Année 2011

N° d'ordre 1085

ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS

Spécialité : Sciences Agroalimentaires

ETUDE DE L'EVOLUTION ET DE L'EXTRACTIBILITE DES COMPOSES PHENOLIQUES DU RAISIN EN MILIEU HYDROALCOOLIQUE PENDANT LA MATURATION – LIEN AVEC LES PROPRIETES MECANIQUES DE LA BAIE

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement

le 25 Janvier 2011
à Angers

par **Imen Zouid**

Devant le jury ci-dessous :

M. Pierre-Louis TEISSEDRE	Rapporteur	Professeur, Université Victor Segalen Bordeaux 2
M. Christophe DERAIL	Rapporteur	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. Gérard CUVELIER	Examinateur	Professeur, ENSIA de Massy
M. Thierry DOCO	Examinateur	Chargé de Recherche, INRA Montpellier
M. Michel CHEVALIER	Invité	Maitre de Conférences, Université d'Angers

Directeur de thèse : Mme Frédérique JOURJON

Encadrant de thèse : M. René SIRET

Laboratoire d'accueil :
Laboratoire GRAPPE Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers

A l'âme de mon père

L'homme dont j'ai souhaité la présence à ma soutenance afin d'assister à la réalisation d'un de ses rêves, mais le destin en a décidé autrement. Que dieu ait ton âme !

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire Grappe de l'ESA d'Angers. Je tiens à remercier les directrices passées et présentes, Madame Frédérique Jourjon et Mademoiselle Emira Mehinagic pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire. Je remercie également Monsieur René Siret pour m'avoir encadrée tout au long de ma thèse. Un grand merci à Madame Frédérique Jourjon, ma directrice de thèse, qui m'a fait confiance tout au long de ces trois années. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance et ma gratitude pour leurs conseils, leurs critiques constructives et leurs rôles majeurs dans la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux différents membres du jury : à Monsieur Pierre Louis Teissedre et à Monsieur Christophe Derail, pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail et à Monsieur Gérard Cuvelier et à Monsieur Thierry Doco pour avoir accepté d'en être examinateurs.

Je fais également part de ma reconnaissance aux membres de mon comité de thèse qui ont apporté un regard extérieur ainsi que de précieux conseils qui ont permis d'améliorer la qualité de ce travail. C'est avec grand plaisir que je remercie Monsieur Michel Chevalier pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je suis aussi très reconnaissante à Monsieur Daniel Picque pour m'avoir écoutée et aidée à surmonter mes craintes. Je tiens à remercier Monsieur Luca Rolle et toute son équipe pour m'avoir accueilli « moi et mes grappes » et pour tout le temps qu'il a su m'octroyer durant mon séjour à Turin. Merci également à Monsieur Yves Cadot pour toutes les informations passées, avec sa grande expérience dans le domaine des composés phénoliques.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire Grappe : Isabelle, Dominique, Véronique, Céline, l'équipe technique à laquelle je voudrais associer Ronan Symoneaux qui m'a bien aidé à résoudre tous les problèmes techniques et qui a réalisé les macros indispensables pour ce travail. Je tiens tout spécialement à remercier Corinne, toujours prête à rendre service, pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble ; nos discussions vont profondément me manquer. Merci à Isabelle pour ces attentions quotidiennes. Merci à Dominique (les moments en ta compagnie resteront mémorables). Merci à tous les doctorants ainsi que les nouveaux arrivants que j'ai côtoyés au cours de

mes trois années de thèse. Enfin vous m'avez tous beaucoup appris tant sur le plan scientifique que sur le plan humain (ne changez rien, absolument rien). Je tiens également à remercier Emmanuel Madieta pour son aide précieuse et toutes les suggestions à l'égard de ce travail.

Un grand merci à ma mère, qui même de loin n'a cessé de m'encourager tout au long de ma thèse, à mes deux petits frères Amine et Hamdan pour leur précieux soutien et tous les fous rires qu'on a partagé (Je mange bien, je bois bien et je dors bien lol !). Enfin, une pensée pour celui sans qui je n'aurais jamais fini ce travail et qui partagera ma vie encore pendant longtemps : Sahbi. Sache que je suis et je serai toujours fière de t'avoir à mes cotés. Mille fois merci…

Valorisations des travaux de Recherche

Cette thèse a fait l'objet de publications, de communications orales et de posters :

Articles à comité de lecture :

Zouid I., Siret R., Mehinagic E., Maury C., Chevalier M. et Jourjon F., 2010. Evolution of grape berries during ripening : investigations into the links between their mechanical properties and the extractability of their skin anthocyanins. *Journal International de la Vigne et du Vin,* 44, 87-99.

Zouid I., Siret R., Jourjon F., Mehinagic E. et Rolle L., 2010. Anthocyanins extractability of Cabernet Franc grapes in relation to both physical and mechanical berries properties. *Journal European Food Research and Technology.* (En cours).

Articles de vulgarisation :

Zouid I., Siret R., Letaief H., Maury C. et Jourjon F., 2008. Variation de la texture du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation. *Infowine,* Newsletter n°15, novembre 2008.

Siret R., I. Zouid, C. Maury et Jourjon F., 2009. Etude de la variation de la texture du raisin Cabernet Franc en lien avec l'extractibilité des composés phénoliques: vers un nouvel indicateur de la maturité. *Rhône en VO*, Ed : Institut Rhodanien, 36-42.

Zouid I., Siret R., Mehinagic E., Maury C. et Jourjon F., 2010. Etude des propriétés mécaniques des baies de Cabernet Franc pendant la maturation : lien avec l'évolution des anthocyanes et leur rétractibilité en solution hydroalcoolique. *Revue suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture.* (Accepté pour publication).

Communications orales dans des congrès :

Zouid I., Siret R., Letaief H., Maury C. et Jourjon F., 2008. Variation de la texture du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation. Colloque International de l'OIV, 15-20 Juin 2008, Italie.

Madieta E., Zouid I., Siret R. et Jourjon F., 2008. Extraction of phenolic compound from grape fruit. A Comparison between a 3D FEM model and experimental results. COMSOL 2008, 4 -6 Novembre 2008, Allemagne.

Maury C., Siret R., Letaief H, Zouid I., Symoneaux R. et Jourjon F., 2010. How Instrumental Texture Measurements and Sensory Analysis Could Provide Information about Grape Ripening ? IVIF Congress, 24-28 Mars 2010, Allemagne.

Zouid I., Siret R., Maury C., Jourjon F., Mehinagic E., Rio Sagade S. et Rolle L., 2010. Relationship between physical and mechanical berries properties and phenol extractability of different varieties of *Vitis Vinifera L.* Grapes. Macrowine, 16-18 Juin 2010, Italie.

Posters :

Zouid I., Siret R., Maury C. et Jourjon F., 2009. Anthocyanin extractability assessment of Cabernet Franc by texture analysis. In Vino Analytica Scientia, 2-4 juillet 2009, France.

Zouid I., Siret R., Maury C. et Jourjon F., 2010. Evolution of the mechanical propreties of berries during ripenning: Impact on the extractability of grape skin anthocyanins. IVIF Congress, 24-28 Mars 2010, Allemagne.

Table de matières

Sommaire

Introduction Générale **1**
Etude Bibliographique **5**
I. La baie de raisin **6**
II. Les composés phénoliques du raisin **9**
II.1. Grandes classes de composés phénoliques du raisin 10
II.1.1. Les composés non flavonoïdes 10
II.1.2. Les flavonoïdes 11
II.2. Synthèse et évolution des composés phénoliques du raisin pendant la maturation 16
II.3. Localisation des composés phénoliques du raisin 18
II.4. Facteurs influençant la composition du raisin en polyphénols : lien avec le terroir 21
II.5. Conclusion 23
III. Les polyphénols : du raisin vers le vin **23**
III.1. Les anthocyanes : du raisin vers le vin 24
III.2. Les tanins : du raisin vers le vin 29
III.3. Les différentes classes des polyphénols dans le vin 32
III.4. Caractérisation du potentiel phénolique du raisin 34
III.5. Conclusion 36
IV. La texture du fruit : un attribut qualitatif complexe et multidimensionnel **37**
IV.1. Présentation de la texture du fruit 37
IV.2. La texture de fuit : une hiérarchisation des structures 38
IV.3. Les méthodes d'évaluation de la texture 39
IV.3.1. Mesure de la texture par l'analyse sensorielle 39
IV.3.2. Les mesures physiques 40
IV.3.3. Les analyses chimiques 50
IV.4. Propriétés mécaniques des cellules et évolution au cours de la maturation 51
IV.4.1. Structure et modification de la paroi cellulaire au cours de la maturation 51
IV.4.2. Cohésion et répartition des cellules 53
IV.4.3. Turgescence et structure des membranes cellulaires 54
IV.4.4. Conclusion 54
V. Différentes approches présentant la relation entre les propriétés mécaniques de la baie et l'extractibilité de ses composés phénoliques. **55**
V.1. Contribution des parois cellulaires à l'extractibilité des composés phénoliques du raisin 55
V.2. Liens entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin 57
V.3. Conclusion 59
Objectifs et Démarche Générale **62**
Matériels et méthodes **69**
I. Matériel végétal **70**
I.1. Cépage et parcelles 70
I.2. Millésimes et dates de prélèvements 73
I.3. Echantillonnage des baies et préparation des lots pour analyse 75
II. Les techniques d'analyses de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques de la pellicule et du pépin **75**
II.1. Préparation des pellicules et des pépins de baie 75
II.2. Extraction en milieu hydroalcoolique 76
II.3. Préparation et extraction du matériel végétal initial et résiduel des baies du raisin 77
II.4. Dosages spectrophotométriques des composés phénoliques 77
II.5. Chromatographie liquide haute performance (CLHP) 78
II.6. Récapitulatif du dispositif expérimental et des analyses réalisées 81
III. Analyses instrumentales de la texture des raisins **82**
III.1. La double compression 82

III.2. La pénétrométrie 83
III.3. La compression des pépins 84
IV. Traitements statistiques 85
Résultats et discussion 88
Partie 1 : Evolution et extractibilité des composés phénoliques du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation 89
I. Accumulation des composés phénoliques majeurs au cours de la maturation 90
I.1. Evolution de la composition en anthocyanes au cours de la maturation 90
I.1.1. Mesure de la répétabilité de l'analyse et hétérogénéité de l'échantillon 90
I.1.2. Millésime 2007 92
I.1.3. Millésime 2008 101
I.1.4. Comparaison de deux millésimes 110
I.2. Evolution de la composition phénolique des pépins au cours de la maturation 112
I.2.1. Mesure de la répétabilité de l'analyse et hétérogénéité de l'échantillon 113
I.2.2. Millésime 2007 114
I.2.3. Millésime 2008 119
I.2.4. Comparaison de deux millésimes 125
I.3. Discussion 127
II. Extractibilité des composés phénoliques majeurs du Cabernet Franc au cours de la maturation 130
II.1. Cinétiques d'extraction 130
II.1.1. Cas des pellicules 130
II.1.2. Cas des pépins 148
II.2. Taux d'extraction des composés phénoliques majeurs du cabernet Franc au cours de la maturation 155
II.2.1. Cas des pelliclues : les anthocyanes 156
II.2.2. Cas des pépins : composés phénoliques majeurs 172
II.3. Discussion 185
Partie 2 : Analyse des propriétés mécaniques du raisin- Liens avec l'extractibilité des composés phénoliques du raisin 192
I. Evolution des propriétés mécaniques de la baie du raisin au cours de la maturation 193
I.1. La double compression 193
I.1.1. Mesure de l'hétérogénéité des baies 193
I.1.2. Millésime 2007 195
I.1.3. Millésime 2008 200
I.1.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008 206
I.2. La pénétrométrie 208
I.2.1. Mesure de l'hétérogénéité des baies 208
I.2.2. Millésime 2007 210
I.2.3. Millésime 2008 213
I.2.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008 218
I.3. La compression destructive des pépins 219
I.3.1. Mesure de l'hétérogénéité des pépins 220
I.3.2. Millésime 2007 221
I.3.3. Millésime 2008 227
I.3.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008 233
II. Liens entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin ... 235
II.1. Modélisation de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules 235
II.1.1. Régression linéaire simple 235
II.1.2. Régression linéaire multiple 237
II.2. Modélisation de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins 248
III. Discussion 254
Conclusions générales et perspectives 260

Références Bibliographiques **266**
Annexes **285**

Liste des Tableaux et Figures

Liste des Figures

Figure 1 : Représentation schématique d'une baie de raisin 6
Figure 2 : Structure d'un péricarpe du raisin Monstrell J observé par microscopie optique 6
Figure 3 : Structure du pépin de raisin (11 jours après floraison) marqué au bleu de toluidine 7
Figure 4 : Développement d'une baie de raisin 8
Figure 5 : Structure et nomenclature générale des principaux esters hydroxycinnamiques 10
Figure 6 : Structure générale du trans-resvératrol 11
Figure 7 : Structure générale de la 2–phényl-benzopyrone 11
Figure 8 : Structure des anthocyanes présentes dans le raisin 12
Figure 9 : Décoloration des solutions d'anthocyanes sous forme anthocyanidine, sous l'effet du pH et du SO2 12
Figure 10 : Structure des unités monomériques constitutives des tanins condensés présents dans le raisin. 13
Figure 11 : Structure générale des tanins condensés des variétés de raisin *Vitis vinifera* 14
Figure 12 : Structure générale des flavonols. 16
Figure 13 : Voie de synthèse des flavonoïdes du raisin à partir de l'acide aminé phénylamine 17
Figure 14 : Localisation des composés phénoliques dans la pellicule du Cabernet Franc à maturité 19
Figure 15 : Détail d'un fragment de pellicule. Réactif DMACA. Localisation des tanins pelliculaires et aspects cellulaires 20
Figure 16 : Influence de la teneur en éthanol du milieu de macération sur les cinétiques d'extraction des anthocyanes totales de raisin (variété Tempranillo) à différents stades de la maturation 25
Figure 17 : Cinétiques d'extraction des anthocyanes en mg équivalent malvidine-3-glucoside dans des solutions modèles hydroalcooliques 26
Figure 18 : Cinétique d'extraction des anthocyanes dans les moûts lors de la fermentation suivie d'une macération longue 26
Figure 19 : Quantités extraites des composés phénoliques, après macération en conditions standardisées de pellicule de Syrah issues de baies à différents niveaux de maturité 28
Figure 20 : Influence de l'état de maturité du raisin sur l'extraction des anthocyanes après traitement des pellicules aux ultra-sons 29
Figure 21 : Modélisation de l'extraction des tanins 30
Figure 22 : Représentation schématique de l'extraction des tanins de la pellicule et du pépin du raisin pendant la phase de la macération 31
Figure 23 : Composition des parois cellulaires en rapport avec la hiérarchie des structures 38
Figure 24 : Compression uniaxiale 42
Figure 25 : Courbe de contrainte/déformation issue d'une mesure de compression 42
Figure 26 : Courbe caractéristique force/temps d'un profil TPA (double compression) 43
Figure 27 : Test pénétrométrique 45
Figure 28 : Courbe force/déplacement issue de la mesure de pénétrométrie sur des pommes fraîches 45
Figure 29 : Evolution des paramètres Wp1 (a) et cohésion (b) mesurés par double compression pendant la maturation du raisin Cabernet Franc 49
Figure 30 : Evolution du gradient Wpen mesuré par pénétrométrie pendant la maturation du raisin Cabernet Franc 49
Figure 31 : Schéma récapitulatif de la démarche adoptée. 65

Figure 32 : Profil des sols des parcelle 1 de Bourgueil, parcelle 2 de Saint-Nicolas de Bourgueil, parcelle 3 de Saint Cyr en Bourg, parcelle 4 de Saint Jean de Mauverts et parcelle 5 de Coutures (Source : Cellule Terroirs Viticoles). 72
Figure 33 : Chromatogramme d'un extrait de pellicules obtenu à 520 nm 80
Figure 34 : Chromatogramme d'un extrait de pépins obtenu à 280 nm 80
Figure 35 : Récapitulatif du matériel analysé. 81
Figure 36 : Courbe obtenue par double compression sur baie entière 83
Figure 37 : Courbe obtenue par pénétrométrie sur baie entière 84
Figure 38 : Courbe obtenue par compression destructive sur pépin entier 85
Figure 39 : Les coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pellicules par CHLP au cours de la maturation pour les deux millésimes 2007 (A) et 2008 (B), Parcelle3 92
Figure 40 : Evolution de la quantité d'anthocyanes libres (AT libres) dans les extraits de pellicules des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007 94
Figure 41 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques (monoglucosides, acétylglucosides et coumaroylglucosides) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 96
Figure 42 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles comprises 99
Figure 43 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises 100
Figure 44 : Evolution de la quantité d'anthocyanes libres (AT libres) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation, millésime 2008 103
Figure 45 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques (monoglucosides, acétylglucosides et coumaroylglucosides) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 105
Figure 46 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles comprises 108
Figure 47 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises 109
Figure 48 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon la composition anthocyanique des pellicules 111
Figure 49 : Coefficients de variation (CV) des composés phénoliques natifs des pépins au cours de la maturation pour les deux millésimes 2007 (A) et 2008 (B), Parcelle 2 114
Figure 50 : Evolution de la quantité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007 115
Figure 51 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition phénolique des pépins, millésime 2007, toutes parcelles comprises 117
Figure 52 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition phénolique des pépins, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises 118
Figure 53 : Evolution de la quantité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2008 120
Figure 54 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition phénolique des pépins, millésime 2008, toutes parcelles comprises. 122
Figure 55 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition phénolique des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises 124
Figure 56 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon la composition phénolique des pépins 126
Figure 57 : Cinétiques d'extraction en milieu hydroalcoolique (cas des pellicules) ; A : (Parcelle 5, date A3, millésime 2007) ; B : (Parcelle 5, date B3, millésime 2008) 131
Figure 58 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles comprises 136

Figure 59 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2007, toutes dates comprises 137
Figure 60 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles comprises 143
Figure 61 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2008, toutes dates comprises 144
Figure 62 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules 147
Figure 63 : Cinétiques d'extraction en milieu hydroalcoolique (cas des pépins) ; A : (parcelle 5, date A3, millésime 2007) ; B : (parcelle 5, date B8, millésime 2008) 148
Figure 64 : Quantité d'anthocyanes libres non-extraites (■), présentes dans les pellicules résiduelles, et d'anthocyanes libres extraites (●), présentes dans les liquides d'extraction 157
Figure 65 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles confondues 162
Figure 66 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2007, toutes dates de prélèvements confondues 163
Figure 67 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles confondues 168
Figure 68 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises 169
Figure 69 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules 171
Figure 70 : Quantité de polyphénols totaux non-extraits (■), présents dans les pépins résiduels, et de polyphénols totaux extraits (●), présents dans les liquides d'extraction 173
Figure 71 : Evolution des taux d'extraction des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007 175
Figure 72 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2007, toutes parcelles confondues 177
Figure 73 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2007, toutes dates de prélèvements confondues 178
Figure 74 : Evolution de l'extractibilité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2008 180
Figure 75 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2008, toutes parcelles confondues 182
Figure 76 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements confondues 183
Figure 77 : Coefficients de variation (CV%) des baies mesurés par le test de double compression pour les millésimes 2007 et 2008 194
Figure 78 : Evolution des coefficients de variation des baies déterminés suite à un test de double compression au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B) 195
Figure 79 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2007, toutes parcelles comprises . 198
Figure 80 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2007, pour l'ensemble des dates 199
Figure 81 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2008, toutes parcelles comprises . 204
Figure 82 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises 205
Figure 83 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression 207

Figure 84 : Les coefficients de variation des baies mesurée par test de pénétrométrie pour les millésimes 2007 et 2008. 209
Figure 85 : Evolution des coefficients de variation des baies déterminés suite à un test de pénétrométrie au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B). 209
Figure 86 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2007, pour toutes les parcelles 212
Figure 87 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises 212
Figure 88 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2008, toutes parcelles comprises..... 216
Figure 89 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises..... 217
Figure 90 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie 219
Figure 91 : Coefficients de variation (CV) des pépins mesurés par test de compression destructive pour les millésimes 2007 et 2008..... 220
Figure 92 : Evolution des coefficients de variation des pépins suite à l'analyse par compression destructive au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B). 221
Figure 93 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive, millésime 2007, toutes parcelles comprises..... 225
Figure 94 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises 226
Figure 95 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques des pépins, millésime 2008, toutes parcelles comprises..... 231
Figure 96 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises..... 232
Figure 97 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive..... 234
Figure 98 : Représentation graphique des maximums extractibles dans des solutions modèles mesurés par spectrophotométrie pour les millésimes 2007 et 2008 en fonction des maximums extractibles estimés par double compression et pénétrométrie..... 240

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Evolution des baies de raisin pendant les phases de développement des baies de raisin..... 9
Tableau 2 : Distribution des flavanols dans le raisin..... 15
Tableau 3 : Teneurs en monomères et polymères pour le raisin de Cabernet Franc 15
Tableau 4 : Evolution de la composition phénolique de la pellicule du cépage Cabernet Franc..... 18
Tableau 5 : Coefficients des modèles appliqués pour l'extraction des anthocyanes dans des vins 27
Tableau 6 : Concentration typique en composés phénoliques des vins rouges 33
Tableau 7 : Variation du coefficient d'extraction dans le vin des anthocyanes en fonction de l'origine des raisins, cépages, terroirs, millésimes 34
Tableau 8 : Récapitulatif des dates de prélèvements pour les deux millésimes. 74
Tableau 9 : Récapitulatif des dates de mi-véraison pour les 5 parcelles pour chaque millésime..... 74
Tableau 10 : Récapitulatif des dates de prélèvements pour les millésimes 2007 et 2008..... 75
Tableau 11 : Récapitulatif des analyses de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques du raisin en fonction des millésimes pour les cinq parcelles 81

Tableau 12 : Les coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pellicules par CHLP pour les deux millésimes étudiés 91
Tableau 13 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les composés phénoliques de la pellicule pour le millésime 2007 (dates A1 à A5) 93
Tableau 14 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 95
Tableau 15 : Evolution de la composition des différentes aglycones dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 98
Tableau 16 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007 100
Tableau 17 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007 101
Tableau 18 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les composés phénoliques de la pellicule pour le millésime 2008 102
Tableau 19 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 104
Tableau 20 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 107
Tableau 21 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 109
Tableau 22 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008 110
Tableau 23 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les différentes anthocyanes des pellicules 111
Tableau 24 : Corrélation des formes anthocyaniques aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008 112
Tableau 25 : Coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pépins par CHLP pour les deux millésimes étudiés 113
Tableau 26 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur la composition phénolique des pépins pour le millésime 2007 114
Tableau 27 : Evolution de la composition phénolique dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 116
Tableau 28 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007 117
Tableau 29 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007 118
Tableau 30 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur la composition phénolique des pépins pour le millésime 2008 119
Tableau 31 : Evolution de la composition phénolique dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 121
Tableau 32 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 123
Tableau 33 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008 124
Tableau 34 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur la composition phénolique des pépins 125

