur les baies des trois parcelles et des deux millésimes.

180. Taille minimale du lot pour une qualité discriminante satisfaisante

Dans cette étude, les données de spectroscopie VisNIR portent sur des lots de 50 baies. Cependant, cette taille de lot est trop importante pour pouvoir effectuer des analyses de routine (temps d'analyse important : 2 heures / lot). Le nombre minimal de baies par lot nécessaire pour garder une discrimination satisfaisante des lots a donc été évalué. Des AFD avec validation interne ont été réalisées successivement pour des lots de baies de tailles différentes. Les lots de baies sont constitués aléatoirement et comprennent 1 à 50 baies, avec un pas de cinq baies. Pour s'affranchir de l'hétérogénéité des baies (même si dans ce cas, l'hétérogénéité influe peu sur les résultats), les analyses sont réalisées sur les données moyennées (et non baie à baie).

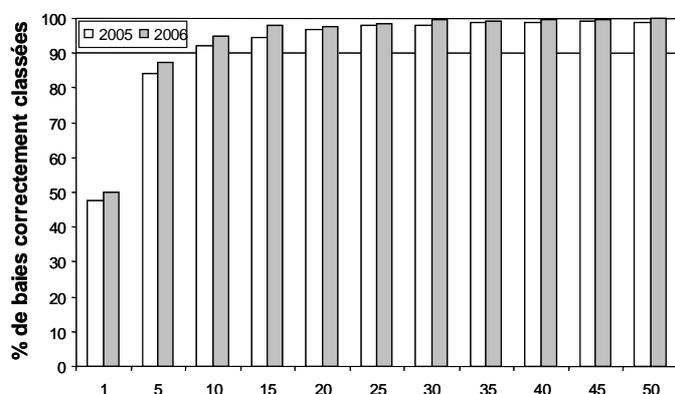


Figure 128-68 : Nombre de baies par lot en fonction du pourcentage de baies correctement classées pour les millésimes 2005 et 2006

A partir de dix baies par lot, le seuil de 90 % de baies correctement discriminées est atteint pour les deux millésimes (Figure V-66). Il semble donc qu'un lot de dix baies soit suffisant pour conserver une bonne discrimination. La réduction du nombre de baies par lot est très conséquent ici, et permettrait un gain de temps d'analyse considérable dans les laboratoires.

Il serait toutefois intéressant de valider cette taille de lot sur des millésimes présentant une très forte hétérogénéité des baies de raisin.

L'analyse d'un nombre de 10 baies par lot apparaît suffisant pour garder une bonne qualité de discrimination pour les deux millésimes.

181. Précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR

La précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR est évaluée pour les baies des deux millésimes. Le principe repose sur l'estimation du stade de maturité d'un lot de baies à partir des spectres VisNIR par régression PLS. Pour cela, la date de prélèvement est convertie en jour et constitue la variable à estimer.

Le Tableau V-27 présente la performance des différents modèles PLS. Les coefficients de corrélation des deux millésimes sont très satisfaisants ($R > 0,90$) pour des modèles à 5 et 6 dimensions : les modèles de régression sont donc performants. Ce résultat n'est pas surprenant d'après la qualité des résultats précédents.

Tableau 128-42 : Paramètres des régressions PLS pour estimer la précision du suivi de maturité en jours par les indicateurs technologiques

Millésime	N	R ² c	R ² cv	RMSEC	RMSECV	Range
-----------	---	------------------	-------------------	-------	--------	-------

2005	5	0,93	0,92	4,80	4,62	1-57 jours
2006	6	0,93	0,95	4,91	4,63	1-57 jours

La relation entre les valeurs réelles et estimées est linéaire de la véraison à la fin des prélèvements pour les deux millésimes (Figure V-67). Cette technique permet d'estimer à environ 5 jours près le stade de maturité d'un lot de raisin pour les deux millésimes. La précision des modèles est ici équivalente à celle des indicateurs technologiques et phénoliques.

Seules les baies de la dernière date de prélèvement présentent un écart plus important entre les valeurs estimées et réelles. D'après l'AFD réalisée précédemment sur les deux millésimes (paragraphe IV.3.1.b.), les baies des deux dernières dates sont en partie confondues.

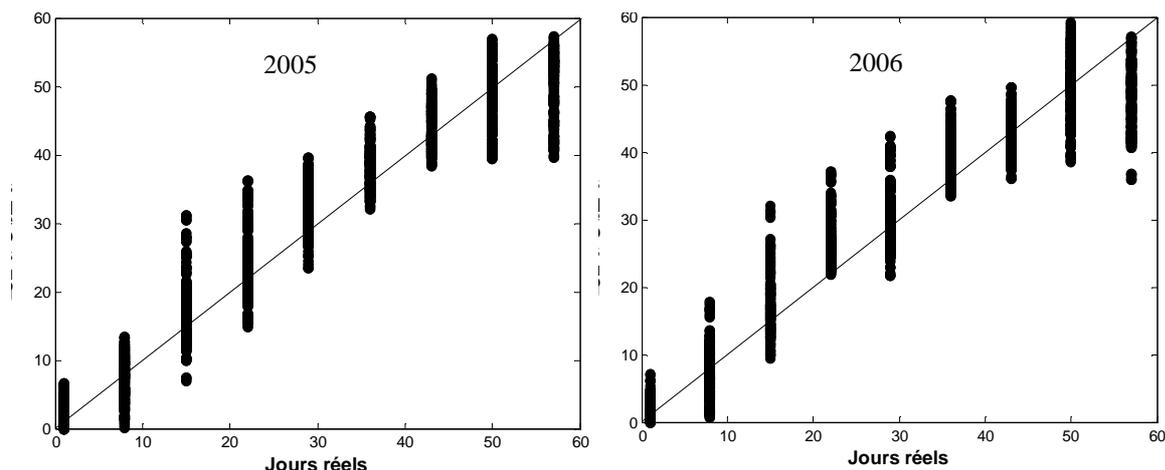


Figure 128-69 : Représentation graphique des valeurs estimées par spectroscopie VISNIR en fonction des valeurs réelles pour les deux millésimes

Les longueurs d'onde principalement utilisées par ces modèles PLS appartiennent au spectre visible (400-800 nm). D'autres longueurs d'onde, telles que celles correspondant à l'absorption de l'eau (760, 1190 et 1940 nm) et des sucres (2200 nm), participent également à ces modèles, mais avec un poids moins important.

La spectroscopie VisNIR permet d'estimer le stade de maturité d'un lot de raisins à cinq jours près pour les deux millésimes.

182. Conclusion

Dans la littérature, les spectres VisNIR correspondent à des raisins vendangés de cépages et de zones viticoles différents : aucun suivi de maturité n'a donc encore été publié. Cette partie constitue ainsi une partie particulièrement originale.

La répétabilité des spectres VisNIR s'est révélée très satisfaisante (en moyenne de 5 %) bien que les mesures aient été effectuées baie à baie. Par ailleurs, **une seule mesure par baie** apparaît suffisante pour analyser les lots de raisin.

Les spectres VisNIR permettent le suivi de maturité des baies de raisin des trois parcelles pour les deux millésimes, notamment en termes de maturités technologique et phénolique. Les principales longueurs d'onde permettant de suivre l'évolution des baies

correspondent aux pigments, à l'eau et aux sucres. Le millésime 2005 est très marqué par l'effet date. En revanche, en 2006, les spectres permettent de mettre en évidence l'évolution des baies pendant la maturation, mais aussi de différencier les baies de chacune des parcelles. Ces observations peuvent être reliées aux conditions météorologiques des millésimes. En effet, le millésime 2006, pluvieux et automnal, a mis en exergue les différences entre parcelles, contrairement au millésime 2005, sec et aux températures élevées. Par ailleurs, la spectroscopie VisNIR permet d'étudier les bandes d'absorption de l'eau, en lien avec l'état hydrique de la baie et donc de l'alimentation en eau des parcelles. Cette mesure pourrait être une piste pour mesurer le stress hydrique des parcelles.

De façon générale, la précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR est évaluée à **cinq jours**, et elle est équivalente à celle des indicateurs technologiques et phénoliques.

Enfin, un nombre de 10 baies par lot est satisfaisant pour garder une qualité de discrimination suffisante des dates de prélèvement selon les parcelles. Ce nombre peut être remis en question. En effet, dans notre étude, le prélèvement avait pour but de limiter l'hétérogénéité des baies. Dans ce cas-ci, dix baies par lot sont statistiquement satisfaisantes. Dans le cas de prélèvements plus standard dont l'objectif est de prendre en compte toute l'hétérogénéité d'une parcelle, ce nombre de baies n'est peut-être pas suffisant. Il semble intéressant d'estimer ce nombre minimal à partir de prélèvements standard.

La spectroscopie VisNIR est donc une technique prometteuse pour la filière vitivinicole : elle a l'avantage d'être non destructive et permet d'évaluer au moins deux maturités différentes (technologique et phénolique). Cette technique pourrait en outre détecter indirectement d'autres types de composés et ainsi déterminer d'autres aspects de la qualité du raisin, comme les maturités aromatique et « texturale ».

183. Spectroscopie de fluorescence frontale

La spectroscopie de fluorescence est restée cantonnée pendant longtemps à l'étude des solutions diluées. Le développement à la fin des années 1960 d'un porte échantillon, autorisant des mesures de surface sur les échantillons (Parker, 1968), a permis l'étude des milieux concentrés. Ces dix dernières années, il a été montré que la spectroscopie de fluorescence présente un fort intérêt en agro-alimentaire : les produits alimentaires présentent des fluorophores intrinsèques qui sont utilisés pour caractériser leurs propriétés (Lakowicz, 1983 ; Dufour et Roaublanc, 1997 ; Karoui *et al.*, 2003).

Les composés phénoliques présents dans les baies sont des fluorophores et sont susceptibles d'être détectés par spectroscopie de fluorescence frontale. Des études menées dans le cadre du programme européen TYPIC ont permis de discriminer des vins à partir des propriétés de fluorescence des composés phénoliques (Dufour *et al.*, 2005). Le même protocole a donc été appliqué ici à des baies de raisin, plus particulièrement sur les pellicules, pour suivre la maturation des raisins.

La répétabilité de la technique est tout d'abord étudiée. Les spectres sont ensuite analysés en deux étapes. Dans un premier temps, l'approche descriptive consiste à déterminer si le spectre est capable de suivre la maturation des raisins. Puis, une approche supervisée permet de tester le pouvoir discriminant des spectres enregistrés, sur des baies prélevées à différentes dates de prélèvement, sur trois parcelles. Par la suite, le nombre minimal de baies par lot nécessaire pour garder une qualité satisfaisante de discrimination est recherché. Enfin, la précision du suivi de maturité par les spectres de fluorescence est évaluée.

184. Présentation du spectre de fluorescence

Les spectres d'excitation, enregistrés sur des baies du millésime 2005, à différentes dates de maturation, sont analysés pour une longueur d'onde d'émission de 350 nm (Figure V-68). Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde maximale d'émission pour une excitation à 280 nm : longueur d'onde à laquelle tous les composés phénoliques absorbent (Habertson *et al.*, 2006). Les spectres d'excitation obtenus sont caractérisés par une épaule à 280 nm. Les intensités des spectres enregistrés pendant la maturation varient au niveau de l'épaule, mais aussi aux extrémités du spectre. Avant véraison (date m2), le spectre est différent des spectres enregistrés pendant la maturation : il présente la plus forte intensité au niveau de l'épaule et la plus faible intensité aux extrémités du spectre. D'un point de vue composition phénolique, les baies avant véraison sont caractérisées par une teneur en anthocyanes quasi nulle.

Ces spectres n'émanent pas d'une seule molécule mais sont le résultat de la fluorescence d'un grand nombre de composés présents dans la baie, dont les composés phénoliques. En effet, les protéines et les acides aminés aromatiques sont également des fluorophores (Lakowicz, 1983). L'attribution d'une bande spectrale à un composé phénolique est ainsi difficile. A notre connaissance, aucune publication n'attribue une longueur d'onde du spectre de fluorescence à un composé phénolique. De plus, les propriétés de fluorescence (longueur maximale d'émission, rendement quantique, anisotropie, ...) d'un fluorophore dépendent de son environnement. Les polyphénols des baies de raisin sont dans une matrice complexe, interagissant avec leur environnement. Cet environnement particulier de fluorophores fait que les spectres fluorescence des produits alimentaires en générale (Dufour & Riaublanc, 1997 ; Karoui, 2003) et des raisins en particulier peuvent être considérés comme des empreintes digitales permettant l'identification du produit analysé.

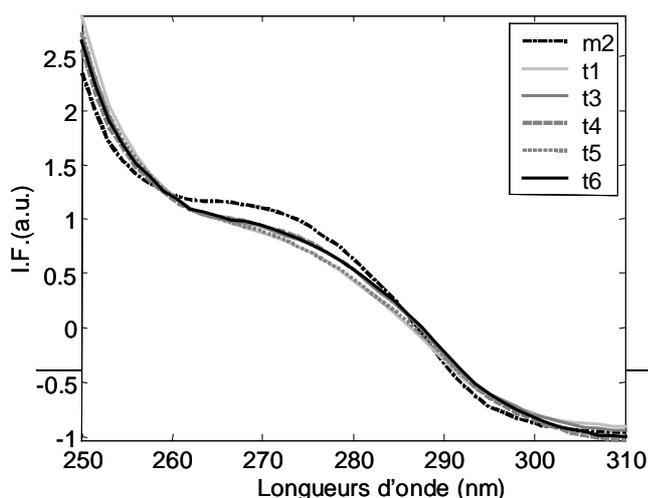


Figure 128-70 : Spectres de fluorescence frontale obtenus à partir des baies de Cabernet franc pendant le millésime 2005

185. Répétabilité de la mesure

La répétabilité de la mesure est établie à partir des spectres enregistrés sur 20 baies différentes. L'analyse des données montre que, de manière générale, les valeurs des CV sont de l'ordre de 20 % pour le millésime 2005 et de 25 % pour 2006, et traduisent une forte variabilité de la mesure. Cependant, il faut prendre en compte que ces CV représentent la répétabilité de la mesure mais aussi l'hétérogénéité des composés fluorophores du raisin, dont les polyphénols, au sein d'un lot de 20 baies. Ces CV sur les spectres de fluorescence sont à rapprocher de la variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot évaluée à 25 % (cf. paragraphe II.2.).

Les CV sont ensuite calculés, pour chaque longueur d'onde, à chaque date de prélèvement pour les deux millésimes. En 2005, les CV sont les plus élevés pour les dates m2 et t5 (25 %) et sont inférieurs à 20 % pour les autres dates (Figure 128-71). Pour le millésime 2006, les CV sont supérieurs et compris entre 20 et 25 %.

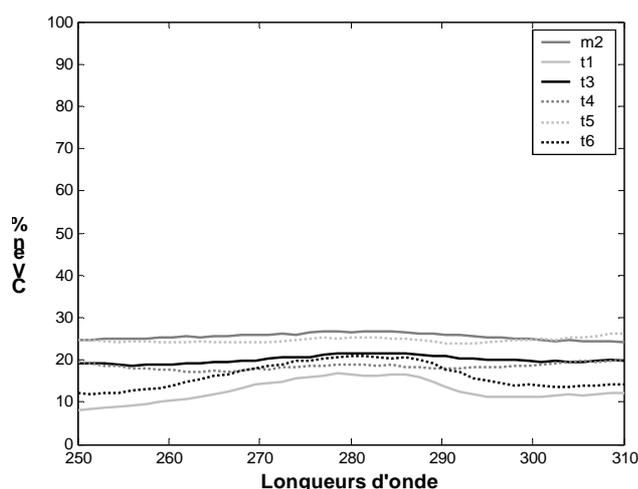


Figure 128-71 : Répétabilité de la spectroscopie de fluorescence au cours de la maturation du millésime 2005

Les spectres de fluorescence frontale présentent des variations importantes (20 à 25 %), probablement en relation avec l'hétérogénéité des teneurs en polyphénols des raisins au sein d'un même lot, estimé à 25 % par les analyses CLHP.

186. Traitement exploratoire des données

Les données spectrales de chaque millésime sont analysées afin de déterminer les longueurs d'onde pertinentes permettant de suivre la maturation du raisin et de différencier les parcelles.

187. Millésime 2005

Pour identifier les longueurs d'onde pertinentes, des analyses de variance à deux facteurs sont réalisées sur les données spectrales obtenues sur les baies de 2005 selon le modèle suivant : **longueur d'onde = date + parcelle + date x parcelle**. Tous les effets sont significatifs au seuil de 5 % pour chaque longueur d'onde. Les valeurs de Fischer associées à chaque longueur d'onde sont présentées en Figure V-70.

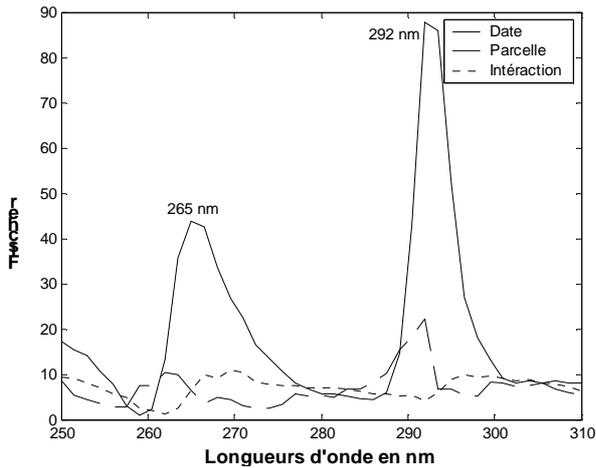


Figure 128-73 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer pour les analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) pour

le millésime 2005

Les longueurs d'onde les plus significatives pour les effets date et parcelle se situent aux extrémités de l'épaule à 280 nm (environ à 265 et 292 nm). Ces longueurs d'onde pourraient être attribuées à des composés phénoliques dont les concentrations varient énormément pendant la maturation : il pourrait s'agir en effet des anthocyanes ou des flavonols. Les longueurs d'onde de l'épaule à 280 nm ne sont pas très significatives et pourraient correspondre à des composés phénoliques dont la teneur est stable pendant la maturation, comme par exemple les flavanols.

Une ACP est ensuite réalisée sur les données spectrales de fluorescence (Figure 128-74). Le premier axe représente 86,8 % de l'inertie totale et ne participe pas à la séparation des baies. Par contre, les axes 2 et 3, représentant 5,2 et 2,4 % de l'information, participent à la différenciation des baies selon les dates de maturité. La séparation selon le deuxième axe repose sur les baies vérees et non vérees. Les longueurs d'onde permettant cette séparation correspondent à celles des extrémités de l'épaule à 280 nm (265 nm et 285 nm) (Figure V-72). La spectroscopie de fluorescence pourrait donc détecter la véraison des baies de Cabernet franc, moment pendant lequel la baie subit d'importantes synthèses de composés phénoliques (anthocyanes et flavonols). Le troisième axe permet de séparer les baies pendant la maturation, grâce aux longueurs d'onde aux extrémités de l'épaule (260 nm et 290 nm) (Figure V-72). Les dates t1 sont opposées aux dates t3 à t6. Les baies de la parcelle 2 sont par ailleurs opposées à celles des deux autres parcelles sur l'axe 3. Cette séparation pourrait être reliée à la précocité des parcelles en terme de maturité phénolique. En effet, dans les parties précédentes, il a été montré que les baies des parcelles 1 et 3 ont une concentration en anthocyanes supérieure à celles de la parcelle 2.

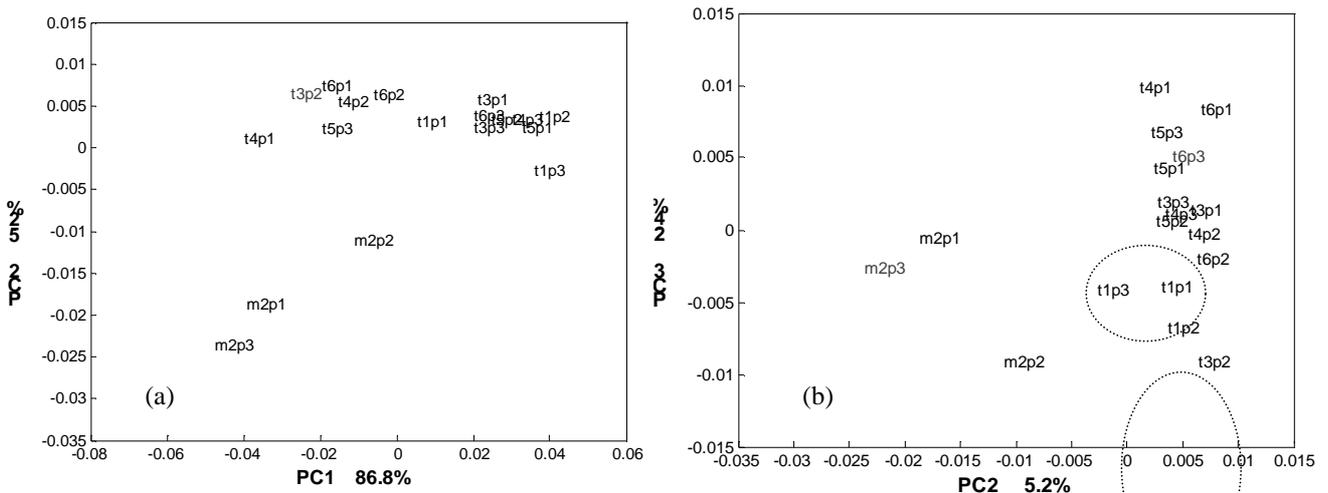


Figure 128-74 : ACP réalisée sur les données spectrales de fluorescence enregistrés sur les baies du millésime 2005 sur les composantes 1 et 2 (a) et sur les composantes 2 et 3 (b)

Par ailleurs, des analyses complémentaires sur la teneur et la structure des tanins condensés des raisins auraient permis de préciser le pool phénolique de chaque parcelle. Cependant, ces analyses sont longues et lourdes à mettre en œuvre, elles n'étaient donc pas prioritaires dans le cadre de cette thèse. Les tanins sont toutefois des fluorophores susceptibles d'intervenir dans la différenciation des parcelles. Brossaud (1999) a en effet mis en évidence des différences de concentration en tanins, à partir de baies de Cabernet franc, selon les terroirs Saumurois et d'Anjou.

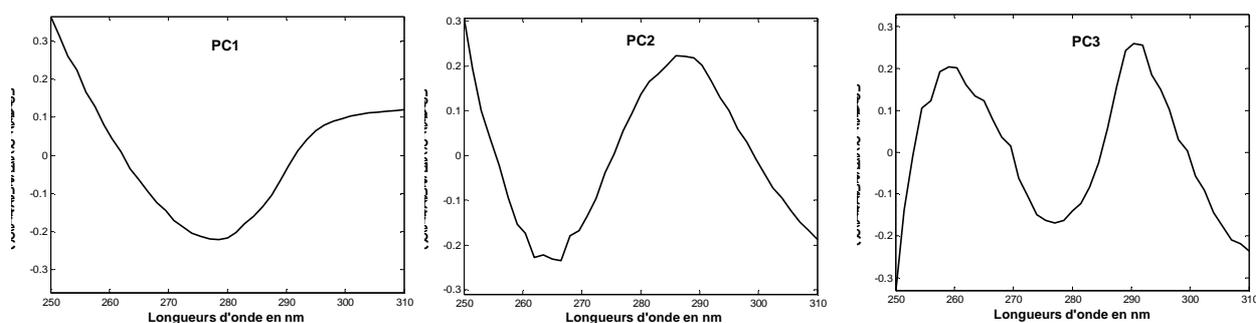


Figure 128-76 : Vecteurs propres associés à l'ACP réalisée sur les données spectrales de fluorescence enregistrés sur les baies du millésime 2005

Les spectres de fluorescence du millésime 2005 permettent de mettre en évidence la véraison des baies de raisin. Par ailleurs, les effets maturation et parcelle sont observés selon l'axe 3 de l'ACP. Les longueurs d'onde explicatives de l'effet date et parcelle se situent aux deux extrémités de l'épaule à 280 nm.

188. Millésime 2006

Les spectres enregistrés sur les baies du millésime 2006 ont des allures différentes par rapport à ceux de 2005 (Figure V-73). De manière générale, l'intensité de fluorescence est plus importante au niveau de l'épaule pour le millésime 2006, tandis qu'elle est plus faible aux extrémités. Ces différences peuvent s'expliquer par une composition en fluorophores différente des baies.

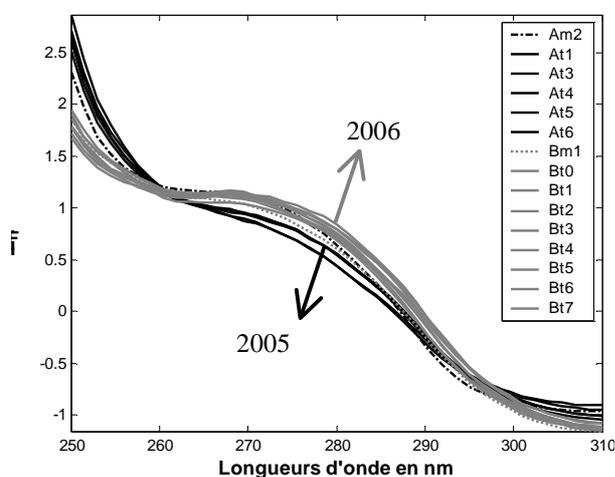


Figure 128-77 : Spectres de fluorescence obtenus pour les deux millésimes au cours de la maturation

Les spectres enregistrés avant véraison ont des allures proches (Am2 et Bm1) pour les deux millésimes. Après cette date, les spectres enregistrés sur les baies aux différentes dates de prélèvement ont une évolution différente selon le millésime. L'intensité de fluorescence diminue en 2005 entre les baies vérées et non vérées, en revanche elle augmente pour le millésime 2006. Ce résultat semble surprenant et montre une évolution très différente selon le millésime.

Des analyses de variance à deux facteurs sont appliquées sur les données spectrales 2006 pour étudier les effets date et parcelle selon le même modèle que précédemment. Les effets date et parcelle ainsi que l'interaction sont significatifs pour toutes les longueurs d'onde au seuil de 5 %. La Figure 128-78 présente les valeurs de Fischer pour chaque longueur d'onde et pour les différents effets. Pour l'effet date, les longueurs d'onde à l'extrémité de l'épaule à 280 nm (266 et 292 nm) sont les plus significatives, comme en 2005. Concernant l'effet parcelle, seules les longueurs d'onde à l'extrémité de l'épaule (292 nm) présentent les valeurs de Fischer les plus élevées.

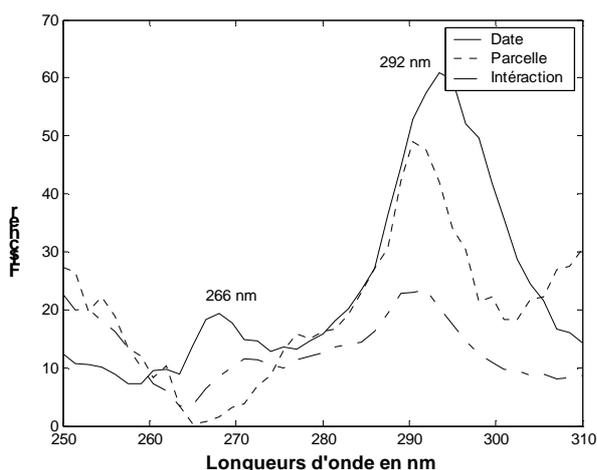


Figure 128-78 : Corrélogramme présentant les valeurs de Fischer pour les analyses de variance à deux facteurs (date et parcelle) pour le millésime 2006

Les données spectrales sont ensuite étudiées par ACP. Le premier axe explique 72 % de l'information, et ne permet pas d'identifier une évolution des dates de prélèvement ni de différencier les parcelles (Figure V-75a). L'axe 2 représente 12 % de l'inertie totale et permet de suivre les baies entre les dates m1 et t3, dans un ordre plus ou moins chronologique selon les parcelles. Pour la parcelle 1, les dates t4 à t7 évoluent ensuite dans l'ordre inverse sur l'axe 2. Pour la parcelle 2, les dates t4 à t7 sont réparties sur le plan factoriel sans logique apparente. Pour la parcelle 3, les dates t4 à t7 évoluent légèrement selon l'axe 3 (6 % de l'information) (Figure V-75b). Les longueurs d'onde participant à la construction des vecteurs propres correspondent aux extrémités du spectre pour l'axe 2, et à l'épaule (275 nm) et à l'extrémité du spectre (292 nm) pour l'axe 3 (Figure V-76).