Tableau 35 : Corrélation des composés phénoliques des pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008 126
Tableau 36: Récapitulatif des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules en fonction des millésimes pour les cinq parcelles..... 132
Tableau 37 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules pour le millésime 2007 133
Tableau 38 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 134
Tableau 39 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion composés phénoliques des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007..... 136
Tableau 40 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007 137
Tableau 41 : Coefficients de Pearson (r) calculés entre les taux de diffusion et les maximums extractibles déterminés à partir des cinétiques d'extraction des composés phénoliques des pellicules..... 138
Tableau 42 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules pour le millésime 2008 139
Tableau 43a : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des parcelles 1, 2 et 3 au cours de la maturation. Millésime 2007 141
Tableau 43b : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des parcelles 4 et 5 au cours de la maturation. Millésime 2007 (Suite)..... 142
Tableau 44 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 144
Tableau 45 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 144
Tableau 46 : Coefficients de Pearson (r) calculés entre les taux de diffusion et les maximums extractibles déterminés à partir des cinétiques d'extraction des composés phénoliques des pellicules..... 145
Tableau 47 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les différents paramètres issus des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules146
Tableau 48 : Corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008..... 147
Tableau 49 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction des extraits de pépins pour le millésime 2007 149
Tableau 50 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des polyphénols totaux des pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007..... 150
Tableau 51 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction des extraits de pépins pour le millésime 2008..... 151
Tableau 52 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des polyphénols totaux des pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008..... 153
Tableau 53 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur la vitesse relative initiale de diffusion des composés phénoliques des pépins..... 155
Tableau 54 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des anthocyanes libres pour le millésime 2007..... 158
Tableau 55 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques au cours de la maturation des 5 parcelles. Millésime 2007 159

Tableau 56 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques au cours de la maturation des 5 parcelles pour le millésime 2007 160
Tableau 57 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007 162
Tableau 58 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007 163
Tableau 59 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des anthocyanes des pellicules pour le millésime 2008 164
Tableau 60 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 166
Tableau 61 : Evolution des taux d'extraction des diverses anthocynes dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 167
Tableau 62 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008 168
Tableau 63 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008 169
Tableau 64 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les taux d'extraction des anthocyanes des pellicules 170
Tableau 65 : Corrélation des taux d'extraction des anthocyanes aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008 171
Tableau 66 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction de la composition phénolique des pépins pour le millésime 2007 174
Tableau 67 : Evolution des taux d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007 176
Tableau 68 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007 177
Tableau 69 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007 178
Tableau 70 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins pour le millésime 2008 179
Tableau 71 : Evolution des taux d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008 181
Tableau 72 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008 182
Tableau 73 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008 183
Tableau 74 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la double compression pour le millésime 2007 196
Tableau 75 : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles 197
Tableau 76 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007 199

Tableau 77 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007 200
Tableau 78 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la double compression pour le millésime 2008 200
Tableau 79a : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles 202
Tableau 79b : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles 203
Tableau 80 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 205
Tableau 81 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008 206
Tableau 82 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les variables de la double compression 206
Tableau 83 : Corrélation des paramètres de double compression aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours des millésimes 2007 et 2008 207
Tableau 84 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la pénétrométrie pour le millésime 2007 210
Tableau 85 : Evolution des paramètres de pénétrométrie pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles 211
Tableau 86 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007 213
Tableau 87 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la pénétrométrie pour le millésime 2008 213
Tableau 88 : Evolution des paramètres de pénétrométrie pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles 215
Tableau 89 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 216
Tableau 90 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008 217
Tableau 91 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les paramètres de pénétrométrie 218
Tableau 92 : Corrélation des paramètres de pénétrométrie aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008 219
Tableau 93 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la compression destructive des pépins pour le millésime 2007 222
Tableau 94a : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles 223
Tableau 94b : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles. 224
Tableau 95 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007 225
Tableau 96 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007 226

Tableau 97 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la compression destructive des pépins pour le millésime 2008 227
Tableau 98a : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles 229
Tableau 98b : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles 230
Tableau 99 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008 232
Tableau 100 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008 232
Tableau 101 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les paramètres de compression destructive des pépins 233
Tableau 102 : Corrélation des paramètres de compression destructive des pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008 234
Tableau 103 : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques 236
Tableau 104 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies 239
Tableau 105 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies 243
Tableau 106 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies 244
Tableau 107 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques en fonction des propriétés mécaniques des pépins 251
Tableau 108 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques en fonction des propriétés mécaniques des pépins 252

Introduction Générale

La transformation du raisin en vin est un procédé très complexe. La qualité des vins dépend de nombreux facteurs relatifs à la qualité de la matière première et aux techniques de vinification employées. La qualité des vins rouges est en grande partie déterminée par les composés phénoliques, et plus particulièrement les anthocyanes, qui sont responsables de la couleur rouge, et les tanins à l'origine de la sensation d'astringence. L'extraction de ces molécules à partir de la baie de raisin s'effectue pendant la phase de macération. Leur concentration dans le vin peut être modifiée par les conditions de vinification mais est essentiellement conditionnée par le matériel végétal et la qualité de la matière première (cépage, maturité, etc.). En effet la libération des anthocyanes et des tanins dans le milieu liquide est conditionnée par la dégradation des polysaccharides des parois végétales de la baie de raisin (Ortega-Regules et *al.*, 2006). Ce dernier phénomène aurait pour impact un ramollissement et une perte de la fermeté de la baie. La détermination de la date optimale de maturité et la maîtrise de la qualité du raisin, en particulier de sa composition phénolique et de leur potentiel d'extraction, sont des enjeux importants pour les professionnels de la filière vitivinicole. Le lien entre la teneur initiale des composés phénoliques dans le raisin et la teneur finale dans le vin n'est pas complètement maîtrisé (Gonzalez Nevez, 2005). De nombreuses méthodes ont été développées pour suivre l'évolution des différents constituants de la baie du raisin pendant la maturation, que se soit par des méthodes chimiques par simples mesures spectrophotométriques, des techniques spectroscopiques, sensorielles et récemment par des méthodes physiques telles que l'analyse des propriétés mécaniques de la baie (Rolle et *al.*, 2008 ; Le Moigne, 2008 ; Rolle et *al.*, 2009).

On peut penser que les propriétés mécaniques de la baie du raisin en particulier les paramètres de la fermeté de la baie ainsi que l'élasticité de la pellicule sont en lien avec l'extractibilité des composés phénoliques du raisin. Ces paramètres sont d'ailleurs souvent utilisés de manière empirique par les viticulteurs sur les parcelles pour définir le niveau de maturité du raisin. Ce travail vise à évaluer la contribution, au cours de la maturation, des propriétés mécaniques de la baie de raisin à l'extractibilité des composés phénoliques majeurs dans des solutions modèles hydroalcooliques.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique nous permet de décrire la baie de raisin et ses constituants tout en précisant les facteurs susceptibles d'agir sur les caractéristiques de

la baie pendant la maturation (ramollissement, perte de fermeté, augmentation des teneurs en composés phénoliques) ainsi que le transfert, de certains composés du raisin provenant de la pellicule ou du pépin au vin.

A l'issue de cette synthèse bibliographique, la démarche scientifique, les objectifs et les hypothèses retenues dans le cadre de ce travail sont présentés.

La troisième section de ce manuscrit présente le matériel et les méthodes. Il s'agit d'une description des échantillons étudiés, des méthodes utilisées pour la détermination de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques ainsi que de la caractérisation des propriétés mécaniques de la baie par différentes méthodes instrumentales.

Les résultats des principaux travaux effectués au cours de cette thèse sont exposés dans la partie suivante. Le premier volet est consacré à l'évolution et à l'extractibilité des composés phénoliques de la baie de raisin au cours de la maturation. Le deuxième volet présente les résultats exploratoires autour de l'évolution des propriétés mécaniques de la baie au cours de la maturation ainsi que les relations et corrélations entre l'extractibilité des composés phénoliques et les propriétés mécaniques de la baie du raisin.

Enfin une conclusion générale dresse un bilan sur les connaissances développées au cours de cette thèse et propose également quelques pistes de réflexions sur la continuité de ce travail.

Etude Bibliographique

I. La baie de raisin

Le raisin est un fruit non climatérique qui ne mûrit plus une fois récolté (Kader, 1992). C'est un fruit à péricarpe entièrement charnu et se classe dans la catégorie des baies. La baie de raisin se divise en trois parties (Figure 1) : la pellicule (ou exocarpe), la pulpe (ou mésocarpe) et les pépins. Le péricarpe englobe l'exocarpe, le mésocarpe et l'endocarpe (à proximité des loges carpellaires).

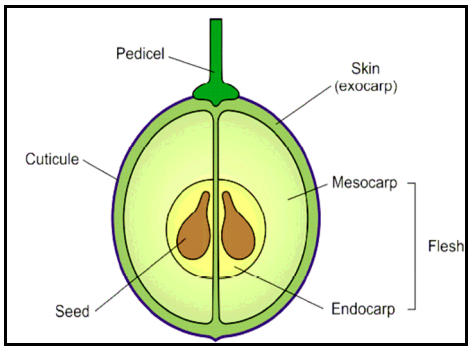


Figure 1 : Représentation schématique d'une baie de raisin (d'après Conde et *al.*, 2007).

La pellicule des baies de raisin est constituée d'une couche de cellules épidermiques recouverte d'une cuticule et de 6 à 8 couches de cellules dont la taille est croissante de la périphérie de la baie vers la pulpe (Figure 2). Les cellules les plus externes sont petites, à parois épaisses tandis que les cellules les plus internes sont plus grandes et à parois plus fines (Cadot et *al.*, 2008).

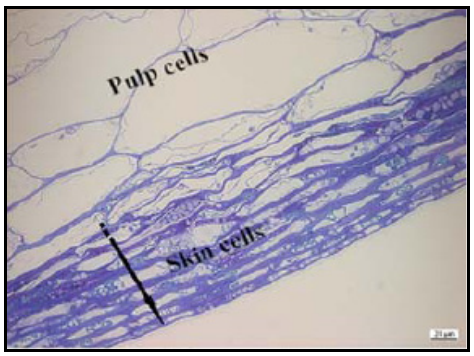


Figure 2 : Structure d'un péricarpe du raisin Monstrell J observé par microscopie optique (d'après Ortega-Regules et *al.*, 2008).

Le pépin de raisin est constitué d'un épiderme surmonté par une cuticule de nature lipidique et de trois enveloppes qui entourent l'albumen et l'embryon (Figure 3) :

- enveloppe externe parenchymateuse et molle ;

- enveloppe moyenne fortement sclérifiée ;
- enveloppe interne formée de trois assises des cellules molles.

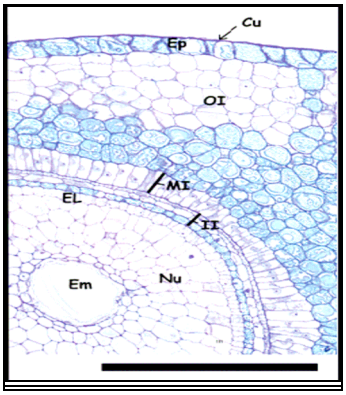


Figure 3 : Structure du pépin de raisin (11 jours après floraison) marqué au bleu de toluidine (d'après Cadot et al., 2006). Cuticule (Cu), épiderme (Ep), enveloppe externe (OI), enveloppe moyenne (MI), enveloppe externe (II), endosperme (Nu), embryon (Em). Bar= 10 µm.

Le mésocarpe ou pulpe, représente une partie majeure du fruit. Il est constitué de 25 à 30 couches de cellules (Ollat *et al.*, 2002). Au cours du développement, on observe une augmentation de la taille des cellules, accompagnée d'une augmentation de la vacuole centrale qui peut représenter jusqu'à 99 % du volume de la cellule (Diakou et Carde, 2001). Les parois cellulaires restent fines tout au long du développement de la baie malgré des changements structuraux importants (Nunan *et al.*, 1998), qui seraient à l'origine du ramollissement de la baie.

Le développement du raisin est divisé en trois phases principales (Figure 4):

- Phase I : le développement herbacé ou végétatif après la nouaison, qui correspond à la formation de la baie ;
- Phase II : la véraison, correspond aux changements de texture (ramollissement) et changement de couleur ;
- Phase III : la maturation.

La phase I du développement appelée aussi «stade vert» ou «phase herbacée» correspond à la croissance végétative de la baie, alimentée par le xylème de la vigne, jusqu'à la véraison. Cette phase de croissance dure de 8 à 10 jours. La phase II, la véraison, est caractérisée par la transformation de la texture et de la couleur des baies, période qui dure de 1 à 2 jours. La date de véraison peut s'étaler jusqu'à 15 jours au niveau d'une même parcelle. Le terme

véraison est un dérivé du vieux français « vérir » qui signifie mûrir. Ce terme a été adopté par les viticulteurs pour caractériser le changement de la couleur de baies du vert vers le rouge ou le blanc selon les variétés. La date de mi-véraison d'une parcelle correspond à la date où la moitié des raisins de la parcelle a véré. Pendant la phase III du développement, la maturation, les baies vont grossir par expansion des cellules. Cette période est aussi marquée par l'accumulation des sucres réducteurs, des précurseurs aromatiques, des anthocyanes et aussi par la diminution de la concentration en acides organiques et donc de l'acidité du raisin. La fin de la maturation du fruit arrive environ 60 jours après la véraison (Kennedy, 2002).

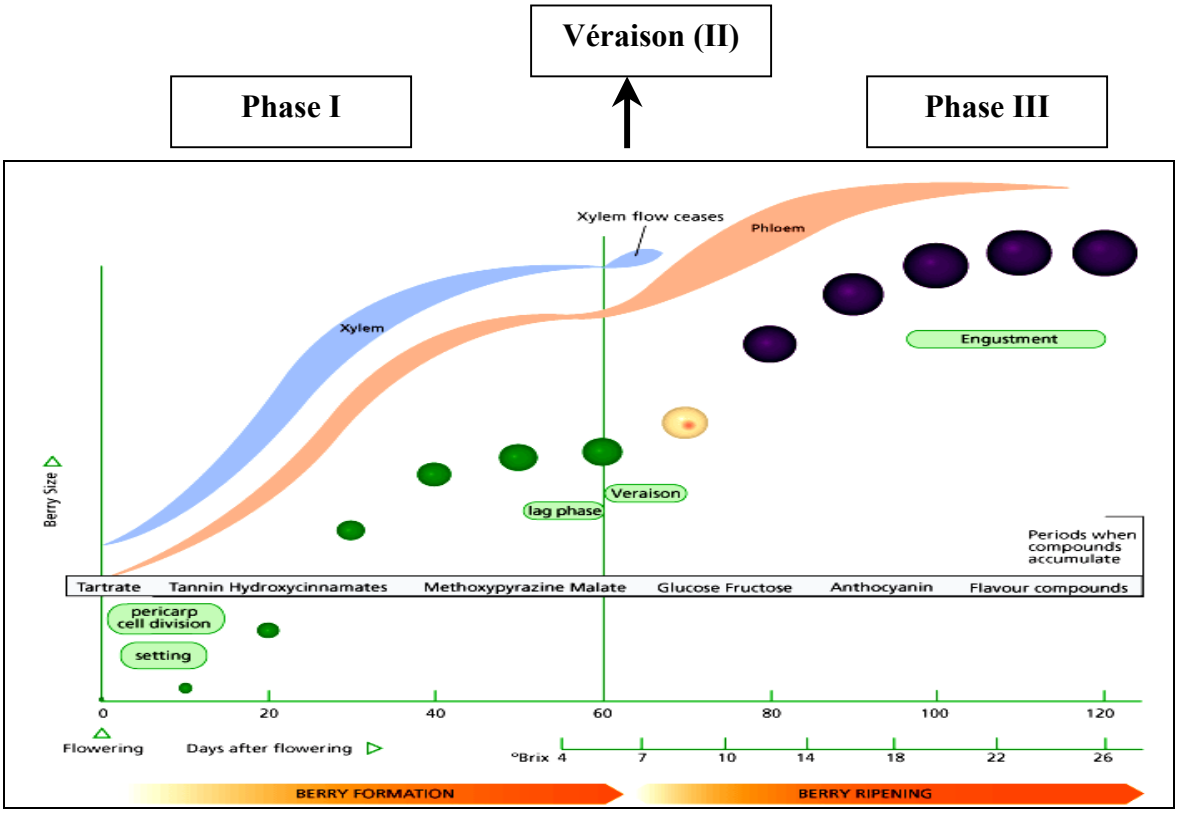


Figure 4 : Développement d'une baie de raisin (d'après Kennedy, 2002).

Le développement du raisin entraîne plusieurs modifications quantitatives et qualitatives des constituants biochimiques et des paramètres physico-chimiques de la baie (Tableau 1). La qualité du raisin dépend de nombreux paramètres biochimiques et physiologiques qui caractérisent l'état de la baie. Les critères de la qualité peuvent être établis à partir de

l'évolution de ses différents constituants et en fonction de l'utilisation des baies (vin, jus de raisin, raisin sec).

Tableau 1 : Evolution des baies de raisin pendant les phases de développement des baies de raisin (Hrazdina et *al*., 1984 ; Coombe, 1992).

	Phase herbacée	**Véraison**	**Maturation**	**Surmaturation**
Critères biochimiques et physiologiques	Synthèse de l'acide tartrique et de l'acide malique, accumulation des acides hydroxycinnamiques, accumulation des tanins au sein des pépins et des pellicules, synthèse des protéines dans la baie.	Perte de la chlorophylle, accumulation des pigments (anthocyanes), des précurseurs aromatiques, diminution de l'acidité, accumulation des sucres	Expansion des cellules, augmentation du poids des baies, accumulation des précurseurs aromatiques, des protéines, dégradation des acides organiques	Diminution de la concentration en composés phénoliques, solubilisation progressive des pectines.
Critères phénologiques	Divisions cellulaires, Croissance de la rafle et du grain, nouaison	Ramollissent du fruit, changement de structure et augmentation du volume, changement de couleur.	Augmentation de la capacité germinative des pépins, fin de grossissement des baies.	Installation de la pourriture noble selon les cas, chute du poids des baies, perte d'eau au niveau de la baie, flétrissement des baies.

II. Les composés phénoliques du raisin

Les composés phénoliques ont une importance primordiale en œnologie. Ils jouent un rôle fondamental sur les propriétés organoleptiques du vin (couleur, astringence, amertume, etc.). D'un point de vue chimique, les composés phénoliques sont des produits de métabolites secondaires des plantes. Ils sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs noyaux benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles. Le raisin contient deux classes de polyphénols : les non flavonoïdes et les flavonoïdes.

II.1. Grandes classes de composés phénoliques du raisin

II.1.1. Les composés non flavonoïdes

Les composés non flavonoïdes regroupent les acides phénoliques (les acides benzoïques et les acides hydroxycinnamiques) ainsi que d'autres dérivés tels que les stilbènes dont le plus connu est le resvératrol.

a) Les acides phénoliques

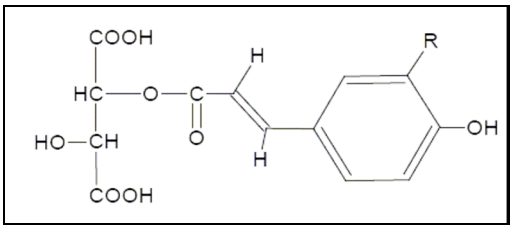
- **Les acides benzoïques**

Les acides benzoïques ont une structure de type C6-C1. Les plus important sont les acides vannillique, syringique et notamment l'acide gallique (Flanzy, 1998).

Ils sont impliqués dans les phénomènes d'oxydation enzymatique qui conduisent au brunissement du jus de raisin et du vin (Singleton, 1987).

- **Les acides hydroxycinnamiques**

Les acides hydroxycinnamiques sont les composés phénoliques les plus oxydables du raisin et ont une structure de type C6-C3, et sont rencontrés sous forme d'esters tartriques dans le raisin (Flanzy, 1998) : acide caftarique, acide fertarique et acide coutarique (Figure 5).



Esters hydroxycinnamiques	R
Acide *t*-caféoyl tartrique (caftarique)	OH
Acide *t-p*-coumaroyl tartrique (coutarique)	H
Acide *t-p*-féruloyl tartrique (fertarique)	OCH_3

Figure 5 : Structure et nomenclature générale des principaux esters hydroxycinnamiques.

b) Les stilbènes

Les stilbènes sont des composés phénoliques contenant deux noyaux aromatiques reliés par une double liaison (C6-C2-C6). Les plus abondants dans le raisin sont le trans-resvératrol (Figure 6) ainsi que ses dérivés glycosylés (Waterhouse et Lamuela-Raventos, 1994). La présence de resvératrol est observée particulièrement dans la pellicule de la baie. Les quantités présentes fluctuent en fonction de l'état sanitaire du raisin. La teneur en resvératrol augmente en présence de *Botrytis cinerea* (Borie et *al.*, 2004) et peut atteindre jusqu'à 400 µg/g de baie (Langcake et Pyrce, 1976).

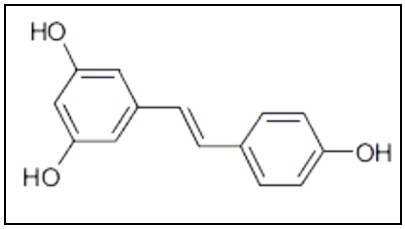


Figure 6 : Structure générale du trans-resvératrol.

II.1.2. Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont caractérisés par un squelette de base à 15 atomes de carbone (C6-C3-C6), correspondant à la structure de la 2-phényl-benzopyrone (Figure 7). Ce groupe comprend plusieurs familles qui se différencient par le degré d'oxydation du noyau pyrane central. Chez le raisin, deux grandes familles de composés sont principalement représentées, les anthocyanes et les flavan-3-ols, auxquels s'ajoutent les familles des flavonols et des flavanols.

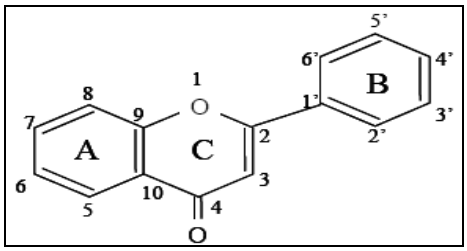


Figure 7 : Structure générale de la 2–phényl-benzopyrone.

a) Les anthocyanes

Les anthocyanes sont les composés responsables de la couleur des raisins issus de variétés rouges et des vins qui en résultent. La couleur des raisins est due à l'accumulation des anthocyanes qui sont généralement localisées dans la pellicule de la baie, plus exactement dans les vacuoles des cellules (Darné, 1991; Amrani-Joutei et Glories, 1994b). Les anthocyanes sont les pigments rouges du raisin. Elles sont constituées de deux cycles phénoliques A et B reliés par un hétérocycle flavylium. Les principales anthocyanes du vin et du raisin peuvent être classées en trois familles (Figure 8). Le type de substitution des radicaux R1 et R2 donne 5 anthocyanidines (cyanidine, péonidine, delphinidine, pétunidine, malvidine). Ces dernières sont à leur tour liées par un ou deux glucoses, on parle alors d'anthocyanes 3-monoglucoside ou 3, 5-diglucoside (anthocyanines stables par rapport aux anthocyanidines). Les sucres les plus connus pour être liés aux anthocyanidines sont le

glucose, le rhamnose, l'arabinose et le galactose (Mazza et Miniati, 1993). La malvidine glycosylée est l'anthocyane la plus courante, cependant chaque cépage possède sa propre composition. Ces glucoses peuvent aussi être acylés par l'acide para-coumarique, caféique ou acétique, on parle alors d'anthocyanines acylées.

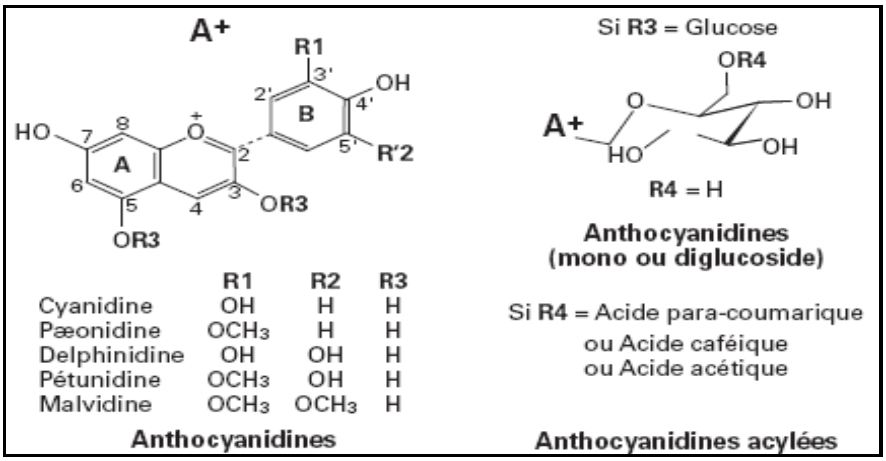


Figure 8 : Structure des anthocyanes présentes dans le raisin (Kahn, 2006).

Ces différentes formes d'anthocyanes présentent des propriétés différentes les unes des autres vis à vis de leur couleur et leur stabilité (Cheynier, 2006 ; Kahn, 2006).

La couleur des anthocyanes dépend de nombreux paramètres tels que le nombre et la structure des substituants des cycles benzéniques, l'état d'acylation, ainsi que les conditions du milieu : pH, dioxyde de soufre (SO_2), température et lumière. La Figure 9 rassemble les équilibres mettant en jeu le pH et le SO_2 qui conduisent à un déplacement vers les formes incolores.

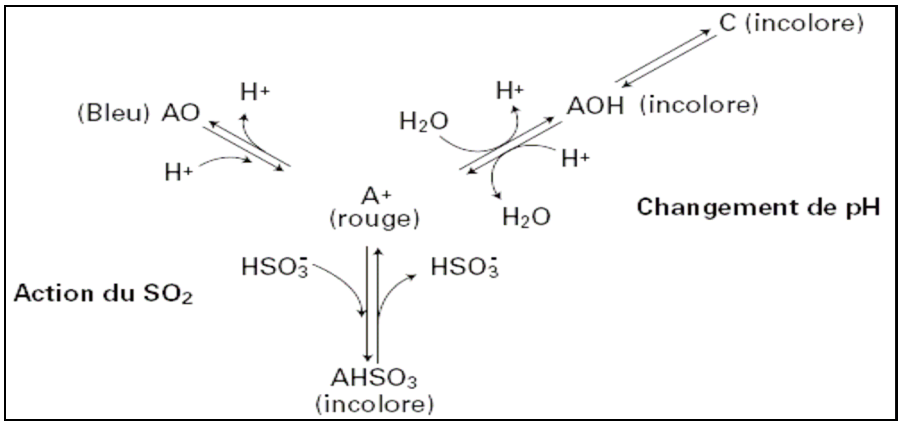


Figure 9 : Décoloration des solutions d'anthocyanes sous forme anthocyanidine, sous l'effet du pH et du SO2 (Kahn, 2006).

De plus, dans un milieu complexe tel que le vin, les anthocyanes peuvent aussi s'associer principalement par des interactions hydrophobes. Par association avec des copigments, des phénomènes de copigmentation ont lieu et génèrent des changements de couleur. Les anthocyanes peuvent aussi se combiner par liaisons covalentes à d'autres composés. Les complexes les plus connus sont issus de réactions entre anthocyanes et flavan-3-ols (tanins condensés ou proanthocyanidines du vin ou tanins œnologiques de pépins) et sont nommés flavanols-anthocyanes.

Le profil anthocyanique de plusieurs espèces et variétés de *Vitis* ont déjà été décrits (Roggero et *al.,* 1988 ; Mazza et *al.*, 1999). Chaque variété de raisin présente un profil typique d'anthocyanes. La teneur globale en anthocynes est très variable, de 20 à 500 mg/l (Flanzy, 1998) et dépend de l'état de maturité, des pratiques culturales et des conditions environnementales (Zeppa et *al.*, 2001 ; Gonzalez-Nevez et *al.,* 2002 ; Guidonni et *al.*, 2008).

b) Les flavanols ou proanthocyanidines

Les flavanols sont présents dans les pellicules et les pépins du raisin sous forme de monomères et aussi sous formes d'oligomères et de polymères appelés tanins condensés ou proanthocyanidines parce qu'ils libèrent des anthocyanidines par chauffage en milieu acide (Réaction de Bate-Smith). Dans les pépins, les tanins sont localisés dans les enveloppes internes et externes (Cadot et *al.,* 2006). Dans les pellicules, ils se présentent au niveau des vacuoles des cellules sous forme granulaire ou d'amas (Amrani Joutei et Glories, 1995b).

- **Les unités monomériques**

Les monomères principaux dans le raisin sont la catéchine (C), l'épicatéchnine (EC), l'épigallocatéchine (EGC) et l'épicatéchine-3-gallate (ECG) (Su et Singleton, 1969) (Figure 10).

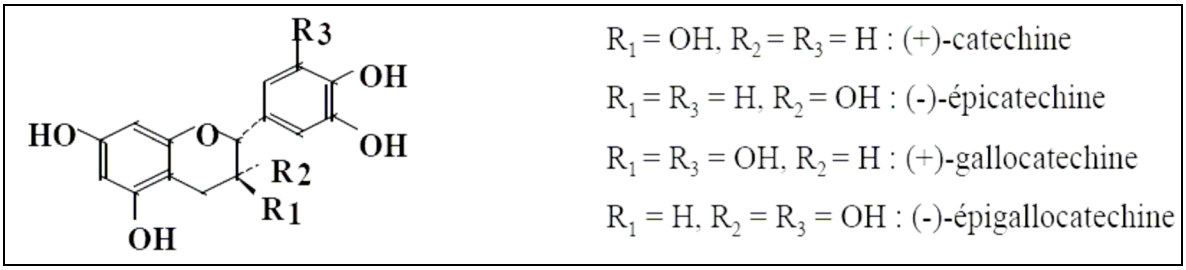


Figure 10 : Structure des unités monomériques constitutives des tanins condensés présents dans le raisin.

- **Les tanins condensés**

Les tanins des pépins sont des proanthocyanidines partiellement galloylés, composés par des unités catéchine (C), l'épicatéchnine (EC), l'épigallocatéchine (EGC) et l'épicatéchine-3-gallate (ECG), liées entre elles par des liaisons C4-C6 ou C4-C8 (Figure 11). Les tanins des pellicules comprennent aussi des prodelphinidines et présentent des proportions de gallates inférieures à ceux des tanins des pépins. Les degrés de polymérisation moyens sont de l'ordre de 10 dans les pépins et de 30 dans les pellicules (Souquet et *al.*, 1996). La concentration des tanins est plus élevée dans les pépins que dans les pellicules, mais la contribution des pellicules à l'ensemble des tanins de la baie dépasse parfois celle des pépins.

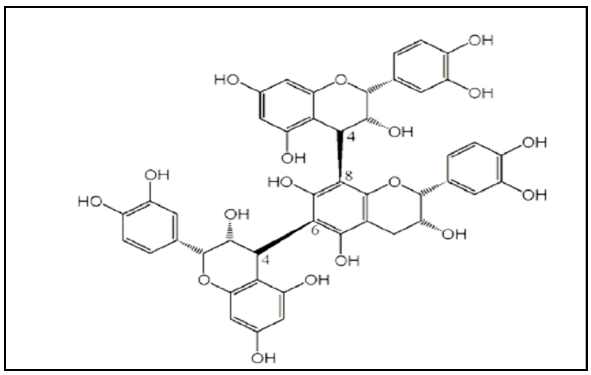


Figure 11 : Structure générale des tanins condensés des variétés de raisin *Vitis vinifera.*

La teneur globale en flavanols est très variable et dépend de la variété, allant de 77 à 360 mg/kg (Waterhouse, 2002) (Tableau 2). La quantité des monomères est généralement supérieure à celle des proanthocyanidines. Aussi la quantité des monomères et des proanthocyanidines provenant des pépins est supérieure à celle provenant des pellicules.

Tableau 2 : Distribution des flavanols dans le raisin (d'après Waterhouse, 2002)

Variété	Monomères (mg/kg)	Pourcentage dans les pépins	Proanthocyanidines (mg/kg)	Pourcentage dans les pépins
Alicante-bouchet	360	64	287	50
Aramon	213	-	182	-
Syrah	190	-	176	-
Mourvedre	164	58	169	53
Grenache noir	137	-	125	-
Cinsaut	136	37	116	32
Carignan	77	54	73	40
Cabernet Sauvignon	344	83	546	68
Pinot noir	1165	94	1609	86

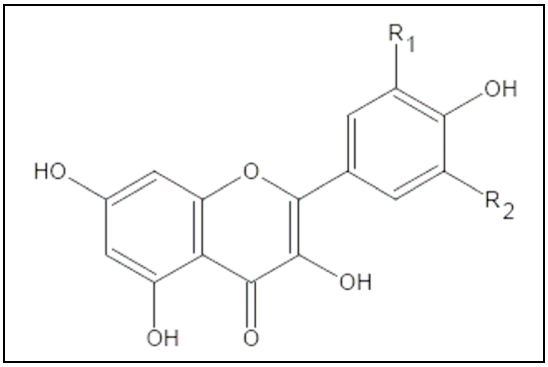
Cheynier et *al*. (1997) ont étudié les teneurs en flavan-3-ols monomères, en procyanidines dimères et polymères pour les raisins rouges du cépage Cabernet Franc (Tableau 3). Leurs résultats montrent que les pépins renferment des quantités de tanins plus importantes que les pellicules. Mais les tanins issus des pépins sont en général très différents de ceux issus des pellicules. En effet, alors que les proanthocyanidines des pépins ne sont constitués que de procyanidines, les tanins condensés des pellicules renferment à la fois des procyanidines et des prodelphinidines.

Tableau 3 : Teneurs en monomères et polymères pour le raisin de Cabernet Franc (exprimées en mg d'équivalent catéchine par kg de baies) (d'après Cheynier et *al.*, 1997).

Tanins	Pellicules	Pépins
Monomères	13,8	188
Dimères	7,2	66
Oligomères et Polymères	312	3600

c) Les flavonols

Les flavonols sont des pigments jaunes, caractérisés par un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 360 nm. Leur concentration dans le raisin est très faible et ils sont localisés uniquement dans la pellicule. Ils existent sous forme glycosylée en position 3. Pour le raisin, onze flavonols ont été identifiés. Les quatre majoritaires sont la quercétine, la myricétine, le kaempférol et l'isorhamnétine (Figure 12).



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

Figure 12 : Structure générale des flavonols**.**

II.2. Synthèse et évolution des composés phénoliques du raisin pendant la maturation

Les différentes étapes de la synthèse des composés phénoliques du raisin ont fait l'objet de nombreux travaux (Boss et *al.*, 1996; Downey et *al.*, 2003; Downey, 2004 ; Braidot et *al.*, 2008; Gomez, 2009). La voie de biosynthèse des flavonoïdes du raisin selon les hypothèses actuelles est résumée selon Gomez (2009) dans la Figure 13.

La phénylalanine est le précurseur de la majorité des composés phénoliques. La synthèse des flavonoïdes commence par 3 réactions catalysées par les enzymes phenylalanine ammonia-lyase (PAL), cinnamate 4-hydroxylase (C4H) et la 4-coumaroyl CoA ligase (4CL) pour aboutir au 4-coumaroyl CoA. L'action d'une chalcone synthase (CHS) sur le 4-coumaroyl CoA, générant une chalcone, permet d'obtenir la structure C6-C3-C6 caractéristique des flavonoïdes. Cette chalcone est transformée par la suite en naringenine sous l'action d'une chalcone isomérase (CHI). L'hydroxylation du noyau C de cette molécule par une flavanone 3-B hydroxylase (F3H) génère le dihydrokampférol. Cette dernière molécule est ensuite hydroxylée sur le noyau B soit en position 3′ soit en position 3′ soit en 3′ et 5′ par une flavonoïde 3′ ou 3′-5′ hydroxylase (F 3′H ou F 3′5′H), générant respectivement soit la dihydroquercétine soit la dihydromyricétine. La flavonol synthase (FLS) catalyse la formation des flavonols à partir des dihydroflavonols. La dihydroflavonol 4-réductase (DFR) catalyse la formation des précurseurs des anthocyanes et des flavan-3-ols. D'une part, l'oxydation des leucoanthocyanidines catalysée par la leucoanthocyanidine dioxygénase/anthocyanidine synthase (LDOX/ANS) aboutit à la formation des anthocyanidines, cyanidine et delphinidine. D'autre part, à partir d'une réduction catalysée

par une leucoanthocyanidine réductase (LAR), sont obtenus les isomères 2,3 *trans* des flavan-3-ols: (+)-catéchine et (+)-gallocatéchine. La synthèse des tanins et leur polymérisation ne sont pas encore bien connues (Dixon et *al.*, 2005 ; Bogs et *al.*, 2007). L'ordre exact des modifications ultérieures des anthocyanes faisant intervenir des glycosylations, des acylations et des méthylations est encore inconnu.

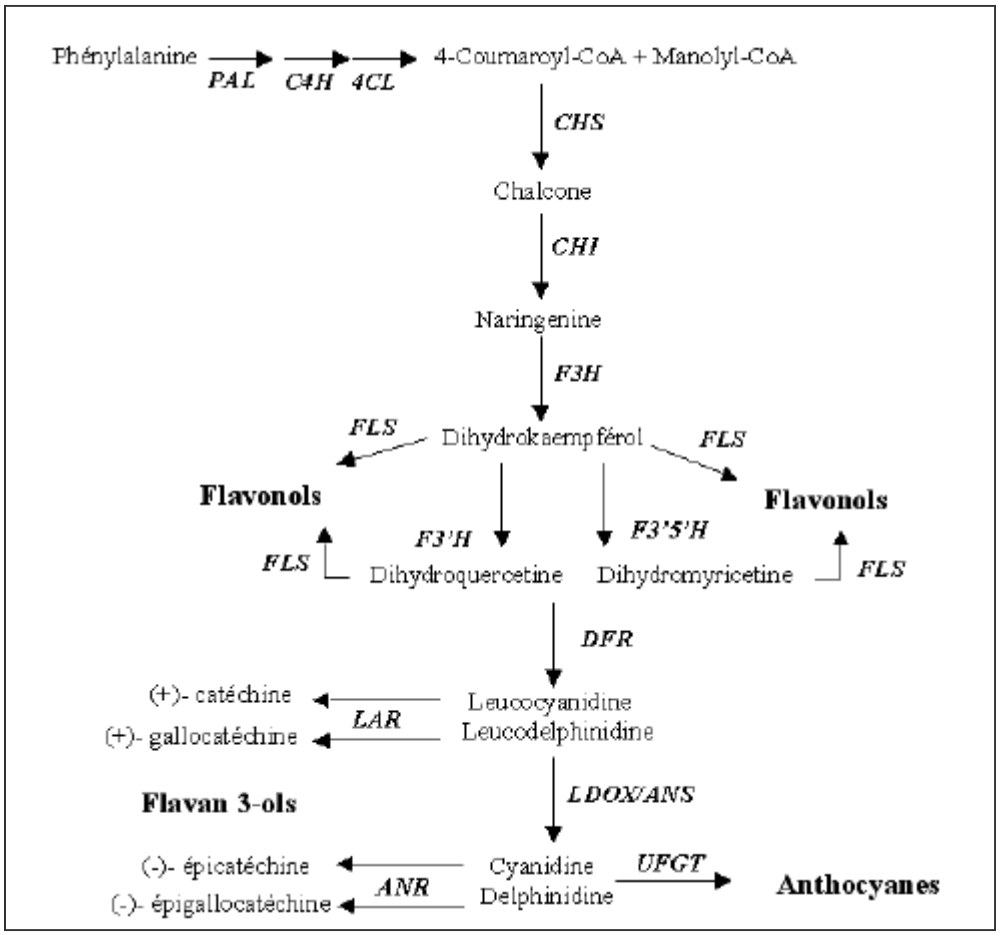


Figure 13 : Voie de synthèse des flavonoïdes du raisin à partir de l'acide aminé phénylamine (d'après Gomez, 2009)**.**

Le raisin accumule les différents flavonoïdes, flavonols, proanthocyanidines et anthocyanes selon une localisation spatio-temporelle spécifique. Les acides hydroxycinnamiques sont accumulés pendant la véraison (Kennedy et *al.*, 2000 ; Downey et *al.*, 2003). Ensuite leur teneur décroît fortement pour se stabiliser à l'approche de la maturité (Romeyer et *al.*, 1983). A titre d'exemple, dans la pellicule, les concentrations varient de 0,06 à 0,78 mg/g de

pellicule pour l'acide caféoyl tartrique et de 0 à 0,3 mg/g pour l'acide *p*-coumaroyl tartrique. Le potentiel hydroxycinnamique varie d'un cépage à l'autre (Cheynier, 2006).

La teneur en anthocyanes des raisins augmente durant la maturation pendant les 2 ou 3 premières semaines après la véraison (Darné, 1991). La synthèse des anthocyanes dans le raisin est caractérisée par une augmentation régulière de leur concentration suivie par une phase de stabilisation avant une diminution en fin de maturation (Roggero et *al.*, 1986; Mazza et *al.*, 1999 ; Kennedy et *al.*, 2002; Kennedy, 2008). L'accumulation des différents composés phénoliques dans les pellicules de la variété Cabernet Franc a été décrite par Mazza et *al.* (1999) (Tableau 4).

Tableau 4 : Evolution de la composition phénolique de la pellicule du cépage Cabernet Franc (d'après Mazza et *al.*, 1999).

Variété	Date de prélèvement en fonction de la date de vendange	Polyphenols totaux (en mg eq acide gallique, 280 nm) [a]	Esters tartriques (en mg eq acide caféique) [a]	Flavonols (en mg eq quercétine, 360 nm) [a]	Anthocyanes totales (en mg eq malvidine-3-glucoside, 520 nm) [a]
Cabernet Franc	**V- 5 S**	462 + 35	75 + 4	93 + 7	289 + 28
	V- 4 S	727 + 24	123 + 6	160 + 12	548+ 21
	V- 3 S	684 +192	97 + 42	122 + 56	644 + 190
	V- 2 S	808 + 38	117 + 40	149 + 72	834 + 188
	V- 1 S	810 + 184	118 + 40	142 + 52	866 + 166
	V	901 + 152	130 +32	161 + 38	937 + 156

[a] : moyenne de deux millésimes 1996 et 1997 ; V : date de la vendange ; S : semaine

La composition et la teneur des anthocyanes des raisins rouges varient en fonction de plusieurs facteurs tels que : les conditions climatiques, le type de terroir, les pratiques culturales, l'ensoleillement et le degré de maturité (Kennedy, 2002 ; Guidoni et *al.,* 2008). Les tanins s'accumulent dans les pellicules et les pépins du raisin durant la première phase de développement et principalement avant la véraison (Cadot et *al.*, 2006).

II.3. Localisation des composés phénoliques du raisin

Moskowitz et Hrazdina (1981) ont étudié la composition qualitative et quantitative des anthocyanes isolées des vacuoles des tissus cellulaires hypodermiques des pellicules du raisin. Ces derniers ont noté que ces pigments ne se trouvent pas sous forme complexe mais

plutôt sous forme libre. D'ailleurs des observations microscopiques ont prouvé que les anthocyanes sont présentes dans les vacuoles des premières couches du tissu hypodermique de la pellicule du raisin à l'exception des cépages teinturiers qui présentent des anthocyanes dans la pulpe (Cheynier, 2006). Amrani Joutei et Glories (1995a, 1995b) ont réalisé des coupes « ultraminces » de pellicules observées en microscope électronique à transmission et ont constaté que des granules de tailles différentes selon les cellules formaient un gradient centrifuge dans la baie, la taille des granules augmentant et leur nombre diminuant au fur à mesure que l'on se rapproche de l'épiderme. La présence des anthocyanes a été signalée dans des inclusions vacuolaires des protoplastes des cellules appelées anthocyanoplastes. Dans les vacuoles, ces structures sont absentes et remplacées par des inclusions vacuolaires anthocyaniques sous forme sphérique (AVIs) (Conn et *al.*, 2003). Les anthocyanoplastes peuvent être impliqués dans le mécanisme du transport des anthocyanes dans les inclusions vacuolaires. Récemment, les inclusions vacuolaires anthocyaniques ont été définies comme des barrières membranaires, contenant une quantité importante d'anthocyanes sous forme acylée ainsi que des tanins et d'autres composés organiques (Zhang et *al.*, 2007).

La répartition des composés phénoliques dans les pellicules des baies de Cabernet Franc a été étudiée par Cadot et *al.* (2008) qui a constaté qu'elle était très hétérogène (Figure 14). En effet, certaines cellules n'en contiennent pas et leur aspect varie selon les cellules.