Ainsi, entre les dates m1 et t3, une évolution logique des baies sur l'axe 2 est observée. En revanche, à partir de la date t4, les baies de raisin évoluent sans logique apparente.

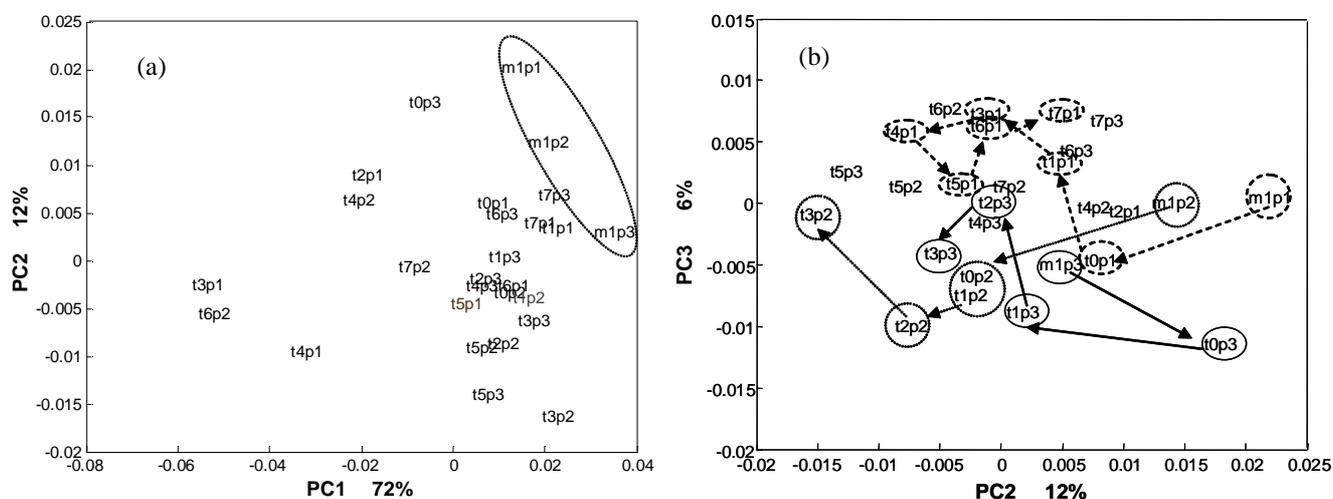
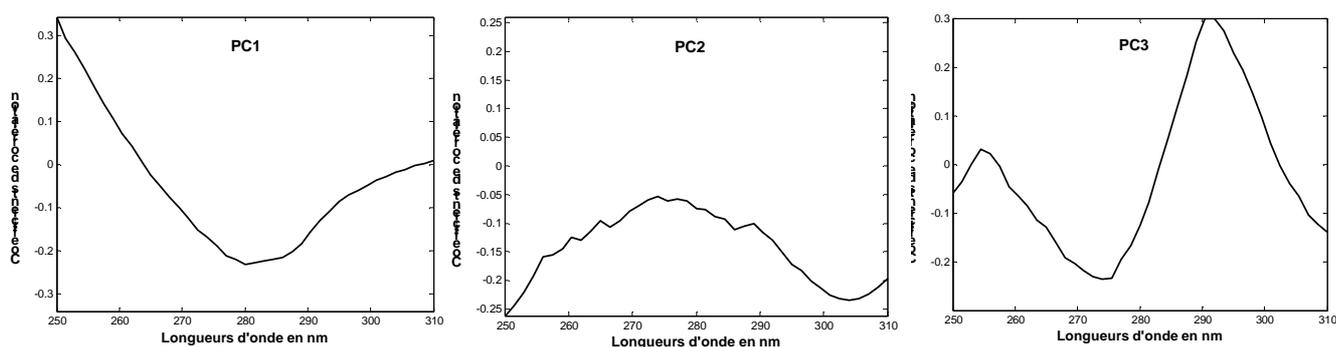


Figure 128-80 : ACP réalisée sur les données spectrales de fluorescence pour le millésime 2006



2006 sur les composantes 1 et 2 (a) et sur les composantes 2 et 3 (b)

Figure 128-81 : Vecteurs propres associées à l'ACP réalisée sur les données de fluorescence enregistrés sur les baies du millésime 2006

Pendant ce millésime, les conditions climatiques ont favorisé le développement du champignon *Botrytis cinerea*. La pourriture grise est apparue visuellement à partir de la date t4. Les attaques fongiques se traduisent par des brunissements de la pellicule du raisin par l'intermédiaire de l'enzyme **laccase** (p.diphénol : 02 oxidoreductase, EC 1.10.3.2) (Sarni-Manchado *et al.*, 2006). La laccase oxyde les polyphénols (o-diphénols et p-diphénols) et conduit à la formation de **o-quinones**. Ces o-quinones, très instables et fortement oxydantes, génèrent, à leur tour, de nouveaux composés.

Ainsi, le signal de fluorescence, enregistré sur les pellicules de raisin, a pu être perturbé à partir de la date t4 par :

- **la laccase** : cette enzyme est fluorescente de part ses résidus tryptophanes et tyrosine ;
- **les o-quinones** : ces composés présentent des doubles liaisons conjuguées et génèrent également des composés nouveaux fluorescents.

L'évolution des spectres du millésime 2006 est différente de ceux du millésime 2005. Jusqu'à la date t3, les spectres sont répartis de manière cohérente sur la carte factorielle. En revanche, à partir de la date t4, les données spectrales évoluent sans logique apparente. Le développement de *Botrytis cinerea* pendant cette période a pu générer des molécules fluorescentes (laccase et o-quinones) et ainsi biaiser le signal de fluorescence. Pour ce millésime, les spectres entre les dates t4 et t7 ne sont donc pas exploitables.

189. Comparaison des deux millésimes

Les spectres enregistrés sur les baies des deux millésimes sont regroupés dans une base de données. L'ACP réalisée sur ces données permet d'identifier les groupes d'individus selon le couple millésime x date (Figure V-77). Le premier plan factoriel explique 91,9 % de la variance et sépare les deux millésimes. De plus, l'allure différente des spectres des deux millésimes (symbolisée par les flèches) est confirmée sur l'axe 1. Le vecteur propre associé à l'axe 1 montre un rôle prépondérant des longueurs d'ondes du début de l'épaulement (260 nm) (Figure V-78). L'axe 2 montre pour chaque millésime une opposition entre les baies non vérées (Am2 et Bm1) et les baies vérées : le vecteur propre associé à l'axe 2 montre un rôle prépondérant des longueurs d'onde du début de l'épaulement (260 nm). L'axe 3 décrit 3,6 % de l'information et est relié à la maturation des baies pour les deux millésimes. Les longueurs d'onde du vecteur propre associé à cet axe participant à la construction de cet axe correspondent principalement à celles de la fin de l'épaulement (292 nm), ainsi que dans une moindre mesure à celles de l'épaulement (275 nm).

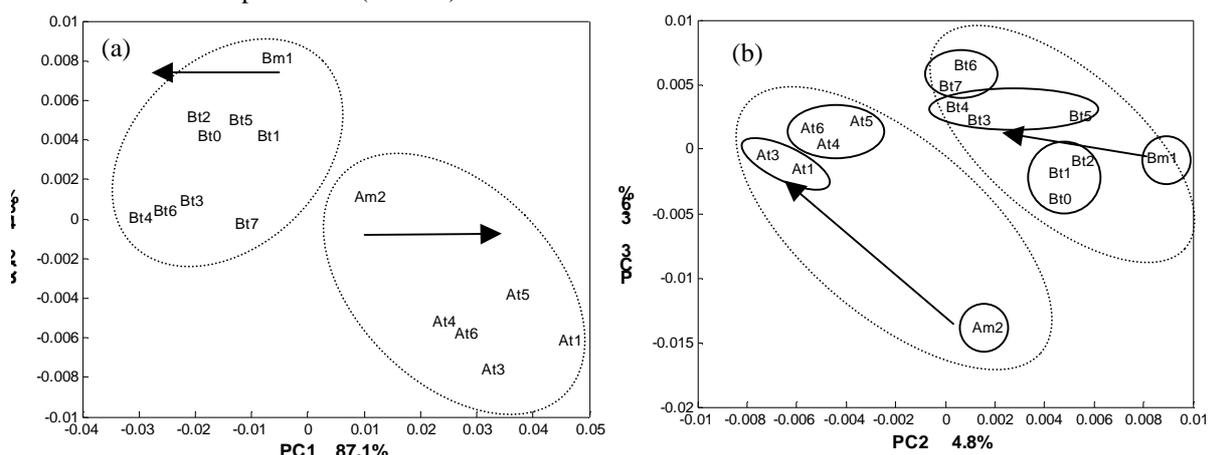


Figure 128-82 : ACP réalisée sur les données spectrales de fluorescence des millésimes 2005 et 2006 sur les composantes 1 et 2 (a) et sur les composantes 2 et 3 (b)

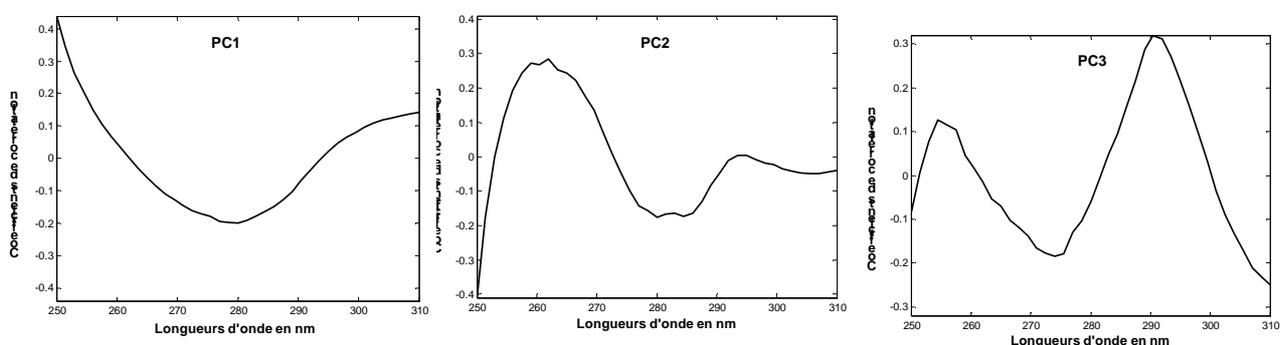


Figure 128-83: Vecteurs propres associées à l'ACP sur les données de fluorescence enregistrés sur les baies des millésimes 2005 et 2006

Cependant, l'effet parcelle est très important pour le millésime 2006 et biaise l'effet date observé sur l'axe 3 pour le millésime 2006, mais pas pour le millésime 2005.

Les spectres de fluorescence permettent de différencier les millésimes, la véraison des deux millésimes et des effets maturation et parcelle pour le millésime 2005.
En 2006, la contamination des baies par le champignon *Botrytis cinerea* a modifié le signal de fluorescence et rend les spectres plus difficilement exploitables.

190. Traitement supervisé des données

Le traitement supervisé des données est appliqué seulement aux données du millésime 2005. En 2006, la contamination des baies par le champignon *Botrytis cinerea* a généré des molécules fluorescentes, notamment à partir de la date t4, qui perturbent l'analyse des données spectrales.

191. Classification des baies selon la date de prélèvement : millésime 2005

Les baies de raisin sont analysées par AFD avec validation interne afin d'établir des modèles discriminant les dates de prélèvement. Le Tableau 128-43 présente les pourcentages de baies correctement classées pour chaque date de prélèvement.

Tableau 128-43 : Pourcentages de baies correctement classées selon les dates de prélèvement de baies de raisin pour le millésime 2005

Dates	m2	t1	t3	t4	t5	t6
Global	97	51	47	54	39	47
Parcelle 1	100	75	72	89	61	83
Parcelle 2	100	89	80	72	65	66
Parcelle 3	100	66	67	60	87	70

Une classification correcte de toutes les baies est observée pour les baies non vérées (date m2). Ces baies ont en effet une composition biochimique très différente des baies après véraison. Les pourcentages obtenus pour les dates après véraison (t1 à t6) sont faibles sur le modèle global. Cependant, ce résultat peut s'expliquer par les différences de précocité des trois parcelles en terme de maturité phénolique. Les parcelles 1 et 3 sont précoces et ont de plus souffert de déficit en eau pendant la maturation, favorisant une synthèse d'anthocyanes accrue, contrairement à la parcelle 2 (Morlat *et al.*, 1986 ; Ginestar *et al.*, 1998 ; Kennedy *et al.*, 2002).

Les AFD sont ensuite recalculées parcelle par parcelle (Tableau V-28). De meilleurs pourcentages sont obtenus pour les trois parcelles (> 60 %). Toutefois, l'analyse considère chaque baie comme un échantillon. Dans la mesure où la variabilité des composés phénoliques au sein d'un lot est importante, les baies ne sont pas toutes au même niveau de maturité phénolique. Certaines baies sont alors classées dans une date voisine de la date réelle.

D'après ces résultats, **il est essentiel de travailler sur les données moyennées** afin de réaliser un suivi de maturité performant des baies de raisin. Les ellipses barycentriques obtenues à partir de l'AFD sont donc tracées afin de discriminer les moyennes des lots pendant la maturation des raisins.

La carte factorielle de l'AFD permet de visualiser l'évolution des baies selon les dates pour le millésime 2005 (Figure V-79). Le premier facteur oppose les baies de raisin avant et après véraison. Les baies après véraison sont par ailleurs bien discriminées : les ellipses ne se chevauchent pas. Seules les baies de la date t6 sont superposées à celles des dates t4 et t5. Les

longueurs d'onde corrélées au premier facteur correspondent à celles des extrémités de l'épaulement (260 et 292 nm). Le deuxième facteur oppose les dates de début de maturation (t1 et t2) aux dates de fin de maturation (t4 à t6). Les longueurs d'onde corrélées au deuxième facteur correspondent à celle de l'extrémité du spectre (292 nm).

Au final, cinq dates sur six sont discriminées à partir des spectres de fluorescence enregistrés sur les baies de raisin.

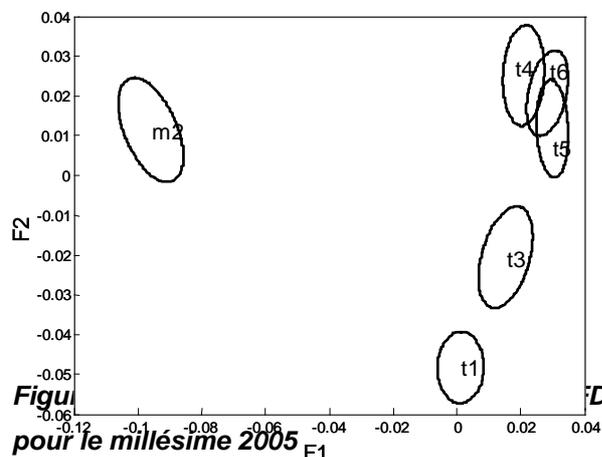


Figure V-79 AFD discriminant les dates de prélèvement (m2 à t6) pour le millésime 2005

Les analyses ci-dessus ne tiennent pas compte du type de parcelle. Pour analyser l'effet parcelle, de nouvelles analyses sont réalisées. Les résultats de l'AFD discriminant le couple date x parcelle sont caractérisés par des ellipses se chevauchant énormément, et sont ainsi difficile à analyser.

Les AFD sont donc réalisées sur les données de chacune des parcelles. Les cartes factorielles correspondantes sont présentées en Figure V-80. Pour toutes les parcelles, le premier facteur oppose les baies avant et après véraison à partir des longueurs d'onde correspondant au début de l'épaulement (262 nm). Le deuxième facteur illustre l'évolution des baies pendant la maturation par l'intermédiaire des longueurs d'onde correspondant à la fin du spectre (292 nm). Par ailleurs, des différences entre parcelles peuvent être soulignées. Pour la parcelle 1, presque toutes les dates sont bien discriminées selon un ordre logique, à l'exception des baies de la date t5. Pour les parcelles 2 et 3, cinq dates de prélèvement sont correctement discriminées. Ces résultats montrent les effets des conditions environnementales sur la maturation des baies. Les céps sur chacune des parcelles réagissent différemment selon leur terroir.

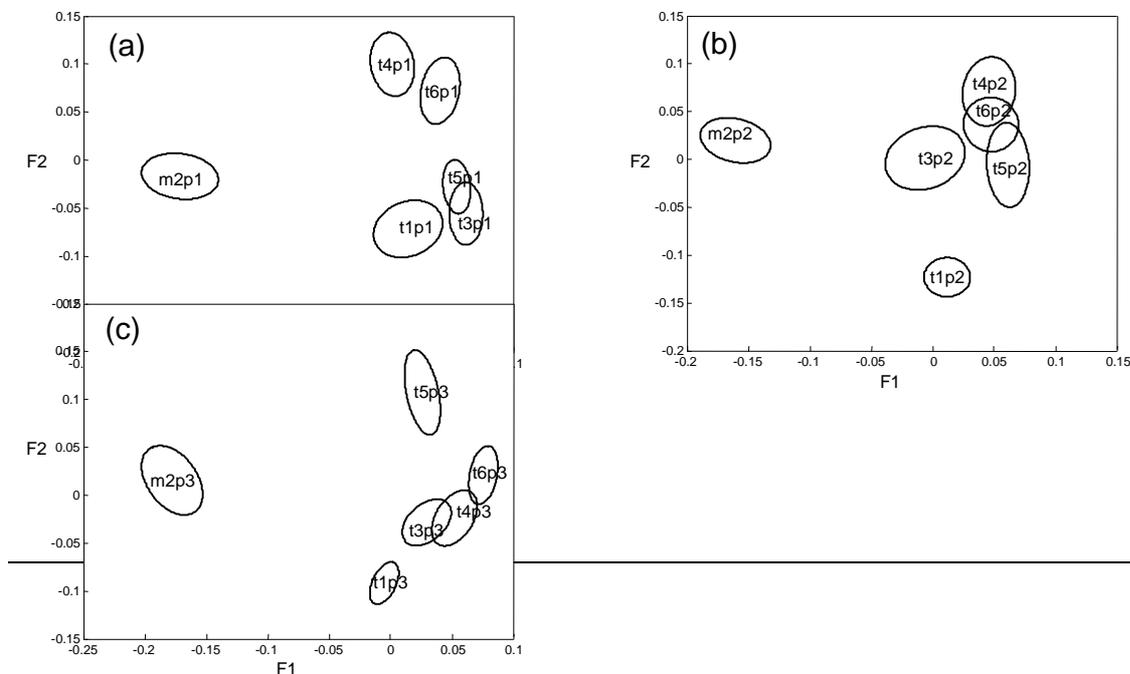


Figure 128-85 : Premier plan factoriel de l'AFD réalisée pour discriminer les dates pour chaque parcelle pour le millésime 2005 : (a) parcelle1, (b) parcelle 2 et (c) parcelle 3

Les spectres de fluorescence du millésime 2005 s'avèrent pertinents pour discriminer les dates de prélèvement selon les parcelles.

192. Taille minimale du lot pour une qualité de discrimination satisfaisante

Dans cette étude, les données de spectroscopie de fluorescence portent sur des lots de 20 baies de raisin. Le nombre minimal de baies par lot nécessaire pour garder une discrimination satisfaisante des lots a été évalué. Des AFD avec validation interne ont donc été réalisées successivement pour des lots de baies de tailles différentes. Les lots de baies sont constitués aléatoirement et comprennent 1 à 20 baies avec un pas de cinq baies. Les analyses sont réalisées sur les données moyennées et non baie à baie, afin de ne pas prendre en compte la variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot.

La Figure V-81 présente le pourcentage de baies correctement classées selon la taille du lot. Les pourcentages sont supérieurs au seuil de 90 % à partir de 15 baies par lot. Cependant, il serait intéressant de valider cette taille minimale de baies pour d'autres millésimes.

La possibilité de réduire le nombre de baies à analyser par lot est une information importante pour les laboratoires d'analyse, qui peuvent envisager de réaliser un gain de temps sur l'analyse des échantillons.

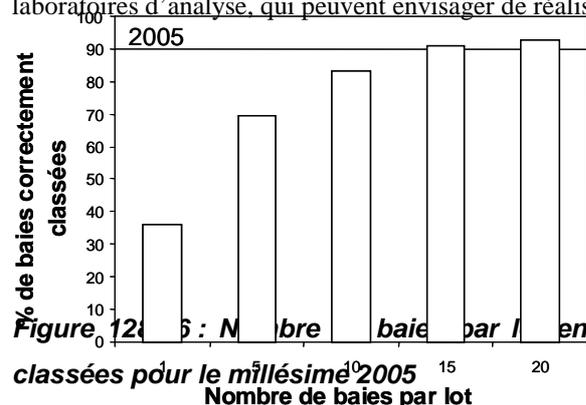


Figure 128-85 : Nombre de baies par lot en fonction du pourcentage de baies correctement classées pour le millésime 2005

L'analyse d'un nombre de 15 baies par lot apparaît suffisant pour garder une qualité de discrimination satisfaisante pour le millésime 2005.

193. Précision du suivi de maturité par spectroscopie de fluorescence

La précision du suivi de maturité par la spectroscopie de fluorescence est évaluée pour les baies du millésime 2005. Le principe repose sur l'estimation du stade de maturité des baies à partir du spectre de fluorescence. Pour cela, la date de prélèvement est convertie en jour et constitue la variable à estimer grâce à des régressions PLS. Les régressions sont réalisées sur les données moyennées et non baie à baie, afin de ne pas prendre en compte la variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un même lot.

Les valeurs issues des régressions PLS sont présentées en Tableau 128-45 pour le millésime 2005. Les coefficients de corrélation des jeux de calibration et de validation sont satisfaisants ($R > 0,85$), pour un modèle à cinq dimensions. Les longueurs d'onde participant à la construction du modèle sont situées à l'extrémité du spectre de fluorescence (292 nm). Les spectres de

fluorescence estiment à plus ou moins sept jours le stade de maturité d'un lot de raisins. Cette estimation est légèrement supérieure à celle des indicateurs technologiques et phénoliques, évaluée à environ cinq jours.

Tableau 128-45 : Valeurs des régressions PLS pour estimer la précision du suivi de maturité en jours par le spectre de fluorescence

Millésime	N	R ² c	R ² cv	RMSEC	RMSECV	Range
2005	5	0,88	0,86	5,82	6,38	1-57 jours

La Figure 128-87 présente la courbe des données réelles en fonction des données estimées. Cette courbe montre la répartition du nuage de points : la dispersion des points est importante. Elle pourrait correspondre à l'effet parcelle : certaines parcelles sont en effet plus précoces que d'autres en terme de maturité phénolique.

Par ailleurs, la relation entre les valeurs réelles et estimées est linéaire jusqu'à la date t5. Seules les baies de la date t6 présentent un écart important entre les valeurs estimées et réelles. Comme l'ont souligné les résultats de l'AFD, les baies de la date t6 sont à un état de maturité équivalent à celui des dates t4 et t5.

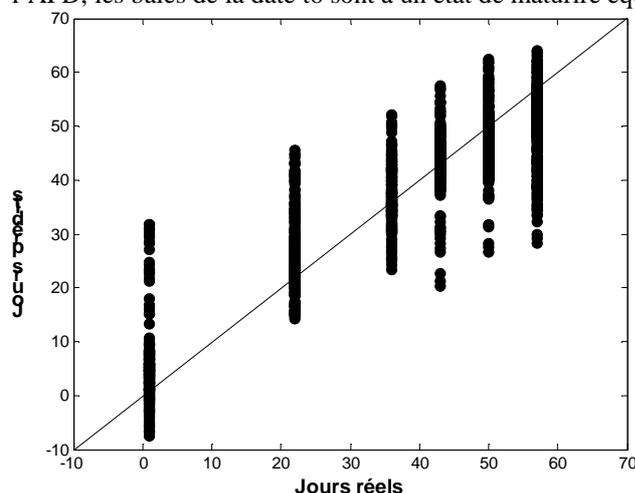


Figure 128-87 : Représentation graphique des valeurs estimées en jours en fonction des valeurs réelles pour le millésime 2005

La spectroscopie de fluorescence frontale permet d'estimer le stade de maturité d'un lot de raisins à sept jours près pour le millésime 2005.

194. Conclusion

La spectroscopie de fluorescence permet d'étudier les fluorophores présents dans les baies de raisin, et est donc susceptible, dans les conditions opératoires de notre étude, de détecter les **composés phénoliques** de la pellicule du raisin. Cette technique est ainsi susceptible d'évaluer la **maturité phénolique** des baies de raisin.

Les spectres de fluorescence présentent des variations de l'ordre de 20 à 25 % et peuvent être mis en relation avec la variation des teneurs en composés phénoliques au sein d'un lot, variation évaluée à 25 % par les analyses CLHP.

L'évolution des spectres au cours de la maturation des baies est différente pour les deux millésimes. Cependant, les spectres permettent de **détecter la véraison** des baies de raisin pour

les deux millésimes. En 2005, des effets maturation et parcelle sont également observés à partir des spectres de fluorescence. En revanche, en 2006, les spectres de fluorescence évoluent sans logique apparente après la date t4 : comportement qui peut s'expliquer par le **développement de *Botrytis cinerea*** sur les baies. Ce champignon s'est installé dans les vignes de part les conditions météorologiques de ce millésime (forte humidité et faible température), et a pu générer des molécules fluorescentes. La **laccase**, enzyme composée de résidus tryptophanes et tyrosine, et les **o-quinones**, présentant des doubles liaisons conjuguées, ont pu perturber le signal de fluorescence enregistré. Les données spectrales enregistrées après la date t4 sur les baies ne sont donc pas exploitables pour le millésime 2006. Il serait important de valider ces résultats sur d'autres millésimes.

Pour le millésime 2005, la pertinence des modèles discriminant les dates de prélèvement est variable : l'évolution des baies dépend de la parcelle et l'hétérogénéité des mesures, baie à baie, diminue la précision des modèles. A partir des données moyennées, les dates de prélèvement pour chacune des parcelles sont correctement discriminées à partir des spectres. Les baies non vérées sont caractérisées par des longueurs d'onde correspondant au début de l'épaulement (260 nm). En revanche, les baies vérées sont décrites par les longueurs d'onde correspondant à la fin de l'épaulement (292 nm). Ces longueurs d'onde discriminantes pourraient correspondre aux composés phénoliques dont les concentrations varient énormément pendant la maturation. Il pourrait s'agir des anthocyanes ou des flavonols.

Un nombre de **15 baies par lot** est satisfaisant pour garder une bonne qualité de discrimination pour le millésime 2005. Cependant, comme pour la spectroscopie VisNIR, la question suivante peut-être soulevée : est-ce que 15 baies par lot permettent d'avoir un lot représentatif de la parcelle ? En effet, les professionnels utilisent de façon traditionnelle des échantillons de 200 baies. Quinze baies par lot peuvent leur paraître insuffisant. Dans le cas d'un prélèvement contrôlé comme celui appliqué dans cette étude, 15 baies par lot sont statistiquement suffisantes. Cependant, lors de prélèvement plus standard (baies prélevées au hasard sur le cep), il faudrait estimer à nouveau le nombre minimal de baies nécessaire par lot.

Enfin, la précision du suivi de maturité par la spectroscopie de fluorescence est évaluée à 7 jours. Elle est donc actuellement supérieure à la précision des indicateurs technologique et phénolique, évaluées quant à elle à 5 jours.

La spectroscopie de fluorescence frontale montre qu'il est possible de réaliser un suivi de maturité sur des baies de raisin (données spectrales de 2005). Il est toutefois important de valider ce résultat sur d'autres millésimes. Actuellement, les conditions d'enregistrement des spectres ne sont pas totalement optimisées. Afin d'améliorer la précision du suivi de maturité par cette technique, la méthode pourrait être optimisée en utilisant des conditions expérimentales (longueur d'onde d'excitation et longueur d'onde d'émission) correspondant aux propriétés de fluorescence des différentes familles de composés phénoliques : acides phénols, flavonols,

anthocyanes ou tanins condensés. L'interaction entre les molécules fluorescentes (laccase et o-quinones) générées par *Botrytis cinerea* et les différentes familles de composés phénoliques pourrait également être étudiée, afin de déterminer si cette technique pourrait conduire à des applications envisageables par la filière.