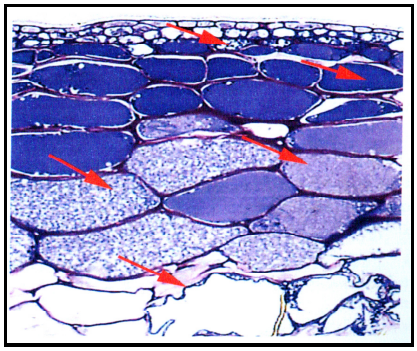


Figure 14 : Localisation des composés phénoliques dans la pellicule du Cabernet Franc à maturité (d'après Cadot et *al.*, 2008). Les flèches rouges indiquent des cellules où les composés phénoliques sont présents.

Contrairement aux anthocyanes, les flavanols et les tanins sont localisés non seulement dans les vacuoles mais aussi dans les parois cellulaires des pépins et des pellicules. Dans une étude d'Amrani Joutei et Glories (1995a) réalisée sur des pellicules de Cabernet Franc,

l'isolement et l'observation des protoplastes des pellicules en microscopie électronique à transmission a permis de confirmer la présence de tanins libres dans la vacuole, de tanins liés avec des protéines de la face interne de la membrane vacuolaire et surtout la présence de tanins liés aux polysaccharides des parois cellulaires. Les tanins non solubles constituent 15 % des parois cellulaires des pellicules (Lecas et Brilluet, 1994). Par ailleurs, les travaux de Gagné et *al.* (2006) ont montré plus particulièrement la composition des tanins présents dans les parois cellulaires et dans des fractions internes des cellules des pellicules de Cabernet Sauvignon. Les tanins pelliculaires sont plutôt présents dans les fractions internes des cellules que dans les parois cellulaires mais la composition des flavanols est pareille dans les deux compartiments (Figure 15). Le degré de polymérisation de tanins des parois cellulaires est 2 à 3 fois plus important que celui de tanins des fractions cellulaires internes. En définitive, trois grands groupes des tanins sont déterminés : les tanins liés aux parois cellulaires, les tanins liés aux membranes vacuolaires et les tanins libres dans la vacuole. Ces derniers peuvent être sous forme granulaire ou sous forme d'amas plus au moins condensés (Amrani Joutei et Glories, 1995b).

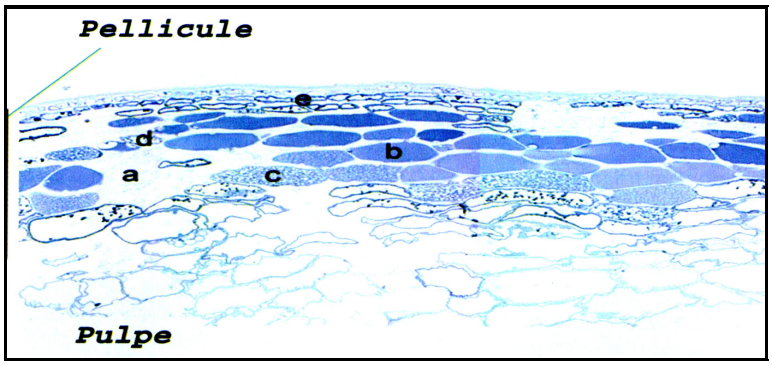


Figure 15 : Détail d'un fragment de pellicule. Réactif DMACA. Localisation des tanins pelliculaires et aspects cellulaires. Epaisseur de la coupe : 2µm. (d'après Cadot et *al.*, 2008).
a : cellules sans tanins, b : cellules avec tanins, répartition homogène, c et d : cellules avec tanins, inclusions sphériques, e : cellules avec tanins, inclusions accolées au tonoplaste.

Thorngate et Singleton (1994) ont essayé de localiser les proanthocyanidines dans les pépins de raisins des variétés Pinot Noir et Cabernet Sauvignon. Les flavan-3-ols sous forme monomérique et polymère des pépins de raisin s'avèrent être localisés dans la couche externe des cellules de l'enveloppe externe parenchymateuse. La plupart des flavan-3-ols monomériques sont trouvés dans l'enveloppe externe et l'endosperme alors que les

proanthocyanidines, sont apparemment localisés dans la « coque brune ». Les pépins du Pinot Noir semblent être plus concentrés en flavanols sous forme monomérique que ceux du Cabernet Sauvignon. Des colorations au FeCl3 de coupes de pépins observées en microscopie photonique montrent que les tanins sont localisés essentiellement dans les enveloppes externes et internes (Amrani Joutei et Glories, 1995b). Récemment, des coupes histologiques sur des pépins de Cabernet Franc ont montré que la présence les flavanols est liée aux changements des parois cellulaires du tégument externe des pépins (Cadot et *al.*, 2006).

En conclusion, dans la pellicule, les anthocyanes et les tanins sont situés dès la nouaison dans les vacuoles des cellules. Les tanins condensés sont présents dans la pellicule sous forme d'amas plus ou moins denses, parfois accolés au tonoplaste. Dans le pépin, ils sont situés dans l'épiderme, dans la zone la plus profonde du tégument externe, et dans une couche cellulaire du tégument interne.

II.4. Facteurs influençant la composition du raisin en polyphénols : lien avec le terroir

Beaucoup d'études ont démontré l'influence de l'alimentation en minéraux et en eau, de l'ensoleillement ou de la précocité et du rendement de la vigne sur le développement des polyphénols de la baie de raisin (Jourjon, 1990 ; Kennedy et *al.*, 2002 ; Jackson et Limbard, 1993 ; Guidoni et *al.*, 2008). Une fertilisation excessive affecte la composition des baies en flavonoïdes. En effet un apport extrême en azote et potassium peut conduire à une baisse de la couleur de la baie. Les différentes expositions à la lumière des fruits démontrent que l'ombre diminue de manière significative le contenu des baies en flavonoïdes (Downey et *al.*, 2004). En effet un changement des proportions entre les différentes anthocyanes, a été démontré pour des baies de Shiraz, où les proportions de la malvidine, de la pétunidine et de la delphinidine sous forme glucoside ont diminué.

L'étude de l'effet de la température sur la biosynthèse des anthocyanes a mis en évidence que des températures élevées de l'ordre de 35°C selon le cépage étaient corrélées avec une diminution de la quantité des anthocyanes (Spayd et *al.,* 2002). Une température moyenne de l'ordre de 20 à 22°C va favoriser la synthèse des anthocyanes (Downey et *al.*, 2006). L'accumulation des anthocyanes est également modifiée par le stress hydrique de la plante.

En effet il a été démontré que l'évolution de la pression osmotique évaluée sur des cellules de raisin en culture pouvait influencer la biosynthèse des anthocyanes et qu'elle pouvait donc être modulée par l'approvisionnement de la plante en eau (Downey et *al.*, 2006). Il a été également prouvé que des irrigations successives pouvaient induire une diminution de l'accumulation des tanins (Kennedy et *al.*, 2000), alors qu'un stress hydrique influençait la dimension de la baie, et indirectement le rapport entre le volume de baie et la surface de la pellicule (Esteban et *al.*, 2001). Il a aussi été démontré qu'un stress hydrique précoce pouvait avoir les mêmes effets avant ou après véraison et pouvait être directement lié à l'augmentation de l'accumulation des sucres dans les baies et à une accélération de la synthèse des anthocyanes et du début de la maturation (Cortell et *al.*, 2007). Cadot et *al.* (2006) ont montré que la face exposée des baies à la lumière directe est significativement plus riche en tanins que la face non exposée. Cependant Cadot et *al.* (2008) ajoute qu'à l'échelle d'un réseau de parcelles conduites d'une même manière, l'effet de l'ensoleillement n'est plus si net.

L'influence du terroir, en tenant compte des pratiques culturales et en particulier de l'importance de la contribution du sol à la composition en polyphénols des baies semble difficile à mettre en évidence (Bottois et *al.*, 2006). L'équipe de l'Unité Vigne et Vin de l'INRA Angers (UE11) a étudié le potentiel phénolique du Cabernet Franc en relation avec les terroirs et la qualité des vendanges. Au terme de 8 années d'expérimentations et de recherches, une synthèse de connaissances a été proposée par Cadot et *al.* (2008). Sur des parcelles ayant des comportements opposés face à la contrainte hydrique, certaines observations ont été mises en évidence tels que l'effet de l'ensoleillement et de l'alimentation en eau avant véraison sur la synthèse des tanins. Il en a résulté que la teneur globale en polyphénols de la baie n'était pas directement affectée par ces paramètres. En effet, pour les parcelles dont les contraintes hydriques étaient plus fortes, la quantité de tanins par baies était plus importante et les parcelles caractérisées par des grappes avec de grosses baies (contrainte hydrique moins importante) avaient une concentration en tanins plus faible. Les auteurs en ont conclu que l'influence du millésime était plus importante que les caractéristiques environnementales du terroir.

II.5. Conclusion

Le raisin contient deux clases de polyphénols : les flavonoïdes et les non flavonoïdes. Les composés phénoliques du raisin jouent un rôle fondamental sur les propriétés organoleptiques du vin. La couleur des raisins est due à l'accumulation au cours de la maturité des anthocyanes qui sont généralement localisées dans les pellicules de la baie, plus exactement dans les vacuoles des cellules. Les tanins, eux sont à l'origine de la sensation d'astringence. Dans les pépins, ils sont localisés dans les enveloppes internes et externes. Dans les pellicules, ils se présentent au niveau des vacuoles des cellules.

Au cours de la maturation, la teneur en anthocyanes augmente régulièrement jusqu'à la fin de la période de maturation ou le début de surmaturation où l'on assiste généralement à une légère diminution. Les flavonols sont également accumulés au cours de la période de la maturation durant la première phase de développement et principalement avant la véraison. La composition et la teneur en anthocyanes et en tanins des raisins rouges varient en fonction des cépages, du degré de maturité, des millésimes et du terroir. L'influence du terroir a été étudiée par de nombreux auteurs mais il semble que l'effet millésime soit plus important sur la teneur et la composition phénolique du raisin que les caractéristiques environnementales du terroir.

III. Les polyphénols : du raisin vers le vin

Une fois les grappes de raisins récoltées, la composition phénolique du vin ne dépendra que du procédé de vinification adopté. A l'exception des acides hydroxycinnamiques, les composés phénoliques dérivés des pellicules et des pépins constituent la majorité de la composition phénolique actuelle du vin (Kennedy, 2008). Puisque les anthocyanes sont localisées dans les pellicules de la plupart des variétés de raisin rouge, les étapes de la fermentation et de la macération jouent un rôle important lors de la détermination de la quantité finale des anthocyanes présentes dans le vin. Une macération de courte durée ou une séparation précoce des parties solides du jus de raisin aura pour effet une faible couleur rouge ou absente du vin. Les vins effervescents réalisés à partir de la variété Pinot Noir en Champagne par exemple, sont une illustration de la façon dont peu de couleur peut être

extraite lorsque les pellicules sont isolées rapidement et que leur contact avec les jus obtenus est limité.

En raison de la localisation des composés phénoliques dans les vacuoles des cellules des tissus végétales, le phénomène de diffusion doit être considéré. La diffusion est un processus simple par lequel un composé se déplace d'une région de forte concentration vers une région de concentration inférieure (c à d: de la cellule végétale vers le jus ou le vin). Si on considère les courbes des cinétiques d'extraction généralement observées pour les anthocyanes (Amrani Joutei et Glories, 1994 ; Canals et *al.*, 2005; Fournand et *al.*, 2006), le processus global est généralement décrit comme un phénomène de diffusion. Ce phénomène est dépendant de la température, du rapport masse/volume moléculaire, du type de la molécule, du gradient de la concentration, de la permutabilité de la cellule, de la surface du contact avec le milieu et de la composition du milieu de l'extraction (tels que la concentration en éthanol) (Kennedy, 2008). A l'exception de la taille moléculaire du composé, ces variables contribuent positivement au taux de diffusion (Kennedy et Peyrot des Gachons, 2003). Le temps d'extraction est bien une variable importante pour une extraction totale (Kennedy, 2008). C'est lors des opérations conduisant à la rupture de l'intégrité cellulaire des baies de raisin (broyage, foulage, pressurage, etc.) que les polyphénols du raisin vont se retrouver dans le vin. Des études précédentes ont montré que pour toute fermentation, le temps et la température sont les deux variables critiques qui déterminent la quantité finale d'anthocyanes extraites dans le vin (Zimman et *al.*, 2002 ; Sacchi et *al.*, 2005 ; Aron et Kennedy, 2007).

III.1. Les anthocyanes : du raisin vers le vin

Pour les anthocyanes, l'utilisation de températures élevées dans les procédés de vinification, va réduire dans un premier temps le temps de macération et va permettre d'avoir des concentrations maximales en anthocyanes. Les autres paramètres décrits dans le paragraphe précédent, jouent également un rôle dans l'extraction des anthocyanes mais la détermination de leur importance relative reste cependant difficile à expliquer (Kennedy, 2008). Les anthocyanes diffusent rapidement, en raison de leur solubilité. Leur concentration est maximale après quelques jours de cuvaison pour ensuite diminuer (Romero-Cascales et *al.*,

2005). Des études en solutions modèles hydroalcooliques ont montré que la quantité totale des pigments rouges extraits, dont l'absorbance est mesurée à 520 nm en milieu acide dilué, atteignent leur concentration maximale dans le milieu d'extraction après 3 jours de macération et que les quantités des pigments extraits sont plus élevées en milieu hydroalcoolique qu'en milieu aqueux (Figure 16) (Canals et *al.*, 2005).

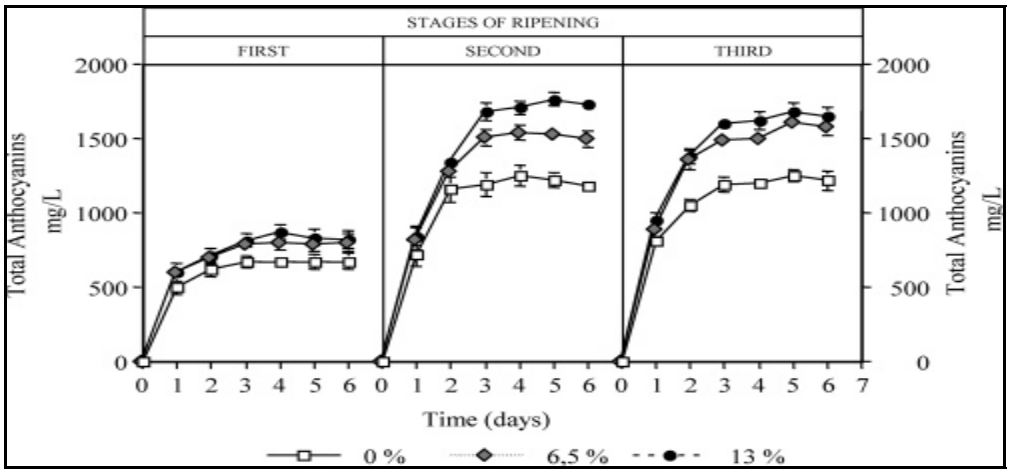


Figure 16 : Influence de la teneur en éthanol du milieu de macération sur les cinétiques d'extraction des anthocyanes totales de raisin (variété Tempranillo) à différents stades de la maturation (d'après Canals et *al.*, 2005).

L'extraction des anthocyanes à partir de pellicules de trois cépages de cuve différents (Tannat, Cabernet Sauvignon et Merlot), a été suivie à la vendange par Gonzelez Neves (2005) (Figure 17). Les pellicules ont été mises en macération dans des solutions modèles hydroalcooliques de pH 3,2 à 12 % d'EtOH et contenant 5 g d'acide tartrique/L. Les concentrations en anthocyanes ont été déterminées par spectrophotométrie. L'auteur a constaté que pour tous les cépages, une importante vitesse d'extraction des anthocyanes ainsi qu'une teneur maximale est obtenue au bout de 43 heures. Des différences très importantes ont été aussi constatées en ce qui concerne la richesse des cépages en anthocyanes totales ainsi que pour la vitesse d'extraction des anthocyanes en fonction de la provenance des lots de raisins ayant été prélevés sur différents sites pour chaque cépage. A titre d'exemple la vitesse d'extraction des anthocyanes du cépage Tannat a été de 15,65 ; 63,04 et 72,77 respectivement pour des raisins provenant des sites Juanico; C. Piedras Royat et C. Piedras Guyot, les trois parcelles se différenciant par les modalités des pratiques viticoles (système de conduite, type de taille, etc.).

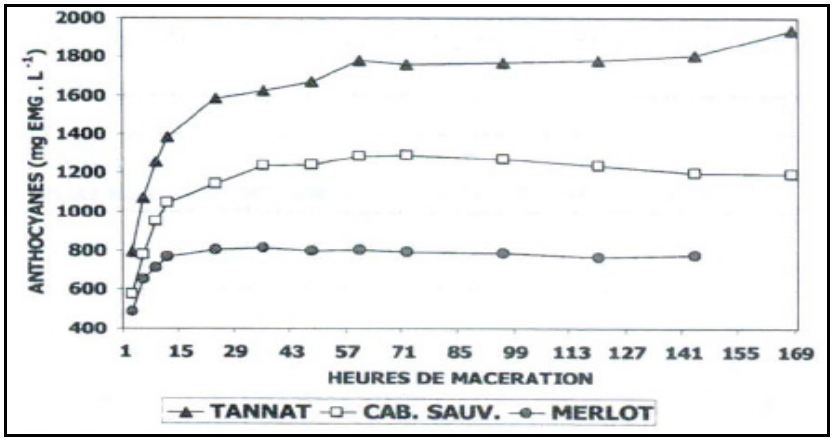


Figure 17 : Cinétiques d'extraction des anthocyanes en mg équivalent malvidine-3-glucoside dans des solutions modèles hydroalcooliques (d'après Gonzelez Neves, 2005).

Boulton, (2003) décrit l'extraction des anthocyanes en utilisant un modèle composé de deux phases : une phase initiale extraction initiale d'extraction très rapide suivie par une seconde moins rapide avec un épuisement plus lent du milieu conduisant à une teneur finale plus faible (Figure 18).

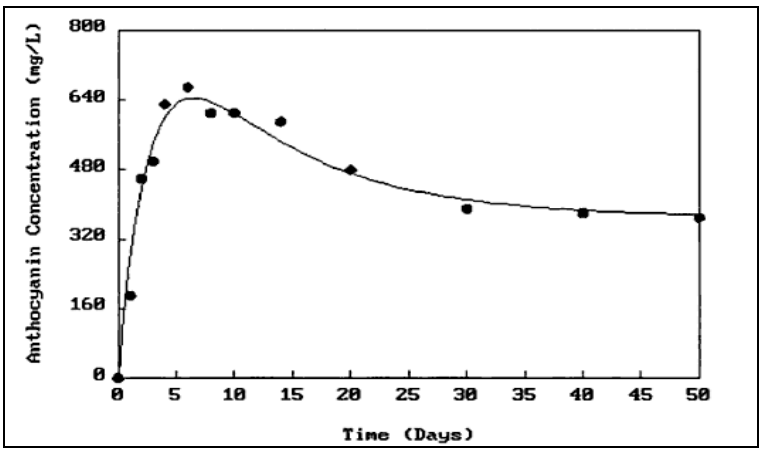


Figure 18 : Cinétique d'extraction des anthocyanes dans les moûts lors de la fermentation suivie d'une macération longue (d'après Boulton, 2003).

Dans ce cas de figure, la cinétique d'extraction des anthocyanes peut être représentée comme suivant :

$$D\,[A]/dt = k_1\ [\,A_{1e} - A] - k_2\ [\,A - A_{2e}\,]$$

Avec : A qui est la concentration des anthocyanes à un temps t ; A_{1e} et A_{2e} sont les valeurs à l'équilibre pour le premier et le deuxième équilibre; k_1 et k_2 sont les constantes de taux de

diffusion apparents respectivement pour la première phase d'extraction et l'équilibre irréversible en second temps.

La concentration des anthocyanes dans le jus à un temps t pendant la phase de la fermentation peut être alors décrite par l'équation suivante en supposant que la concentration initiale en anthocyanes du jus est nulle :

$$[A] = A_{1e}\ [1- \exp(-k_1 t)] - A_{2e}\ [1- \exp(-k_2 t)]$$

Des valeurs de taux de diffusion apparents et des teneurs en anthocyanes décrites par le modèle présenté ci-dessous sont récapitulées dans le tableau 5. La grande variation aperçue pour l'ordre de grandeur des différentes constantes (taux de diffusion et concentrations à l'équilibre) suggère que ces derniers ne soient pas directement liés à la qualité de la diffusion moléculaire et indique que d'autres facteurs sont impliqués lors de l'extraction des anthocyanes totales du raisin vers le vin.

Tableau 5 : Coefficients des modèles appliqués pour l'extraction des anthocyanes dans des vins (d'après Boulton, 2003).

Source	Température (°C), Variété	Taux de diffusion k_1 (jour^{-1})	Taux de diffusion k_2 (jour^{-1})	[anthocyanes totales] (mg/L)	
				A_{1e}	A_{2e}
Ribéreau-Gayon (1974)	- -	0,319	0,0981	1200	842
Somers et Evans (1979)	- Shiraz (Syrah)	1,39	0,690	1500	802
Nagel et Wulf (1979)	20-23 Cabernet Sauvignon	1,62	0,175	572	327
Van Balen (1984)	20-23 Cabernet Sauvignon	0,405	0,114	882	482
Van Balen (1984)	20 – 23 Ruby Cabernet	0,592	0,163	1230	625
Van Balen (1984)	20 – 23 Carignan	0,507	0,074	195	176

Ceci peut être expliqué par la présence de réactions réversibles ou par le changement de la concentration de certains composés tout au long de l'extraction mais également par des phénomènes de copigmentation. Le modèle présenté par Boulton, (2003) décrit l'évolution de l'extraction des anthocynes au cours la vinification et non l'extraction de la couleur. En effet l'extraction de la couleur observée est conditionnée par au moins trois facteurs

principaux. Le premier est le phénomène de copigmentation résultat de la formation de complexes anthocyanes-tanins (Boulton, 2001). Le deuxième facteur est la concentration croissante du milieu en alcool pendant la fermentation induisant une dissolution progressive de la couleur (Somers et Evans, 1977). Le troisième facteur est l'effet du dioxyde de souffre produit par les levures ou ajouté pendant la phase de fermentation. En effet les anthocyanes peuvent réagir avec l'ion bisulfite pour donner un composé incolore.

Une étude de l'extractibilité des composés phénoliques contenus dans les pellicules de la variété Syrah dans des solutions hydroalcooliques modèles a été conduite par Fournand et Moutounet (2008) (Figure 19).

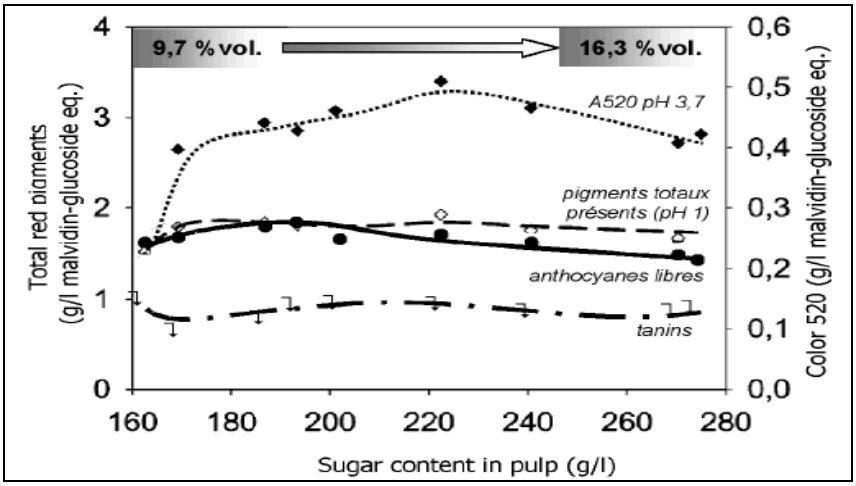


Figure 19 : Quantités extraites des composés phénoliques, après macération en conditions standardisées de pellicule de Syrah issues de baies à différents niveaux de maturité (Fournand et Moutounet, 2008).

Les auteurs ont évalué les taux d'extraction et les quantités totales extraites en anthocyanes. Les taux d'extraction, en référence à des mesures réalisées sur les pellicules avant extraction, restent constants durant toute la période considérée à savoir 8 semaines après véraison (baies à différents niveaux de maturité allant de 9,7 % vol à 16,3 % vol potentiels équivalent à 127 à 275 g de sucres par litre de moût). Les quantités totales extraites ne montrent aucune augmentation des teneurs en anthocyanes libres et pigments totaux dans la phase liquide (12 % alcool, pH 3,8, 100 mg/L SO_2, bitartrate de potassium). Ces résultats sont en désaccord avec les travaux d'Amrani Joutei et Glories (1995a). En effet, ces derniers ont étudié l'extraction des anthocyanes des pellicules de raisin Cabernet Franc et Sémillon en

fonction du temps de traitement aux ultrasons pendant une durée déterminée (120 min ou 150 min selon le cépage), pour des degrés différents de maturité du raisin (Figure 20) et ont constaté qu'au cours du temps, le pourcentage des pigments extraits augmente de façon continue. Et que pour un temps donné, les quantités d'anthocyanes libérés, dosées par la méthode de décoloration au SO_2, augmentent dans ce cas avec le degré de maturité du raisin.

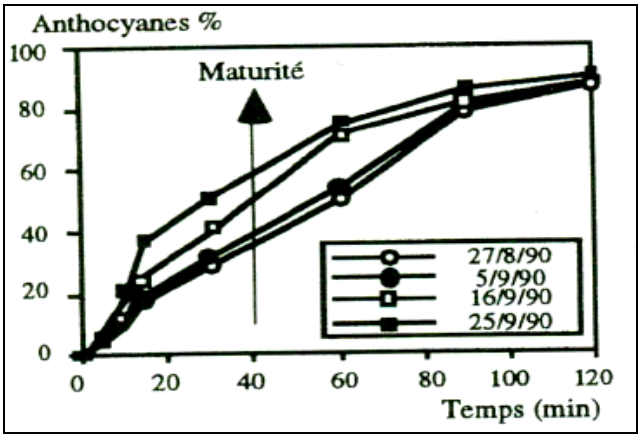


Figure 20 : Influence de l'état de maturité du raisin sur l'extraction des anthocyanes après traitement des pellicules aux ultra-sons (Amrani Joutei et Glories, 1995a).

Cependant, d'après la Figure 20, si on s'intéresse aux pourcentages d'extraction des anthocyanes déterminés en fin de macération, on remarque que ces derniers n'augmentent pas et paraissent indépendants de l'état de maturité du raisin.

III.2. Les tanins : du raisin vers le vin

En utilisant une méthode analytique développée en 2003 par Peyrot des Gachons et Kennedy (Peyrot des Gachons et Kennedy, 2003), Pastor del Rio et Kennedy (2006) ont constaté que l'utilisation de différents lots de raisins de Pinot Noir récoltés de plus en plus mûrs avait pour conséquence une augmentation de la proportion de tanins provenant des pépins dans les vins élaborés correspondants. Quelques études ont cependant présenté un modèle global de l'extraction des tanins.

Boulton (2003) a décrit l'extraction des tanins du raisin vers le vin en utilisant une équation modèle du type :

$$[\text{Tanin}] = T_e \ (1- \exp(-k_3\, t))+ k_4\, t$$

Où k_3 est une constante de diffusion qui dépend de la concentration du vin. Le paramètre k_4 est une constante indépendante de la concentration en vin et T_e est la concentration en tanins à l'équilibre. Boulton (2003) a prouvé que le modèle proposé ci-dessus décrit correctement l'extraction des tanins pendant l'étape de la fermentation suivie d'une macération d'une durée de 50 jours (étude proposée par Ribéreau-Gayon (1974)) ainsi que l'extraction des tanins à partir des pépins (étude proposée par Singleton et Draper (1964)) (Figure 21).

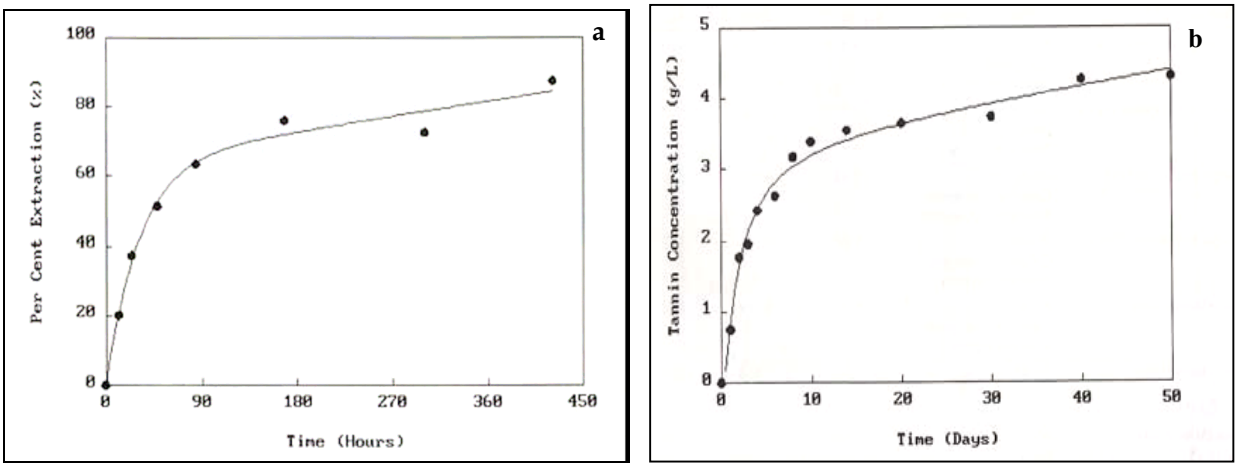


Figure 21 : Modélisation de l'extraction des tanins. Cinétique d'extraction des tanins pendant l'étape de la fermentation (Ribéreau-Gayon, 1974) (b). Cinétique d'extraction des tanins des pépins de raisin dans une solution vin modèle (14 % EtOH) à 20°C (Singleton et Draper, 1964) (a) ; cités par Boulton (2003).

Des travaux précédents ont prouvé que le nombre de pépins par baie influençait largement la quantité des proanthocyanidines extraite par pépin du fait de l'augmentation de la surface d'extraction dans ce cas (Sun et *al.*, 1999). En outre, les dimensions de la baie pourraient déterminer indirectement le taux d'extraction des proanthocyanidines à partir des pellicules de raisin. Les baies de petit volume ont tendance à avoir un ratio poids pellicule/poids baie plus important (Matthews et Anderson, 1988) mais l'impact de la taille des baies ne semble pas être le facteur majeur influençant l'extractibilité et la concentration finale en tanins dans les vins (Roby et *al.*, 2004 ; Roby et Matthews, 2004).

Cortell et *al.* (2005) ont montré que l'augmentation de la quantité et de la proportion des tanins des pellicules ont pour résultat un vin d'une meilleure qualité. Traditionnellement la

qualité des vins rouges est déterminée par une concentration élevée en tanin avec une astringence qui ne doit pas être agressive. Tenant compte de cette observation et du fait que le degré de maturité n'a pas d'effet démontré, selon Kennedy (2008), sur l'évolution de la proportion des tanins des pellicules, il est possible que la qualité tannique du vin soit meilleure si les tanins proviennent des pellicules des baies. Les proanthocyanidines de pellicule diffusent plus rapidement que celles provenant des pépins. L'extraction des tanins des pépins démarre pendant la phase de la macération quand la teneur en alcool augmente (Peyrot des Gachons et Kennedy, 2003). Dans ce contexte, le travail de l'œnologue sera de piloter la vinification en fonction des caractéristiques du raisin vendangé et également en fonction du style du vin visé. Les pourcentages repris dans la Figure 22 sont basés sur une étude faite sur des vins de Pinot Noir par Kennedy (2008). Cette étude montre que le pourcentage de tanins en fin de macération provenant des pépins est finalement supérieur à celui provenant des pellicules et que finalement une faible partie de la quantité initiale de tanins présents dans le raisin est extraite pendant la vinification (Kennedy, 2008).

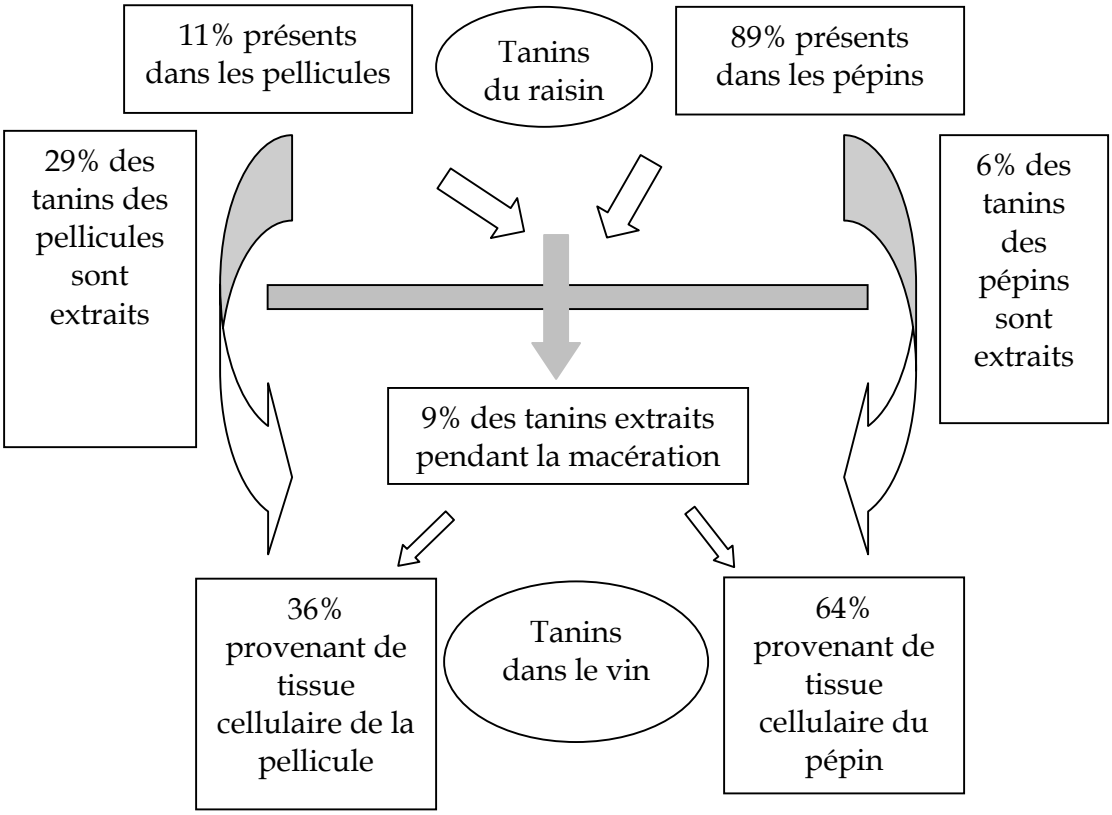


Figure 22 : Représentation schématique de l'extraction des tanins de la pellicule et du pépin du raisin pendant la phase de la macération (d'après Kennedy, 2008).

Sun et *al.* (1999) ont étudié le transfert des proanthocyanidines à partir de la pellicule, des pépins et des pédicelles dans le vin. Pour cela, les jus provenant de baies de la variété *Vitis vinefera* L. cv. Tinta Miuda ont été mis en fermentation avec ou sans pédicelles. Les proanthocyanidines ont été identifiés sur la base de leur degré de polymérisation moyen ou DPm et analysés par CLHP. L'extraction des composés phénoliques a été discutée en se basant sur leur analyse avant et après la fermentation. Les résultats ont montré que la moitié des proanthocyanidines issus des pépins ont pu diffuser et ont été transférés dans le vin sous forme de dimères et d'oligomères seulement, et non pas sous forme de polymères. Pour les pédicelles, la grande majorité des composés phénoliques a été extraite. Les auteurs ont conclu que la quantité totale de proanthocyanidines présente dans le vin était beaucoup moins importante que celle déterminée séparément à partir des pellicules, des pépins et des pédicelles.

III.3. Les différentes classes des polyphénols dans le vin

La composition polyphénolique du vin présente des différences par rapport à celle du raisin, en fonction du processus de transformation et des réactions qui modifient la structure de ces composés lors de la vinification, de l'élevage et du vieillissement des vins. La composition polyphénolique typique moyenne d'un vin rouge issu des variétés *Vitis vinifera* est décrite dans le tableau 6. La concentration des acides phénols dans les vins rouges est de l'ordre de 110 à 200 mg/L (Waterhouse, 2002). Les acides benzoïques se trouvent sous forme libre dans les vins (Ribéreau-Gayon et *al.*, 1998) présents sous forme d'esters dans le raisin et s'hydrolysent lentement lors de la vinification et de l'élevage. Les acides hydroxycinnamiques sont les composés phénoliques du raisin les plus oxydables Les réactions d'oxydation conduisent au brunissement du vin. Les acides hydroxycinnamiques en présence de polyphénoloxydases forment des quinones et d'autres composés de couleur jaune, brun ou noire (Cheynier et *al.*, 1990).

Tableau 6 : Concentration typique en composés phénoliques des vins rouges (en mg/L) (d'après Waterhouse, 2002).

Classe	Vin rouge	
	Primeur*	**Agé***
les composés non flavonoïdes		
acides hydroxycinnamiques	165	50
acides benzoïques	60	60
tanins hydrolysés	0	250
stilbènes (résveratrol)	7	7
total (mg/L)	232	377
les composés flavonoïdes		
monomères	200	100
proanthocyanidines	750	1000
flavonols	100	100
anthocyanes	400	90
autres	50	75
total (mg/L)	1500	1365
Somme Tolale (mg/L)	1732	1742

* : Primeur : moins de 6 mois ; Agé : plus de 2 ans.

La composition du vin en anthocyanes peut présenter des différences significatives avec celle de la matière première, le raisin (Tableau 7). La teneur en anthocyanes libres des vins diminue rapidement les premiers mois au cours de l'élevage et de la conservation. Les anthocyanes sont les polyphénols qui participent d'avantage aux réactions avec d'autres composés. Lors de la vinification, du fait de l'activité ß-glucosidase des levures, les liaisons glycosidiques sont hydrolysées ce qui permet aux formes aglycones (anthocyanidines), qui sont beaucoup moins stables que les formes hétérosidiques, de se libérer (Vasserot et *al.*, 1997). L'oxydation des anthocyanes provoque une perte de la couleur du vin. Les anthocyanes di-hydroxylées (delphinidine, cyanidine, pétunidine) sont les plus oxydables ce qui a pour conséquence une diminution plus rapide de leurs concentrations par rapport à celles de la malvidine et de la péonidine (Yokotsuka et Singleton, 1997). Aussi, les anthocyanes peuvent participer à des réactions de condensation directe avec les flavanols qui donne naissance à des pigments rouge orangé (Liao et *al.*, 1992) ce qui modifie la couleur du vin (Salas et *al.*, 2003).

Tableau 7 : Variation du coefficient d'extraction dans le vin des anthocyanes en fonction de l'origine des raisins, cépages, terroirs, millésimes (d'après Glories, 1997 cité par Ribereau Gayon et *al.*, 1998).

Raisin (cépage, terroir, millésime)		Pellicules (mg/L de moût)	Vin (mg/L)	Coefficient d'extraction (%)
Cabernet Sauvignon Médoc	1995	1600	1230	77
Merlot Saint-Emilion	1993	1450	925	64
Merlot Saint-Emilion	1992	1150	977	85
Merlot Bordeaux	1993	1012	573	57
Cabernet Sauvignon Bordeaux	1993	780	610	78

En plus des réactions de condensation avec les anthocyanes, les flavanols sont impliqués également dans des réactions de condensation entre eux et dans des réactions de polymérisation. Les tanins ou les proanthocyanidines continuent le processus de polymérisation lors des étapes prononcées de conservation et d'élevage d'où la variation de l'amertume et l'astringence des vins. Ces propriétés sensorielles dépendent essentiellement du degré de galloylation et de polymérisation des tanins (Brossaud et *al.*, 2001). L'association entre les tanins et les protéines ainsi que celle entre les tanins et les polysaccharides donnent naissance à des complexes dont la couleur est jaune pâle alors que l'association des tanins avec les anthocyanes donne naissance à des complexes de couleur rouge (Ribéreau-Gayon et *al.*, 1998).

Dans le vin, les flavonols se trouvent sous forme libre et ceci en raison de l'hydrolyse des molécules hétérosidiques. Cette hydrolyse prend effet pendant la vinification (Ribéreau-Gayon et *al.*, 1998). Les formes aglycones des flavonols sont peu solubles dans le vin et donc peuvent précipiter et causer un trouble. En conclusion, toutes ces réactions très diverses de condensation, d'oxydation des composés phénoliques vont modifier la composition du vin.

III.4. Caractérisation du potentiel phénolique du raisin

Devant les enjeux importants, en termes d'amélioration de la qualité, de l'évaluation de la maturité phénolique, plusieurs méthodes d'évaluation du potentiel polyphénolique des raisins rouges ont été développées. Ces méthodes diffèrent par leur objectif et leur mode opératoire. Un certain nombre de méthodes rapides tels que la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de fluorescence de surface déterminant des indices en lien avec les teneurs en

polyphénols totaux et en pigments rouges des raisins ont été développées et adaptées pour le terrain (Le Moigne, 2008). Ces méthodes ont cependant un inconvénient majeur qui reste l'absence d'information sur le détail de la composition en polyphénols des raisins ainsi que sur le « comportement » ou le devenir probable des composés phénoliques au cours de la vinification. Quelle que soit la méthode d'analyse des raisins, il reste cependant difficile d'anticiper sur la composition finale du vin, sur sa couleur ou sa structure tannique, à partir des teneurs initiales de la matière première. L'alternative à ce déficit de connaissance ou d'anticipation serait de développer de nouvelles méthodes et des nouvelles connaissances telles que la notion de l'extractibilité.

Aubert et Poux (1969) ont été les premiers à avoir émis l'hypothèse d'une correspondance potentielle entre richesse polyphénolique de la vendange et richesse des vins qui en sont issus. En effet bien qu'il soit communément admis que la concentration en anthocyanes totales diminue à l'approche de la date de la vendange, la quantité d'anthocyanes extractibles demeure supérieure aux quantités extraites dans le vin (Ribéreau-Gayon et *al.*, 1998).

Glories et Augustin (1993) ont développé le concept de la «maturité phénolique» basée sur l'élaboration d'indices de «maturité cellulaire » et « maturité des pépins» qui ont été définis en fonction de la capacité de diffusion des composés phénoliques à partir des tissus végétaux. Cette méthode reprise par Saint-Criq et *al.* (1998) a été utilisée par plusieurs auteurs tels que Romero-Cascales et *al.* (2005); Letaeif (2007) ; Rio Segade et *al.* (2008a); Torchio et *al.* (2010). Il s'agit d'une comparaison entre deux extractions partielles réalisées à pH1 et à pH3,2 après broyage des baies. Les auteurs indiquent que l'extraction faite à pH 3,2 est comparable à celle réalisée pendant une vinification en rouge classique et que l'extraction à pH1 implique la dégradation des membranes cellulaires ce qui permet la libération totale des contenus vacuolaires et ainsi la diffusion des composés phénoliques du raisin. Le broyage des baies et l'extraction des jus dans cette étude n'est cependant pas représentative d'un procédé de pressurage œnologique classique et l'emploi d'une extraction en milieu très acide (pH1) pour évaluer le potentiel total des baies en anthocyanes reste également discutable. Les auteurs cités considèrent aussi que la fragmentation partielle des pépins permet une extraction partielle de leurs tanins et que les tanins des pellicules

sont extraits de manière proportionnelle aux anthocyanes. Notons que plusieurs études on repris cette méthode proposé par l'Institut d'Œnologie de Bordeaux mais n'ont pas obtenu les mêmes résultats indiqués par Glories et Augustin (1993) (Gonzalez Nevez et *al.*, 2002 ; Cagnasso et *al.*, 2003 ; Gonzalez Nevez, 2005).

L'unité Vigne et Vin de l'INRA d'Angers et l'Institut Français de la Vigne et du Vin ont développé des outils similaires tels que les méthodes «CASV» et «ITV» (Cayla et *al.*, 2002).

La méthode ITV est basée sur deux micro-macérations pelliculaires après foulage, à deux températures différentes (20 et 40 °C). Le foulage permet l'extraction mécanique d'un premier jus dans lequel s'effectue la macération. Plusieurs paramètres caractérisant la couleur sont mesurés par spectrophotométrie, avant et après macération. Cette méthode a pour caractéristique principale de simuler à l'échelle de la paillasse des conditions proches d'une réelle vinification. Les paramètres mesurés sont les différentes densités optiques (280, 320, 420, 520, 620 nm) et les anthocyanes (décolorées au SO_2 exprimé en équivalant de malvidine-3-glucoside). Cette méthode a été allégée après deux années d'observations. Seule la macération à 40°C a été retenue, ce qui permet de supprimer la première série de mesures avant macération.