195. Analyse sensorielle des baies de raisin

L'analyse sensorielle appliquée aux baies de raisin semble pertinente afin d'évaluer la qualité globale du raisin et ainsi de caractériser les maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». L'utilisation de descripteurs appropriés à chaque type de maturité peut permettre de caractériser globalement le raisin. La réalisation de profils sensoriels sur des raisins soulève plusieurs questions méthodologiques, liés à sa saisonnalité. La génération des descripteurs et l'entraînement des juges ne peuvent pas être réalisés sur le véritable espace produit, constitué de baies pas mûres et mûres (impossible à rassembler lors d'une même séance). De plus, l'hétérogénéité des baies est importante dans un lot de raisins. La notation d'un lot de baies peut donc être très différente selon les juges, de part la variabilité de la matière première. Ce cas ne se retrouve pas lors de l'évaluation de produits agro-alimentaires, élaborés avec une qualité constante. Enfin, les baies ne peuvent être conservées qu'un court moment. Les profils sensoriels doivent donc être réalisés rapidement après les prélèvements de raisin.

Dans ce contexte, le premier objectif de cette partie est de valider un entraînement saisonnier du panel sensoriel tout en tenant compte de la saisonnalité, de l'hétérogénéité et de la conservation des baies. La capacité des profils sensoriels à suivre globalement la maturation du raisin est ensuite déterminée pour les deux millésimes. L'étude des descripteurs liée aux quatre maturités (technologique, phénolique, aromatique et « texturale ») permet de savoir si les profils sensoriels sont aptes à décrire la qualité globale du raisin pendant leur maturation. Enfin, la mise en place d'indicateurs sensoriels est étudiée pour réaliser le transfert de cette méthode sensorielle vers les professionnels de la filière vitivinicole.

Cette étude a fait l'objet d'un article, actuellement accepté avec révisions dans la revue *Food Quality and Preference*. Les résultats concernant cette partie sont donc présentés à travers cet article :

Food quality and preference: « How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training? » M. Le Moigne, R. Symoneaux, J.M. Brousset, D. Picque, N. Perrot and F. Jourjon. (2008).

How to follow grape maturity for wine professionals

with a seasonal judge training?

Marine Le Moigne^{1*}, Ronan Symoneaux¹, Jean-Marie Brousset²,
Daniel Picque², Nathalie Perrot² and Frédérique Jourjon¹

¹UMT VINITERA, Laboratoire GRAPPE, Ecole Supérieure d'Agriculture, 55 rue Rabelais, B.P. 748, 49007 Angers Cedex 01, France

²UMR782 Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires, INRA, AgroParisTech, BP 01, F-78850 Thiverval-Grignon, France

Abstract

Sensory analysis, unlike traditional chemical analyses, allows to evaluate phenolic, aromatic and technologic grape maturities. A seasonal judge training was set-up on grapes and the ability of sensory profiles to follow grape maturity was evaluated. From May to August, training sessions were organised using substitute products to overcome the grape seasonality. The final vocabulary was based on 30 attributes allowing a complete characterisation of berry, skin and seeds. Thirty batches of Cabernet Franc grapes were collected weekly during 2005 and 2006 (five ripening dates), on three parcels. Sensory profiles were realised in September on these samples at each ripening date. Judges were homogeneous and repeatable in their evaluation and sensory profiles provided a consistent description of grape ripening. From one date to another, maturity advance could be evaluated at the aromatic, textural, phenolic and technological levels. Grape sensory evaluation, with a seasonal judge training, is thus a very good tool to follow maturity and can help professionals to choose the best harvesting date, in agreement with their winemaking process. The transfer of this method to the wine professionals was studied for direct field application and seven sensory indicators were selected: a formalisation grid was developed.

Keywords: Cabernet Franc grapes; sensory analysis; seasonal training; ripening; wine professionals.

Introduction

Grape quality at harvest is the main factor which will condition wine quality. Grape maturation is a continuous process, which passes through various ripening stages. Grape quality takes part directly in the composition of the various fruit tissues (pulp, skin and seed) and indirectly in the winemaking process type (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998). The definition of the optimal maturity is difficult because there is not one but several maturity levels according to the privileged element (sugar content, acidity, berry size, phenolic content and taste) and to the type of wine that the winemaker wants to elaborate.

Three types of maturity can thus be distinguished: technological, phenolic and aromatic maturities.

Technological maturity corresponds at the stage where the sugar accumulation in the pulp is maximum, the acidity low and the sugar/acidity ratio high (Carbonneau *et al.*, 1998). Phenolic maturity is defined as the stage when the anthocyanin compounds reach a maximum concentration in the skins and when the contribution of seed tannins to the total content of tannins (seed and skin) is weak (Blouin *et al.*, 2000). Aromatic maturity corresponds to the disappearance of vegetal notes (Schneider *et al.*, 2002). Usually, technological maturity is the prior indicator for choice of harvesting date whereas phenolic and aromatic maturities have been taken into account only very recently for the elaboration of quality wine (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998).

Cell wall structure and skin composition change during maturation and imply a loss of firmness of the berry (Grotte *et al.*, 2001 ; Le Moigne *et al.*, 2007). Fruit softening is associated with the disassembly of primary cell wall and middle lamella structures (Jackman *et al.*, 1995). As grapes become softer and softer during maturation, texture could be an important indicator for ripening as on other fruits such as apples or tomatoes (Abbot, 1994; Mehinagic *et al.*, 2003, Lana *et al.*, 2005; Camps *et al.*, 2005). Traditional maturity indicators are now not sufficient to describe grape quality. The wine industry thus needs measurements allowing to follow the evolution of grape texture and all grape maturities in the same time, such as sensory analysis.

These last years, grape tasting has been more and more used by wine professionals directly in the parcels and seems to be a good decision tool. Indeed, tasting enables to appreciate all grape modifications and several studies have already been carried out on grape tasting. Rousseau *et al.*, 2000) have proposed a method for grape tasting, built on the segmentation of the analysis according to the three main tissues: the pulp, the skin and the seeds.

This method is based on 20 descriptors. Each descriptor is quantified on a four-level notation scale. The grape tasting requires three berries and for each descriptor the judge has to average his perception of all three berries. Martinez, 2002) has also proposed a tasting method, based on nine descriptors and a structured scale on three or four levels according to the descriptor. As the first method, tasting is performed on three berries tasted simultaneously. However, both methods were not validated at the scientific level: performances and training sessions of judges were not developed. Le Moigne *et al.*, 2007) presented a sensory method on grapes with 30 attributes. It gave a consistent description of grape ripening and judges were homogeneous in their evaluation.

Sensory profiles on grapes thus seem relevant to follow grape maturity. It provides quantitative means for assessing sensory characteristics and a description of flavour and texture of the fruit, giving a global characterisation of the product. However, realisation of sensory profiles on grapes may be problematic. Indeed, since Cabernet Franc grape is a seasonal fruit, the generation and the judge training on the attributes can not be performed on the product space, which must include ripe and unripe grapes. Moreover, grape heterogeneity is known to be important (Ribereau-Gayon *et al.*, 1998): from one berry to another, grapes are different within a bunch, a vine stock and a parcel. The notation of a same product can thus be different from one judge to another because of the raw material. Finally, grapes can be well preserved only a few days.

The first objective of the present study was to validate a judge training while taking into account seasonality, heterogeneity and grape conservation. The ability of sensory profiles to follow grape maturity was then evaluated for 2005 and 2006 vintages according to the same sensory method presented in Le Moigne *et al.*, 2007). The three maturity types (technologic, aromatic and phenolic) and the grape texture evolution, called textural maturity, were compared during these two vintages. Finally, the transfer of this sensory method was investigated for the wine professionals of Loire Valley by using sensory indicators (Curt *et al.*, 2001).

Materials and methods

Sample collection

The sample collection was composed of 30 batches of Cabernet Franc grapes collected during two vintages (2005 and 2006, coded A and B, respectively) on 3 parcels in the Loire Valley: Chinon, Bourgueil and Saint-Nicolas de Bourgueil (coded 1, 2, and 3 respectively). For each vintage, 5 ripening dates were represented (coded t2, t3...; t2 corresponded to grapes collected 2 weeks after the end of veraison). One week separated each

ripening date and the last date of each vintage corresponded to one week after the harvesting date. The parcels had different soil types of Loire Valley and belonged to a network established in 1999 by the Institut Technique Interprofessionnel de la Vigne et du Vin (Interprofessional Office of Grape and Wine). 450 berries, with pedicels, were randomly picked up from each parcel at each ripening stage according to the method of Carbonneau *et al.*, 1991). This sampling method allows to limit the grape heterogeneity. 150 berries were then randomly selected for sensory evaluation.

To overcome grape degradation, samples were stored one night at 12°C until analyses were performed.

Judges

The two panels included 12 members of the laboratory staff for 2005 vintage (from 22 to 51 years old, ten women and two men) and 16 members of the UMT Vinitera for 2006 vintage (from 23 to 52 years old, thirteen women and three men). Judges were recruited according to their motivation and availability to pursue a four-month study with one or two sessions per week. Nine judges had previous experience in sensory evaluation for 2005 vintage and seven for 2006 vintage. However, all judges were trained in preliminary sessions for this specific study.

Set-up of the sensory study

Three wine professionals were first interviewed to analyse their practises of grape tasting and collect their own sensory criteria. It corresponded to a first generation of attributes on the real product space. A classical generation of the attributes was then carried out with the panel during two specific sessions where different grape types were presented to the judges: defrosted grapes of Cabernet Franc and table grapes. A list of 79 attributes was composed. In subsequent sessions, the subjects agreed on a reduced list of 30 attributes (Lawless *et al.*, 1998). As expected, the main attributes generated by the wine professionals were present in this final list: berry sweetness, berry acidity, berry aroma, skin astringency, seed astringency and sourness. Colour attributes were not present, because we did not want the judges to be influenced by grape colour. Definition and description of these sensory attributes were described in Le Moigne *et al.*, 2007). These attributes were classified in four maturity types for the statistical analyses: technological, aromatic, phenolic and textural maturities (Table 1). Full sensory evaluation using the 30 attributes required five berries.

Table 1 : List of the 30 attributes used for the descriptive analyses, classified in 4 maturity types

Technological maturity	Aromatic maturity	Phenolic maturity	Textural maturity
Berry sweetness Berry acidity Skin acidity	Berry odour intensity Berry vegetal odour Berry fruity Odour Berry jam odour Berry aroma intensity Berry vegetal aroma Berry fruity aroma Berry jam aroma Seed aroma intensity Seed vegetal aroma Seed roasted aroma	Skin sourness Skin astringency Seed sourness Seed astringency	Skin fading Elasticity Touch resistance Force to detach the pedicel Berry crunchiness Berry firmness Pulp juiciness Pulp gelatin Skin thickness Skin dilaceration Seed hardness Seed cracking

Training of the subjects

Eleven training sessions of one hour were carried out for each panel: nine sessions from May to June and two sessions at the end of August. To overcome the grape seasonality, training sessions were carried out on frozen Cabernet Franc grapes and several fruit (table grape, tomato cherry and cherry), which had approximately the same diameter than grape.

The nine first sessions involved:

- (1) Identification of the basic tastes in water and grape juice, ranking of several grape juices according to their sweetness and acidity and ranking of several waters according to their sourness and astringency. Metabolite concentrations were chosen according to their content during grape maturation (Blouin *et al.*, 2000). The product space was the closest of the grape product space;
- (2) The identification and recognition of odour and aroma quality in water; aroma compounds were used as references;

(3) Training on grape texture. Since grapes were not available, several fruit were used for the training sessions. Subjects evaluated the texture properties of several fruits at three different levels: whole fruit (tomato cherry, defrosted Cabernet Franc grapes, table grapes, cherry), fruit skin (tomato cherry, apple, apricot, pear, defrosted Cabernet Franc and table grape skins) and fruit seed (melon, kiwi, fig, pear and grape seeds). Even if the product space studied was not the real one, it allowed judges to understand definitions, to apply the procedure for each attribute and to train on a sensory scale.

(4) Identification of the maximum number of sensory profiles to limit the issues of fatigue (Schifferstein, 1996) due to the high astringency and sourness of the products. Six sensory profiles per session appeared to be the maximum before judge tiredness. An apple pectin solution (1g/L) was used as palate cleanser between samples to reduce the amount of astringency and sourness from the mouth.

The two last sessions occurring at the end of August and were essential. For the first time, judges could see the “real” product space, i.e. unripe and ripe grapes. These positioning sessions involved:

(1) Ranking of several grape juices according to their sweetness and acidity and ranking of several waters according to their sourness and astringency;

(2) Comparative collective sensory profiles on unripe Cabernet Franc grapes of Loire Valley and ripe Cabernet Franc grapes of Southern Area collected in August.

These sessions allowed judges to remember the grape texture of the “real” product space.

Sensory procedure

The sensory profiles of Cabernet Franc grapes were performed over six sessions for 2005 vintage and seven sessions for 2006 vintage. At each ripening date, a sensory session was organised. Products were presented in a white plastic plate and tasted three hours after they were taken out of the 12°C cold room. To overcome grape heterogeneity, all products were systematically duplicated within a session, which means that six products were tested at each session. This intra-session was not considered as a replicate because of the heterogeneity of the raw material. Moreover, inter-sessions were carried out independently to check judge performances: for 2005 vintage, t4 session was replicated and for 2006 vintage, t4 and t7 sessions were replicated. Samples were presented in a sequential monadic way and were arranged according to orders based on a William Latin Square arrangement. Judges evaluated the intensity perceived for each attribute on an unstructured scale, anchored with the terms “very weak” and “very intense”. Scores of sensory evaluation were directly recorded on a computer system using Fizz software (Biosystèmes, France, 1999). Values were converted to a 10-point scale and exported to an Excel spreadsheet.

Statistical analysis

- Performances of judges

Panel performances were evaluated with the inter-session repeatability of the panel, its discriminating ability and its homogeneity.

Concerning the inter-repeatability and the discriminating ability, a three-way analysis of variance (ANOVA) was carried out on each attribute according to the following model (judges corresponding as a random effect):

attribute = product + repetition + judge + product x repetition + judge x product + ϵ . When significant product differences were observed ($p < 0.05$), product mean intensities were compared using the Newman-Keuls (SNK) multiple comparison test. The inter-repeatability and the discriminant ability were evaluated on the basis of the product x repetition and product effects of the three-way ANOVA described above, respectively.

The homogeneity of the panel was then analysed by a multidimensional approach thanks to a Multiple Factorial Analysis (MFA) (Escofier *et al.*, 1998; Pagès *et al.*, 2001); using SpadVersion, MN: 6.0.1, Paris, France. MFA allowed to analyse several tables in which a set of individuals is described by several sets of variables. In this MFA, an individual corresponded to a grape batch and the variables set corresponded to the individual scores of the attributes (12 and 16 judges, respectively for 2005 and 2006 vintages). MFA analysis gave three projections: one for the groups (the judges), one for the products (the 15 batches of grapes for each vintage) and one for the variables (the attributes). Finally, the RV coefficients were computed between each judge and the panel in order to know whenever judges agreed or disagreed with the panel.

- Study of grape ripening

Sensory data were submitted to a three-way ANOVA according to the model (judges corresponding as a random effect): attribute = ripening date + parcel + judge + ripening date x parcel + ϵ . For each analysis, a significance level of 5% was considered. The mean intensities were compared by the Student-Newman-Keuls (SNK) multiple comparison test.

The significant sensory attributes identified by ANOVA were then studied by MFA on the average data, for both vintages. The common p-value threshold of 5 % is too severe in a multidimensional perspective (some phenomena can be highlighted by considering several variables simultaneously whereas they do not appear by

considering the variables separately). The selection threshold was thus fixed at 15%. The attributes were classified in 4 groups corresponding to maturity type defined previously (technological, phenolic, aromatic and textural maturities). The four groups were balanced on the first dimension of the analysis. This MFA thus allows to have the projection of the four groups (the four maturity types), the products (the 15 batches of grapes) and the variables (the attributes), for both vintages. Two illustrative groups were introduced in this analysis: the date coded in days and the parcel type (1, 2 or 3).

Results and discussion

Evaluation of performances of judges

The panel performances were first controlled and evaluated. Le Moigne *et al.*, 2007) described the performances of judges for 2005 vintage. They showed that judges evaluated the products in the same way. For this vintage, only one session was replicated. The product effect was thus a parcel effect, and was significant for only 9/30 attributes. This is why for the 2006 vintage, two sessions were replicated, at two different dates in order to have more differences between products. For 2006 vintage, the product effect included thus ripening and parcel effects.

Concerning the inter-repeatability for 2006 vintage, only 2 attributes were significant for the product x repetition interaction: berry acidity and berry fruity aroma. The discriminant ability of the panel was then investigated: a high number of attributes were significant for the product effect (23 significant attributes). Finally, evaluation of the judges was close one to another (Fig. 1 and Table 2). Fig. 1 represents the projection of the judges obtained by MFA. On the first dimension, judges agreed on characterisation of grape ripening. These results were confirmed by the RV coefficients (Table 2), which underline the agreement or not between the judges and the panel. Judges 5 and 10 had the lowest RV coefficients (RV=0.60 and 0.69, respectively) but the mean of the RV coefficients was 0.76, indicating a satisfying global agreement. Hence, judges scored the products as the panel did. As for 2005 vintage, the second dimension underlined a disagreement between judges. It was explained by the use of different attributes to discriminate grapes belonging to the different parcels.

These analyses showed that the panels were repeatable and homogeneous in their sensory evaluation.

Table 2: RV coefficients between judges and panel for 2006 vintage, obtained by MFA

	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10	J11	J12	J13	J14	J15	J16
Panel	0,73	0,83	0,75	0,73	0,60	0,73	0,78	0,72	0,78	0,69	0,79	0,79	0,75	0,84	0,80	0,77

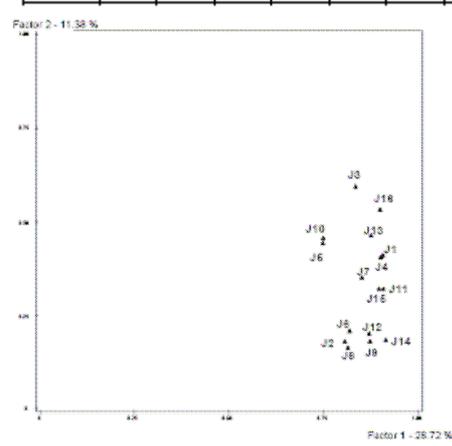


Figure 1: MFA representation of the judges on the factors 1 and 2, for vintage 2006

Comparison of the four grape maturities

- Inertia

Table 3 shows the results of the separate analysis. The percentages on the first axes were very different, particularly for the textural maturity, for both vintages. Moreover, for 2006 vintage, maturity percentages were more dispersed than for 2005 vintage. The MFA balances the inertia of each maturity on the first axis. Indeed, Table 4 shows that the co-ordinates corresponding to the four maturities were close. The first two dimensions

accounted for 75.64 and 71.58 % of the total inertia for 2005 and 2006 vintages, respectively and were kept for the analysis. The first dimension was common to the four maturities and corresponded to an important dimension for all maturities. The second factor reflected mainly the effects of textural maturity (high co-ordinates on factor 2: mainly for 2006 vintage).

Table 3: Results of the separate analyses of the MFA, for 2005 (a) and 2006 (b) vintages

2005 VINTAGE (a)	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Eigenvalues			
Textural maturity	5.5560	1.8971	0.6506
Aromatic maturity	8.2131	1.3848	0.5552
Technological maturity	2.228	0.6674	0.1036
Phenolic maturity	3.0018	0.4803	0.3671
Percentages			
Textural maturity	61.73	21.07	7.22
Aromatic maturity	74.66	12.58	5.04
Technological maturity	74.29	22.24	3.456
Phenolic maturity	75.04	12.00	9.17
Cumulative percentages			
Textural maturity	61.73	82.81	90.04
Aromatic maturity	74.66	87.25	92.30
Technological maturity	74.29	96.54	100
Phenolic maturity	75.04	87.05	96.22
2006 VINTAGE (b)	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Eigenvalues			
Textural maturity	4.8128	2.3578	1.6236
Aromatic maturity	6.6224	1.4601	1.1891
Technological maturity	2.7471	0.2163	0.0366
Phenolic maturity	3.2851	0.5863	0.0897
Percentages			
Textural maturity	43.75	21.43	14.76
Aromatic maturity	60.20	13.27	10.60
Technological maturity	91.57	7.20	1.21
Phenolic maturity	82.12	14.65	2.24
Cumulative percentages			
Textural maturity	43.75	65.18	79.94
Aromatic maturity	60.20	73.47	84.28
Technological maturity	91.57	98.78	100.00
Phenolic maturity	82.12	96.78	99.02

Table 4: Eigenvalues and co-ordinates of groups in the MFA, for 2005 (a) and 2006 (b) vintages

2005 VINTAGE (a)	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Eigenvalue	3.5732	0.6917	0.3281
Percentage	63.38	12.26	5.81
Cumulative percentage	63.38	75.64	81.46
Co-ordinates:			
Textural maturity	0.9263	0.2362	0.0521
Aromatic maturity	0.9041	0.1470	0.0600
Technological maturity	0.9114	0.2188	0.0705
Phenolic maturity	0.8314	0.0897	0.1456
2006 VINTAGE (b)	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Eigenvalue	3.5426	0.9358	0.5240
Percentage	56.62	14.95	8.37
Cumulative percentage	56.62	71.58	79.95
Co-ordinates:			
Textural maturity	0.8262	0.5347	0.2231
Aromatic maturity	0.9616	0.1456	0.1683
Technological maturity	0.9291	0.0016	0.0774
Phenolic maturity	0.8257	0.2539	0.0552

- Grape characterisation during maturation

For both vintages, analyses of variance were performed on the 30 sensory attributes (Table 5). For 2005 and 2006 vintages, 27 and 25 attributes were significant according to the ripening date effect, respectively. The attribute pulp gelatin was never significant during grape ripening. The most significant attributes for ripening effect of both vintages were berry sweetness, berry acidity, force to detach pedicel, vegetal and jam aroma (Table 6). Concerning the parcel effect, nine and 19 attributes were significant for 2005 and 2006 vintages, respectively. During 2005 vintage, a strong dryness occurred and tended to decrease the differences between grapes. This is why only nine attributes were significant for parcel effect. Moreover, for both vintages, eight attributes were always significant for parcel effect: berry elasticity, berry acidity, firmness, aroma intensity, jam aroma, skin dilaceration, skin acidity, and skin astringent. These attributes could play a major role on the parcel differentiation: they could allow winemakers to adapt their process according to the soil type.

Table 5: Three-way ANOVA results for sensory attributes during grape maturation Attribute = judge + ripening date + parcel + ripening date x parcel + ε

Attributes	Ripening effect		Parcel effect		Ripening ² parcel effect	
	2005	2006	2005	2006	2005	2006
Skin fading	<0.001	0.059	0.068	0.013	0.616	0.005
Elasticity	<0.001	<0.001	0.042	0.016	0.034	0.015
Touch resistance	<0.001	<0.001	0.120	<0.001	0.645	0.082
Facility to detach pedicel	<0.001	<0.001	0.303	0.020	0.321	0.166
Odour intensity	<0.001	0.002	0.289	0.600	0.978	0.695
Vegetal odour	<0.001	<0.001	0.251	0.189	0.963	0.194
Fruity odour	<0.001	<0.001	0.421	0.968	0.964	0.833
Jam odour	<0.001	<0.001	0.290	0.406	0.863	0.082
Berry sweet	<0.001	<0.001	0.152	0.440	0.797	0.707
Berry acidity	<0.001	<0.001	0.004	0.046	0.701	0.231
Crunchiness	0.388	0.014	0.122	0.036	0.662	0.043
Firmness	<0.001	<0.001	0.011	0.006	0.168	0.073
Juiciness	<0.001	0.163	0.011	0.688	0.518	0.301
Pulp gelatinous	0.176	0.052	0.795	<0.001	0.867	0.916
Aroma intensity	<0.001	0.021	0.013	<0.001	0.360	0.745
Vegetal aroma	<0.001	<0.001	0.275	0.034	0.719	0.667
Fruity aroma	<0.001	<0.001	0.480	0.154	0.950	0.945
Jam aroma	<0.001	<0.001	0.016	0.073	0.625	0.347
Skin thickness	0.013	<0.001	0.768	0.542	0.999	0.299
Skin dilaceration	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.075	0.772
Skin acidity	<0.001	<0.001	0.040	0.007	0.471	0.554
Skin sour	0.024	0.015	0.814	0.002	0.772	0.643
Skin astringent	0.008	<0.001	<0.001	<0.001	0.463	0.831
Aroma intensity of seed	<0.001	0.064	0.310	0.711	0.664	0.960
Vegetal aroma of seed	<0.001	<0.001	0.723	0.186	0.507	0.372
Roasted aroma of seed	<0.001	<0.001	0.576	0.491	0.658	0.999
Seed sour	<0.001	<0.001	0.413	0.023	0.757	0.976
Seed astringent	<0.001	<0.001	0.202	0.046	0.967	0.954
Seed hardness	0.106	0.009	0.633	0.014	0.798	0.975
Seed cracking	<0.001	0.841	0.785	<0.001	0.604	0.573

Table 6: Effect of ripening dates on the sensory attributes berry sweetness, berry acidity, force to detach pedicel, berry jam aroma and berry vegetal aroma, for both vintages

a-e Values in the same line followed by different

letters differ significantly at 0.05 level (Newman Keuls test).

2005 Vintage 2006 vintage	t2 t3	t3 t4	t4 t5	t5 t6	t6 t7
Berry sweetness	4 a 3.5 a	4.9 b 4.1 b	5.6 c 4.8 c	6.1 d 4.8 c	6.7 e 5.3 d
Berry acidity	5.3 c 6.4 d	4.2 b 5 c	3.8 ab 4.0 b	3.7 ab 3.7 ab	3.4 a 3.2 a
Force to detach pedicel	5.4 c 4.4 d	4.6 b 3.5 c	4 b 2.6 b	3.9 b 2.5 b	3.2 a 2.0 a
Berry jam aroma	1.2 a 0.5 a	1.7 b 0.6 a	1.8 b 1.1 b	2.7 c 1.2 b	3.4 d 1.7 c
Berry vegetal aroma	2.5 c 3.3 d	2.3 c 2.6 c	1.6 b 1.9 b	1.1 a 1.4 a	1 a 1.3 a

MFA was then carried out on the sensory data corresponding to each vintage. Fig. 2 shows the mean representations of grapes during ripening. For 2005 vintage, the first two factors represented 63.4 and 12.3 %, respectively, of the total sum of squares (Fig 2a). The first factor underlined that grapes evolved regularly during ripening. Only grapes belonging to parcel 2 did not change between t3 and t4 dates. The correlation circle (Fig. 3a) underlined that nearly all attributes defined the first factor of the MFA, due probably to the dryness. The skin fading, sweetness, jam notes, roasted aroma and seed cracking increased from the date t2 until the date t6. On the contrary the force to detach the pedicel, touch resistance, elasticity, firmness perception, vegetal notes, sourness and astringency of skin and seed decreased during ripening. The second factor opposed grapes belonging to parcel 1 to those of the parcels 2 and 3 and was mainly defined by attributes corresponding to the grape skin. Grapes of parcel 1 were perceived with a less astringent skin, a more acid skin and were more facile to dilacerate compared to the other grapes (Table 7). Moreover, grapes were perceived with a thicker skin at dates t3 and t4. For 2006 vintage, the first two factors of the MFA account for 56.6 and 14.9 % of the total sum of squares (Fig. 2b). The same mean representation of grapes was obtained for 2006 vintage than for 2005 vintage. The first factor underlined grape change during ripening and the second factor opposed as for 2005 vintage grapes belonging to parcel 1 to those of parcels 2 and 3. However, the representation of the attributes on

the correlation circle was different (Fig. 3b): the attributes were better distributed on the correlation circle than for 2005 vintage. According to the ANOVA, 19 attributes allowed to describe grapes of the three parcels. The attributes which underlined the second factor mainly belonged to those of textural and phenolic maturities.