La méthode CASV est basée sur la qualité du contenu phénolique du raisin et de son degré de maturité. Elle mesure les teneurs en anthocyanes par la méthode de Puissant-Léon après extraction physique par centrifugeuse. En comparaison avec les cépages Merlot et Cabernet sauvignon, le Cabernet Franc est le cépage qui possède souvent le potentiel phénolique le plus limité. Il est caractérisé par beaucoup de tanins et peu d'anthocyanes (Dupuch, 1998).

Des mesures des cinétiques et des simulations d'extractibilité ont également été proposées pour prédire l'extractibilité des composés phénoliques du raisin (Gonzalez Nevez, 2005; Canals et *al.*, 2005; Fournand et *al.*, 2006; Vincens, 2007 ; Rolle et *al.*, 2008) Il a été constaté que le raisin possède donc, selon les conditions de maturité et les cépages, un potentiel d'extraction ou extractibilité variable.

III.5. Conclusion

Au vu des connaissances actuelles, une augmentation des teneurs globales en composés phénoliques dans la baie du raisin ne présage en rien leur capacité à diffuser dans un milieu liquide. En effet, il est difficile de prédire le lien entre teneurs en composés phénoliques du

vin et teneurs initiales du raisin. L'étude bibliographique a montré que l'extractibilité des composés phénoliques du raisin est un paramètre dépendant de plusieurs facteurs tels que le temps, la température et la composition du milieu d'extraction ainsi que le degré de maturation du raisin. Les anthocyanes diffusent plus rapidement que les tanins pelliculaires, eux même diffusant plus vite que ceux provenant des pépins.

Les coefficients de diffusion ainsi que les cinétiques et les taux d'extraction des pellicules et des pépins des baies de raisin ont été peu étudiés et peu d'information sur leur évolution au cours de la maturation est disponible. Les macérations en solution modèles sont les plus utilisées et permettent de décrire objectivement les extractions des composés phénoliques du raisin. Il nous a ainsi semblé pertinent d'étudier l'extractibilité des composés phénoliques pendant la maturation des baies de raisin provenant de plusieurs types de terroirs dans des solutions modèles hydroalcooliques.

IV. La texture du fruit : un attribut qualitatif complexe et multidimensionnel

IV.1. Présentation de la texture du fruit

La texture est définie comme une manifestation sensorielle et fonctionnelle des propriétés structurales, mécaniques et de surface d'un aliment détectées par nos sens (le toucher, le goût, la vue et l'ouïe) (Szczesniak, 2002). Bourne (2002) a défini la texture des fruits et légumes comme l'ensemble des caractéristiques physiques résultant des éléments structuraux de l'aliment, évalués par la sensation au toucher lors d'une déformation suite à l'application d'une force. Pour les fruits charnus, ce qui est le cas du raisin, les principaux attributs utilisés sont l'élasticité, la fermeté, la farinosité, le croquant et la jutosité (Hacker et *al.*, 1997).

Pour le raisin, un des critères permettant la détermination de sa qualité est sa texture. La plus part des études concernant la texture du raisin ont présenté l'analyse sensorielle comme un moyen qui permet d'évaluer simultanément les différentes composantes de la texture (Le Moigne et *al.*, 2008).

La texture d'un fruit est déterminée dès les premiers stades du développement et évolue au cours de la maturation. Les propriétés texturales d'un fruit semblent être dépendantes de nombreux mécanismes biochimiques et physiologiques tels que la rigidité et l'élasticité des parois cellulaires, l'adhésion cellulaire et la pression osmotique des cellules (Hacker et *al.*,

1997 ; Waldron et *al.*, 2003). Les modifications structurales au cours de la maturation d'un fruit se traduisent généralement par un ramollissent et une perte de fermeté (Coombe, 1992).

IV.2. La texture de fuit : une hiérarchisation des structures

D'après Waldron et *al.* (1997), la hiérarchie des structures lie conceptuellement la composition moléculaire des composants des parois cellulaires aux propriétés mécaniques du matériel végétal (Figure 23). La hiérarchie comporte 5 niveaux principaux de structure : **les polymères** des parois cellulaires qui composent les blocs constitutifs fondamentaux et la base du squelette moléculaire ; **la paroi cellulaire**, composée de ces polymères; **la cellule**, dont la morphologie reflète la forme des parois cellulaires; **le tissu** composé des cellules et le **matériel végétal**, composé des divers tissus constitutifs. Tous ces facteurs interagissant ensembles rendent la compréhension des phénomènes impliqués à l'échelle de la cellule compliquée d'où la nécessité de développer des techniques rhéologiques permettant d'évaluer objectivement les propriétés mécaniques de la baie.

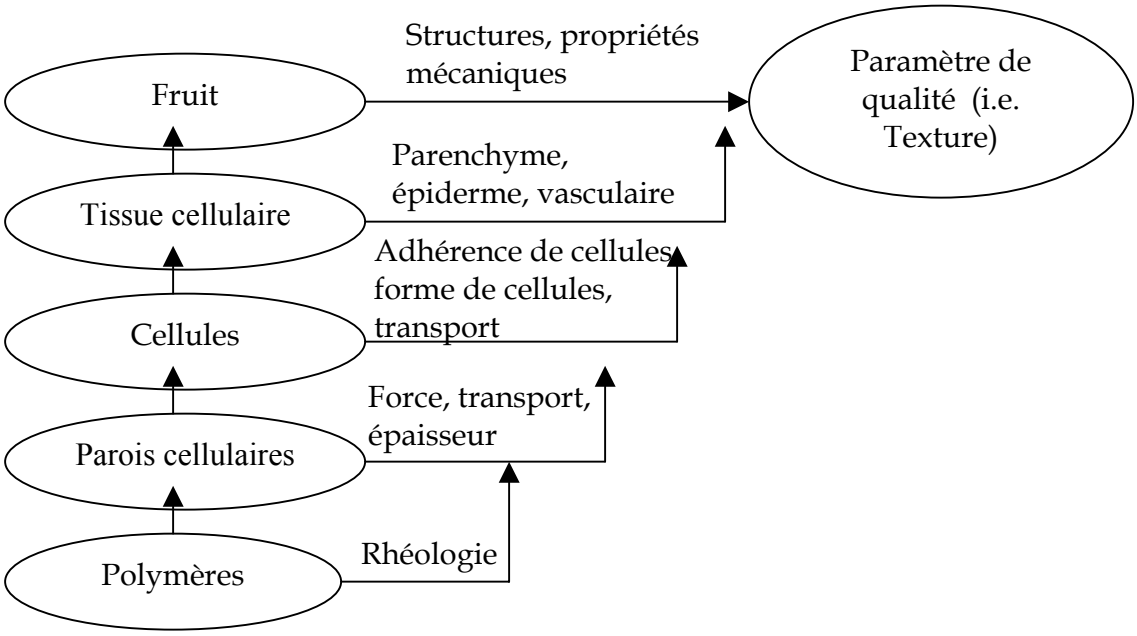


Figure 23 : Composition des parois cellulaires en rapport avec la hiérarchie des structures (d'après Waldron et *al.*, 1997).

Le raisin est un fruit de structure très hétérogène où la nature et l'agencement des différents constituants tissulaires sont des facteurs qui peuvent être déterminants pour la qualité du

vin élaboré à partir du raisin. En effet les parois cellulaires peuvent constituer un frein à la diffusion des composés tels que les polyphénols.

Dans la partie qui suit, une synthèse des connaissances acquises sur les différentes approches utilisées à fin de caractériser la texture du fruit est présentée, en insistant sur les informations relatives au fruit de raisin.

IV.3. Les méthodes d'évaluation de la texture

Afin de pouvoir mesurer objectivement les différentes modifications texturales constatées au cours de la maturation d'un fruit, la littérature décrit un certain nombre d'analyses qui ont été développées et qui se repartissent en trois catégories : l'analyse sensorielle, les analyses physiques et les analyses chimiques. Cependant, face à la grande hétérogénéité des baies du raisin, la mesure de la texture se révèle compliquée.

IV.3.1. Mesure de la texture par l'analyse sensorielle

L'analyse sensorielle est une technique d'analyse destinée à mesurer les caractéristiques sensorielles des produits alimentaires, telles qu'elles sont perçues par l'homme, suite à un stimulus. Elle implique les différentes sensibilités humaines : visuelle, auditive, tactile, gustative, olfactive, thermique et kinesthésique (AFNOR, 2002).

En analyse sensorielle, la texture se définit comme « l'ensemble des propriétés mécaniques, géométriques et de surface perceptibles par les mécanorécepteurs, les récepteurs tactiles et éventuellement, par les récepteurs visuels et audits » (norme ISO 5492, 1992).

Les analyses descriptives quantitatives demandent à définir une liste de termes descriptifs, spécifiques à chaque produit. Une méthode d'analyse sensorielle descriptive quantifiée (ASDQ) des baies de raisin a été développée par l'Institut Coopératif du Vin (ICV) depuis les années 2000 (Rousseau et *al.*, 2001). Elle consiste à évaluer le profil sensoriel des différents tissus de la baie (pulpe, pellicule, pépins) sur la base de descripteurs préalablement établis. Cette approche présente quelques limites méthodologiques telles que le faible nombre de baies dégustées par individu sur chaque parcelle (5 baies en général). La méthode de l'ICV (Rousseau et *al.*, 2001) a été développée pour le vigneron et l'œnologue à l'approche des vendanges et ne permet pas cependant une évaluation parfaite de la maturité

globale intégrant l'ensemble des maturités du raisin. De plus, dans cette méthode les descripteurs sensoriels en lien avec l'évolution de la texture du raisin au cours de sa maturation sont très peu nombreux.

Dans ce contexte, un des objectifs de travaux de thèse de Le Moigne (2008) a été de développer et de valider une méthode d'analyse sensorielle des baies avec un entraînement saisonnier d'un panel sensoriel tout en tenant compte de l'hétérogénéité et de la durée de conservation des baies. Dans cette étude, les profils sensoriels ont montré toute leur pertinence afin de suivre la qualité globale du raisin pendant sa maturation, et plus précisément en termes de maturités technologique, phénolique, aromatique et « texturale ». L'évolution des différentes maturités des baies a pu être évaluée pour chaque parcelle de l'essai pendant la maturation grâce à la performance des juges dans leur notation. Les descripteurs liés aux maturités aromatique et technologique ont souligné principalement un effet maturité des baies tandis que les descripteurs des maturités phénolique et « texturale » ont mis en évidence l'effet maturité et l'effet parcelle (Le Moigne et *al.,* 2008). L'hypothèse de l'existence d'une maturité « texturale » a donc été validée par cette approche et a bien été mesurée et évaluée par les descripteurs de texture des raisins (en tout au nombre de 12 : élasticité, résistance au toucher, fermeté des baies, force pour détacher le pédicelle, croquant de la baie, dilacération de la pellicule, etc.).

Bien que l'analyse sensorielle avec un panel d'expert soit à priori la méthode la plus globale pour caractériser la texture du fruit, cette méthode coûteuse et contraignante (nécessité d'avoir un jury entraîné et se réunissant régulièrement, besoin d'un lieu adapté pour les séances de caractérisation, etc.) reste difficilement utilisable en routine et encore plus à la parcelle. Afin de palier cette contrainte, le laboratoire GRAPPE et les partenaires de l'UMT Vinitera travaillent actuellement à la mise en place d'un protocole simplifié issu de ces travaux à destination des professionnels de terrain.

IV.3.2. Les mesures physiques

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 tels que la mécanique des fluides, la résistance des matériaux, l'élasticité, la plasticité, etc.

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/mm^2) : $\sigma = F/S$

Il existe deux types de contraintes : celles qui agissent dans une direction parallèle aux surfaces du produit qu'elles déforment, appelées efforts de cisaillement, et celles qui agissent dans une direction perpendiculaire, appelées contraintes normales (c'est le cas de la plupart des situations utilisant un texturomètre).

- **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 : $\varepsilon = \Delta l / l_0$
- **le module de Young E** ou module d'élasticité est une grandeur caractéristique de chaque matériau. C'est une mesure de rigidité du produit étudié. C'est le rapport de la contrainte et la déformation : $E = \sigma / \varepsilon$

Le module d'élasticité correspond à la pente dans sa partie linéaire de la courbe contrainte en fonction de la déformation.

Les méthodes les plus utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques des fruits sont la compression, la pénétrométrie et la tension ou la traction.

IV.3.2.1 La compression uniaxiale

La compression est une technique fréquemment employée pour la mesure des propriétés mécaniques et l'étude des comportements des fruits. Cette technique correspond au test le plus simple pour la mesure instrumentale de la texture d'un produit. Le produit étudié est déformé et la déformation et/ou la résistance présentée par l'échantillon est employée comme indice de mesure de sa texture.

La compression uniaxiale est utilisée pour déterminer la fermeté, la dureté ou encore l'élasticité du fruit entier. Cette mesure consiste à écraser lentement, à vitesse constance, le

produit étudié entre deux plateaux (Figure 24). L'évolution simultanée de la déformation de l'échantillon et de l'effort exercé pour l'obtention de 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.

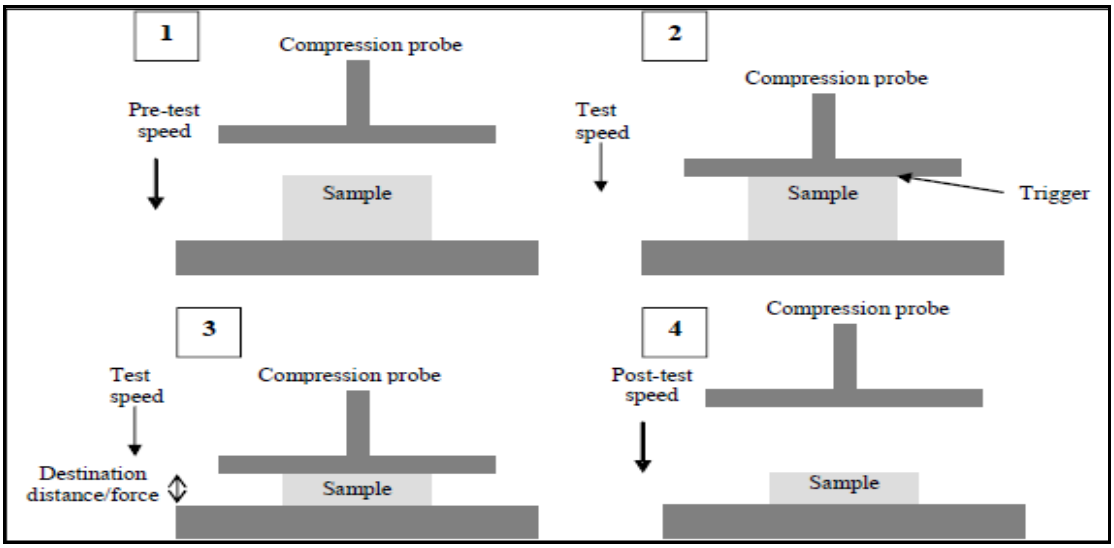


Figure 24 : Compression uniaxiale (d'après Bourne, 2002).

La courbe force/déformation ou contrainte/déformation enregistrée lors d'une mesure de compression comprend une phase de charge (a) et de décharge (b) (Figure 25). 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.

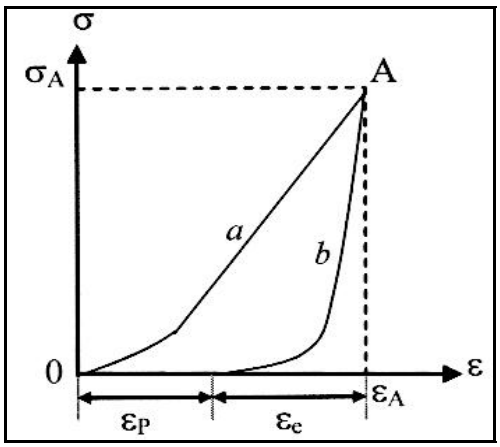


Figure 25 : Courbe de contrainte/déformation issue d'une mesure de compression (d'après Roudot, 2002). σ : contrainte ; σA : contrainte maximale ; εA : déformation maximale ; εp : déformation plastique ; εe : déformation élastique ; a : pente de charge ; b : pente de décharge.

Des tests de fatigue ont été réalisés sur des échantillons par la mise en œuvre de plusieurs cycles de compression successifs, se traduisant par une superposition des courbes dès le second cycle (McLaughlin et Pitt, 1984). Ces courbes ont mis en évidence que lors du premier cycle de charge, la majorité de la déformation survenait et que les autres cycles étaient uniquement représentatifs d'un comportement viscoélastique (Roudot, 2002). Ces tests de compression ont montré que deux cycles de compression pouvaient s'avérer nécessaires dans le but de caractériser le comportement d'un produit et semblaient suffisants pour caractériser le comportement viscoélastique d'un produit.

Dans ce contexte, Friedman et *al.* (1963) ont mis au point un test qui consiste à comprimer l'échantillon deux fois successivement. Ce test connu sous le nom anglo-saxon de Texture Profil Analysis (TPA) a été repris par Bourne (1968) en utilisant une machine de traction universelle (UTM) (Figure 26). La première étape de compression, connue sous le nom du «premier cycle de compression » est suivie d'une deuxième compression, le «deuxième cycle de compression». Il s'agit de simuler les deux premières morsures réalisées par un consommateur. Les deux étapes de compression peuvent être séparées par un temps d'attente facultatif. Le profil du TPA est fonction du produit alimentaire considéré. La courbe force/temps permet d'extraire plusieurs paramètres liés à la texture du produit.

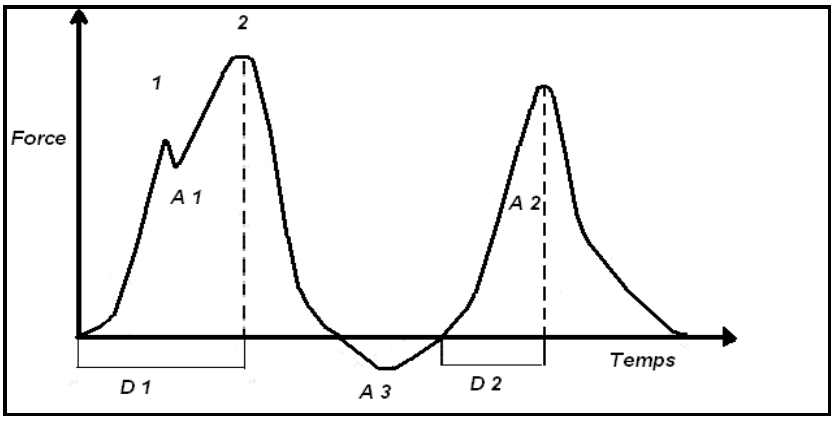


Figure 26 : Courbe caractéristique force/temps d'un profil TPA (double compression) (d'après Roudot, 2002).

Le test de double compression permet donc d'obtenir les paramètres suivants :

- **la dureté ou fermeté,** est la force nécessaire pour atteindre une déformation donnée lors de la première compression ;

- **la fracturabilité,** correspond à la force nécessaire à la première rupture connue originalement sous le nom de « fragilité»;
- **l'adhérence,** correspond au travail nécessaire pour décoller le produit de la plaque de compression, c'est l'aire de la courbe située sous l'axe des abscisses;
- **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;
- **le caractère gommeux**, est le produit de la dureté par la cohésion ;
- **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 est évalué à partir de la forme des pics ;
- **le caractère masticatoire**, est le produit dureté x cohésion x élasticité.

IV.3.2.2 La pénétrométrie

La pénétrométrie est une méthode très utilisée dans la filière « fruits » pour déterminer la date de récolte et définir la valeur commerciale du fruit et notamment des pommes (Bourles, 2010). La pénétrométrie consiste à enfoncer, à une certaine profondeur, un poinçon de forme et de taille connue dans le produit à analyser (Figure 27). Pour effectuer cette mesure, un embout de forme définie (souvent cylindrique, qui se termine par une pointe souvent de forme convexe) est enfoncé dans le mésocarpe ou à la surface du fruit jusqu'à une certaine profondeur (de quelques millimètres à plusieurs centimètres en fonction de la taille et du type de matrice). La force nécessaire pour réaliser une certaine profondeur de pénétration ou la profondeur de la pénétration dans un temps spécifique, dans des conditions définies, est mesurée et employée comme indice de dureté de fermeté.

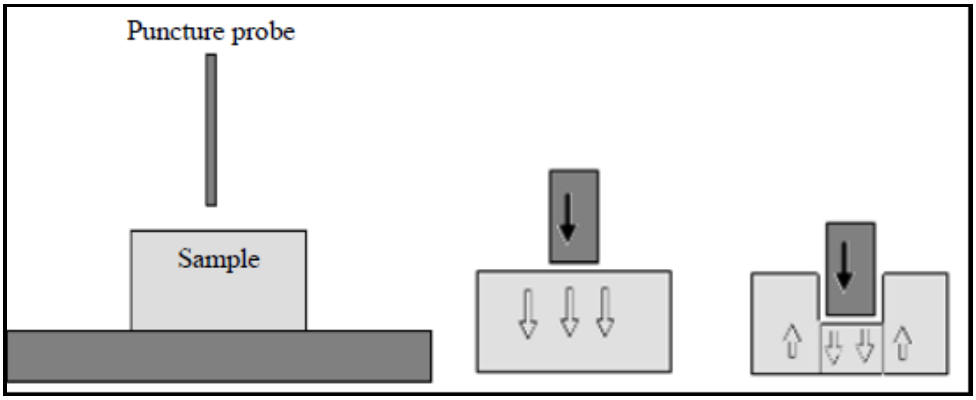


Figure 27 : Test pénétrométrique (d'après Bourne, 2002).

La courbe force/déplacement enregistrée suite à l'application du test comporte une phase de compression linéaire dont la valeur maximale atteinte est proche de celle du plateau. Des irrégularités apparaissent sur cette dernière portion de courbe, elles résultent à la fois de phénomènes de friction et de variations locales de fermeté (Roudot, 2002) (Figure 28).

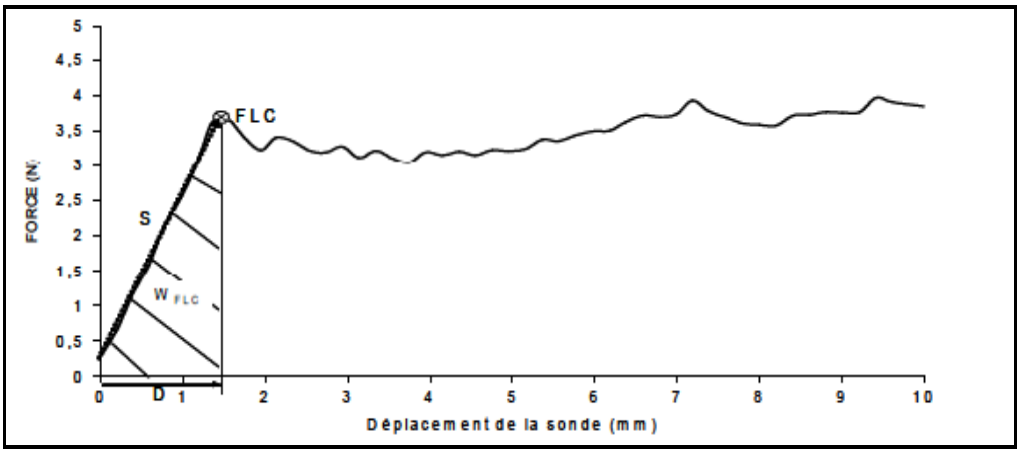


Figure 28 : Courbe force/déplacement issue de la mesure de pénétrométrie sur des pommes fraîches (d'après Bourles, 2010).