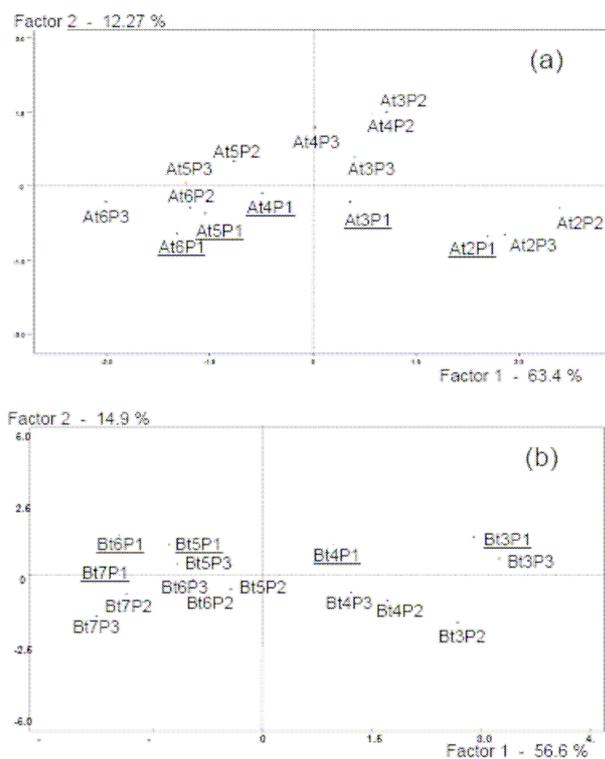


Figure 2: Mean representation of grapes during ripening obtained by MFA, for vintages 2005 (a) and 2006 (b) At2P2= Vintage A, Ripening Date t2 and Parcel 2

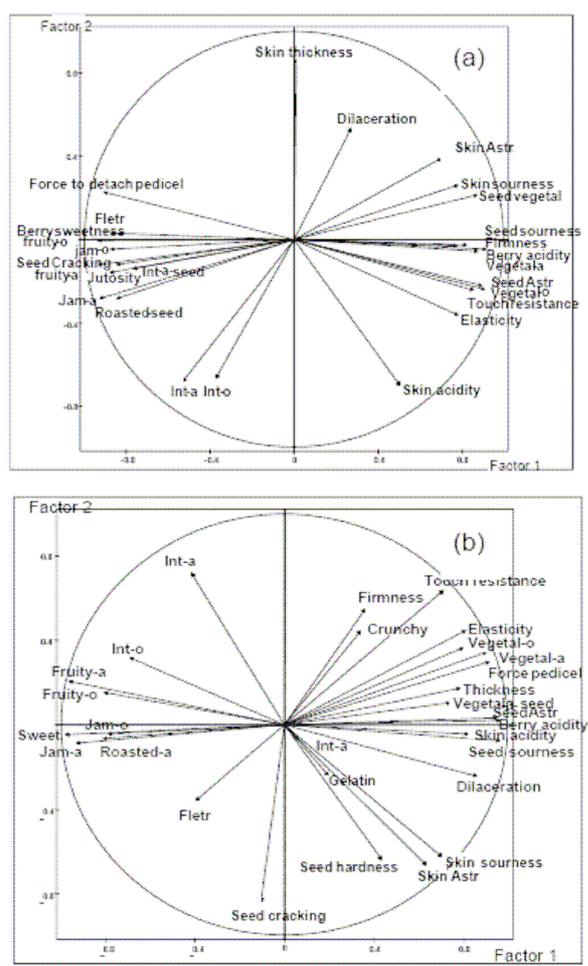


Figure 3: Representation of the attributes on the factors 1 and 2 obtained by MFA, for 2005 (a) and 2006 (b) vintages

Table 7: Influence of parcel type on some skin sensory attributes averaged by ripening dates and judges intensity on Cabernet Franc grapes

a-c Values in the same line followed by different letters

differ significantly at 0.05 level (Newman Keuls test).

	Parcel 1	Parcel 2	Parcel 3
Skin acidity			
2005 vintage	1.52 b	1.22 a	1.41 ab
2006 vintage	1.59 a	1.69 a	1.94 b
Skin astringency			
2005 vintage	2.18 a	3.04 c	2.55 b
2006 vintage	1.83 a	2.72 c	2.26 b
Skin dilaceration			
2005 vintage	3.65 a	4.25 b	4.75 c
2006 vintage	3.28 a	3.81 b	4.17 c

- Comparison of the different maturities

All sensory attributes corresponded to a type of maturity: technological, textural, aromatic or phenolic. The relative importance of each maturity type was investigated thanks to the representation of the groups obtained by MFA (Fig. 4) and to the RV coefficients (Table 8) obtained between the two illustrative groups (“date” and “parcel type”) and the four maturity types.

Tableau 8: RV coefficients between the four active groups (corresponding to the four maturity types) and the two illustrative groups (the date and the parcel type), obtained by MFA

	Textural maturity	Aromatic maturity	Technological maturity	Phenolic maturity
Date - 2005	0.802	0.921	0.803	0.617
Date - 2006	0.669	0.856	0.785	0.711
Parcel - 2005	0.141	0.061	0.101	0.156
Parcel - 2006	0.359	0.117	0.032	0.216

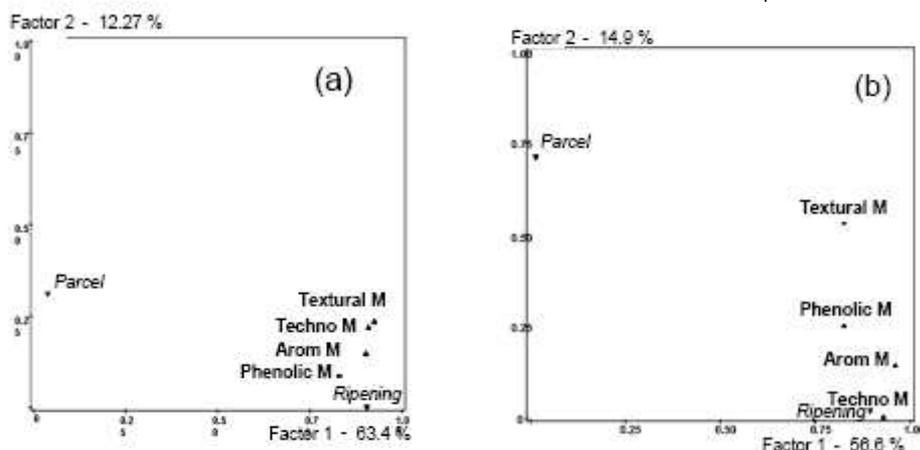


Figure 4: Representation on the factors 1 and 2 of the MFA of the active groups (the four maturities) and the two illustrative groups: the date (coded in days) and the parcel, for 2005 (a) and 2006 (b) vintages

The representation of the groups is presented Fig.4 for each vintage and expresses how each group or each maturity type is related to the first two factors of the MFA. The proximity of the groups and the high value of the inter inertia / total inertia ratio on the first factor (0.898 and 0.904 for 2005 and 2006 vintages, respectively) demonstrated that the four maturity types were close. Since the illustrative group “date” is defined by the first factor, all type of maturities succeeded in following grape ripening. On the second factor, groups were more dispersed and the inter inertia / total inertia ratio was lower (0.458 and 0.393 for 2005 and 2006 vintages, respectively). The four maturity types did not describe the grapes in the same way. The second factor mainly underlined the differences between grapes belonging to different parcels: this factor coincides to the illustrative group “parcel type”. For 2006 vintage, the parcel effect is more important: the coordinates of the illustrative group “parcel type” is higher for 2006 vintage compared to 2005 vintage. The textural maturity allowed a good differentiation of parcel type for 2005 vintage whereas textural and phenolic maturities were both able to differentiate parcels for 2006 vintage.

The RV coefficients between the four maturity types and the two illustrative groups are presented in Table 8. The technological and aromatic maturities were best correlated with “date”. The sensory attributes corresponding to these maturities seems thus to be good markers of grape ripening. The phenolic and textural ripening were also significantly correlated to the “date”, but were also linked to “parcel type”. For 2006 vintage, this effect is more pronounced than for 2005 vintage. Attributes corresponding to textural and phenolic maturities are thus interesting. They allow to follow grape ripening, but also to differentiate grapes belonging to different parcels. The winemaking process could be thus optimised if we succeed in defining grape quality according to soil type. The textural maturity thus seems to play an important role in grape ripening. It allows to follow maturation, but also to differentiate parcel types. Textural attributes could be new indicators for the wine industry.

Set-up of sensory indicators for direct field application by wine professionals

A formalisation grid was developed to help wine professionals to follow the grape ripening and to choose the best harvesting date in agreement with their winemaking process. Sensory measurements were formalised using the “sensory indicators” formalism defined by Curt, Trystam & Hossenlopp (2001) and the recommendations of AFNOR (2002). This formalisation grid is composed of seven elements. Five of them are similar to those used in descriptive sensory method: name, definition, operating conditions, scale and references. Two new items were added to characterise the product variability during processing: the sampling location (where in the parcel the

sampling must be performed) and the time of measurement (at what step during grape maturation the measurement must be realised).

The sensory indicators were identified thanks to:

(i) The results obtained during 2005 and 2006 vintages: the sensory attributes were mainly selected according to their ability to discriminate ripening dates, but also parcel types. The sensory attributes selected had to be simple and non-redundant.

(ii) The interviews of the wine professionals on their current practises. Three experts were questioned about grape tasting and approximately two months were necessary to collect information according to the method presented in Allais, Perrot, Curt & Trystam (2007). The own sensory criteria of wine professionals were thus collected and compared to those of the panel. The main difference was that professionals used attributes of colour whenever possible. For example, they substituted the attribute “seed sourness” by “seed colour”. These two attributes evolved in the same way (Rousseau & Delteil, 2000) and it is easier to assess the seed colour than the seed sourness, which is known to be very strong. Moreover, wine professionals usually assess the grape maturity stage of 30 parcels per day. Therefore, they need attributes which required little sensory tiredness. Seven sensory indicators were finally selected for the formalisation grid (Table 9). Attributes corresponding to the technological maturity were not selected, because traditional chemical analyses provided this information. The sensory indicators involved: juice colour, skin astringency and seed colour which corresponded to phenolic maturity; berry aroma which corresponded to aromatic maturity; force to detach pedicel, skin dilaceration and quantity of pulp on the pedicel which corresponded to textural maturity.

Wine professionals have to evaluate the intensity perceived on a structured scale from 1 to 5 or 1 to 3 with graduations of 0.5. The grapes will be picked up on parcels according to the classical method of the Centre Technique Interprofessionnel de la Vigne et du Vin. The frequency of the measurement will be once a week at the beginning the maturation, and then twice a week at the end of the maturation in order to precise the harvesting date.

Table 9: The seven sensory indicators for wine professionals: name, definition, procedure, scale and references.

Sensory indicators	Définition	Procedure	Scale and reference
Juice colour	Juice colour after pressing 20 berries	Press 20 berries in a transparent bag and compare the colour of the juice with the colour pallet suggested	 1 2 3 4 5 1 : yellow-green 2 : yellow- orange 3 : pale pink 4 : pink 5 : dark pink
Force to detach pediel	Force necessary to detach the pedicel from the berry	Take the berry between two fingers and detach the pedicel	 1 2 3 1 : strength force 2 : medium force 3 : little force
Quantity of pulp on the pedicel	Observation of the pulp quantity	Take the berry between two fingers, detach the pedicel and look at the pulp quantity on the pedicel	 1 2 3 1 : a lot of pulp on the pedicel 2 : few pulp on the pedicel 3 : no pulp on the pedicel
Skin dilaceration	Size of skin pieces and pulp quantity on the skin	Peel skin from the pedicel	 1 2 3 1 : little skin pieces with little pulp 2 : little skin pieces with no pulp 3 : big skin pieces with no pulp
Skin astringency	Perception of the dryness in the mouth	Masticate 5 to 10 times a berry skin	 1 2 3 1 : vegetal tannins 2 : firm and hard tannins 3 : flexible tannins
Berry aroma	Dominating aroma perceived after grape berry tasting	Masticate 5 to 10 times the whole berry	 1 2 3 1 : vegetal aroma 2 : fruity aroma 3 : iam aroma
Seed colour	Seed colour within pulp	Observe the seeds colour of a berry	 1 2 3 1 : green colour 2 : beige colour 3 : brown colour

Conclusion

This study shows that it is possible to train judges with references, outside of the real product space. Seasonality, heterogeneity and conservation of grapes were overcome. Interviews of wine professionals were useful to collect the main attributes. During training sessions, judges used substitute products to understand definitions, procedures and to be trained on a sensory scale. However, the positioning sessions were essential to look at the real product space, which includes ripe and unripe grapes, before realisation of the sensory profiles. Finally, the sensory procedure was adapted to avoid the grape heterogeneity.

Sensory profiles on grapes provided a consistent description of grape maturity and succeeded in following maturity. Moreover, judges were homogeneous and repeatable during their evaluation. Attributes of textural and phenolic maturities allowed a good differentiation of grapes belonging to the different parcel types. The textural attributes differentiated ripening dates and parcel type. They could be new maturity indicators for the wine industry.

During August 2007, 10 wine professionals were trained to use a formalisation grid. In a further study, the repeatability and the discriminating ability of the wine professionals will be studied. Moreover, the follow-up of 28 parcels of the Loire Valley will be investigated thanks to the seven sensory indicators presented in this study, in order to choose the best harvesting date in agreement with the winemaking process.

Acknowledgements

This research was supported by the Conseil Régional des Pays de la Loire and Interloire. Special thanks are given to the members of the trained panel, who worked very seriously and never missed a sensory session. We would also like to thank Muriel Colin-Henrion for revising the English version of the manuscript and Lucie Perrin for her helpful remarks that led to improvement of the manuscript.

Suite à cette publication, **l'entraînement des juges sur un produit saisonnier s'avère tout à fait réalisable**. Les interviews des professionnels ont permis de réaliser une première génération des descripteurs liée au véritable espace produit. Des produits de substitution sont utilisés pendant les séances d'entraînement et permettent aux juges de comprendre les définitions, les procédures d'évaluation de chaque descripteur ainsi que la notation sur échelle. Les séances de présentation du véritable produit, juste avant la réalisation des profils, ont permis aux juges de mémoriser les bornes inférieures et supérieures pour certains descripteurs, et notamment les descripteurs de texture des baies. Ces séances sont déterminantes pour le suivi de maturité des baies. Enfin, la procédure sensorielle a été adaptée pour palier à l'hétérogénéité et à la conservation des produits.

Les profils sensoriels permettent de suivre globalement la maturation des baies de raisin, et de différencier les parcelles pour les deux millésimes. L'évolution des quatre maturités des baies peut être évaluée pour chaque parcelle pendant la maturation. En 2006, les descripteurs de texture ont permis de mettre en évidence le ramollissement de la baie pendant la maturation. L'hypothèse sur l'existence d'une maturité « texturale » n'est donc pas rejetée et peut se mesurer notamment à travers les descripteurs sensoriels *résistance au toucher* et *force pour détacher le pédicelle*. L'effet parcelle est principalement souligné à travers les descripteurs des maturités phénolique et « texturale ». Ces descripteurs pourraient être utilisés dans le cadre de la sélection parcellaire pour des cuvées « haut de gamme » par exemple.

Actuellement, la méthode d'analyse sensorielle comprend 30 descripteurs, une réduction de la liste peut être facilement effectuée :

les descripteurs liés à l'odeur de la baie sont très corrélés aux descripteurs de l'arôme de la baie et sont de plus difficiles à noter (intensité peu perceptible au niveau du trou laissé par le détachement du pédicelle) ;

les descripteurs *croquant*, *gélatineux*, et la *dureté des pépins* ne se sont pas avérés pertinents pour suivre la maturation et différencier les parcelles pour les deux millésimes étudiés.

Malgré la réduction à 23 descripteurs sensoriels, cette méthode ne peut pas être appliquée par les professionnels. En effet, le nombre de descripteurs reste encore trop important. **Sept indicateurs sensoriels** ont donc été définis à partir des résultats issus des profils sensoriels de cette étude et des interviews de professionnels du Val de Loire. Pendant le mois d'août 2007, dix professionnels du Val de Loire ont été formés à l'utilisation de ces indicateurs sensoriels pour réaliser un suivi de maturité sur 27 parcelles du Val de Loire. Cette étude est effectuée par le laboratoire GRAPPE dans le cadre de l'UMT VINITERA en collaboration avec l'INRA de Thiverval-Grignon. L'objectif est de déterminer et valider des indicateurs sensoriels fiables et simples pour les professionnels pour le cépage Cabernet franc.

La répétabilité de la notation des professionnels et la capacité des indicateurs à suivre la maturation sont en cours d'exploitation par l'UMT VINITERA.

196. Conclusion

L'objectif de cette première étape est de déterminer la capacité des méthodes à suivre la maturation du raisin pour trois parcelles représentatives de la Vallée de la Loire. La

recherche de méthodes innovantes pour caractériser la qualité globale du raisin est en effet une préoccupation majeure de la filière. Dans ce chapitre, les méthodes classiques de la filière (analyse sucre/acide et analyse des composés phénoliques) et les méthodes innovantes (double compression, spectroscopie VisNIR, spectroscopie de fluorescence et analyse sensorielle des baies) sont ainsi passées en revue.

Les marqueurs sucre/acide (pH, acidité totale, Brix et rapport sucre/acide) sont les indicateurs de référence de la filière pour la maturité technologique des baies de raisin. Dans cette étude, les modèles du suivi de maturité obtenus avec ces marqueurs sont très performants pour chaque parcelle. Ces indicateurs permettent d'estimer à 5 jours près le stade de maturité des baies. Ils permettent en outre de différencier les parcelles. Cependant, ces indicateurs ne traduisent qu'un aspect de la qualité : la maturité technologique des baies. D'autres composantes de la qualité du raisin doivent être prises en compte pour déterminer la qualité globale à la vendange.

Les marqueurs phénoliques choisis sont performants pour le suivi de la maturité phénolique des raisins. Comme dans le cas des indicateurs sucre/acide, ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où il s'agit des indicateurs classiques de la filière. La précision du suivi de maturité par les composés phénoliques est estimée à 5 jours. Les indicateurs classiques malvidine-3G, anthocyanes totaux (AT) et polyphénols totaux (PT) sont suffisants pour caractériser la maturité phénolique des baies de raisin. Les autres anthocyanes n'apportent pas d'information complémentaire pour le suivi de maturité, mais permettent de distinguer les parcelles. La taille minimale de lot nécessaire pour garder une discrimination satisfaisante est évaluée à 35 baies. Toutefois, les indicateurs phénoliques ne prennent à nouveau en compte qu'un aspect de la qualité du raisin.

La double compression à 20 % n'apparaît pas comme une méthode appropriée pour suivre la maturité « texturale » des raisins. En effet, la précision du suivi de maturité par cette technique n'est pas satisfaisante. Le ramollissement des baies de raisin est principalement observé pendant la véraison. Pendant la maturation, très peu de différences sont observées pour les propriétés mécaniques. Cinquante baies ne sont ainsi pas suffisantes pour avoir une qualité de discrimination correcte. Pour suivre la maturité « texturale », il semble donc intéressant de tester d'autres méthodes mécaniques destructives telles que la pénétrométrie ou la compression à un taux destructif. Néanmoins, la double compression à 20 % a mis en évidence des effets parcelle et millésime, fortement liés aux conditions pluviométriques du millésime. Cette technique pourrait donc s'avérer intéressante pour le pilotage des vinifications, si les propriétés mécaniques des baies sont reliées à l'extractibilité des composés chimiques présents dans la pellicule de raisin.

Pour vérifier cette hypothèse, il semble nécessaire de sélectionner des baies présentant différents niveaux de fermeté et d'essayer de corréler cette qualité « texturale » à l'extractibilité des composés de la pellicule (polyphénols et arômes).

La spectroscopie VisNIR a permis de réaliser le suivi de maturité des baies pour les trois parcelles en termes de maturités technologique et phénolique. La répétabilité de cette méthode est très satisfaisante alors qu'elle prend également en compte l'hétérogénéité des baies : elle est du même ordre de grandeur que celle des marqueurs sucre/acide et phénoliques. Les principales longueurs d'onde permettant de suivre l'évolution des baies de raisin correspondent aux pigments (anthocyanes et chlorophylle), à l'eau et aux sucres (glucose, fructose et saccharose). Cette technique apporte ainsi deux fois plus d'information sur la qualité du raisin que les méthodes précédentes : elle permet de caractériser deux aspects de la qualité du raisin (technologique et phénolique). La précision du suivi de maturité par la spectroscopie VisNIR est équivalente à celle des indicateurs classiques de la filière (5 jours), bien que les analyses aient été réalisées baie à baie. Dix baies par lot suffisent pour garder une bonne qualité de discrimination, et permettent ainsi de réduire le temps d'analyse.

La spectroscopie de fluorescence a permis de suivre la maturation des baies de raisin pour le millésime 2005 en terme de maturité phénolique. Cette technique, très sensible, détecte les fluorophores et donc vraisemblablement les composés phénoliques. Sa répétabilité est de l'ordre de 20 %, mais elle tient compte de la variation des teneurs en polyphénols au sein d'un même lot. Pour le millésime 2005, la précision du suivi de maturité est évalué à 7 jours, elle est donc légèrement moins satisfaisante que celle des indicateurs classiques. L'analyse de quinze baies par lot est suffisante pour garder une bonne qualité de discrimination pour le millésime 2005. En 2006, le champignon *Botrytis cinerea* s'est développé suite aux mauvaises conditions climatiques. Il génère des molécules fluorescentes (notamment la laccase et les o-quinones) qui ont pu perturber le signal de fluorescence et l'ont rendu inexploitable.

Plusieurs pistes d'amélioration peuvent être envisagées pour la spectroscopie de fluorescence. Il semble tout d'abord nécessaire de confirmer ces résultats sur plusieurs millésimes. La spectroscopie de fluorescence a par ailleurs été testé ici comme méthode exploratoire : elle pourrait être donc optimisée selon les familles de polyphénols. Enfin, l'interaction entre les différentes familles de polyphénols et les molécules fluorescentes produites par *Botrytis* pourrait être étudiée pour savoir si cette technique est applicable sur des baies botrytisées.

Les profils sensoriels se sont révélés pertinents pour suivre la qualité globale du raisin pendant sa maturation. Ils permettent un suivi en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». La performance des juges a rendu possible l'évolution des différentes maturités des baies pour chaque parcelle. L'hypothèse de l'existence d'une maturité « texturale » est donc justifiée et mesurable ici par les descripteurs de texture. Les descripteurs liés aux maturités aromatique et technologique soulignent principalement l'effet maturité des baies. Les descripteurs des maturités phénolique et « texturale » renseignent pour leur part sur l'effet maturité et l'effet parcelle. Actuellement, la méthode d'analyse sensorielle comprend 30 descripteurs. Une réduction peut-être effectuée à 23 descripteurs : certains descripteurs sont en effet non discriminants ou corrélés à d'autres descripteurs. Cependant, pour envisager un transfert vers les professionnels, les descripteurs sont encore trop nombreux. Pour ce transfert, sept indicateurs sensoriels ont donc été retenus et sont en cours de validation.

En résumé (Tableau V-30), les analyses classiques (sucre/acide et polyphénols) ont mis en évidence la pertinence de leurs indicateurs pour le suivi de la maturité technologique et phénolique. Toutefois, ces analyses ne soulignent qu'un aspect de la qualité globale du raisin. La technique de double compression à 20 % n'est pas appropriée pour suivre la maturité « texturale ». D'autres techniques mécaniques destructives peuvent cependant être envisagées pour déterminer des marqueurs de la maturité « texturale ». La spectroscopie VisNIR a permis de suivre les maturités technologique et phénolique des raisins. Elle pourrait de plus s'avérer utile pour estimer indirectement d'autres types d'indicateurs de maturité et serait alors une méthode globale pour caractériser la qualité du raisin. La spectroscopie de fluorescence a permis de suivre la maturité, et potentiellement la maturité phénolique du raisin (uniquement pour le millésime 2005). Cependant, cette méthode doit être optimisée pour gagner en précision. Enfin, les profils sensoriels sont capables de déterminer la qualité globale du raisin au cours de la maturation, en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ».

Dans les conditions expérimentales de cette étude, la spectroscopie VisNIR et l'analyse sensorielle des baies de raisin apparaissent comme les méthodes les plus prometteuses en terme de suivi de maturité pour la filière viticole.

Toutefois, la possibilité de transfert vers les professionnels est différente selon la méthode considérée.

Le transfert de la spectroscopie VisNIR nécessite la conception d'un appareil portable applicable dans les parcelles de vigne. Il semble envisageable à moyen terme. En effet, l'établissement préalable d'une base de données est primordial pour calibrer l'appareil afin de déterminer les teneurs des différents indicateurs classiques de la filière.

Le transfert de l'analyse sensorielle des baies de raisin a déjà débuté en août 2007. Il semble plus rapide que la conception d'un appareil portable de spectroscopie VisNIR. Sept indicateurs sensoriels ont été définis et évalués lors de la campagne 2007. Ils sont actuellement en cours de validation. Les résultats issus des professionnels seront par ailleurs comparés avec ceux obtenus par le panel entraîné. Cette action sera poursuivie par le laboratoire GRAPPE dans le cadre de l'UMT VINITERA en collaboration avec l'INRA de Thiverval-Grignon.

Tableau 128-47 : Bilan de la capacité des méthodes à suivre la maturation du raisin de Cabernet franc. nd = non défini.

Critères de comparaison	Marqueurs sucre/acide <small>(analyse sur lots)</small>	Marqueurs phénoliques <small>(analyse sur lots en 2005 et baie à baie en 2006)</small>	Double compression à 20% <small>(analyse baie à baie)</small>	Spectroscopie VisNIR <small>(analyse baie à baie)</small>	S
Maturité ciblée	Technologique	Phénolique	« Texturale »	Technologique et phénolique	
Répétabilité de la mesure	< 2 %	< 5 %	nd	nd	
en incluant l'hétérogénéité des baies	nd	30 %	20 %	5 %	
Capacité à discriminer les dates	Bonne	Bonne	Bonne pour la véraison Insuffisante pour la maturation	Bonne	In
Capacité à discriminer les parcelles	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	In
Nombre de baies par lot nécessaire	nd	35 baies	> 50 baies	10 baies	
Précision du suivi de maturité (en jours)	5 jours R > 0,90	5 jours R > 0,85	10 jours R < 0,70	5 jours R > 0,90	
Possibilité de transfert vers les professionnels	Méthodes classiques pour les professionnels		Elaboration d'un appareil portable ® nécessité d'é données pour calibrer l'appareil		

CHAPITRE VI. DETERMINATION D'UNE METHODE GLOBALE POUR CARACTERISER LA QUALITE DU RAISIN	211
I. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE	212
I.1. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR..	212
I.2. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE	213
I.3. CARACTERISATION DE LA MATURITE TECHNOLOGIQUE PAR L'ANALYSE SENSORIELLE	215
I.4. CONCLUSION	216
II. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE.	217
II.1. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR	217
II.2. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE FRONTALE	219
II.3. CARACTERISATION DE LA MATURITE PHENOLIQUE PAR L'ANALYSE SENSORIELLE	220
II.4. CONCLUSION	221
III. CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE DU RAISIN	222
III.1. CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE PAR LA SPECTROSCOPIE VISNIR	222
III.2. CARACTERISATION DE LA QUALITE SENSORIELLE PAR LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE	224
III.3. CONCLUSION	225
IV. CONCLUSION	226
CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE	228

197. DETERMINATION D'UNE METHODE GLOBALE POUR CARACTERISER LA QUALITE DU RAISIN

Les professionnels de la filière vin recherchent une méthode permettant de suivre la qualité globale du raisin pendant sa maturation et de définir ainsi la date de vendange optimale par rapport à l'itinéraire technique du vigneron. Ce chapitre recherche donc une méthode capable d'estimer l'ensemble des indicateurs caractéristiques des différentes maturités du raisin et des descripteurs sensoriels. L'objectif est de trouver une méthode globale et transférable à la filière susceptible de se substituer à chacune des mesures de référence, et de décrire ainsi les différents aspects de la qualité du raisin. Chaque partie décrit une des composantes de la qualité du raisin, évaluée par des analyses de référence.

Le chapitre précédent a montré que les paramètres de double compression à 20 % ne sont pas des indicateurs performants de la maturité « texturale ». Ainsi, les paramètres de double compression ne seront pas utilisés ni pour estimer les autres indicateurs (des maturités phénolique et technologique, et de la qualité sensorielle), ni comme référence de la maturité « texturale ». La maturité « texturale » sera en revanche abordée à travers les descripteurs sensoriels de la texture des baies.

Les indicateurs technologiques (pH, acidité totale, Brix, rapport sucre/acide), phénoliques (PT, malvidine-3G, AT) et les 23 descripteurs sensoriels retenus (décrivant les quatre types de maturité) servent de référence pour caractériser la qualité globale du raisin pendant sa maturation.

Les indicateurs technologiques et phénoliques sont estimés à partir de la spectroscopie VisNIR, de la spectroscopie de fluorescence (seulement le millésime 2005) et de l'analyse sensorielle des baies. En effet, l'analyse sensorielle des baies ayant pour objectif d'être transférée aux professionnels, elle est également considérée ici comme une méthode de substitution aux mesures classiques. Les descripteurs sensoriels sont quant à eux estimés par les deux techniques spectroscopiques.

Des régressions linéaires PLS sont appliquées pour évaluer la capacité de chaque méthode à estimer les indicateurs de maturité. Elles permettent de construire un modèle à partir des combinaisons linéaires des variables explicatives (les longueurs d'onde par exemple), puis d'estimer les variations de la variable à expliquer (les indicateurs). Les régressions PLS ne sont pas effectuées sur les données baie à baie car les données individuelles nuisent à la précision des modèles PLS. Afin d'obtenir un nombre de points suffisant pour effectuer des régressions PLS, les données individuelles sont rassemblées en trois groupes de 16 à 17 baies, plutôt que sur les données moyennées.

198. Caractérisation de la maturité technologique

Les indices technologiques (pH, acidité totale, °Brix et rapport sucre/acide) permettent de déterminer la maturité technologique du raisin et de caractériser un des aspects de la qualité du raisin. Cet aspect de la qualité du raisin est très important pour le vigneron et a donc un rôle majeur dans le cadre de la recherche d'une méthode globale.

Dans cette partie, la spectroscopie VisNIR, la spectroscopie de fluorescence et l'analyse sensorielle sont évaluées en tant que méthodes de substitution aux analyses classiques sucre/acide. Des régressions linéaires PLS permettent d'évaluer la capacité des méthodes à estimer les indicateurs technologiques. Dans le cas où le nombre d'observations n'est pas suffisant pour réaliser des PLS, des coefficients de corrélation sont calculés.

199. Caractérisation de la maturité technologique par la spectroscopie VisNIR

Pour chaque millésime, les différents indicateurs de la maturité technologique sont estimés par spectroscopie VisNIR (Tableau 197-1). De manière générale, pour tous les indicateurs, les coefficients de corrélation des modèles PLS sont très satisfaisants ($R > 0,90$) et les modèles comportent peu de dimensions : les modèles construits sont robustes. Seul le modèle estimant le rapport sucre/acide en 2006 a des coefficients de corrélation inférieurs à 0,90 (R^2_c et R^2_{cv}).

Pour l'ensemble des indicateurs, les erreurs obtenues sont correctes ($RPD > 2$). Les modèles les plus précis correspondent à ceux de l'indicateur acidité totale ($RPD > 6$). La précision des modèles est équivalente pour les deux millésimes pour les indicateurs °Brix et acidité totale. En revanche, l'estimation du pH est plus satisfaisante en 2006 qu'en 2005, alors que l'estimation du rapport sucre/acide est plus satisfaisante en 2005 qu'en 2006.

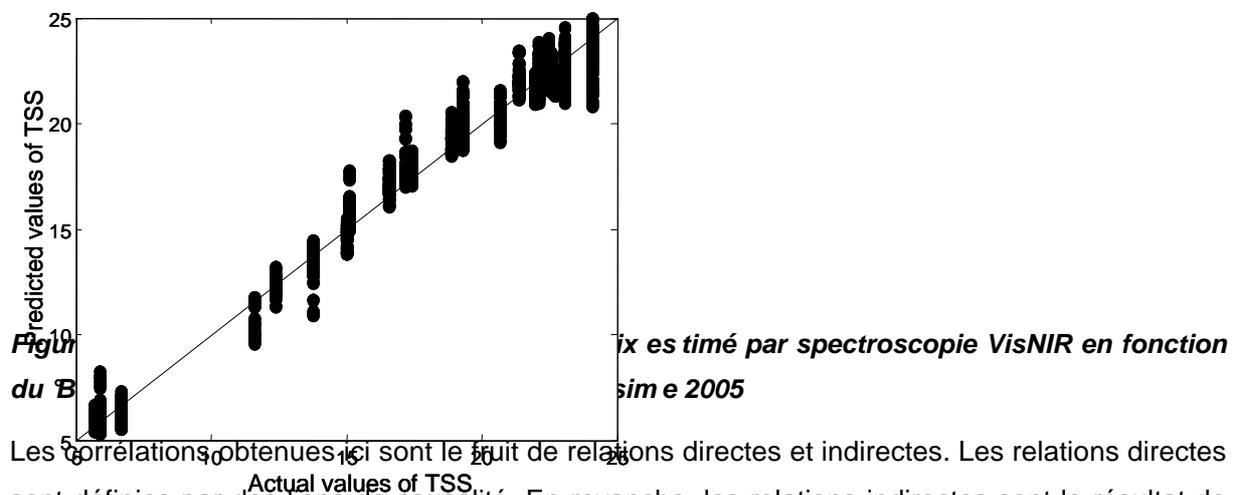
Tableau 197-1 : Paramètres des modèles PLS pour estimer les indicateurs technologiques pour les deux millésimes, n=81 (9 dates x 3 parcelles x 3 répétitions) pour 2005 et n=72 (8 dates x 3 parcelles x 3 répétitions) pour 2006

Indicateur	Millésimes	N	R^2_c	R^2_{cv}	RMSEC	RMSECV	RPD
°Brix	2005	3	0,92	0,98	1,63	1,67	3,40
	2006	2	0,93	0,96	1,45	1,47	3,77
pH	2005	3	0,94	0,95	0,08	0,09	3,77
	2006	3	0,93	0,98	0,09	0,06	5,50
Acidité totale	2005	3	0,98	0,97	1,02	1,09	7,08
	2006	3	0,97	0,99	0,68	0,61	6,90
Rapport sucre/acide	2005	3	0,91	0,98	6,5	6,4	3,35
	2006	4	0,87	0,88	7,9	9,7	2,22

Chaque longueur d'onde n'intervient pas avec le même poids dans l'estimation des indicateurs technologiques. Afin d'identifier les plages de longueurs d'onde les plus importantes dans les régressions PLS, les valeurs des coefficients β de chaque longueur d'onde sont considérées. Plus la valeur β est importante, plus la longueur d'onde a un poids important dans le modèle. Les longueurs d'onde permettant la construction des modèles PLS sont identiques à celles des AFD présentées dans le chapitre précédent : elles correspondent à l'absorption des pigments (400-800 nm), de l'eau (970, 1450, 1940 nm) et des sucres (1500 et 2200 nm).

En comparant les résultats obtenus avec la littérature, la précision des modèles PLS pour le cépage Cabernet franc apparaît comme très satisfaisante pour tous les indicateurs. Certains auteurs reportent, à partir de spectres VisNIR, des coefficients RMSECV entre 1 et 2,96 pour le °Brix (Jaren *et al.*, 2001 ; Herrera *et al.*, 2003), entre 0,045 et 0,11 pour l'analyse du pH (Cozzolino *et al.*, 2004 ; Cozzolino *et al.*, 2006) et de l'ordre de 1,28 g/L de H₂SO₄ pour l'acidité totale (Chauchard *et al.*, 2004). L'estimation de l'acidité totale est moins précise que celle de la littérature, tandis que l'estimation du °Brix et du pH est du même ordre de grandeur.

Les représentations graphiques des valeurs estimées par spectroscopie VisNIR en fonction des valeurs mesurées par les analyses de référence montre des relations linéaires pour tous les indicateurs. Par exemple, la Figure 197-1 présente les valeurs estimées du °Brix par spectroscopie VisNIR en fonction des valeurs réelles mesurées par réfractométrie.



Les corrélations obtenues ici sont le fruit de relations directes et indirectes. Les relations directes sont définies par des liens de causalité. En revanche, les relations indirectes sont le résultat de paramètres évoluant de manière similaire mais qui n'ayant pas d'influence l'un sur l'autre.

Par exemple, l'indicateur °Brix est estimé à partir de bandes correspondant à l'absorption des sucres du raisin. Cependant, d'autres longueurs d'onde participent également aux modèles : ces longueurs d'ondes, liées à l'absorption des anthocyanes, contribuent à la construction du modèle, mais sont le résultat de relations indirectes.

La spectroscopie VisNIR permet d'estimer tous les indicateurs technologiques pendant la maturation des baies de raisin.

200. Caractérisation de la maturité technologique par la spectroscopie de fluorescence frontale

Dans cette partie, les indicateurs technologiques sont estimés par la spectroscopie de fluorescence, pour le millésime 2005 (Tableau 197-3). Les spectres du millésime 2006 ne sont pas exploitables, leur fiabilité étant remise en question par la contamination des baies par le champignon *Botrytis cinerea*.

Les coefficients de corrélation des modèles PLS sont satisfaisants ($R > 0,85$) pour tous les indicateurs et les modèles sont composés de peu de dimensions (3 à 4). Le modèle de l'indicateur °Brix présente par ailleurs les meilleurs coefficients de corrélation ($R > 0,90$).

Tableau 197-3 : Paramètres des modèles PLS pour estimer les indicateurs technologiques à partir du spectre de fluorescence pour le millésime 2005, n=54 (6 dates x 3 parcelles x 3 répétitions)

Indicateur	N	R ² _c	R ² _{cv}	RMSEC	RMSECV	RPD
Brix	4	0,90	0,94	1,90	1,39	4,38
pH	3	0,89	0,93	0,11	0,13	2,48
Acidité totale	3	0,86	0,90	3,1	2,1	3,91
Rapport sucre/acide	4	0,86	0,90	8,01	9,8	2,17

Les erreurs associées à chacun des modèles sont tous satisfaisants (RPD > 2). Le modèle le plus précis correspond à celui de l'indicateur Brix (RPD = 4,38).

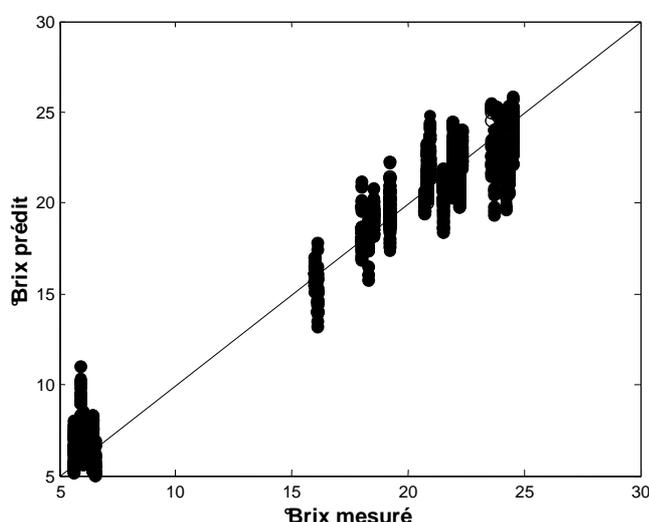
D'après les valeurs β , les longueurs d'onde participant à la construction des modèles se situent à l'extrémité du spectre (notamment à 292 nm). Ces longueurs d'onde du spectre de fluorescence sont celles ayant permis de construire les modèles discriminant les dates de prélèvement dans le chapitre précédent. Elles pourraient être attribuées aux anthocyanes ou aux flavanols (voir résultats chapitre précédent).

Les relations observées entre les spectres de fluorescence et les indicateurs technologiques sont indirectes. En effet, cette technique ne permet pas de détecter des molécules telles que les sucres et les acides (non fluorophores). En revanche, les spectres de fluorescence reflètent l'évolution de composés fluorophores pendant la maturation du raisin. Ces composés doivent évoluer probablement comme les sucres et les acides et ainsi, les spectres de fluorescence traduisent l'évolution globale du raisin pendant sa maturation.

A notre connaissance, aucun travail relatif à la spectroscopie de fluorescence n'a porté sur l'estimation des indicateurs technologiques de baies de raisin. La précision des modèles PLS développés ici est donc comparée à celle obtenue par spectroscopie VisNIR dans la littérature. L'estimation de l'indicateur Brix est cohérente avec les résultats de la littérature (Jaren *et al.*, 2001 ; Herrera *et al.*, 2003). En outre, l'estimation de l'acidité totale et du pH par spectroscopie de fluorescence est moins précise que celles rapportées dans la littérature (Cozzolino *et al.*, 2004 ; Cozzolino *et al.*, 2006 ; Chauchard *et al.*, 2004).

Par ailleurs, l'estimation des indicateurs pH et acidité totale est plus précise par spectroscopie de VisNIR que par spectroscopie de fluorescence, alors que pour l'estimation du °Brix, les performances sont inversées.

La Figure VI-2 présente les valeurs estimées du Brix par spectroscopie de fluorescence en fonction des valeurs réelles mesurées par réfractométrie : la relation est linéaire. Les représentations graphiques des valeurs estimées par spectroscopie de fluorescence en fonction des valeurs mesurées par les analyses de référence montrent des relations linéaires pour tous les indicateurs.



°Brix mesuré vs **°Brix prédit** par les spectres de fluorescence en le millésime 2005

Les spectres de fluorescence permettent d'estimer de manière satisfaisante l'ensemble des indicateurs technologiques : pH, acidité totale, °Brix et rapport sucre/acide. L'estimation du °Brix par spectroscopie de fluorescence est cohérente avec la littérature et plus précise que celle obtenue par spectroscopie VisNIR, tandis que l'estimation des autres indicateurs est moins précise que la littérature.

201. Caractérisation de la maturité technologique par l'analyse sensorielle

Pour chaque millésime, quinze points sont communs aux deux types de mesures (5 dates x 3 parcelles). Ce nombre est insuffisant pour construire des régressions PLS. Les relations entre les indicateurs technologiques et les descripteurs sensoriels *sucré* et *acide* de la baie sont étudiées au travers des coefficients de corrélation (Tableau VI-3).

Tous les coefficients de corrélation sont significatifs au seuil de 5 % : le descripteur *sucré* est corrélé au °Brix, au pH et au rapport sucre/acide et anti-corrélé à l'acidité totale. Les meilleurs coefficients sont obtenus pour le rapport sucre/acide. Le descripteur *acide* est corrélé à l'acidité totale et anti-corrélé au °Brix, au pH et au rapport sucre/acide. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'acidité totale.

Les relations mises en évidence sont directes : les teneurs en sucres et en acides des baies de raisin conditionnent en effet la perception de l'intensité des descripteurs *sucré* et *acide* de la baie de raisin.

Tableau 197-5 : Coefficients de corrélation entre les indicateurs technologiques et les descripteurs sensoriels *sucré* et *acide* de la baie pour les deux millésimes (ns à 5 % si $R < 0,60$), $n=15$ (5 dates x 3 parcelles)

Indicateur	Millésimes	Descripteur sucre	Descripteur acide
°Brix	2005	0,77	-0,61
	2006	0,80	-0,87
pH	2005	0,82	-0,82
	2006	0,70	-0,72
Acidité totale	2005	-0,91	0,95
	2006	-0,88	0,89
Rapport sucre/acide	2005	0,95	-0,90
	2006	0,88	-0,89

De manière générale, les coefficients de corrélation sont plus élevés en 2005 qu'en 2006, malgré quelques exceptions. En 2005, les indicateurs technologiques ont évolué significativement jusqu'au dernier prélèvement. En revanche, en 2006, ils se sont stabilisés au moins une date avant le dernier prélèvement.

Les représentations graphiques obtenues entre les descripteurs sensoriels et les indicateurs technologiques sont toutes linéaires. La courbe obtenue entre le descripteur sucre et le °Brix est présentée en Figure VI-3 : malgré la forte teneur en sucres des produits (190 à 250 g/L environ), les juges n'ont pas atteint leur seuil de saturation en terme de saveur sucrée.

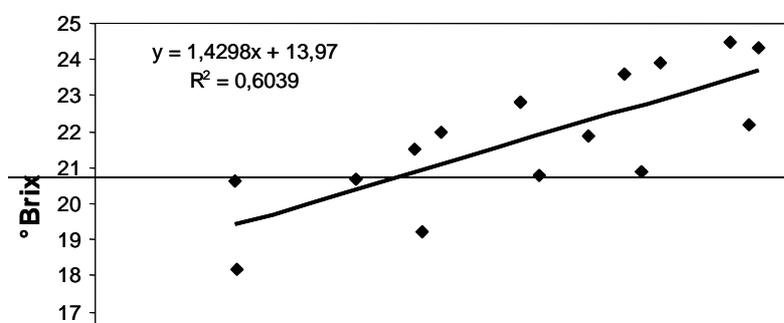


Figure 197-4 : Relation entre l'intensité du descripteur sucre et le Brix pour le millésime 2005, n=15

Les descripteurs sucre et acide, évalués par les juges, permettent d'estimer les indicateurs technologiques de la baie, mesurés par des analyses de référence. Il serait intéressant de disposer de davantage de points pour établir des régressions PLS.

202. Conclusion

Un aspect essentiel de la qualité globale du raisin repose sur la maturité technologique. Actuellement, cet aspect de la qualité est analysé par des mesures classiques.

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie VisNIR, la spectroscopie de fluorescence et les descripteurs sensoriels permettent d'estimer de façon satisfaisante tous les indicateurs technologiques.

La spectroscopie VisNIR est la méthode la plus performante pour estimer les indicateurs technologiques. Cette technique fournit des estimations très satisfaisantes des indicateurs technologiques pour le cépage Cabernet franc et s'avère donc prometteuse pour la filière.

La spectroscopie de fluorescence fournit des modèles robustes pour estimer les indicateurs technologiques, mais avec une précision moins élevée que la spectroscopie VisNIR. Seul le Brix est estimé de manière plus précise qu'avec la spectroscopie VisNIR. Toutefois, ces résultats sont obtenus sur les baies du millésime 2005. Il conviendrait de confirmer ces résultats sur d'autres millésimes puisqu'en 2006, les baies ont été contaminées par *Botrytis cinerea*.

Enfin, les descripteurs sensoriels permettent également d'estimer les indicateurs technologiques. Le transfert des descripteurs *sucre* et *acide* de la baie vers les professionnels s'avère donc pertinent pour suivre la maturité technologique des baies de raisin. Par ailleurs, il semble intéressant d'augmenter le nombre de points en analyse sensorielle afin de pouvoir établir des régressions PLS.

203. Caractérisation de la maturité phénolique.

Les indicateurs phénoliques (PT, Malvidine-3G et AT) reflètent la maturité phénolique des raisins. Cette composante de la qualité du raisin constitue un aspect important pour le vigneron car il conditionne certaines propriétés organoleptiques du vin.

La spectroscopie VisNIR, la spectroscopie de fluorescence et l'analyse sensorielle sont évaluées ici afin de déterminer leur capacité à se substituer aux analyses classiques. Des régressions PLS sont réalisées afin d'estimer les indicateurs phénoliques par chacune de ces méthodes. Lorsque le nombre d'observations est insuffisant pour réaliser des régressions PLS, des coefficients de corrélation sont calculés entre les indicateurs et les paramètres de la méthode étudiée.

Les données phénoliques correspondent aux raisins des dates t0 à t6 pour le millésime 2005, et des dates t1 à t7 pour le millésime 2006. Les données relatives aux dates avant véraison sont écartées : en effet ces baies de raisin ne contiennent pas encore d'anthocyanes dans leurs pellicules.

204. Caractérisation de la maturité phénolique par la spectroscopie VisNIR

Les trois indicateurs de maturité phénolique sont estimés par régression PLS à partir du spectre VisNIR (Tableau 197-6). Les modèles élaborés pour le millésime 2006 sont plus robustes ($R > 0,80$) que ceux correspondant au millésime 2005 ($R < 0,80$). Il semble important de rappeler que le stockage des échantillons pour les analyses des composés phénoliques par CLHP a été différent selon les millésimes : le stockage des baies entières en 2005 pourrait expliquer les modèles peu robustes obtenus pour ce millésime. Il semble donc nécessaire de valider ces résultats sur d'autres millésimes.

Tableau 197-6 : Paramètres des modèles PLS pour estimer les indicateurs phénoliques à partir des spectres VisNIR pour les deux millésimes, n=63 pour 2005 et 2006 (7 dates x 3 parcelles x 3 répétitions)

Indicateur	Millésimes	N	R^2_c	R^2_{cv}	RMSEC	RMSECV	RPD
Malvidine-3G	2005	5	0,80	0,78	0,36	0,42	1,96
	2006	5	0,92	0,93	0,29	0,28	4,46
AT	2005	5	0,78	0,75	0,75	0,83	1,89
	2006	4	0,86	0,88	0,73	0,67	3,94
PT	2005	4	0,46	0,53	3,35	2,88	1,59
	2006	5	0,80	0,81	2,84	3,74	3,13

En 2005, les coefficients de corrélation sont assez satisfaisants pour les AT et la malvidine-3G ($R > 0,75$), mais pas pour les PT ($R < 0,50$).

En 2006, les coefficients de corrélation sont satisfaisants pour les trois indicateurs ($R > 0,80$), le meilleur coefficient de corrélation est obtenu pour la Malvidine-3G ($R > 0,90$).

Par ailleurs, pour les deux millésimes, les modèles présentent peu de dimensions (4 ou 5) ce qui traduit leur fiabilité.

Pour le millésime 2005, les représentations graphiques des valeurs estimées par spectroscopie VisNIR en fonction des valeurs mesurées par analyses CLHP mettent en évidence la faible performance des modèles pour les trois indicateurs de maturité phénolique (Malvidine-3G, AT et PT). Le nuage de points des PT ne suit pas une relation très linéaire et sa dispersion est importante (Figure VI-4). Les mêmes résultats sont obtenus pour la malvidine-3G et les AT.

Pour les trois indicateurs, les erreurs associées aux différents modèles sont en effet peu satisfaisantes pour le millésime 2005 ($RPD < 2$).

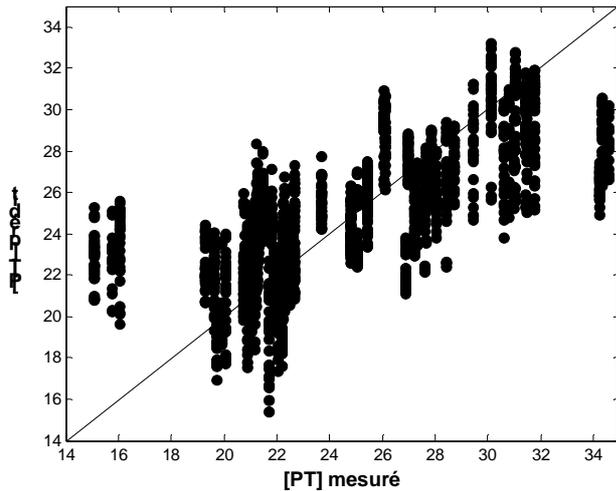


Figure 197-5 : Représentation graphique de la concentration en PT estimé par spectroscopie VisNIR en fonction de la concentration en PT mesuré par CLHP pour le millésime 2005

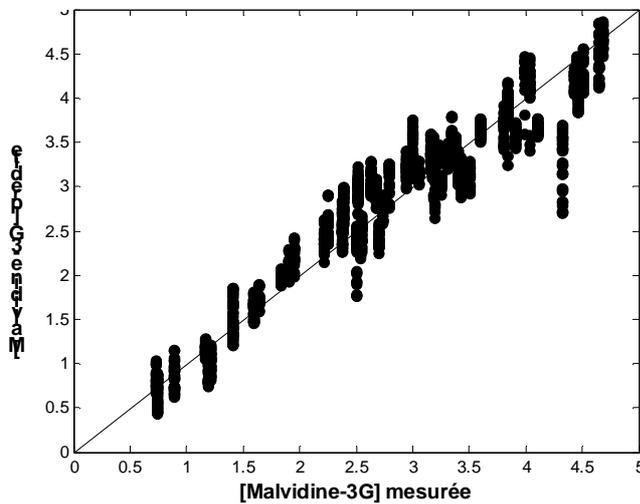


Figure 197-6 : Représentation graphique de la concentration en malvidine-3G estimée par spectroscopie VisNIR en fonction de la concentration en malvidine-3G mesuré par CLHP pour le millésime 2006

CLHP pour le millésime 2006

Pour le millésime 2006, la représentation graphique des valeurs estimées par spectroscopie VisNIR en fonction des valeurs mesurées par analyses CLHP met en évidence des relations linéaires pour l'ensemble des indicateurs phénoliques. La dispersion du nuage de points est par ailleurs satisfaisante (Figure VI-5) : il y a peu d'écart entre les valeurs réelles et les valeurs estimées.

Pour le millésime 2006, les erreurs associées aux différentes PLS sont en effet satisfaisantes ($RPD > 2$), et notamment pour l'indicateur Malvidine-3G ($RPD = 4,46$). Les RPD obtenus pour ce millésime sont équivalents à ceux cités dans la littérature : Dambergs *et al.* (2006) ont obtenu des RPD de 4,17 pour estimer le teneur en anthocyanes des baies de raisin à partir des spectres VisNIR, et Cozzolino *et al.* (2004) de 4,20. Les modèles de régression, proposés par ces auteurs, reposent sur des baies récoltées uniquement à la vendange. La variation de leurs échantillons est toutefois importante : en effet l'espace produit porte sur plusieurs cépages dont la composition en anthocyanes est différente. Par ailleurs, l'erreur associée aux modèles associés aux AT et aux PT est satisfaisante en 2006 ($RPD > 3$).

D'après les valeurs β , les longueurs d'ondes permettant la construction du modèle PLS de l'indicateur malvidine-3G correspondent principalement à la bande du visible (400-800 nm) où les

pigments absorbent (relation directe) et, dans une moindre mesure, aux bandes caractéristiques de l'eau (1190 nm, relation indirecte) et des sucres (1500 nm, relation indirecte). Damberg *et al.* (2006) ont obtenu des modèles plus performants pour estimer la teneur en anthocyanes en utilisant uniquement des longueurs d'onde dans le visible (550 à 800 nm).

Pour les indicateurs AT et PT, les mêmes longueurs d'onde que pour la malvidine-3G participent à l'élaboration des modèles PLS.

En 2006, la spectroscopie VisNIR permet d'estimer de façon satisfaisante l'ensemble des indicateurs phénoliques : Malvidine-3G, AT et PT.

En 2005, les régressions PLS sont moins performantes pour estimer les indicateurs phénoliques, probablement en raison du stockage des échantillons.

205. Caractérisation de la maturité phénolique par la spectroscopie de fluorescence frontale

Les indicateurs phénoliques sont estimés ici par spectroscopie de fluorescence, pour le millésime 2005 uniquement (Tableau 197-8).

Les coefficients de corrélation des régressions PLS sont compris entre 0,70 et 0,80 pour la malvidine-3G et les AT : les modèles sont donc moins performants que ceux obtenus pour les indicateurs technologiques par spectroscopie de fluorescence et que celui rapporté dans la littérature. Agati *et al.* (2007) ont en effet obtenu un coefficient de corrélation nettement supérieur ($R^2 = 0,92$) pour estimer la quantité d'AT des baies de raisin à partir de spectres de fluorescence basés sur l'absorption de la chlorophylle.

Par ailleurs, le modèle correspondant aux PT est quant à lui médiocre ($R < 0,60$).

Les dimensions associées aux modèles sont quant à elles satisfaisantes (5 à 6 dimensions introduites) pour les trois indicateurs.

Tableau 197-8 : Paramètres des modèles PLS pour estimer les indicateurs phénoliques à partir du spectre de fluorescence pour le millésime 2005, n=45 (5 dates x 3 parcelles x 3 répétitions)

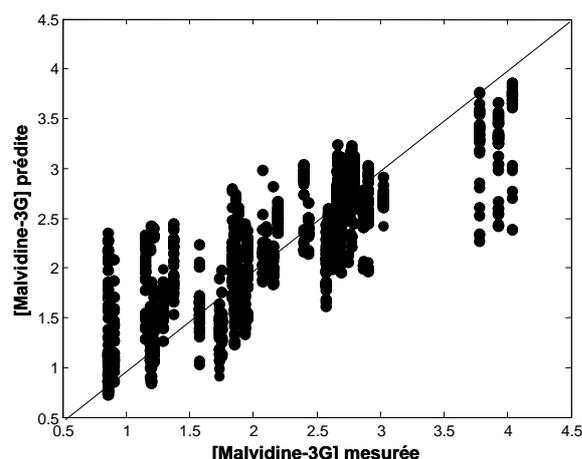
Indicateur	N	R ² _c	R ² _{cv}	RMSEC	RMSECV	RPD
Malvidine-3G	5	0,72	0,77	0,40	0,38	2,01
AT	6	0,72	0,76	0,78	1,00	1,41
PT	5	0,58	0,55	3,7	4,7	1,21

Seule l'estimation de la malvidine-3G est satisfaisante par spectroscopie de fluorescence (RPD > 2). Elle reste toutefois faible par rapport aux résultats obtenus par la littérature à partir de la spectroscopie VisNIR (RPD ± 4) (Cozzolino *et al.*, 2004 et Damberg *et al.*, 2006). Les estimations des AT et des PT ne sont quant à elles pas satisfaisantes (RPD < 2).