Les paramètres calculés à partir de la courbe sont les suivants (Duprat et *al.*, 2000; Grotte et *al.*, 2001):

- la force limite de compression (N), notée FLC, elle représente la limite d'élasticité de la chair au moment de la pénétration de la sonde ;
- la déformation associée à cette force (en mm), notée D ;
- la fermeté pénétrométrique (N/mm), notée S, correspond à la pente ascendante de la courbe allant de 0 à D ;
- la rigidité (N.mm), notée W_{FLC} est calculée par l'aire sous la courbe entre 0 et FLC.

La pénétrométrie est une méthode ponctuelle qui ne permet pas de rendre compte de l'état global du fruit or le raisin est un fruit très hétérogène, d'où la nécessité de plusieurs techniques de mesure de texture à la fois pour avoir une observation de la texture du fruit dans sa globalité.

IV.3.2.3 La traction

Le test de traction consiste à soumettre un échantillon de forme définie, à un travail appliqué de façon continue jusqu'à la rupture de l'échantillon. La force appliquée pour l'allongement de l'échantillon est mesurée. Cette technique est peu adaptée pour les fruits de part les difficultés de fixation de l'échantillon. Ce test a été employé afin d'expliquer des changements texturaux tels que la fissuration de la peau des cerises et des pommes de terre pendant la maturation. Une bonne corrélation a été trouvée entre l'évaluation sensorielle, la résistance à la traction et donc la résistance à la rupture chez les pommes (Tu et *al.*, 1996).
A notre connaissance, ce test n'a jamais été utilisé dans des études réalisées sur du raisin.

IV.3.2.4 Mesures des propriétés mécaniques du raisin

A la différence des autres fruits tels que les pommes, les propriétés mécaniques des baies de raisin ont relativement peu été étudiées contrairement à d'autres paramètres ou critères de qualité (arômes, composés phénoliques, etc.). Dans ce contexte, à l'heure actuelle peu d'informations sur l'évolution des propriétés mécaniques des baies de raisin au cours de la maturation sont donc disponibles.
Les premières études concernant la mesure de la texture du raisin datent de 1980. Les méthodes mécaniques utilisées à cette époque avaient pour objectif de différencier plusieurs variétés et espèces du genre *Vitis*, de suivre la maturation mais surtout de caractériser les changements de la texture à la véraison. Lee et Bourne (1980) ont pu ainsi différencier six variétés de raisin (*Vitis vinifera, Vitis labruscana* et *vinifera labruscana hybrid*) selon leurs propriétés mécaniques au cours de la maturation. Pour cela les auteurs ont testé deux méthodes différentes : un test de compression à une vitesse de 20 mm/min jusqu'à une force de 0,7 à 0,8 N et un test de pénétrométrie à 200 mm/min. Le ramollissement de la baie pendant la maturation a été mis en évidence et les auteurs ont affirmé que la pénétrométrie pouvait être une alternative à la mesure de la quantité des sucres du raisin. Abbal et *al.*

(1992) ont par la suite caractérisé la date de véraison et aussi différencié 5 cépages rouges en utilisant une compression à 30 %. Robin et *al.* (1997) ont essayé de suivre la maturation de la variété Syrah en utilisant comme méthode de caractérisation, une compression à 40 % à une vitesse de 1 mm/s. Ces derniers ont pu définir un coefficient de déformation élastique qui s'est avéré être discriminant pour les baies au cours de la véraison pour les échantillons des deux millésimes étudiés. Sato et *al.* (1997) ont utilisé un test pénétrométrique à une vitesse de 50 mm/min pour différencier 40 variétés de raisin de table. Grotte et *al.* (2001) ont réalisé des tests de compression destructifs à 20 et 70 % de la hauteur de la baie à une vitesse de 1 mm/s pour caractériser le degré de maturation des baies de raisin de la variété Cabernet Franc. Les auteurs ont également testé l'effet de l'orientation de la baie (pédonculaire ou équatoriale) lors de l'application du test. Les résultats issus de la compression destructive ont été difficiles à interpréter du fait qu'ils pouvaient être dus à plusieurs phénomènes tels que la rupture de l'épiderme, l'éjection du jus et aussi l'écrasement des pépins. Les auteurs ont proposé qu'une vitesse de déplacement de 1 mm/s, un positionnement équatorial et un taux de compression de 20 % permettent de différencier les baies en fonction de leur terroir d'origine, de leur degré de maturité et de leur hétérogénéité ainsi que de caractériser la date de la véraison des cépages blancs (Cadot et *al.*, 2004).

Vargas et *al.* (2001) ont employé deux méthodes pour mesurer la fermeté des baies de raisin de la variété Thompson seedless. La première méthode consistait à appliquer un test de pénétrométrie (à 6mm de profondeur de la baie) à l'aide d'un texturomètre. A partir de la courbe force/déformation, les variables suivantes ont été extraites : la force au point de rupture de la pellicule, le gradient ou le coefficient d'élasticité, l'aire sous la courbe et le pourcentage de la déformation. La deuxième méthode employée par Vargas et *al.* (2001) et décrite par le département de viticulture et d'œnologie de l'université de Stellenbosch en Afrique du Sud, (1996), a permis d'obtenir la valeur de la fermeté des baies entières et la fermeté de la pulpe. Les auteurs ont pu ainsi établir que la différence entre ces deux valeurs correspondait à la fermeté de la pellicule de baie et donc à la force exercée par la pression de turgescence appliquée sur la pellicule d'une baie intacte. La fermeté de la baie intacte a été dans ce cas corrélée au coefficient de gradient ou d'élasticité (r = 0,90). Il a été conclu que le

coefficient d'élasticité pouvait être considéré comme un bon indice de fermeté de la pulpe de la baie. Plus récemment, Letaief (2007) a suivi la maturation de trois variétés de raisin (Granaccia, Ormeasco et Pollera) pour le millésime 2005 par des mesures de double compression sur baies entières à 25 % à 1 mm/s associées à des mesures de pénétrométrie à une vitesse de 1 mm/s. Alors que la double compression n'a pas permis de différencier les 3 stades de maturité étudiés (véraison, une semaine après véraison et maturité technologique), les paramètres mesurés par pénétrométrie (force et travail à la rupture) ont permis de révéler des différences entre les dates de prélèvement uniquement pour la variété Ormeasco. De plus aucune tendance générale n'a pu être dégagée quant à l'évolution de ces paramètres. En effet, globalement les paramètres augmentent entre la première et la deuxième date de prélèvement pour ensuite diminuer à maturité.

Rolle et *al.* (2008) ont montré que pour des raisins issus de la variété Nebbiolo, une augmentation de la force à la rupture a été notée de la véraison à la maturité, mais surtout pendant les premières semaines, avec une diminution régulière puis légère près de la maturité technologique ainsi qu'une augmentation pendant la phase de surmaturité. D'ailleurs, Torchio et *al.* (2010) n'ont observé aucun changement déterminant des paramètres qui caractérisaient la dureté de la pellicule des baies des raisins de la variété Barbera contenant différents niveaux des sucres solubles. Les différentes études scientifiques (Letaief, 2007; Rolle et *al.*, 2008; Torchio et *al.*, 2010) ont suggéré que le paramètre force à la rupture du test pénétrométrique près de la date de vendange pouvait être limité comme indicateur de maturité des baies de raisin.

Le laboratoire Grappe de l'ESA a développé des méthodes des mesures de texture des baies de raisin à savoir la double compression (Le Moigne, 2008) et la pénétrométrie sur baies entières (Maury et *al.*, 2009) dans le but de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques des baies de raisin, voire de pouvoir prédire la date des vendanges.

A l'issu des travaux de Le Moigne (2008), la double compression n'a pas permis d'effectuer un suivi satisfaisant de la maturité des baies du raisin de la variété Cabernet Franc (Figure 29). 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 pour les deux millésimes étudiés. De plus l'évolution des propriétés mécaniques des baies

de raisin s'est avérée être influencée par les conditions pluviométriques. Egalement, la double compression 20 % a permis de différencier les baies selon les parcelles et les millésimes.

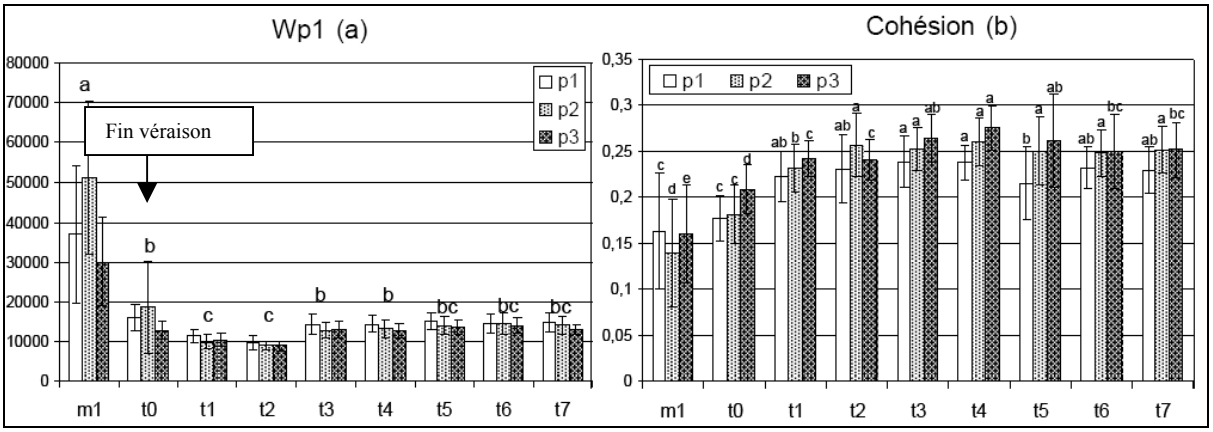


Figure 29 : Evolution des paramètres Wp1 (a) et cohésion (b) mesurés par double compression pendant la maturation du raisin Cabernet Franc (3 parcelles, millésime 2006, 9 dates de prélèvements espacées d'une semaine) avec (t0 : date de fin véraison ; t6 : date vendange des parcelles p1 et p3 et t7 : date vendange de la parcelle p2) (d'après Le Moigne, 2008).

Maury et *al.* (2009) n'ont pas observé d'évolution significative des paramètres mécaniques des baies de la variété Cabernet Franc déterminés par pénétrométrie (8mm/min, 2 mm de profondeur) (Figure 30). Néanmoins dans cette étude, les propriétés mécaniques déterminées par pénétrométrie, ont permis de différencier les différentes parcelles sélectionnées.

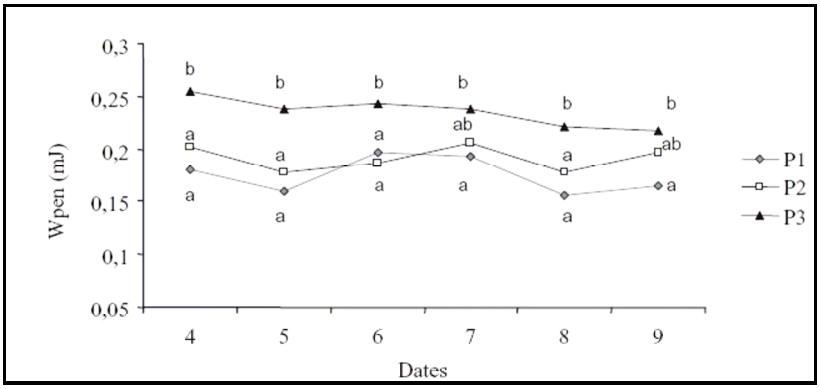


Figure 30 : Evolution du gradient Wpen mesuré par pénétrométrie pendant la maturation du raisin Cabernet Franc (3 parcelles, millésime 2006, 6 dates de prélèvements espacées d'une semaine) (d'après Maury et *al.*, 2009).

Peu d'études se sont par contre intéressées à la texture de pépins des raisins. Letaief et *al.* (2008b) ont réalisé des tests de compression destructifs (à 50 % de la hauteur du pépin) à une vitesse de 1 mm/s dans le but de différencier 7 variétés de raisin de la région du Piedmont, Italie. A partir de la courbe force/temps, les variables suivantes ont été établies : la force au point de la fracture du pépin en (N), le gradient ou le coefficient d'élasticité en (N/mm) et l'énergie nécessaire à la fracture en (mJ). Les auteurs n'ont trouvé aucun lien entre les trois paramètres étudiés. En effet, les pépins des variétés ayant la force à la rupture la plus élevée n'ont pas nécessairement l'énergie nécessaire à la rupture la plus élevée. Plus récemment, Torchio et *al.* (2010) ont utilisé la même méthode que Letaief et *al.* (2008b) mais dans le but d'étudier les différences des propriétés mécaniques des pépins de la variété Barbera à maturité. Aucune différence significative n'a été observée pour les propriétés mécaniques des pépins des baies classées en 3 groupes selon leur concentration en sucres solubles.

La plupart des études citées se sont intéressées à des variétés de raisin de table ainsi qu'à l'étude des différences variétales. Peu d'études se sont intéressées au suivi de la texture, au cours de la maturation, de raisins issus de cépages de cuve.

IV.3.3. Les analyses chimiques

Ces analyses sont basées sur les propriétés biochimiques du fruit et visent à caractériser les constituants des parois. Quelques travaux ont permis de relier la composition chimique et la structure des parois cellulaires des différents fruits tropicaux tels que la papaye, la banane et la goyave à des paramètres mécaniques comme la fermeté (Ali et *al.*, 2004). Pour le raisin, plusieurs approches tels que la mesure de la teneur en solides solubles, en polysaccharides et en polymères pariétaux ont été présentées (Barnavon et *al.*, 2000 ; Vidal et *al.*, 2001 ; Ortega-Regules et *al.*, 2006 ; Vicens et *al.*, 2009). Certaines études ont essayé de corréler les propriétés biochimiques et mécaniques du fruit (Batisse et *al.*, 1996 ; Rosli et *al.*, 2004, Vicente et *al.*, 2007).

Malgré le développement de méthodes permettant de mesurer les propriétés biochimiques des tissus du raisin, aucune étude n'a été réalisée dans le but de mettre en évidence un lien réel ou des corrélations avec les propriétés mécaniques du fruit.

IV.4. Propriétés mécaniques des cellules et évolution au cours de la maturation

La paroi cellulaire est un assemblage très complexe constitué principalement de polysaccharides (la cellulose, les hémicelluloses et les pectines), de protéines (les protéines à activité catalytique : les enzymes et les protéines structurales), de lipides ainsi que de substances de faible masse moléculaire tels que des composés phénoliques et aromatiques. Cet assemblage évolue au cours du développement et de la maturation des fruits.

IV.4.1. Structure et modification de la paroi cellulaire au cours de la maturation

IV.4.1.1 Structure de la paroi cellulaire : cas du raisin

La paroi cellulaire possède 3 trois niveaux d'organisation (Carpita et Gibeaut, 1993):

- **la lamelle moyenne**, essentiellement constituée de pectine, est le principal ciment cellulaire qui sépare les parois primaires des cellules adjacentes et qui assure la cohésion entre les cellules mitoyennes ;
- **la paroi primaire**, formée lors de la croissance cellulaire, est une paroi peu épaisse, élastique, non lignifiée et de faible résistance mécanique. Elle se présente sous un réseau de fibres cellulosiques enchâssé dans une matrice amorphe de substances pectiques, hémicelluloses et protéines ;
- **la paroi secondaire**, formée lorsque les cellules ont fini leur croissance, est une paroi épaisse, rigide et résistante. Elle est principalement constituée de cellulose, de lignine, et de substances liantes telles que la cutine et la subérine.

Les parois cellulaires de la pellicule de la baie de raisin sont constituées majoritairement de polysaccharides (50 à 55 %) composés de polysaccharides pectiques, de hémicelluloses et de cellulose. La cellulose représente de 25 à 40 % de la fraction polysaccharidique ; il en est de même pour les substances pectiques, dont les chaînes latérales sont composées d'arabinanes et d'arabino-galactanes de type I et II. Les xylanes, les xyloglucanes et les mannanes sont également présents au sein de la paroi cellulaire. Ces données laissent penser que la paroi cellulaire de la pellicule est une structure très organisée avec une trame de cellulose qui lui confère une grande résistance (Lecas et Brillouet, 1994). Au sein de la pellicule, les protéines,

composés de glutamine, de l'asparagine et de la glycine (Huang et *al.*, 2005), représentent entre 5 et 10 % du matériel pariétal (Nunan et *al.*, 1997).

IV.4.1.2 Modifications pariétales au cours de la maturation

Durant la maturation, les substances pectiques des parois cellulaires augmentent en relation avec l'activité des enzymes pectolytiques. En effet, dans le cas du raisin, les changements dans la composition de la paroi cellulaire qui accompagnent la maturation résultent de l'action d'enzymes, essentiellement les pectinestérases et les polygalacturonases produites par le raisin lui-même (Amrani Joutei et *al.*, 2006). Ces enzymes hydrolysent les substances pectiques des parois cellulaires du fruit le rendant par conséquent, préalables aux échanges au cours de la vinification. La dégradation des composés de la paroi cellulaire se traduit par une diminution de la cohésion des cellules qui confèrent les propriétés mécaniques de fermeté et de texture à la baie. Le mûrissement de la baie de raisin se traduit par un ramollissement au niveau de la texture de la baie du raisin. Le ramollissement des baies de raisin est accompagné de l'hydrolyse des parois cellulaires (Hiroyuki et *al.*, 1979 ; Silacci et Morrison, 1990 ; Amrani-Joutei et Glories, 1994 ; Chardonnet et *al.*, 1994 ; Nunan et *al.*, 1998; Yakushiji et *al.*, 2001). L'utilisation de la microscopie électronique de transmission (MET), a permis de montrer qu'une dissolution des parois cellulaires des cellules de la pulpe des baies du raisin à maturité a eu lieu (Zhang et *al.*, 1997). Il existe cependant beaucoup moins de références sur la modification des parois cellulaires spécifiques à la pellicule après véraison. Les composants des parois cellulaires de la pellicule peuvent être très différents de ceux de la pulpe. O'Neil et Pellerin (2001) ont trouvé trois fois plus des fractions de pectine, (par exemple le rhamnogalacturonane I **:** RGI et rhamnogalacturonane II : RGII) dans la pellicule que dans la pulpe. La dissolution intense des parois cellulaires de la pulpe après véraison (Zhang et *al.*, 1997) n'est pas observée pour ceux de la pellicule sous MET (Nii et Coombe, 1983; Hardie et *al.*, 1996).

Le changement des propriétés mécaniques de la pellicule, les changements relatifs de la structure et la modification des parois cellulaires avant et après la véraison ont été présentés par Huang et *al.* (2005). Ces derniers ont montré que la rigidité et l'élasticité de la paroi diminuent fortement après véraison et lors de la maturation, alors que l'extensibilité de la

pellicule augmente au cours de la maturation, suggérant une dégradation continuelle des parois cellulaires de la pellicule après la véraison. Le relâchement des parois serait causé entre autres par la rupture des liens chimiques entre les différents composés structuraux, qui sont modifiés par l'acidification de l'apoplaste après véraison (Huang et *al.*, 2005). Les ponts hydrogènes responsables de la cohésion entre les hémicelluloses et les microfibrilles de cellulose peuvent être cassés par l'acidification de la paroi mais aussi par l'expansion cellulaire (McQueen-Mason *et al.*, 1992). L'acidification de la paroi peut aussi détruire les ponts ioniques calciques entre les molécules de pectine (Huang et *al.* 2005). Simultanément, le taux de sucres solubles de la pellicule augmente lors de la maturation, alors que les quantités de pectines, hémicelluloses et celluloses insolubles tendent à diminuer, suggérant une hydrolyse active des polysaccharides structuraux de la paroi cellulaire des cellules de la pellicule après la véraison. Cette perte partielle des polysaccharides de la paroi serait compensée par l'incorporation de protéines structurales, qui contribueraient à la résistance des tissus, nécessaire au maintien de l'intégrité de la baie (Huang *et al.*, 2005). L'élasticité de la pellicule, le ramollissement de la baie et l'accumulation des sucres continuent à avoir lieu même après que les baies avaient atteint leur taille finale (Huang et Huang, 2001).

IV.4.2. Cohésion et répartition des cellules

Peu d'études se sont intéressées à l'effet direct des agencements et de la répartition des parois cellulaires des raisins sur la fermeté de la baie. Récemment, Du Plessis (2008) a étudié, à l'échelle de la cellule, les facteurs qui conditionnent la fermeté des baies de raisin de table. L'auteur a constaté que la fermeté de la baie n'était pas liée directement à la taille des cellules ni à l'épaisseur des parois cellulaires du moment où les baies fermes et moins fermes ont la même la taille des cellules et la même épaisseur des parois cellulaires. Cependant la fermeté de la baie peut être liée à la forme des cellules. En effet les cellules des tissus des baies fermes étaient plus turgides et ovales que celles des tissus des baies molles. Selon Doco et *al.* (2003), l'intégrité et la texture des tissus cellulaires sont en grande partie déterminées par la paroi cellulaire primaire. La paroi cellulaire secondaire contient de la lignine (5-25 %) et donc au cours de la maturation ces parois secondaires se lignifient. Les parois cellulaires lignifiées sont épaisses, rigides et par conséquent les cellules vont

présenter une grande résistance. La fermeté du tissu cellulaire semble être déterminée par la forme et l'adhésion des cellules: les cellules les plus rigides présentant des tonoplastes intacts vont présenter une consistance plus ferme.