Pour la malvidine-3G, la représentation graphique des valeurs estimées par spectroscopie de fluorescence en fonction des valeurs mesurées par CLHP est présentée en Figure VI-6. La relation est linéaire pour des teneurs en malvidine-3G comprises entre 0,5 et 3,5 mg de malvidine-3G /g de pellicule fraîche. Au-delà, la relation n'est plus linéaire. Ce résultat a également été observé par Agati *et al.* (2007). Il serait donc intéressant d'appliquer des régressions non linéaires pour estimer les indicateurs phénoliques par le spectre de fluorescence.

La dispersion du nuage de points est par ailleurs assez importante : l'écart entre les valeurs réelles et estimées est variable (Figure 197-7). La valeur du RPD associé à ce modèle est en effet égal à 2 (RPD = 2,01). Les fluctuations des polyphénols observées pendant la maturation des baies 2005 (liées au stockage des échantillons)

pourraient expliquer cet écart entre les valeurs estimées et réelles. Il serait intéressant de valider ces résultats sur des baies d'autres millésimes.



**concentration en malvidine-3G estimée par
a concentration en malvidine-3G mesuré par**

Les longueurs d'ondes du spectre de fluorescence participant à la construction du modèle de l'indicateur malvidine-3G, correspondent à celles de l'extrémité du spectre (292 nm), d'après les valeurs β . Ces longueurs d'onde pourraient correspondre aux anthocyanes ou aux flavonols.

Les spectres de fluorescence permettent d'estimer la teneur en malvidine-3G des raisins. Toutefois, la précision du modèle n'est pas optimale en relation probable avec le stockage des échantillons pour les analyses par CLHP. Les estimations des AT et des PT sont quant à elles médiocres.

Il serait intéressant de valider ces résultats sur d'autres millésimes.

206. Caractérisation de la maturité phénolique par l'analyse sensorielle

Pour chaque millésime, quinze points sont communs aux deux types de mesure (5 dates x 3 parcelles). Le nombre de points est insuffisant pour réaliser des régressions PLS. Des coefficients de corrélation permettent toutefois de mettre en relation les descripteurs sensoriels liés à la maturité phénolique du raisin et les indicateurs phénoliques.

Les descripteurs sensoriels, correspondant à la maturité phénolique, sont l'*astringence* et l'*amertume* de la pellicule et des pépins de raisins. Ces descripteurs seraient en relation directe avec les tanins (Sarni-Manchado et Cheynier, 2006), mais non avec les indicateurs phénoliques proposés ici. En effet, les AT et la malvidine-3G sont des molécules responsables de la couleur rouge des raisins. Les PT nous renseignent quant à eux sur la quantité totale de polyphénols de la pellicule, toutes familles confondues de composés phénoliques. Les coefficients de corrélation obtenus ici sont donc la conséquence de relations indirectes.

Tableau 197-10 : Coefficients de corrélation entre les descripteurs sensoriels liés à la maturité phénolique et les indicateurs phénoliques pour les deux millésimes, n=15 (5 dates x 3 parcelles) pour les deux millésimes.

Indicateur	Millésimes	Astringence de la pellicule	Amertume de la pellicule	Astringence des pépins	Amertume des pépins
PT	2005	ns	-0,81	-0,60	-0,65

	2006	ns	ns	-0,76	-0,62
Malvidine-3G	2005	-0,66	-0,61	-0,69	-0,69
	2006	ns	ns	-0,83	-0,75
AT	2005	-0,66	-0,72	-0,68	-0,65
	2006	ns	ns	-0,83	-0,62

Les coefficients de corrélation sont significatifs au seuil de 5 % à partir de 0,60 (Tableau 197-10). Les coefficients de corrélation sont plus élevés pour les descripteurs liés aux pépins que pour ceux liés à la pellicule. Les indicateurs phénoliques du millésime 2005 sont pratiquement tous corrélés aux descripteurs sensoriels. En revanche, pour le millésime 2006, les indicateurs phénoliques ne sont reliés qu'aux descripteurs relatifs aux pépins. Plus les indicateurs phénoliques augmentent, plus la perception de l'astringence et de l'amertume des pépins diminue.

Les descripteurs *amertume* et *astringence* des pépins sont corrélés aux indicateurs phénoliques pour les deux millésimes.

Les descripteurs liés à la pellicule sont corrélés aux indicateurs phénoliques seulement pour le millésime 2005.

207. Conclusion

Un aspect primordial de la qualité globale des raisins repose sur la maturité phénolique. Actuellement, cet aspect de la qualité est analysé par plusieurs types de mesures classiques.

Dans cette étude, la spectroscopie VisNIR et les descripteurs sensoriels ont permis d'estimer de façon satisfaisante les indicateurs phénoliques des baies de raisin.

La spectroscopie VisNIR permet d'estimer de façon très satisfaisante les indicateurs phénoliques pendant la maturation des baies du millésime 2006. La précision de ces modèles est équivalente à celle de la littérature. En revanche, les résultats sont moins performants pour les baies du millésime 2005. L'hypothèse émise afin d'expliquer ces différences repose sur les conditions de stockage des échantillons pour les analyses des composés phénoliques différentes d'un millésime à l'autre. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant d'analyser des baies d'autres millésimes, dans les conditions d'analyses du millésime 2006.

La spectroscopie de fluorescence permet d'estimer l'indicateur malvidine-3G pendant la maturation des baies, malgré une erreur associée au modèle moyenne. Les autres indicateurs ne sont pas correctement estimés par le spectre de fluorescence. Cependant, il semble nécessaire de confirmer ces résultats d'autres millésimes. En effet, le stockage des échantillons utilisés pour déterminer les indicateurs phénoliques pourrait expliquer la faible performance des modèles obtenus.

Par ailleurs, la représentation graphique des valeurs estimées en fonction des valeurs mesurées a mis en évidence le caractère non linéaire des courbes. Il serait donc intéressant d'appliquer des méthodes de régression non linéaires pour estimer les indicateurs phénoliques.

Les descripteurs sensoriels liés aux pépins sont corrélés aux indicateurs phénoliques pour les deux millésimes, bien que les résultats soient la conséquence de relations indirectes. Les

descripteurs de la pellicule ne sont corrélés aux indicateurs phénoliques que pour un millésime (2005).

Comme pour les techniques spectroscopiques, il est important d'augmenter le nombre de points de la base de données pour valider ces conclusions et avoir la possibilité d'établir des régressions PLS.

De plus, un indicateur phénolique lié aux tanins des pépins et des pellicules pourrait s'avérer pertinent et permettrait d'établir des liens de causalité entre les descripteurs sensoriels et cet indicateur phénolique.

208. Caractérisation de la qualité sensorielle du raisin

Les descripteurs sensoriels permettent de caractériser la qualité globale du raisin en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Toutefois, la mise en place d'un panel entraîné est longue et coûteuse. Comme pour toute analyse, l'appareil doit être calibré avant la réalisation des mesures. Dans le cadre de la recherche d'une méthode globale et rapide pour la filière, la capacité des descripteurs à être estimée par d'autres techniques est évaluée.

La capacité de la spectroscopie VisNIR et de la spectroscopie de fluorescence à se substituer aux profils sensoriels est évaluée. Pour la spectroscopie VisNIR, des régressions PLS sont développées afin d'estimer les différents descripteurs par le spectre. Pour la spectroscopie de fluorescence, le nombre d'observations est insuffisant pour réaliser des régressions PLS, des coefficients de corrélation sont donc calculés entre les longueurs d'onde et les descripteurs sensoriels.

Les descripteurs sensoriels présentés ici sont au nombre de 23 d'après les résultats du chapitre précédent. Les descripteurs relatifs aux odeurs de la baie, ainsi que les descripteurs *croquant* de la baie, *gélatineux* de la pulpe et *dureté* du pépin n'ont pas été retenus d'après les résultats du chapitre précédent.

209. Caractérisation de la qualité sensorielle par la spectroscopie VisNIR

Les bases de données sensorielles, correspondant aux deux millésimes, sont regroupées ici afin d'obtenir un nombre suffisant d'observations pour réaliser des régressions PLS (n=30).

Ces deux bases de données sont issues de deux panels différents. Toutefois, les juges sont entraînés selon le même protocole et leurs performances sont satisfaisantes pour les deux millésimes.

Cependant, il faudra être prudent dans l'interprétation des résultats. En effet, il est difficile pour un panel d'utiliser la même notation d'une année sur l'autre : les produits analysés sont différents et dans le cas d'un entraînement saisonnier, le panel ne dispose pas de références pour chaque descripteur. Cette remarque est d'autant plus vraie pour les descripteurs de texture. En revanche, pour les descripteurs liés aux saveurs et aux arômes, les juges sont calibrés avec des références communes aux deux millésimes : les bornes des échelles doivent donc être correctement identifiées.

Tableau 197-11 : Paramètres des modèles PLS pour estimer les descripteurs sensoriels à partir du spectre VisNIR, n=30 (2 millésimes x 5 dates x 3 parcelles)

Descripteurs	N	R ² c	R ² cv	RMSEC	RMSECV	RPD
Flétrissement	4	0,76	0,66	0,12	0,14	1,8
Elasticité	5	0,83	0,89	0,36	0,39	2,3
Resistance	5	0,75	0,78	0,32	0,32	2,1
Pedicelle	4	0,89	0,85	0,33	0,43	2,4

Sucre-baie	5	0,90	0,91	0,31	0,48	2,0
Acide baie	5	0,80	0,80	0,44	0,37	2,6
Fermeté	3	0,41	0,46	0,37	0,44	1,1
Jutosité	5	0,87	0,90	0,24	0,33	2,1
Int-ar-b	4	0,78	0,61	0,20	0,25	1,7
Vert-ar-b	4	0,71	0,78	0,40	0,38	1,9
Fruitée-ar-b	6	0,92	0,95	0,14	0,15	3,6
Confiture-ar-b	6	0,94	0,93	0,20	0,28	3,1
Epaisseur-pel	5	0,71	0,73	0,23	0,35	1,3
Dilaceration	6	0,79	0,78	0,32	0,33	2,1
Acide-pel	4	0,72	0,81	0,24	0,52	0,9
Amer-pel	5	0,83	0,80	0,15	0,19	2,0
Astr-pel	5	0,90	0,87	0,18	0,21	2,4
Int-ar-pep	5	0,50	0,60	0,16	0,15	1,6
Vert-pep	4	0,77	0,68	0,22	0,30	1,5
Grillé-pep	5	0,95	0,96	0,16	0,14	5,2
Amer-pep	6	0,92	0,90	0,24	0,35	2,4
Astr-pep	4	0,81	0,88	0,39	0,33	2,6
Craquant-pep	5	0,66	0,63	0,23	0,38	1,1

Les coefficients issus des modèles PLS sont présentés en Tableau 197-11. Les dimensions des modèles PLS sont faibles, comprises entre 3 et 6, et témoignent de la stabilité des modèles de régression. Onze descripteurs présentent des coefficients de corrélation faibles ($R < 0,80$), dont six descripteurs de texture, quatre descripteurs d'arôme et un descripteur lié à la saveur des baies. En revanche, **douze descripteurs** sur 23 présentent des coefficients de corrélation satisfaisants ($R > 0,80$). Les modèles les plus performants ($R > 0,85$) correspondent aux descripteurs sensoriels suivants :

sucre de la baie, correspondant à la maturité technologique ;
astringence de la pellicule et *amertume du pépin*, correspondant à la maturité phénolique ;
arôme fruité de la baie, *arôme confiture de la baie* et *arôme grillé du pépin*, correspondant à la maturité aromatique ;
force pour détacher le pédicelle, correspondant à la maturité « texturale ».

La spectroscopie VisNIR permet d'estimer au moins un descripteur sensoriel de chaque type de maturité. Elle permettrait donc d'estimer la qualité globale du raisin à travers ces descripteurs, sous réserve qu'ils suffisent à caractériser chacune des maturités du raisin.

Parmi les douze descripteurs présentant des modèles performants, toutes les erreurs associées sont satisfaisantes ($RPD > 2$). Les modèles les plus précis ($RPD > 3$) sont associés aux descripteurs de la maturité aromatique des raisins (*arôme fruité de la baie*, *arôme confiture de la baie* et *arôme grillé des pépins*). Pour ces descripteurs, les juges sont entraînés à partir de références aromatiques constantes pour les deux millésimes. La notation de produits différents d'une année sur l'autre, serait ainsi facilitée par l'utilisation d'une échelle aux bornes définies et identiques.

La Figure VI-7 présente les valeurs estimées par le spectre VisNIR en fonction des valeurs mesurées par le panel pour l'arôme grillé du pépin : la relation est linéaire. Les intensités estimées par spectroscopie VisNIR en fonction des intensités mesurées par le panel sont linéaires pour les douze descripteurs mentionnés ci-dessus.

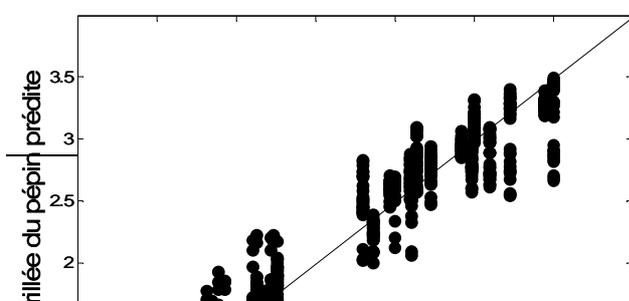


Figure 197-9 : Représentation graphique de l'intensité du descripteur odeur grillée du pépin estimée par spectroscopie VisNIR en fonction de l'intensité du descripteur odeur grillée du pépin mesurée par le panel

D'après les valeurs β , les longueurs d'onde permettant la construction des modèles PLS des différents descripteurs sensoriels correspondent, de manière générale, à l'absorption des pigments (400-800 nm), de l'eau (970, 1450, 1940 nm) et des sucres (1500 et 2200 nm).

Les spectres VisNIR permettent d'estimer l'intensité de 12 descripteurs sensoriels grâce à des régressions PLS. Ces descripteurs sont représentatifs des différentes maturités du raisin et permettent une caractérisation globale de la qualité du raisin pendant sa maturation.

210. Caractérisation de la qualité sensorielle par la spectroscopie de fluorescence

Pour le millésime 2005, seuls douze points (4 dates x 3 parcelles) sont communs aux types de mesure : ce nombre est insuffisant pour réaliser des régressions linéaires PLS. Les relations entre les descripteurs sensoriels et le spectre de fluorescence sont donc évaluées au travers des coefficients de corrélation.

Sur les 23 descripteurs sensoriels étudiés ici, **six descripteurs** montrent des coefficients de corrélation significatifs avec certaines longueurs d'onde du spectre de fluorescence (Tableau 197-12). Ces six descripteurs recouvrent les quatre types de maturité du raisin: l'*amertume des pépins* pour la maturité phénolique ; l'*acidité de la baie* et l'*acidité de la pellicule* pour la maturité technologique ; l'*intensité aromatique de la baie* et l'*intensité aromatique des pépins* pour la maturité aromatique ; et la *dilacération de la pellicule* pour la maturité texturale.

A l'exception du descripteur *amertume du pépin*, les deux techniques spectroscopiques sont mises en relation avec des descripteurs sensoriels différents. Elles apparaissent donc complémentaires pour évaluer les descripteurs sensoriels.

La spectroscopie de fluorescence permet d'estimer six descripteurs sensoriels, recouvrant les quatre types de maturité du raisin.

Tableau 197-12 : Coefficients de corrélation significatifs entre les descripteurs sensoriels et le spectre de fluorescence pour le millésime 2005, n=12 (4 dates x 3 parcelles)

Descripteurs	R	Longueur d'onde significative à 5 %
Acide baie	-0,69	263 nm
Int-ar-b	0,61	291 nm
Dilaceration	0,60	291 nm
Acide-pel	0,60	261 nm
Int-ar-pep	0,80	291 nm

Amer-pep	-0,61	261 nm
----------	-------	--------

Les longueurs d'onde significatives correspondent à celles des extrémités des spectres (260 ou 292 nm) d'après les valeurs β . Ces longueurs d'onde étaient aussi significatives lors de la construction des AFD discriminant les dates de prélèvement.

Six descripteurs sont corrélés de façon significative avec le spectre de fluorescence et balayent l'ensemble des maturités du raisin.

211. Conclusion

Les descripteurs sensoriels permettent de caractériser la qualité globale du raisin pendant sa maturation. Cependant la mise en place d'un panel entraîné est une tâche lourde pour des analyses de routine.

Dans cette étude, la spectroscopie VisNIR et la spectroscopie de fluorescence permettent d'établir des corrélations avec les descripteurs sensoriels, recouvrant les quatre types de maturité du raisin : technologique, phénolique, aromatique et « texturale ».

La spectroscopie VisNIR permet d'estimer douze descripteurs sensoriels, balayant les quatre types de maturité du raisin : technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Il serait intéressant de valider ces résultats sur d'autres millésimes.

Dans la littérature sur les fruits et légumes, peu d'études reportent les relations entre des descripteurs sensoriels et des longueurs d'onde VisNIR. Pour Thybo *et al.* (2000), seuls quelques modèles ont permis d'estimer des descripteurs sensoriels (*fermeté*) à partir de spectres VisNIR sur des pommes de terre. En revanche, Mehinagic *et al.* (2003) ont mis en évidence des relations significatives entre certains descripteurs sensoriels de texture (*fermeté* et *croquant*) et le spectre VisNIR pour différentes variétés de pomme. Enfin, Belie *et al.* (2003) reportent l'intérêt de la spectroscopie VisNIR pour évaluer la qualité sensorielle des carottes (*jutosité*) lors de traitements à chaud.

La spectroscopie de fluorescence permet quant à elle de mettre en relation six descripteurs sensoriels avec certaines longueurs d'ondes du spectre. Ces descripteurs permettent également de caractériser les différentes maturités du raisin. Il serait intéressant de valider ces résultats sur d'autres millésimes et d'établir des régressions PLS.

A notre connaissance, aucune étude dans le secteur des fruits et légumes n'a mis en relation des longueurs d'onde de spectres de fluorescence et des descripteurs sensoriels.

212. Conclusion

L'obtention d'une méthode globale intégrant les différents aspects de la qualité du raisin pendant sa maturation est une préoccupation majeure de la filière vitivinicole. Ce chapitre a évalué la capacité des méthodes à estimer les différents indicateurs de la qualité du raisin. L'objectif est de trouver une méthode globale pour appréhender la qualité globale du raisin pendant sa maturation.

Dans cette étude, la spectroscopie VisNIR, la spectroscopie de fluorescence et les descripteurs sensoriels permettent d'évaluer la plupart des indicateurs de la qualité du raisin, correspondant aux maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ».

La spectroscopie VisNIR permet des estimations satisfaisantes pour les indicateurs technologiques, phénoliques et douze descripteurs sensoriels.

Les indicateurs technologiques sont estimés de manière satisfaisante par le spectre VisNIR pour les deux millésimes. Les indicateurs phénoliques des raisins sont quant à eux correctement estimés par le spectre pour le millésime 2006. En 2005, les modèles sont moins performants, probablement du fait du stockage des échantillons pour les analyses des composés phénoliques. Il serait donc intéressant de valider ces résultats sur d'autres millésimes. Enfin, les spectres VisNIR ont montré leur capacité à estimer douze descripteurs sensoriels, représentant les maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ».

Cette technique permet donc d'estimer la qualité globale du raisin pendant sa maturation et s'avère très prometteuse pour la filière.

La spectroscopie de fluorescence permet d'estimer les indicateurs technologiques et six descripteurs sensoriels pour le millésime 2005. En 2006, les baies ont été contaminées par *Botrytis cinerea* : les spectres sont inexploitable. Les indicateurs de maturité n'ont donc pas été estimés à partir des données spectrales de 2006.

Les indicateurs technologiques sont estimés de manière satisfaisante par le spectre de fluorescence pour le millésime 2005. Seul le °Brix est estimé de manière plus précise avec la spectroscopie de fluorescence qu'avec la spectroscopie VisNIR. Parmi les indicateurs phénoliques, seul la malvidine-3G est estimée de manière correcte par le spectre de fluorescence. Cependant, les données phénoliques pour 2005 peuvent être remises en question à cause du stockage des raisins. Enfin, six descripteurs sensoriels présentent des corrélations significatives avec les longueurs d'onde du spectre de fluorescence. Ces descripteurs permettent de caractériser les quatre types de maturité du raisin.

Pour cette technique, un seul millésime a été étudié ici. Il est donc essentiel de valider ses résultats sur d'autres millésimes. La spectroscopie de fluorescence apparaît moins précise que la spectroscopie VisNIR pour estimer l'ensemble des indicateurs de maturité. Cependant, l'optimisation de cette méthode pourrait permettre l'obtention de modèles de régression plus précis à partir des spectres de fluorescence. Cette technique offrirait alors de nombreuses pistes.

Les descripteurs sensoriels caractérisent la qualité globale du raisin. Ils sont utilisés ici pour évaluer les indicateurs technologiques et phénoliques des baies de raisin pendant la maturation.

Les descripteurs *sucre* et *acide* sont corrélés aux indicateurs technologiques pour les deux millésimes. Les descripteurs *amer* et *astringence des pépins* sont corrélés aux indicateurs phénoliques pour les deux millésimes. Les descripteurs *amer* et *astringence de la pellicule* ne sont corrélés avec les indicateurs phénoliques uniquement en 2005. Les descripteurs sensoriels liés aux indicateurs technologiques et phénoliques sont ainsi validés par les analyses classiques de la filière. Ces descripteurs s'avèrent ainsi d'autant plus pertinents pour le transfert vers les professionnels.

Au delà de la possibilité de transfert de l'analyse sensorielle des baies vers les professionnels, la caractérisation sensorielle pour le suivi de la maturité des raisins peut être envisagé par spectroscopie VisNIR.

Actuellement, les deux actions sont menées en parallèle dans le cadre de l'UMT VINITERA. Le transfert de la méthode vers les professionnels apparaît toutefois plus rapide que la constitution d'une base de données spectrales afin d'estimer les descripteurs sensoriels.

En résumé, la spectroscopie VisNIR et les descripteurs sensoriels permettent de caractériser les différents aspects de la qualité globale du raisin pendant sa maturation (Tableau VI-9). Ces deux techniques permettent en effet une caractérisation globale du raisin en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ».

Tableau 197-14 : Bilan de la capacité des méthodes à estimer les indicateurs de maturités technologique et phénolique ainsi que les descripteurs de la qualité sensorielle

Maturité ciblée	Spectroscopie VisNIR (données 2005 et 2006)	Spectroscopie de fluorescence (données 2005)	Analyse sensorielle (données 2005 et 2006)
Maturité technologique	Estimations satisfaisantes pour les deux millésimes (PLS)	Estimations satisfaisantes pour 2005 (PLS)	Corrélations significatives pour les deux millésimes (R)
Maturité phénolique	Estimations satisfaisantes pour 2006 mais pas pour 2005 (PLS)	Estimation satisfaisante pour la mavidine-3G pour 2005 (PLS)	Corrélations significatives pour les descripteurs liés aux pépins pour les deux millésimes (R)
Qualité sensorielle = Maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale »	Estimations satisfaisantes pour 12 descripteurs sensoriels (PLS)	Corrélations significatives pour 6 descripteurs sensoriels pour 2005 (R)	

Pour ces trois méthodes, il convient de souligner qu'une base de données spectrales et sensorielles pourrait être constituée et enrichie chaque année. Elle permettrait de valider les résultats sur un plus grand nombre de données :

- différents cépages pourraient être testés ;
- un réseau plus important de parcelles pourrait être suivi ;
- différents millésimes pourraient être étudiés pour appréhender les différents comportements climatiques.

Par ailleurs, l'utilisation de modèles non linéaires pourrait s'avérer utile pour tenter d'augmenter la qualité de l'estimation des différents indicateurs de maturité du raisin.

213. CONCLUSION GENERALE

214. CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail de thèse consistait à rechercher des méthodes innovantes pour caractériser de manière globale la qualité du raisin de Cabernet franc pendant sa maturation. La qualité du raisin est définie ici par rapport à ses différents types de maturité : technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Pour répondre à cet objectif, le travail s'est déroulé en deux étapes. La première a été la recherche de méthodes capables de suivre la maturation du raisin sur plusieurs types de parcelles. La seconde étape a été d'évaluer la capacité de ces méthodes à estimer les différents aspects de qualité du raisin, liés aux maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Il s'agissait ainsi d'évaluer les indicateurs identifiés comme pertinents dans la première étape pour suivre la maturation du raisin.

Dans un premier temps, six méthodes ont donc été passées en revue pour suivre la maturation des raisins de Cabernet franc de la véraison à la date de vendange : analyses sucre/acide (maturité technologique), analyses des composés phénoliques (maturité phénolique), double compression à 20 % (maturité « texturale »), spectroscopie VisNIR (maturités technologique et phénolique), spectroscopie de fluorescence (maturité phénolique), et analyse sensorielle des baies (l'ensemble des quatre types de maturité).

Les analyses sucre/acide et les analyses des polyphénols étant les plus utilisés de la filière, ils ont servi de référence. Ces analyses ont permis de suivre la maturité du raisin de manière très performante pour plusieurs parcelles et deux millésimes, en termes de maturités technologique et phénolique. La précision du suivi de maturité par ces analyses classiques a été estimée à cinq jours. Cependant, chacune de ces analyses ne permet de déterminer qu'un seul aspect de la qualité globale du raisin.

La double compression à 20 % n'a pas permis d'effectuer un suivi satisfaisant de la maturité des baies de raisin. Elle a permis de mettre en évidence un ramollissement de la baie de raisin pendant la véraison. En revanche, peu de différences ont été observées pendant la maturation des baies. Il apparaît ainsi que la technique de double compression à 20 % n'est pas appropriée pour suivre la maturité « texturale » des baies de raisin. Cependant, il convient de noter que les descripteurs sensoriels de texture ont montré un ramollissement des baies pendant la maturation. L'hypothèse de l'existence d'une maturité « texturale » n'est donc pas rejetée ici mais demande un approfondissement. Cette maturité pourrait par exemple être mise en évidence en appliquant la technique de compression à un taux destructif ou en adoptant un autre type de mesure : la pénétrométrie.

La double compression à 20 % a néanmoins permis de différencier les baies selon les parcelles et les millésimes. Ces résultats semblent intéressants pour la filière dans le cadre de sélections parcellaires, dans la mesure où les propriétés mécaniques pourraient être corrélées avec l'extractibilité des constituants biochimiques de la pellicule du raisin (composés phénoliques et aromatiques).

Les techniques spectroscopiques sont apparues comme des méthodes rapides pour caractériser la maturation de baies de raisin sur plusieurs parcelles. Elles pourraient devenir des outils pertinents pour la filière afin de réaliser des mesures directes dans les parcelles de vigne.

La spectroscopie VisNIR a permis un suivi de maturité des raisins performant pour chacune des parcelles, en termes de maturités technologique et phénolique. Les spectres VisNIR permettent en effet de suivre l'évolution des anthocyanes et des sucres des baies de raisin. Le suivi de maturité avec cette technique a été estimé aussi précis que celui des mesures de référence (cinq

jours). De plus, la possibilité de réduire le nombre de baies par lot à dix baies offre des perspectives prometteuses pour la filière, notamment en gain de temps.

La spectroscopie de fluorescence a permis d'effectuer un suivi de maturité pour les baies du millésime 2005, en terme de maturité phénolique. La précision du suivi de maturité a été évaluée à 7 jours et est donc moins satisfaisante à celui des indicateurs classiques. En 2006, les baies ont été touchées par le champignon *Botrytis cinerea*. Les molécules fluorescentes (laccase et o-quinones) générées par ce champignon ont pu perturber le signal de fluorescence, le rendant ainsi inexploitable.

Les profils sensoriels se sont révélés d'une grande efficacité pour déterminer la qualité globale du raisin en terme de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale » pendant la maturation des baies de raisin. Les descripteurs relatifs aux maturités technologique et aromatique ont principalement permis de suivre les baies pendant la maturation. Les descripteurs des maturités « texturale » et phénolique ont pour leur part révélés à la fois des effets date et parcelle. Ces descripteurs apparaissent donc d'autant plus pertinents pour la filière qu'ils permettent également de prendre en compte le terroir des baies de raisin. Cette méthode fait actuellement l'objet d'un transfert vers les professionnels. D'après les résultats obtenus ici et des enquêtes menées au près d'experts de la filière, sept indicateurs sensoriels ont été définis et sont maintenant en cours de validation dans le cadre de l'UMT VINITERA. La dégustation des baies de raisin pourrait ainsi devenir un outil d'aide à la décision pour les vignerons, afin de définir la date de vendange et d'optimiser le type de vinification en fonction des parcelles vendangées.

À l'issue de cette première étape, la spectroscopie VisNIR et les profils sensoriels apparaissent comme les méthodes innovantes les plus intéressantes pour suivre la maturation des baies de raisin de Cabernet franc.

La seconde étape a consisté en la recherche d'une méthode capable de caractériser la qualité globale du raisin, en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». Les capacités de la spectroscopie VisNIR, de la spectroscopie de fluorescence et des descripteurs sensoriels ont été évaluées afin d'estimer les indicateurs technologiques et phénoliques ainsi que les descripteurs sensoriels pertinents pour le suivi de maturation des raisins.

La spectroscopie VisNIR a permis d'estimer de manière satisfaisante les indicateurs technologiques, phénoliques et douze descripteurs sensoriels, caractéristiques de la maturité du raisin. Cette technique permet donc d'estimer la qualité globale du raisin pendant sa maturation.

La spectroscopie de fluorescence a permis d'estimer les indicateurs technologiques et six descripteurs sensoriels, représentant les quatre types de maturité du raisin. Les indicateurs phénoliques n'ont en revanche pas tous été estimés de manière satisfaisante. Cette technique permet donc d'estimer en partie la qualité globale du raisin. Cependant, elle reste moins performante que la spectroscopie VisNIR au regard du nombre total d'indicateurs de maturité estimés.

Les descripteurs sensoriels caractérisent déjà la qualité globale du raisin et ont permis ici d'évaluer les indicateurs technologiques et phénoliques des baies de raisin pendant la maturation. Les descripteurs sensoriels relatifs aux maturités technologique (*sucré* et *acide*) et phénolique (*amertume* et *astringence*) des raisins concordent avec les indicateurs classiques de la filière.

À l'issue de ce travail, la spectroscopie VisNIR et l'analyse sensorielle des baies apparaissent comme les techniques les plus prometteuses pour caractériser la qualité globale du raisin, pour la filière vitivinicole. Il semble que de nombreuses applications concrètes puissent être mises en place à partir de ces deux méthodes. La méthode d'analyse sensorielle des baies de raisin est en cours de transfert vers les professionnels de la filière afin d'obtenir un outil d'aide à la décision pour déterminer la date de vendange des raisins et d'adapter la vinification selon la qualité du raisin. L'élaboration d'un appareil portable de spectroscopie VisNIR pourrait quant à elle être envisagé afin de réaliser des mesures directes dans les parcelles. Une base de données spectrale est néanmoins nécessaire pour calibrer l'appareil selon les indicateurs de maturité souhaités que l'on souhaite estimer.

Suite aux résultats obtenus, plusieurs points méritent d'être soulevés :

- la méthode d'échantillonnage des baies de raisin utilisée pour cette étude réduit l'hétérogénéité des lots de raisin. Il semble donc important de valider la capacité des méthodes à suivre la maturité globale du raisin à partir de prélèvements standard (prélèvement au hasard de baies sur le cep). A ce titre, il serait intéressant de comparer la capacité des méthodes à suivre la maturité des raisins dans le cadre d'un prélèvement contrôlé et d'un prélèvement standard ;
- le nombre de parcelles étudiées ici est peu important : dans le cadre de cette thèse, il n'était pas envisageable, pour des raisons matérielles, de réaliser l'ensemble des analyses sensorielle et instrumentales sur un plus grand nombre de parcelles. Il semble donc important de confirmer les résultats obtenus sur un réseau de parcelles : l'ITV travaille par exemple sur un réseau de 27 parcelles ;
- enfin, l'intervalle entre les dates de prélèvement est ici de sept jours. La précision du suivi de maturité par les différentes méthodes pourrait être améliorée en réalisant des prélèvements à intervalle plus réduits (tous les trois jours par exemple), notamment à l'approche de la date de vendange.

Les perspectives de ce travail peuvent s'articuler autour des quatre points suivants :

- **la maturité « texturale » :**

Les descripteurs sensoriels ont montré le ramollissement des baies de raisin pendant la maturation. Il semble donc que la notion de maturité « texturale » soit pertinente. Des techniques mécaniques destructives telles que la pénétrométrie ou la compression (à un taux de déformation destructif), pourraient être envisagées afin de déterminer des indicateurs de la maturité « texturale ».

Des études sur la composition en pectines de la paroi végétale et sur leur évolution pendant la maturation permettraient également de mieux comprendre le mécanisme de la maturité « texturale ». En outre, la corrélation entre les paramètres biochimiques, mécaniques, et sensoriels pourrait permettre d'établir des marqueurs performants de la maturité « texturale ». Des études histologiques pourraient aussi compléter cette étude afin de considérer la structure des parois (taille et forme des cellules, épaisseur de la paroi végétale...) et la turgidité des cellules (pression osmotique et espaces intercellulaire...), supposées affecter la diffusion des enzymes dans les tissus, et par conséquent, leur accès aux pectines.

Ce travail a par ailleurs mis en évidence les qualités texturales des baies de raisin selon le type de parcelle et de millésime. Il serait intéressant d'étudier les relations entre les propriétés

mécaniques des baies et l'extractibilité des composés biochimiques de la pellicule, notamment les composés phénoliques et les arômes. Ces informations permettraient aux professionnels de la filière de réaliser des sélections parcellaires pour élaborer des cuves « haut de gamme » par exemple et plus globalement, de mieux piloter leurs itinéraires de vinification.

- **les techniques spectroscopiques :**

La spectroscopie de fluorescence a permis de réaliser un suivi de maturité pour un des deux millésimes (2005). Cette méthode pourrait être optimisée sur des baies entières en fonction des différentes familles de polyphénols (anthocyanes, flavanols, flavonols, acides hydroxycinnamiques et tanins) afin d'améliorer la précision du suivi de maturité. L'interaction entre ces différentes familles de polyphénols et les molécules fluorescentes générées par le champignon *Botrytis cinerea* pourrait être également étudiée. Elles permettraient ainsi de déterminer si cette technique peut-être réalisée sur des baies botrytisées.

Par ailleurs, il semble intéressant de mettre au point un appareil portable de spectroscopie VisNIR pour réaliser des mesures directement à la vigne. Toutefois, la constitution d'une base de données est avant tout primordiale. Cette base de données pourrait inclure les données spectrales d'autres cépages, de plusieurs millésimes, de régions différentes, de terroirs différents... afin d'établir des calibrations performantes de l'appareil selon l'indicateur de maturité que l'on souhaite estimer.

- **l'analyse sensorielle des raisins :**

Les descripteurs mis en place dans cette thèse pourraient être validés dans le cadre d'autres cépages rouges, puis ultérieurement sur des cépages blancs. Il serait intéressant de déterminer si chaque cépage possède sa propre échelle de notation ou si une échelle commune à tous les cépages peut être mise en place pour les vigneron.

Par ailleurs, les descripteurs sensoriels liés à la maturité aromatique des raisins pourraient être d'avantage développés dans le cadre des variétés rouges. Ils pourraient s'avérer pertinents pour l'élaboration de vins rouges fruités par exemple.

- **le terroir :**

Outre les résultats sur le suivi de maturité, cette thèse a permis de mettre en évidence un effet terroir. Toutes les méthodes testées ont souligné l'appartenance des baies de raisin aux différents terroirs, notamment les résultats associés à la double compression à 20 %. Il semble intéressant de poursuivre les travaux dans cette voie et d'approfondir la relation entre le type de terroir et le type de vinification possible selon la qualité du raisin. Cette notion de terroir est d'autant plus importante en zone viticole septentrionale.

Caractériser la qualité globale du raisin est un vaste projet. Les premiers éléments obtenus ici nous permettent de voir l'intérêt d'intégrer différentes disciplines, aussi bien sensorielle qu'instrumentales, dans les domaines de la biochimie, de la spectroscopie, de la rhéologie et du traitement des données (Figure VII-1).



Figure 214-1 : Caractérisation de la qualité globale du raisin

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- A -

- Abbal, P., Boulet, J. C., & Moutounet, M. (1992).** Utilisation de paramètres physiques pour la caractérisation de la véraison des baies de raisin. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 26 (4), 231-237.
- Abbot, J. A. (1994).** Firmness measurement of freshly harvested delicious apples by sensory methods, sonic transmission, magness-taylor, and compression. *Journal of the American for the Horticultural Science*, 119 (3), 510-515.
- Agati, G., Meyer, S., Matteini, P., & Cerovic, Z. G. (2007).** Assessment of Anthocyanins in Grape (*Vitis vinifera* L.) berries using a Noninvasive Chlorophyll Fluorescence Method. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (4), 1053-1061.
- Albani, J. R. (2001).** Absorption et fluorescence : principes et applications. Paris: Editions Tec&Doc, Lavoisier.
- Allais, I., Viaud, C., Pierre, A., & Dufour, E. (2004).** A rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of the texture of meat emulsions and frankfurters. *Meat Science*, 67 219-229.
- Amrani, K., Glories, Y., & Mercier, M. (1994).** Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. *Vitis*, 33, 133-138.
- Arana, I., Jaren, C., & Arazuri, S. (2005).** Maturity, variety and origin determination in white grapes (*Vitis Vinifera* L.) using near infrared reflectance technology. *Journal of NIR Spectroscopy*, 13, 349-357.
- Arnold, R. A., Noble, A., & Singleton, V. L. (1980).** Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 28 675-678.
- Asselin, C. (1992).** La maturité : l'échantillonnage et son traitement. *Progrès Agricole et Viticole*, 109 (13-14), 315-318.
- Asselin, C., & Ballester, F. F. (1992).** Une caractérisation polyphénolique des raisins et des vins de Cabernet franc : importance de l'effet terroir. *Progrès Agricole et Viticole*, 109 (19), 415-420.

- B -

- Baillo, M., & Baggiolini, M. (1993).** Les stades repères de la vigne. *Revue suisse de Viticulture et Arboriculture Horticulture*, 25 (1), 7-9.
- Barbeau, G., Morlat, R., & Asselin, C. (1998a).** Relations entre précocité de la vigne et composition des baies de divers cépages du Val de Loire. *Progrès Agricole et Viticole*, 115 (5), 106-112.
- Barbeau, G., Morlat, R., Asselin, C., Jacuet, A., & Pinard, C. (1998b).** Comportement du cépage Cabernet franc dans différents terroirs du Val de Loire. Incidence de la précocité sur la composition de la vendange en année climatique normale (exemple de 1988). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 32 (2), 69-81.
- Barnavon, L., Doco, T., Terrier, N., Ageorges, A., Romieu, C., & Pellerin, P. (2001).** Involvement of pectin methyl-esterase during the ripening of grape berries: partial cDNA isolation, transcript expression and changes in the degree of methyl-esterification of cell wall pectins. *Phytochemistry*, 58 (5), 693-701.
- Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., & Lister, S. J. (1989).** Standard normal variate transformation and detrending of near infrared diffuse reflectance spectra. *Applied Spectroscopy*, 45, 772-777.
- Belie, N. D., Pedersen, D. K., Martens, M., Bro, R., Munck, L., & Baerdemaeker, J. D. (2003).** The use of Visible and Near-Infrared reflectance measurements to assess sensory changes in Carrot Texture and Sweetness during Heat Treatment. *Biosystems Engineering*, 85 (2), 213-225.
- Bertrand, D. (2002).** La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale. *Inra Productions Animales*, 15, 209-212.
- Bertrand, D., & Dufour, E. (2006)** *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*. Paris: Editions Tec&Doc, Lavoisier.
- Bevin, C. J., Fergusson, A. J., Perry, W. B., Janik, L. J., & Cozzolino, D. (2006).** Development of a Rapid "Fingerprinting" System for Wine Authenticity by Mid-infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (26), 9713-9718.
- Billy, L., Mehinagic, E., Royer, G., Renard, C. M. G. C., Arvisenet, G., Prost, C., & Jourjon, F. (2007).** Relationship between texture and pectin composition of two apple cultivars during storage. *Postharvest Biology and Technology*, In Press.
- Biosystèmes® (1990).** Fizz : logiciel de gestion de l'analyse sensorielle et des tests consommateurs.
- Blouin, J., & Guimberteau, G. (2000).** *Maturation et maturité des raisins*. Paris: Editions Féret.
- Bodin, F. (2004).** Focus sur les études terroirs. *Extrait d'Interloire Actualités*, n°30.
- Bourne, C. (1978).** Texture profile analysis. *Food Technology*, 62-66.
- Bourne, M. (2002).** *Food Texture and viscosity: concept and measurement*. New-York: Academic Press.

- Boursiquot, J. M. (1984).** Contribution à l'étude des esters hydroxycinnamoyltartriques chez le genre *Vitis*. Recherche d'application taxonomique. Thèse de doctorat, 194 p., ENSAM, Montpellier.
- Brossaud, F. (1999).** *Composition en flavonoides des baies et des vins de Vitis Vinifera Var. Cabernet Franc*. Thèse de doctorat, 344p. UMR Vigne et Vin et UMR Biopolymères et arômes, Montpellier.
- Brossaud, F., Cheyner, V., & Noble, A. C. (2001).** Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 33-39.
- Brouillard, R. (1982)** Chemical structure of anthocyanins. In P. Markakis, *Anthocyanins as food colors* (pp 1-40). New York: Academic Press.
- Butler, L. G., Price, M. L., & Brotherton, J. E. (1982).** Vanillin assay for proanthocyanidins (Condensed tannins): modification of the solvent for estimation of the degree of polymerization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30 1087-1089.
- Byrne, C. E., Downey, G., Troy, D. J., & Buckley, D. J. (1998).** Non-destructive prediction of selected quality attributes of beef by near-infrared reflectance spectroscopy between 750 and 1098 nm. *Meat Science*, 49 (4), 399-409.

- C -

- Cadot, Y., Minana Castello, M. T., & Chevalier, M. (2006).** Flavan-3-ol compositional changes in grape berries (*Vitis vinifera* L. cv Cabernet franc) before veraison, using two complementary analytical approaches, HPLC reversed phase and histochemistry. *Analytica Chimica Acta*, 563, 65-75.
- Calo, A., Tomasi, D., Crespan, M., & Costacurta, A. (1996).** Relationship between environmental factors and the dynamics of growth and composition of the grapevine. *Acta Horticulturae*, 427, 217-231.
- Camps, C., Guillermin, P., Mauget, J. C., & Bertrand, D. (2005).** Data analysis of penetrometric force/Displacement curves for the characterization of whole apple fruits. *Journal of texture studies*, 36, 387-401.
- Camps, C. (2006).** Etude de la texture des pommes : Caractérisation des propriétés rhéologique et structurale de la texture et mesure non destructive par spectroscopie visible et proche infrarouge. Thèse de doctorat, 268 p., Université d'Angers, Angers.
- Carbonneau, A., Moueix, A., Leclair, N., & Renoux, J. L. (1991).** Proposition d'une méthode de prélèvement de raisins à partir de l'analyse de l'hétérogénéité de maturation sur un cep. *Bulletin de l'OIV*, 64, 679-690.
- Carbonneau, A., Champagnol, F., Deloire, A., & Sevilla, F. (1998).** Récolte et qualité du raisin. In C. Flanzky, (Enologie, fondements scientifiques et technologiques (pp 649-670). Paris: Ed. Technique et Documentation, Lavoisier.
- Champagnol, F. (1998).** *Critères de qualité de la vendange*. Paris : Editions Tec&Doc, Lavoisier.
- Chauchard, F., Cogdill, R., Roussel, S., Roger, J. M., & Bellon-Maurel, V. (2004).** Application of LS-SVM to non-linear phenomena in NIR spectroscopy : development of a robust and portable sensor for acidity prediction in grapes. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 71, 141-150.
- Cheyner, V., & Rigaud, J. (1986).** HPLC separation and characterisation of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 248-252.
- Coombe, B. G. (1992).** Research on development and ripening of the grape berry. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43 (1).
- Cosgrove, D. J. (2000).** Loosening of plant cell walls by expansins. *Nature*, 407, 321-326.
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., & Gishen, M. (2003).** Feasibility Study on the Use of Visible and Near-Infrared Spectroscopy Together with Chemometrics to Discriminate between Commercial White Wines of Different Varietal Origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (26), 7703-7708.
- Cozzolino, D., Esler, M. B., Damberg, R. G., Cynkar, W. U., Boehm, D. R., Francis, I. L., & Gishen, M. (2004).** Prediction of colour and pH in grapes using a diode array spectrophotometer (400-1100nm). *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 12, 105-111.
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., Lattey, K. A., Cynkar, W., Janik, L., Damberg, R. G., Francis, I. L., & Gishen, M. (2005).** Relationship between sensory analysis and near-infrared spectroscopy in Australian Riesling and Chardonnay wines. *Analytica Chimica Acta*, 539, 341-348.
- Cozzolino, D., Damberg, R. G., Janik, L., Cynkar, W. U., & Gishen, M. (2006a).** Analysis of grapes and wine by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14, 279-289.
- Cozzolino, D., Smyth, H. E., Lattey, K. A., Cynkar, W., Janik, L., Damberg, R. G., Francis, I. L., & Gishen, M. (2006b).** Combining mass spectrometry based electronic nose, visible-near infrared spectroscopy and chemometrics to assess the sensory properties of Australian Riesling wines. *Analytica Chimica Acta*, 563, 319-324.
- Curt, C., Trystram, G., & Hossenlopp, J. (2001).** Formalisation of at-line human evaluations to monitor product changes during processing integration of Human decision in the dry sausage ripening process. *Science des aliments*, 21 (6), 663-682.

Czochanska, Z., Foo, L. Y., Newman, R. H., & Porter, J. L. (1980). Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units and molecular weight. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 2278-2286.

- D -

Damberg, R. G., Kambouris, A., Francis, I. L., & Gishen, M. (2002). Rapid Analysis of Methanol in Grape-Derived Distillation Products Using Near-Infrared Transmission Spectroscopy. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50 (11), 3079-3084.

Damberg, R. G., D., C., Cynkar, W., Kambouris, A., Francis, I. L., Hoj, P. B., & Gishen, M. (2003). The use of near infrared spectroscopy for grape quality measurement. *Australian Grapegrower and Winemaker*, 476, 69-76.

Damberg, R. G., Cozzolino, D., Cynkar, W. U., Janik, L., & Gishen, M. (2006). The determination of red grape quality parameters using the LOCAL algorithm. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 14, 71-79.

Datounachvili, E. N. (1976). Some properties of grape pectin methylesterase. *Applied Biochemistry Microbiology*, 12, 36-40.

Deloire, A., Carbonneau, A., Federspiel, B., Ojeda, H., Wang, Z., & Costanza, P. (2003). La vigne et l'eau. *Progrès Agricole et Viticole*, 120, 79-90.

Downey G., Sheehan E., Delahunty C., O'Callaghan D., Guinee T., & Howard V. (2005). Prediction of maturity and sensory attributes of Cheddar cheese using near-infrared spectroscopy. *International Dairy Journal*, 15, 701-709.

Downey, M. O., Harvey, J. S., & Robinson, S. P. (2003). Analysis of tanins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 9, 15-27.

Downey, M. O., Harvey, J. S., & Robinson, S. P. (2004). The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 55-73.

Dufour, E., & Riaublanc, A. (1997). Potentiality of spectroscopic methods for the characterisation of dairy products. I-Front-face fluorescence study of raw, heated and homogenised milks. *Le Lait*, 77 (6), 657-670.

Dufour, E., Frencia, J.-P., & Kane, E. (2003). Development of a rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of fish freshness. *Food research International*, 36, 415-423.

Dufour, E., Letort, A., Laguet, A., Lebecque, A., & Serra, J. N. (2005). Investigation of variety, typicality and vintage of French and German wines using front face fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 563, 292-299.

Duprat, F., Grotte, M., Loonis, D., & Pietri, E. (2000). Etude de la possibilité de mesurer simultanément la fermeté de la chair et de l'épiderme des pommes. *Science des Aliments*, 20, 253-264.

Dzendolet, E., & Meiselman, H. L. (1967). Gustatory quality changes as a function of solution concentration. *Perception Psychologic*, 2, 29-33.

- E - F -

Engel, E. (2000). Contribution des molécules hydrosolubles non volatiles à la saveur des fromages : impact sur la saveur et interactions avec des composés odorants. Thèse de doctorat, 245 p., Science de l'alimentation, Université de Bourgogne, Dijon.

Escofier, B., & Pagès, J. (1998). *Analyses factorielles simples et multiples*. Paris: Dunod.

Esteban, M., Villanueva, M., & Lissarague, J. R. (2001). Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (*Vitis vinifera* L) grape berries during ripening. *Journal of Science and Food Agriculture*, 81, 409-420.

Fischer, R. L., & Bennet, A. B. (1991). Role of cell wall hydrolases in fruit ripening. *Plant Molecular Biology*, 24, 675-703.

Flanzy, C. (1998). Oenologie. Fondements scientifiques et technologiques. Paris: Lavoisier.

Fournand, D., Vicens, A., Sidhoum, L., Souquet, J.-M., Moutounet, M., & Cheynier, V. (2006). Accumulation and Extractability of Grape Skin Tannins and Anthocyanins at Different Advanced Physiological Stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (19), 7331-7338.

- G -

Gacon, K., Peleg, H., & Noble, A. C. (1996). II-29. Bitterness and astringency of flavan-3-OL monomers, dimers and trimers. *Food Quality and Preference*, Second Rose Marie Pangborn Memorial Symposium, 7 (3-4), 343-344.

Garvin, S., Öllinger, K., & Dabrosin, C. (2006). Resveratrol induces apoptosis and inhibits angiogenesis in human breast cancer xenografts in vivo. *Cancer Letters*, 231, 113-122.

- Geesink, G. H., Schreutelkamp, F. H., Frankhuizen, R., Vedder, H. W., Faber, N. M., Kranen, R. W., & Gerritzen, M. A. (2003).** Prediction of pork quality attributes from near infrared reflectance spectra. *Meat Science*, 65 (1), 661-668.
- Ginestar, C., Eastham, J., Gray, S., & Iland, P. (1998).** Use of Sap-flow sensors to schedule vineyard irrigation. II. Effects of Post-veraison water deficits on composition of Shiraz grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49 (4), 421-428.
- Gingleton, V. L. (1987).** Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems : observations and practical implications. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38, 69-76.
- Gishen, M., Damberg, R. G., & Cozzolino, D. (2005).** Grape and wine analysis -enhancing the power of spectroscopy with chemometrics. A review of some applications in the Australian wine industry. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 296-305.
- Goldstein, J. L., & Swain, T. (1963).** Changes in tanins in ripening fruits. *Phytochemistry*, 2, 371-383.
- Gómez, A. H., Yong He, & Pereira, A. G. (2006).** Non-destructive measurement of acidity, soluble solids and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *Journal of food engineering*, 77, 313-319.
- Gonzales-Neves, G., Charamelo, D., Balado, J., Barreiro, L., Boichichio, R., Gatto, G., Gil, G., Tessore, A., Carbonneau, A., & Moutounet, M. (2004).** Phenolic potential of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and their correspondence with wine composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 191-196.
- Gonzales-San José, M. L., Barron, L. J. R., & Diez, C. (1990).** Evolution of anthocyanins during maturation of tempranillo grape variety (*Vitis Vinifera*) using polynomial regression models. *Journal of Science and Food Agriculture*, 51, 337-343.
- Granger, C., Da Costa, J. P., Toutain, J., Barey, P., & Cansell, M. (2006).** Mapping of ice-cream formulation using front-face fluorescence spectroscopy. *International Dairy Journal*, 16, 489-496.
- Gross-Isseroff, R., & Lancet, D. (1988).** Concentration-dependent changes of perceived odor quality. *Chemical Senses*, 13, 191-204.
- Grotte, M., Cadot, Y., Poussier, A., Loonis, D., Pietri, E., Duprat, F., & Barbeau, G. (2001).** Détermination du degré de maturité des baies de raisin par des mesures physiques : aspects méthodologiques. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 35 (2), 87-98.
- Gunata, Z., Razungles, A., & Baumes, R. (1999).** Composés d'arôme des cépages muscatés. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, Hors série "La dégustation"* 129-135.
- Gurbuz, O., Gocmen, D., Dag[caron]delen, F., Gursoy, M., Aydin, S., Sahin, I., Buyukuysal, L., & Usta, M. (2007).** Determination of flavan-3-ols and trans-resveratrol in grapes and wine using HPLC with fluorescence detection. *Food Chemistry*, 100 (2), 518-525.
- Guyot, C., & Dupraz, P. (2004).** Déguster les baies pour suivre la maturité des raisins. *Revue suisse Vitic. Arboric. Hortic.*, 36 (4), 231-234.

- H - I -

- Habertson, J. F., & Spayd, S. (2006).** Measuring phenolics in winery. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57 (3), 280-288.
- Herrera, J., Guesalaga, A., & Agosin, E. (2003).** Shortwave-near infrared spectroscopy for non-destructive determination of maturity of wine grapes. *Measurement Science and Technology*, 14 689-697.
- Hrazdina, G., Parsons, G., & Mattick, L. (1984).** Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 35, 220-227.
- INAO (2007).** Définitions : l'Appellation d'Origine contrôlée, rôle de l'INAO. Site internet de l'INAO. <http://www.inao.gouv.fr/>.
- Interloire (2007).** Carte des millésimes. http://www.vinsvalde Loire.fr/vins_vdl/.
- Ishimaru, M., Smith, D. L., Gross, K. C., & Kobayashi, S. (2007).** Expression of three expansin genes during development and maturation of Kyoho grape berries. *Journal of Plant Physiology*, In Press.
- ISO (1992)** Norme ISO 5492 - Analyse sensorielle - Vocabulaire. In AFNOR, *Analyse sensorielle* (pp 9-30). Paris: AFNOR.
- ISO (1993)** Norme ISO 8586-1 - Analyse sensorielle -Guide général pour la sélection, l'entraînement et le contrôle des sujets - Partie 1. In AFNOR, *Analyse sensorielle* (pp 67-82). Paris : AFNOR.
- ISO (1994)** Norme ISO 11035 - Analyse sensorielle - Recherche et sélection de descripteurs pour l'élaboration d'un profil sensoriel, par approche multidimensionnelle. In AFNOR, *Analyse sensorielle* (pp 517-546). Paris : AFNOR.
- Jang, M. S., Cai, E. N., Udeani, G. O., Slowing, K. V., Thomas, C. F., Beecher, C. W. W., Fong, H. H. S., Farnworth, N. R., Kinghorn, A. D., Mehta, R. G., Miin, R. C., & Pezzuto, J. M. (1997).** Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes. *Sciences des aliments*, 275, 218-220.

- J -

- Jackman, R. L., & Stanley, D. W. (1995).** Perspective in the textural evaluation of plants foods. *Trends in Food Science & Technology*, 6.
- Janik, L. J., Cozzolino, D., Damberg, R., Cynkar, W., & Gishen, M. (2007).** The prediction of total anthocyanin concentration in red-grape homogenates using visible-near-infrared spectroscopy and artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta*, 594 (1), 107-118.
- Jaren, C., Ortuno, J. C., Arazuri, S., Arana, J. I., & Salvadores, M. C. (2001).** Sugar determination in grapes using nir technology. *International Journal of Infrared and millimeter Waves*, 22 (10), 1521-1530.
- Jeandet, P., Bessis, R., & Gautheron, B. (1991).** The production of resveratrol (3,5, 4'-trihydroxystibene) by grape berries in different developmental stages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42, 41-46.
- Jourjon, F., Morlat, R., & Seguin, G. (1991).** Caractérisation des terroirs viticoles de la Moyenne Vallée de la Loire. Parcelles expérimentales, Climat, Sols et Alimentation en eau de la vigne. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 25 (4), 179-202.
- Jourjon, F., Morlat, R., & Seguin, G. (1992).** Développement de la vigne et maturation du raisin dans différents terroirs viticoles de la Moyenne Vallée de la Loire. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 26 (2), 51-62.

- K -

- Karoui, R., & Dufour, É. (2003).** Dynamic testing rheology and fluorescence spectroscopy investigations of surface to centre differences in ripened soft cheeses. *International Dairy Journal*, 13, 973-985.
- Karoui, R., Bosset, J. O., Mazerolles, G., Kulmyrzaev, A., & Dufour, E. (2005).** Monitoring the geographic origin of both experimental French Jura hard cheeses and Swiss Gruyère and L'Etivaz PDO cheeses using mid-infrared and fluorescence spectroscopies : a preliminary investigation. *International Dairy Journal*, 15 275-286.
- Karoui, R., Cartaud, G., & Duffour, E. (2006a).** Front-Face Fluorescence Spectroscopy as a rapid and nondestructive tool for differentiating various cereal products: a preliminary investigation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2027-2034.
- Karoui, R., & Dufour, E. (2006b).** Prediction of the rheology parameters of ripened semi-hard cheeses using fluorescence spectra in the UV and visible ranges recorded at a young stage. *International Dairy Journal*, 15, 275-286.
- Karoui, R., Thomas, E., & Dufour, E. (2006c).** Utilisation of a rapid technique based on front-face fluorescence spectroscopy for differentiating between fresh and frozen-thawed fish fillets. *Food research International*, 39, 349-355.
- Karoui, R., Pillonel, L., Schaller, E., Bosset, J.-O., & De Baerdemaeker, J. (2007).** Prediction of sensory attributes of European Emmental cheese using near-infrared spectroscopy: A feasibility study. *Food Chemistry*, 101, 1121-1129.
- Kavdir, I., Lu, R., Ariana, D., & Ngouajio, M. (2007).** Visible and near-infrared spectroscopy for nondestructive quality assessment of pickling cucumbers. *Postharvest Biology and Technology*, In Press.
- Keller, M., & Hrazdina, G. (1998).** Interaction of nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison. II. Effects on anthocyanin and phenolic development during grape ripening. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49 (3), 341-349.
- Kennedy, J. A. (2002).** Understanding grape berry development.
- Kennedy, J. A., Matthews, M. A., & Waterhouse, A. L. (2002).** Effect of maturity and wine water status on grape skin and wine flavonoids. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53 (4), 268-274.
- Kulmyrzaev, A., Dufour, É., Noël, Y., Hanafi, M., Karoui, R., Qannari, E. M., & Mazerolles, G. (2005).** Investigation at the molecular level of soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics—relationships with rheology properties. *International Dairy Journal*, 15, 669-678.

- L -

- Lakowicz, J. R. (1983).** Fluorophores. In J. R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy (pp 63-93). New York: Plenum Press.
- Lana, M. M., Tijssens, L. M. M., & Kooten, O. V. (2005).** Effects of storage temperature and fruit ripening on firmness of fresh cut tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, 35, 87-95.
- Langcake, P., & Pryce, R. J. (1976).** The production of resveratrol by *Vitis Vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury. *Physiology Plant Pathology*, 9, 77-86.
- Lawless, H. T. (1986).** Sensory interactions in mixtures. *Journal of Sensory Studies*, 1, 259-274.
- Lee, C. B., & Lawless, H. T. (1991).** Time course of astringent sensations. *Chemical Senses*, 16, 225-238.

- Lee, C. Y., & Bourne, C. (1980).** Changes in grape firmness during maturation. *Journal of texture studies*, 11, 163-171.
- Leroy, B., Lambotte, S., Dotreppe, O., Lecocq, H., Istasse, L., & Clinquart, A. (2004).** Prediction of technological and organoleptic properties of beef Longissimus thoracis from near-infrared reflectance and transmission spectra. *Meat Science*, 66 (1), 45-54.
- Lespinasse, N., Scandella, D., Vaysse, P., & Navez, B. (2002)** *Mémento évaluation sensorielle des fruits et légumes frais*. Paris: CTIFL.
- Lesschaeve, I. (1997).** Etude des performances de sujets effectuant l'analyse descriptive quantitative de l'odeur ou de l'arôme de produits alimentaires. Recherche de liens entre épreuves de sélection et épreuves de profil. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon.
- Lesschaeve, I., & Noble, A. (2005).** Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences. *American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 330S-5S.
- Letaief, H. (2007).** Application of chemical-physical and mechanical tests for the definition of wine grape quality. Thèse de doctorat, Università degli studi di torino, Italy.
- Letaief, H., Rolle, L., & Gerbi, V. (2007a).** Mechanical behavior of wine grapes under compression tests. *American Journal of Enology and Viticulture*, in press.
- Letaief, H., Rolle, L., Zeppa, G., & Gerbi, V. (2007b).** Assessment of the grape skin hardness by puncture test. *Journal of the science of food and Agriculture*, In press.
- Levy, C. (1999).** Elaboration de méthodologies adaptées à l'étude de la dynamique des préférences, application aux boissons. Thèse de doctorat, 302p., Université de Bourgogne, Dijon.
- Le Moigne, M., Maury, C., Bertrand, D., & Jourjon, F. (2008).** Sensory and instrumental characterisation of Cabernet Franc grapes according to ripening stages and growing location. *Food Quality and Preference*, 19 (2), 220-231.
- Liu, Y., Lyon, B. G., Windham, W. R., Realin, i. C. E., Pringle, T. D. D., & Duckett, S. (2003).** Prediction of color, texture, and sensory characteristics of beef steaks by visible and near infrared reflectance spectroscopy. A feasibility study. *Meat Science*, 65 1107-1115.
- Lovasz, T., Meresz, P., & Salgo, A. (1994).** Application of near infrared transmission spectroscopy for the determination of some quality parameters of apples. *Journal Near Infrared Spectroscopy*, 2, 213-221.
- Lu, R., & Peng, Y. (2005).** Comparison of multispectral scattering and Visible/NIR spectroscopy for predicting apple fruit firmness. In *Proceedings of the Fruitic 05* (pp 493-501), Montpellier.
- Lu, Y. R., & Foo, L. Y. (1999).** The polyphenol constituents of grape pomace. *Food Chemistry*, 65, 1-8.

- M -

- Marteau, G., Scheur, J., & Olivieri, C. (1963).** Le rôle des enzymes pectolytiques du raisin ou de préparations commerciales dans le processus de la clarification des jus. *Annales de technologie Agricole*, 12, 155-176.
- Martinez, L. (2002).** La dégustation des baies de raisin. *Revue des Oenologues*, 105, 19-21.
- Mazerolles, G., Devaux, M. F., Dufour, E., Qannari, E. M., & Courcoux. (2002).** Chemometric methods for the coupling of spectroscopic techniques and for the extraction of the relevant information contained in the spectral data tables. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 63 (1), 57-68.
- Mazerolles, G., Hanafi, M., Dufour, E., Bertrand, D., & Qannari, E. M. (2006).** Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 81 (1), 41-49.
- Mazza, G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., & Ewert, B. (1999).** Anthocyanins, phenolics, and color of cabernet franc, merlot and pinot noir wines from british columbia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4009-4017.
- Mc Glone V.A., & Kawano S. (1998).** Firmness, dry-matter and soluble-solids assessment of postharvest kiwifruit by NIR spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 13, 131-141.
- Mc Glone V.A., Jordan R.B., Seelye R., & Martinsen P.J. (2002).** Comparing density and NIR methods for measurement of KiwiFruit dry matter and soluble solids content. *Postharvest Biology and Technology*, 26, 191-198.
- Mc Glone, V. A., Jordan, R. B., & Martinsen, P. J. (2002).** Vis/NIR estimation at harvest of pre- and post-storage quality indices for "Royal Gala" apple. *Postharvest Biology and Technology*, 25, 135-144.
- Mc Leod, P., Sauvageot, F., & Köster, E. P. (1998)** Les caractéristiques d'une réponse sensorielle. In Lavoisier Tec & Doc, *Evaluation sensorielle ; manuel méthodologique* (pp 5-30). Londres, Paris, New York: SSHA.
- McLaughlin, N. B., & Pitt, R. E. (1984).** Failure characteristics of apple tissue under cyclic loading. *Transactions of the ASAE*, 311-320.
- Mehinagic, E., Royer, G., Bertrand, D., Symoneaux, R., Laurens, F., & Jourjon, F. (2003).** Relationship between sensory analysis, penetrometry and visible NIR spectroscopy of apples belonging to different cultivars. *Food Quality and preference*, 14, 473-484.

- Mehinagic, E., Royer, G., Symoneaux, R., Bertrand, D., & Jourjon, F. (2004).** Prediction of the sensory quality of apples by physical measurements. *Postharvest Biology and Technology*, 34, 257-269.
- Meilgaard, M. C., Civille, G. V., & Carr, B. T. (1991).** *Sensory evaluation techniques*. London: CRC Press.
- Micard, V. (1996).** *Optimisation de la dégradation enzymatique des pulpes de betterave. Séparation et caractérisation des produits*. Thèse de doctorat, Sciences alimentaires, Université de Paris VII et Paris XI, ENSIA, Nantes.
- Montealegre, R., Romero Peces, R., Chacon Vozmediano, J. L., Martinez Gascuena, J., & Garcia Romero, E. (2006).** Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *Journal of Food Composition and Analysis Biodiversity and nutrition: a common path*, 19 (6-7), 687-693.
- Morlat, R., & Hardy, P. (1986).** Résultats concernant les variations de précocité de la vigne dans le Val de Loire. Importance du pédoclimat thermique. In *Proceedings of the 3ème symposium Physiol. Vigne* (pp 332-338), Bordeaux.
- Morlat, R. (1989).** Le terroir viticole : contribution à l'étude de sa caractérisation et de son influence sur les vins. Application aux vignobles rouges de Moyenne Vallée de la Loire. Thèse de doctorat, 289 p., Université de Bordeaux II, Bordeaux.
- Morlat, R., Jacquet, A., & Asselin, C. (1997).** Variabilité de la précocité de la vigne en Val de Loire : rôle du terroir et du millésime, conséquences sur la composition de la baie. *Revue Française d'oenologie*, 165, 11-22.
- Multon, J. L., & Davenas, J. (1985)** Qu'est ce que la qualité d'un produit alimentaire et quels en sont les opérateurs ? In Editions Tec&Doc, *La qualité des produits alimentaires, Politique, Incitations, Gestion et Contrôle* (pp 1-26). Paris: Lavoisier.

- N - O - P -

- Nicolai, B. M., Beullens, K., Bobelyn, E., Peirs, A., Saeys, W., Theron, K. I., & Lammertyn, J. (2007).** Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 46 (2), 99-118.
- Nicolai, B. M., Verlinden, B. E., Desmet, M., Saevels, S., Saeys, W., Theron, K., Cubeddu, R., Pifferi, A., & Torricelli, A. (2008).** Time-resolved and continuous wave NIR reflectance spectroscopy to predict soluble solids content and firmness of pear. *Postharvest Biology and Technology*, 47 (1), 68-74.
- Novalés, B. (1996).** Potentialités de la spectroscopie et de l'analyse d'images en fluorescence pour l'étude de produits complexes dans le domaine agro-alimentaire. Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, Compiègne.
- Ojeda, H., Andary, C., Kraeva, E., Carbonneau, A., & Deloire, A. (2002).** Influence of pre-and postvéraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 261-267.
- Pagès, J., & Husson, F. (2001).** Inter-laboratory comparison of sensory profiles: methodology and results. *Food Quality and Preference*, 12 (5-7), 297-309.
- Palomo, E. S., Diaz-Maroto, M. C., Vinas, M. A. G., Soriano-Perez, A., & Perez-Coello, M. S. (2007).** Aroma profile of wines from Albillo and Muscat grape varieties at different stages of ripening. *Food Control*, 18 (5), 398-403.
- Parker, C. A. (1968)** Photoluminescence of solutions with applications to photochemistry and analytical chemistry. Amsterdam London and New-York: Elsevier Pub. Comp.
- Peleg, H., & Noble, A. C. (1995).** Perceptual properties of benzoic acid derivatives. *Chemical Senses*, 20, 393-400.
- Pellerin, P., & Cabanis, J. C. (1998).** Les glucides. In Editions Tec&Doc, *Oenologie : fondements scientifiques et technologiques* (pp 62). Paris: Lavoisier.
- Pena-Neira, A., Duenas, M., Duarte, A., Hernandez, T., Estrella, I., & Loyola, E. (2004).** Effects of ripening stages and of plant vegetative vigor on the phenolic composition of grapes (*Vitis vinifera* L.) cv. Cabernet Sauvignon in the Maipo Valley (Chile). *Vitis*, 43 (2), 51-57.
- Perez-Magarino, S., & Gonzalez-SanJose, M. L. (2004).** Evolution of Flavanols, Anthocyanins, and Their Derivatives during the Aging of Red Wines Elaborated from Grapes Harvested at Different Stages of Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (5), 1181-1189.
- Perrin, L., Symoneaux, R., Maitre, I., Asselin, C., Jourjon, F., & Pages, J. (2008).** Comparison of three sensory methods for use with the Napping(R) procedure: Case of ten wines from Loire valley. *Food Quality and Preference*, 19 (1), 1-11.
- Peynaud, E., & Blouin, J. (2006)** Le goût du vin, le grand livre de la dégustation. Paris: Dunod.
- Price, S. F., Breen, P. J., Vallado, M., & Watson, B. T. (1995).** Cluster sun exposure and quercetin in pinot noir grapes and wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 187-194.
- Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., & Moutounet, M. (1994).** Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36 (3), 781-784.

- Q -

- Qannari, E. M., Courcoux, P., & Maunit, A. (1997).** Analyse d'un ensemble de tableaux; applications aux données sensorielles et de préférence. In *Proceedings of the 5ème journées Agro-Industrie et Méthodes statistiques* (pp 10-17), Versailles.
- Qannari, E. M., Wakeling, I., Courcoux, P., & MacFie, H. J. H. (2000).** Defining the underlying sensory dimensions. *Food Quality and Preference*, 11, 151-154.
- Qannari, E. M., Courcoux, P., & Vigneau, E. (2001).** Common components and specific weights analysis performed on preference data. *Food Quality and Preference*, 12 (5-7), 365-368.
- Qingyun, L., Yeming, C., Mikami, T., Kawano, M., & Zaigui, L. (2007).** Adaptability of four-samples sensory tests and prediction of visual and near-infrared reflectance spectroscopy for Chinese indica rice. *Journal of Food Engineering*, 79 (4), 1445-1451.

- R -

- Ribereau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Doneche, B., & Lonvaud, A. (1998)** *Traité d'œnologie, Microbiologie du vin et vinification*. Paris: Dunod.
- Richard, H. (1992)** *Les arômes alimentaires*. Paris: Editions Tec&Doc, Lavoisier.
- Rigaud, J., Perez-Ilzarbe, X., RicardodaSilva, J. M., & Chenyer, V. (1991).** Micro method for the identification of proanthocyanidin using thiolysis monitored by high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatography*, 540, 401-405.
- Robichaud, J. L., & Noble, A. C. (1990).** Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal of Science and Food Agriculture*, 53, 343-353.
- Robin, J. P., Abbal, P., & Flanzy, C. (1996).** La fermeté des baies de raisins: définition d'un indice de fermeté, corrélation avec les modifications de couleur et application à la détection précoce de la véraison. In 5th Symposium International d'œnologie de Bordeaux, pp 109-114.
- Robin, J. P., Abbal, P., & Salmon, J. M. (1997).** Fermeté et maturation de raisin. Définition et évolution de différents paramètres rhéologiques au cours de la maturation. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 31 (3), 127-138.
- Rockman, D., Guinard, J.-X., & O'Mahony, M. (1967).** Eliminating artefacts in the study of singularity /mixdness of taste stimuli. *Journal of Sensory Studies*, 12, 181-193.
- Roggero, J. P., Coen, S., & Ragonet, B. (1986).** High performance liquid chromatography survey on changes in pigment content in ripening grapes of Syrah. An approach to anthocyanin metabolism. *American Journal of Enology and Viticulture*, 37, 77-83.
- Roggero, J. P., Larice, J. L., Rocheville Divorne, C., Archier, P., & Coen, S. (1988).** Composition anthocyanique des cépages I : essai de classification par analyses en composantes principales et par analyse discriminante. *Revue Française d'œnologie*, 112, 41-48.
- Rolls, A. T. (2000).** The orbital Cortex and reward. *cerebral cortex*, 10, 284-294.
- Rose, J. K. C., & Bennett, A. B. (1999).** Cooperative disassembly of the cellulose-xyloglucan network of plant cell walls: parallels between cell expansion and fruit ripening. *Trends in Plant Science*, 4 (5), 176-183.
- Rotter, B. (2004).** Fruit maturity assessment. <http://www.brsquared.org/wine/>.
- Roudot, A. C. (1996).** Essai d'interprétation physique des mesures de pénétrométrie sur fruits et légumes. *I.A.A.*, 428.
- Roudot, A. C. (2002).** Rhéologie et analyse de texture des aliments. Paris: Lavoisier.
- Roujou de Boubée, D., Van Leeuwen, C., & Dubourdieu, D. (2000).** Organoleptic impact of 2-methoxy-3-isobutylpyrazine on red Bordeaux and Loire wines. Effect on environmental conditions on concentrations in grapes during ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (10), 4830-4834.
- Rousseau, J., & Delteil, D. (2000).** Présentation d'une méthode d'analyse sensorielle des raisins : principe, méthode et grille d'interprétation. *Revue Française d'œnologie*, 183, 10-13.
- Rousseau, J. (2001).** Suivi de la maturité des raisins par analyse sensorielle descriptive quantifiée des baies. Relation avec les profils sensoriels des vins et les attentes des consommateurs. *Bulletin de l'OIV*, 849-850, 719-728.
- Rousseau, J. (2002).** L'analyse sensorielle du raisin : les caractéristiques du grenache en région rhonadienne. *Guide de la vinification rhonadienne*.
- Ruoff, K., Karoui, R., Dufour, E., Luginbuhl, W., Bosset, J.-O., Bogdanov, S., & Amados, R. (2005).** Authentication of the Botanical Origin of Honey by Front-Face Fluorescence Spectroscopy. A preliminary Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 1343-1347.
- Ryan, J.-M., & Revilla, E. (2003).** Anthocyanin Composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo Grapes at Different Stages of Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (11), 3372-3378.

- S -

- Sarni-Manchado, P., & Cheynier, V. (2006)** *Les polyphénols en agro-alimentaire*. Paris: Editions Tec&Doc, Lavoisier.
- Sato, I., Yamane, H., Hirakawa, N., Otake, K., & Yamada, M. (1997)**. Varietal differences in the texture of grape berries measured by penetration tests. *Vitis*, 36 (1), 7-10.
- Schmilovitch, Z., Mizrach, A., Hoffman, A., Egozi, H., & Fuchs, Y. (2000)**. Determination of mango physiological indices by near-infrared spectrometry. *Postharvest Biology and Technology*, 19, 245-252.
- Schneider, R., Razungles, A., Charrier, F., & Baumes, R. (2002)**. Effet du site, de la maturité et de l'éclairage des grappes sur la composition aromatique des baies de *Vitis vinifera* L. cv. Melon B. dans le vignoble du Muscadet. *Bulletin de l'OIV*, 270- 282.
- Seguin, G. (1994)**. Incidences de l'alimentation en eau de la vigne, appréciée par l'état hydrique du feuillage, sur le développement de l'appareil végétatif et la maturation du raisin (*Vitis vinifera* var. cabernet franc Saint Emillion 1990). *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28, 81-110.
- Shao, Y., He, Y., Gomez, A. H., Pereir, A. G., Qiu, Z., & Zhang, Y. (2007)**. Visible/near infrared spectrometric technique for nondestructive assessment of tomato 'Heatwave' (*Lycopersicon esculentum*) quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 81 (4), 672-678.
- Sirisomboon, P., Tanaka, M., Fujita, S., & Kojima, T. (2007)**. Evaluation of pectin constituents of Japanese pear by near infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering*, 78 (2), 701-707.
- Sorensen, L. K., & Jepsen, R. (1998)**. Assessment of Sensory Properties of Cheese by Near-infrared Spectroscopy. *International Dairy Journal*, 8 (10-11), 863-871.
- Souquet, J.-M., Cheynier, V., Brossaud, F., & Moutounet, M. (1996)**. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*, 43 (2), 509-512.
- Spayd, S., Tarara, J., Mee, D., & Ferguson, J. (2002)**. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis Vinifera* cv. Merlot berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53 (3), 171-182.
- Stampanoni, C. R. (1994)**. The use of standardized flavor languages and quantitative flavor profiling technique for flavored dairy products. *Journal of Sensory Studies*, 9, 383-400.
- Su, C., & Singleton, V. (1969)**. Identification of three flavan-3-ols from grapes. *Phytochemistry*, 8, 1553-1558.
- Szczesniak, A. S. (2002)**. Texture is a sensory property. *Food Quality and preference*, 13, 215-225.

- T -

- Thorgnate, J. H., & Noble, A. C. (1995)**. Sensory evaluation of bitterness and astringency of 3R(-)-epicatechin and 3S(+)-catechin. *Journal of Science and Food Agriculture*, 67, 531-535.
- Thorgnate, J. H. (1997)**. The physiology of human sensory response to wine: a review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48 (3).
- Thybo, A. K., Bechmann, I. E., Martens, M., & Engelsen, S. B. (2000)**. Prediction of Sensory Texture of Cooked Potatoes using Uniaxial Compression, Near Infrared Spectroscopy and Low Field 1H NMR Spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 33 (2), 103-111.
- Tomasi, D., Calo, A., Biscaro, S., Vettorello, G., Panero, L., & Di Stefano, R. (1999)**. Influence des caractéristiques physiques du sol sur le développement de la vigne dans la composition polyphénolique et anthocyanique des raisins et la qualité du vin de Cabernet Sauvignon. *Bulletin de l'OIV*, 819, 321-337.
- Tregoat, O., Van Leeuwen, C., Choné, X., & Gaudillère, J. (2002)**. Etude du régime hydrique et de la nutrition azotée de la vigne par des indicateurs physiologiques. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 36 (3), 133-142.
- Tucker, G. A., & Grierson, D. (1987)**. Fruit ripening. *The Biochemistry of Plant*, 12, 265-317.

- U - V -

- Van de Wel, H., & Loeve, K. (1972)**. Isolation and characterization of thaumatin I and II, the sweet-tasting proteins from *Thaumatococcus danielli* benth. *European Journal of Biochemistry*, 31, 221-225.
- Verette, E., Noble, A., & Somers, T. C. (1988)**. Hydroxycinnamates of *Vitis vinifera* : sensory assessment in relation to bitterness in white wines. *Journal of the science of food and Agriculture*, 45, 267-272.
- Vidal, S., Francis, L., Guyot, S., Marnet, N., Kwiatkowski, M., Gawel, R., Cheynier, V., & Waters, E. J. (2003)**. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of Science and Food Agriculture*, 83, 564-573.
- Vidal, S., Haysaka, Y., Meudec, E., Cheynier, V., & Skouroumounis, G. (2004)**. Fractionation of grape anthocyanin classes using multilayer coil countercurrent chromatography with step gradient elution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 713-719.
- Vinas, P., Lopez-Erroz, C., Marin-Hernandez, J. J., & Hernandez-Cordoba, M. (2000)**. Determination of phenols in wines by liquid chromatography with photodiode array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 871 (1-2), 85-93.

Vivas, N., Glories, Y., Lagune, L., Saucier, C., & Augustin, M. (1994). Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au p-diméthylaminocinnamaldéhyde. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 28, 319-336.

- W - Y - Z -

Watada, A. E., Massie, D. R., & Abbott, J. A. (1985). Non-destructive tests on the prediction of apple fruit flesh firmness and soluble solids content on tree and in shelf life. *Journal of food quality*, 7, 219-226.

Waterhouse, A. L., & Lamuela-Raventos, R. M. (1994). The occurrence of piceid, a stilbene glucoside, in grape berries. *Phytochemistry*, 37 (2), 571-573.

Williams, P. C., & Sobering, D. C. (1993). Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1, 25-32.

Wold, H. (1966) Non linear estimation by iterative least squares procedures. In J. Neyman and F. David, *Research papers in statistics* (pp 411-444). London: John & Wiley sons.

Wulf, L. W., & Nagel, C. W. (1976). Analysis of phenolic acids and flavonoids by high pressure liquid chromatography. *Journal of chromatography*, 116, 271-279.

Wulf, L. W., & Nagel, C. W. (1980). Identification and changes of flavonoids in Merlot and Cabernet Sauvignon wines. *Journal of food science*, 45, 479-484.

Yokotsuka, K., Nagao, A., Nakazawa, K., & Sato, M. (1999). Changes in anthocyanins in berry skins of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes grown in two soils modified with limestone or oyster shell versus a native soil over two years. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 1-12.

Zannoni, M. (1997). Approaches to translation problems of sensory descriptors. *Journal of Sensory Studies*, 12, 239-253.

RECHERCHE DE MESURES INNOVANTES POUR SUIVRE LA QUALITE DU RAISIN DE CABERNET FRANC PENDANT SA MATURATION

Résumé :

Les professionnels de la filière vin sont à la recherche de méthodes globales pour suivre la maturité du raisin et ainsi en déterminer la qualité à la vendange pour l'élaboration de leurs vins. Dans ce contexte, le principal objectif de ce travail est de rechercher des méthodes sensorielle et instrumentales innovantes pour suivre globalement la maturation des baies de raisin de Cabernet franc.

La spectroscopie VisNIR et l'analyse sensorielle des baies de raisin apparaissent comme les méthodes les plus prometteuses en terme de suivi de maturation pour la filière vin. La technique de double compression à 20 % n'est en revanche pas appropriée pour suivre la maturité « texturale ». D'autres techniques mécaniques destructives pourraient cependant être envisagées comme la pénétrométrie. La spectroscopie de fluorescence a permis de suivre la maturité phénolique du raisin. Mais, cette méthode doit être optimisée pour gagner en précision.

Une méthode capable de caractériser la qualité globale du raisin a également été recherchée. La spectroscopie VisNIR et les descripteurs sensoriels permettent de caractériser les différents aspects de la qualité globale du raisin pendant sa maturation. Ces deux techniques permettent en effet une caractérisation en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». La méthode d'analyse sensorielle des baies de raisin est en cours de transfert vers les professionnels de la filière afin d'obtenir un outil d'aide à la décision pour déterminer la date de vendange. La mise au point d'un appareil portable de spectroscopie VisNIR pourrait quant à elle être envisagé afin de réaliser des mesures directes dans les parcelles.

Mots-clé :

spectroscopie VisNIR, spectroscopie de fluorescence, mesures mécaniques, composés phénoliques, analyse sensorielle.

RESEARCH OF NOVEL METHODS TO FOLLOW CABERNET FRANC GRAPE QUALITY DURING MATURATION

Summary:

Wine professionals are interested in global methods to follow grape maturation in order to determine grape quality at harvest. Such methods could provide useful for the elaboration of quality wines. In such context, the main objective of this work was to investigate novel sensory and instrumental methods to follow overall maturation of Cabernet franc grapes.

VisNIR spectroscopy and sensory analysis of grapes appeared the most promising methods of the wine industry to follow maturation. Nevertheless, two-phase compression of berries at 20 % rate was not an appropriate method for the determination of textural maturity. Other destructive techniques, such as penetrometry, could however be interesting. Fluorescence spectroscopy allowed to follow phenolic maturity of grapes but requires optimisation in order to become more precise.

A method able of global grape quality characterisation was also investigated. VisNIR spectroscopy and sensory descriptors provided characterisation of the different quality aspects of grape during maturation. Indeed, both methods described technologic, phenolic, aromatic and "textural" maturities. The sensory method is actually being transferred to wine professionals and could become a helpful decision tool for harvest date determination. Moreover, a portable VisNIR spectroscopy device could be developed to realise direct measurements in the fields.

Keywords:

VisNIR spectroscopy, fluorescence spectroscopy, Rheological measurements, phenolic compounds, sensory analysis.