IV.4.3. Turgescence et structure des membranes cellulaires

Peu d'études abordent la texture du fruit en relation avec les caractéristiques de turgescence des cellules. La pression osmotique détermine l'équilibre hydrostatique des cellules ainsi que la structure et la rigidité des tissus. La pression de turgescence est due à la contrainte exercée par les liquides intracellulaires contre les parois. Dans ce contexte, le rôle de la membrane plasmique est essentiel dans le contrôle de l'état de turgescence des cellules. Chez la tomate, la turgescence des cellules décroît au cours de la maturation (Shackel et *al.*, 1991) ainsi que pour le concombre (Sajnin et *al.*, 2003) et la pomme (Tong et *al.*, 1999). Chez le raisin, peu de données sur cet aspect sont disponibles ou n'ont pas été approfondies. Quelques travaux (Thomas et *al.*, 2008 ; Wada et *al.*, 2009) décrivant la pression de turgescence mesurée sur différentes variétés de raisins de cuve du genre *Vitis vinifera* (Chardonnay, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir et Zinfandel) au cours de la maturation ont permis de relier des mesures physiques à la pression du turgescence de la baie. D'après les auteurs, le ramollissement de la baie de raisin serait alors dû à la diminution de la pression de turgescence à la maturation, et cette baisse de la pression de turgescence des cellules pourrait être attribuée à l'apparition de solutés dans l'apoplaste de la baie. Krasnow et *al.* (2008) ont montré que la présence de solutés dans l'apoplaste de la baie serait un vecteur de diminution de la pression de turgescence, et que cette baisse de la pression de turgescence jouerait un rôle important au niveau cellulaire dans les processus de développement et de maturation de la baie de raisin. Selon Du Plessis (2008), l'accumulation des solutés, pendant la maturation entraînant l'augmentation de l'afflux osmotique de l'eau, donne naissance à des baies fermes.

IV.4.4. Conclusion

L'étude bibliographique a montré que la texture des fruits est un paramètre dépendant de plusieurs facteurs tels que la composition et la structure des membranes cellulaires, leur agencement, ainsi que leur pression de turgescence. Dans le cas du raisin, les modifications

de la structure des parois cellulaires et leur hydrolyse au cours de la maturation impliquent des changements des propriétés mécaniques des tissus de la baie du raisin. Les propriétés mécaniques des baies de raisin ont été peu étudiées et peu d'informations sur leur évolution au cours de la maturation sont disponibles. Les méthodes mécaniques décrites précédemment ont eu essentiellement pour objectif de différencier des différentes variétés de raisin, de suivre la maturation mais surtout de détecter la véraison. Il en résulte que la pénétrométrie et la double compression sont les deux méthodes les plus utilisées et qui permettent de mesurer objectivement la texture du raisin. Il nous a ainsi semblé pertinent d'étudier dans ce travail de thèse les propriétés mécaniques pendant la maturation des baies de raisin provenant de plusieurs types de terroirs par des tests de double compression et pénétrométrie.

V. Différentes approches présentant la relation entre les propriétés mécaniques de la baie et l'extractibilité de ses composés phénoliques.

Actuellement, la contribution des parois cellulaires du raisin et leurs modifications au cours de la maturation ainsi que les propriétés mécaniques de la baie à l'extractibilité des anthocyanes et des tanins a été peu étudiée. Une synthèse des résultats obtenus est exposée dans la partie qui suit.

V.1. Contribution des parois cellulaires à l'extractibilité des composés phénoliques du raisin

Dans une première étude datant de 1994, Amrani et Glories ont étudié au cours de la maturation, l'extraction des composés phénoliques, en solutions modèles aqueuses et alcooliques, des baies du raisin (Cabernet Franc et Cabernet Sauvignon) et d'autre part, l'évolution de certaines caractéristiques de composés pectiques de leurs pellicules. Leurs résultats ont montré qu'au cours de la maturation des baies, le pourcentage d'extraction des anthocyanes paraît indépendant de l'état de maturité du raisin, alors que celui des tanins pelliculaires avait une légère tendance à augmenter dans leurs conditions d'expérimentation. Les concentrations de propectines ainsi que celle des pectines totales diminuent au cours de la maturation. A titre d'exemple la teneur totale en pectines des pellicules Cabernet Franc décroît de 9200 à 7889 µg d'acides galacturoniques/g de poids sec

pendant la durée d'étude (1 mois). Ainsi l'hypothèse émise à la suite de ce travail a été que l'extraction des tanins était influencée par la fragilité des parois cellulaires évaluée par la teneur en pectines alors que celle des anthocyanes était indépendante de cette fragilité.

Dans le but de comprendre ce qui conditionne l'extractibilité des tanins et des anthocyanes de la pellicule du raisin, les travaux de thèse de Vicens (2007) ont porté sur l'étude de l'évolution au cours de la maturation des polysaccharides pariétaux ainsi que sur l'extractibilité des anthocyanes et des proanthocyanidines présentes au sein de la pellicule de Syrah (*Vitis vinifera L.*). Les modifications des polysaccharides pariétaux mises en évidence dans cette étude correspondent à celle généralement observées au cours de la maturation des fruits, à savoir une perte de galactose provenant des arabinogalactanes de type I, une baisse du degré de méthylestérification des pectines, une augmentation des protéines riches en proline et hydroxyproline ainsi qu'une augmentation de la fraction soluble des polysaccharides. Cependant, à maturité technologique, la dégradation des parois pelliculaires (270 µg/baie de polysaccharides solubles), comparée à celle de la pulpe de raisin (920 µg/baie dans le mésocarpe de Muscat Gordo Blanco étude réalisée par Nunan et *al.*, 1998), semble rester modérée d'un point de vue quantitatif. Les polysaccharides pariétaux de la pellicule semblent plus résistants à la solubilisation que ceux de la pulpe. Aussi la dégradation des parois cellulaires semble ne pas avoir d'impact sur l'extractibilité des composés phénoliques majeurs de la pellicule du raisin, dont la teneur restant constante tout au long de la période considérée (extraction en solution modèle à 12 % EtOH pendant 5h à 27°C, 77 % pour les anthocyanes ; 38 % pour les tanins).

Ortega-Regules et *al.* (2006) ont été les premiers à établir une relation entre la composition des parois cellulaires et l'extractibilité des anthocyanes de la pellicule des baies du raisin en étudiant quatre variétés différentes (*Vitis vinifera L.*, cv. Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah et Monastrell) issues de différents terroirs. L'analyse de l'extractibilité des anthocyanes, déterminée par la méthode développée par Saint Criq et *al.* (1998) à partir de la méthode de Glories, a montré que l'extraction des anthocyanes est différente d'un cépage à l'autre (62-52 %, 32 %, 32 % et 31 % respectivement pour Monastrell, Cabernet Sauvignon, Syrah, Merlot). L'étude de la composition des parois cellulaires a montré que seulement quelques différences en acides uroniques, en glucose cellulosique et en protéines ont pu être

identifiées en fonction du type du raisin ainsi que du terroir pour le cépage Monastrell. De faibles différences ont également pu être constatées en ce qui concerne les oses neutres, à titre d'exemple la quantité du fructose était de l'ordre de 4,2 (mg/g des parois cellulaires) pour les quartes variétés étudiées. Dans le but de déterminer si les différences notées pour l'extractibilité des anthocyanes (EI) selon les variétés, pouvaient être liées à la composition des parois cellulaires, une analyse de régression multiple a été conduite (n = 18) et les variables explicatives dans ce cas étaient les différents composants des parois cellulaires. Le modèle présenté a été significatif au seuil de 5 % avec un coefficient de corrélation de 78,35 % et décrit par l'équation suivante :

EI = -34,59- 0,59 [arabinose] + 1,02 [fructose] + 4,11 [galactose] + 0,06 [glucose cellulosique] – 0,49 [glucose hemicellulosique] – 2,41 [mannose] + 0,19 [polyphénols totaux] – 0,01 [protéines] + 0,82 [rhamnose] – 0,11 [acides uroniques] + 0,64 [xylose] + 0,10 [degré d'acétylation] + 0,14 [degré de méthylation].

Dans ce cas une forte extractibilité des anthocyanes serait corrélée avec des faibles concentrations des parois cellulaires en galactose, rhamnose, xylose ainsi qu'un faible degré d'acétylation et de méthylation des pectines.

V.2. Liens entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin

Dans le but de déterminer un nouvel indice de maturité pouvant estimer l'extractibilité des composés phénoliques du raisin, (Rolle et *al.*, 2009) ont évalué les cinétiques d'extraction des anthocyanes des baies de cépages Brachetto et Nebbiolo dans des solutions hydroalcooliques (3 et 12 % d'EtOH respectivement pour la variété Brachetto et Nebbiolo, pendant 24h), avec une teneur semblable en solides solubles totaux (baies calibrées selon leur densité estimée par flottation dans des différentes solutions salines), mais avec différentes duretés de pellicules (classés selon un test de pénétrométrie; tendre : valeur inférieure à la moyenne et dure : valeur supérieure à la moyenne). Pour les deux cépages étudiés, le pourcentage d'extraction des anthocyanes libres semble être dépendant de la force nécessaire pour pénétrer la pellicule de la baie. En effet, pour la variété Brachetto, les pourcentages d'extraction des anthocyanes sont de 71,4 % et 58,6 % respectivement pour des baies dures (0,43-0,69 N) et des baies tendres (0,25-0,42 N). Pour la variété Nebbiolo, les

pourcentages d'extraction des anthocyanes sont de 88,1 % et 77 % respectivement pour des baies dures (0,35-0,69 N) et des baies tendres (0,17-0,35 N). Les auteurs proposent que le paramètre « force nécessaire à la rupture de la pellicule de la baie » puisse être un paramètre mécanique fiable capable d'évaluer l'extractibilité des anthocyanes sauf que ce travail a pris en compte le comportement de la baie à un seul stade de maturité (à la récolte) d'où l'intérêt de valider cette approche pour tous les stades de maturité du raisin.

Rio Segade et *al.* (2008a) ont également tenté d'étudier les liens possibles entre les propriétés mécaniques de 13 variétés du raisin (*Vitis vinifera L.*) et la maturité phénolique définie par l'indice de maturité cellulaire (CMI) déterminé selon la méthode décrite par Saint-Criq et *al.* (1998). Il a été montré que la maturité cellulaire peut être prédite par les paramètres mécaniques de la pellicule de la baie tels que la force nécessaire à sa rupture (F_{sk}) et la mesure de son épaisseur (Sp_{sk}). Le modèle dont l'équation est la suivante a ainsi été proposée : $CMI = -42,16 + 110,12\ F_{sk} + 0,08\ Sp_{sk}$.

Il semble que les raisins nécessitant une force à la rupture et possédant une épaisseur de la pellicule importante, permettent moins facilement la diffusion des composés phénoliques.

Dans une autre étude, dont le but était aussi de déterminer la relation entre les paramètres mécaniques et l'extractibilité des anthocyanes de la pellicule de la baie, Rolle et *al. (*2009) ont présenté un travail où il ressort qu'au cours de la maturité, et dans leurs conditions expérimentales à savoir, extraction en solution modèle hydroalcoolique (3 % EtOH pendant 48h) et classement des baies selon la force nécessaire à la rupture de la pellicule (d'après un test pénétrométrique), les baies les pus dures, nécessitant des forces de rupture des pellicules plus importantes, diffusent beaucoup plus les anthocyanes dans le milieu d'extraction. En effet pour chacune de deux dates étudiées (espacées de 10 jours), les baies ont été calibrées selon leur teneur en sucres solubles totaux de telle sorte qu'entre les deux dates choisies, la différence en teneur en sucres solubles totaux soit égale à 66 g/L. Pour chaque classe de baies (A= 250g/L sucres et B= 184 g/L sucres), deux groupes de baies avec différentes duretés des pellicules ont été sélectionnés (tendres : 0,20-0,40 N et dures : 0,50-0,70 N). Des analyses spectrophotométriques et des dosages en CLHP ont été utilisés pour évaluer les pourcentages d'extraction des anthocyanes à partir des pellicules. Les pourcentages d'extraction des anthocyanes sont de 72,4 % et 70,3 % pour des baies dures

appartenant respectivement aux deux classes A et B alors que les pourcentages d'extraction des anthocyanes sont de 62,7 % et 62,1 % pour des baies tendres appartenant respectivement aux deux classes A et B. Les auteurs expliquent ces résultats assez inattendus par la grande fragilité des parois cellulaires des baies dures d'où l'importante libération des pigments présents dans la pellicule du raisin. Une étude récente sur l'évolution des propriétés mécaniques et de l'extractibilité des composés phénoliques des baies du raisin (*Vitis vinifera L.* Barbera) issues de différentes parcelles classées en trois groupes selon leurs teneurs en solides solubles totaux a été présentée par Torchio et *al.* (2010). Très peu de différences entre les propriétés mécaniques ainsi que l'extractibilité des composés phénoliques ont été observées entre les différentes classes de densité des baies allant de 235 à 269 g/L sucres et aucun lien n'a été établi entre ces différentes propriétés. Néanmoins, dans cette étude, les propriétés mécaniques des raisins déterminés par pénétrométrie sur baies entières et par compression destructive des pépins ont permis de différencier les baies selon les parcelles (4 au total).

D'après la littérature, la relation entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques de la baie est appréhendée de façon partielle. En effet, peu d'études ont été réalisées dans cette optique. Toutefois, l'évolution de ces liens au cours de la maturation n'est pas claire et est décrite de façon différente et parfois contradictoire. Il est en effet difficile de conclure sur la nature des liens entre les propriétés mécaniques des baies du raisin et leur extractibilité des composés phénoliques.

Il reste donc des verrous techniques et scientifiques à lever, d'où l'importance dans notre travail d'évaluer la nature des liens possibles entre les propriétés mécaniques des raisins, au cours de la maturation et pour différents types de terroirs, et leurs potentiels œnologiques dont l'extractibilité des composés phénoliques.

V.3. Conclusion

D'après la littérature, la relation entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques de la baie est appréhendée de façon partielle. En effet, peu d'études ont été réalisées dans cette optique. Toutefois, l'évolution de ces liens au cours de la maturation n'est pas claire et est décrite de façon différente et parfois contradictoire. Il est en

effet difficile de conclure sur la nature des liens entre les propriétés mécaniques des baies du raisin et leur extractibilité des composés phénoliques.

Il reste donc des verrous techniques et scientifiques à lever, d'où l'importance dans notre travail d'évaluer la nature des liens possibles entre les propriétés mécaniques des raisins, au cours de la maturation et pour différents types de terroirs, et leurs potentiels œnologiques dont l'extractibilité des composés phénoliques.

Objectifs et Démarche Générale

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence les différents paramètres pouvant influer sur la composition du raisin. La composition, la teneur et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin varient selon le cépage, le type de terroir, les conditions climatiques et les pratiques culturales. L'extractibilité des composés phénoliques est susceptible d'être modifiée au cours du procédé de vinification en fonction du type de composé extrait. Certains travaux ont tenté de relier l'extractibilité des anthocyanes et des tanins pelliculaires à l'état de maturité du raisin. Les résultats obtenus ont été contradictoires. En effet, alors que Fournand et *al.* (2006) semblent montrer peu de différences en termes de fluctuations de l'extractibilité de ces composés au cours de la maturation, Amrani et Glories (1995) ont montré que contrairement aux anthocyanes, l'extractibilité des tanins pelliculaires était influencée par le degré de maturité du raisin. Bien que la composition phénolique des pépins, notamment les tanins, ait une influence non négligeable sur la qualité finale du vin, aucune étude à ce jour n'a porté sur l'évolution de leur extractibilité au cours de la maturation du raisin.

Dans le cas du raisin, les modifications de la structure des parois cellulaires et leur hydrolyse au cours de la maturation impliquent des changements des propriétés mécaniques des tissus de la baie. Les propriétés mécaniques globales des baies ont cependant été peu étudiées et peu d'informations sur leur évolution au cours de la maturation sont disponibles. Bien qu'on connaisse l'influence de la déstructuration des pectines sur le ramollissement des baies au cours de la maturation (Huang et *al.*, 2005), très peu d'études ont porté sur l'impact de ce ramollissement sur l'extractibilité des composés phénoliques du raisin. En effet, on discerne des conclusions contradictoires sur ce sujet. Rio Segade et *al.*, (2008a) ont montré que le ramollissement de la baie et notamment la résistance de la pellicule à la pénétration conduisait à une extraction plus importante des composés phénoliques alors que Rolle et *al.*, (2009) ont démontré l'inverse.

Pour conclure, il reste encore des verrous techniques et scientifiques à lever concernant l'étude et la compréhension des phénomènes participants à l'évolution de la diffusion et à l'extractibilité des composés phénoliques du raisin et de leurs liens avec la maturité. D'après les résultats issus de la littérature, l'évolution de la texture pourrait être un des paramètres permettant d'expliquer ces phénomènes. Cette dernière notion est cependant appréhendée

de façon plus ou moins empirique par les professionnels de la filière vitivinicole pour définir la date de vendange, au travers par exemple d'évaluations à la parcelle de la résistance à l'écrasement des baies entre deux doigts et de la couleur du jus qui en résulte, de la facilité pour détacher le pédicelle, etc.

Il paraît donc essentiel de prendre en compte les paramètres qui décrivent d'une façon objective la texture de la baie (notamment au travers de ses propriétés mécaniques) pour étudier sa contribution à l'extractibilité des composés phénoliques du raisin.

Cette dimension constitue la problématique de ce travail pour laquelle 3 objectifs ont été définis :

1- Etudier l'évolution de la composition, de la teneur et l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et des pépins des raisins de la variété Cabernet Franc (*Vitis vinifera* L.) au cours de la maturation et provenant de différents terroirs de Val de Loire

2- Etudier l'évolution des propriétés mécaniques du raisin au cours de la maturation et en lien avec la parcelle d'origine par des mesures physiques telles que la double compression et la pénétrométrie.

3- Et enfin, étudier la contribution des propriétés mécaniques de la baie du raisin à la compréhension de l'extractibilité de ses composés phénoliques.

La figure suivante (Figure 31) résume la problématique et la démarche générale mise en œuvre dans ce travail.

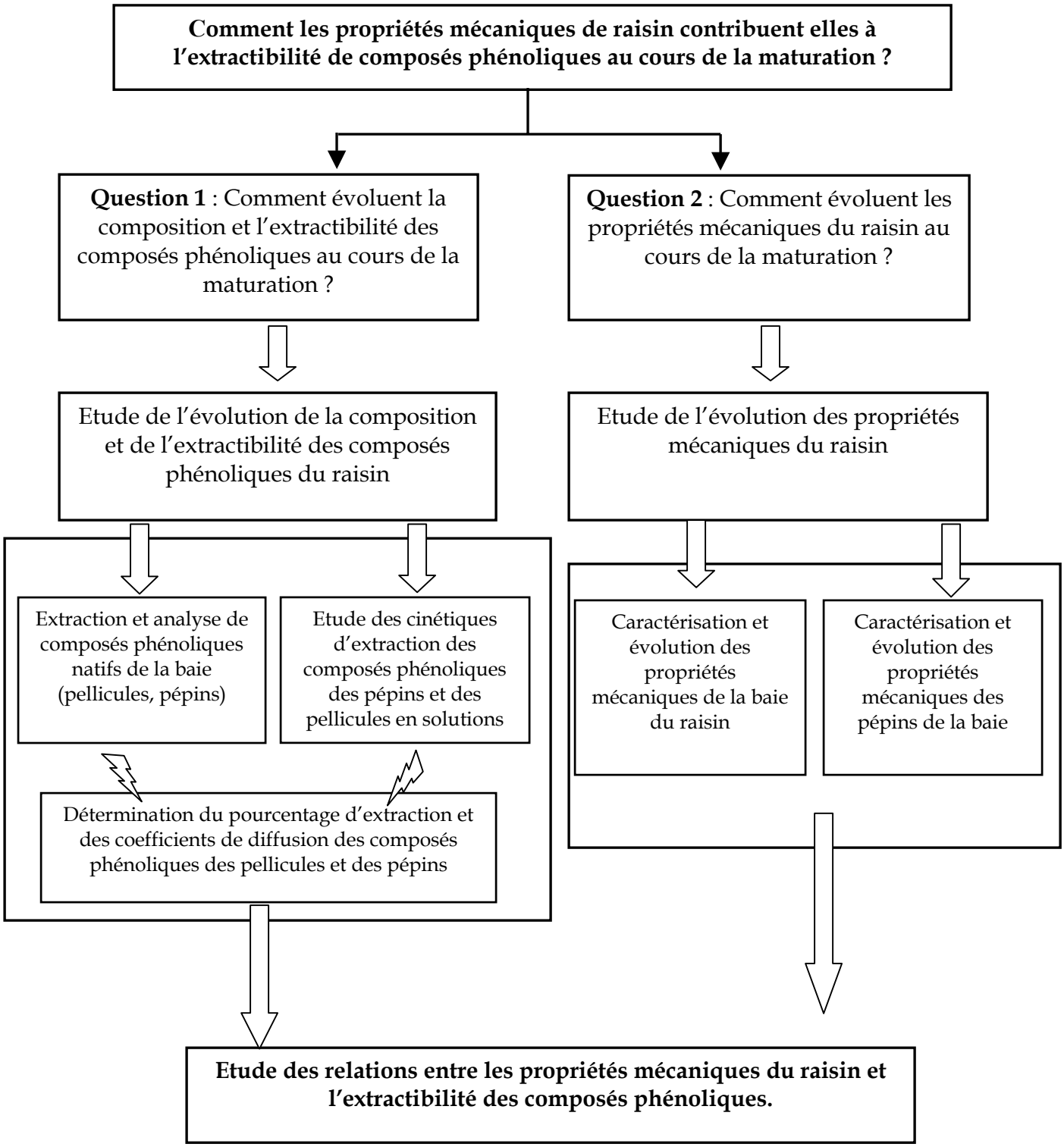


Figure 31 : Schéma récapitulatif de la démarche adoptée.

Afin de répondre aux objectifs de cette thèse et aux enjeux relevés par la problématique, la démarche expérimentale a été définie en s'appuyant sur les postulats suivants :

1- Pour les raisins, il existe une qualité « texturale », notion validée par une approche et une méthodologie sensorielle adaptée, et qui a été mesurée et évaluée par des descripteurs de la texture des raisins.

2- L'extractibilité des composés phénoliques du raisin est directement liée à leur capacité de diffusion au travers des matrices étudiées.

3- Les conditions d'extraction en solutions modèles et notamment la durée et la température ainsi que la composition du milieu d'extraction ont une influence importante sur l'extractibilité et doivent être maîtrisées afin d'adapter au mieux les procédés de vinification.

4- Les macérations en solutions modèles ne traduisent en rien les conditions initiales d'une vinification mais elles permettent de mieux cerner les différents paramètres intervenants et permettent de comprendre dans l'absolu l'extraction des composés phénoliques en fonction des propriétés mécaniques de raisin.

La démarche expérimentale qui en résulte est constituée des différentes étapes décrites ci-après.

La mise en application de cette démarche est précédée d'un choix de la matière première. Pour prendre en compte l'effet hétérogénéité du matériel végétal, les raisins ont été prélevés selon un protocole adapté sur cinq parcelles caractérisées par un type de sol différent et suivis 4 à 5 semaines avant les vendanges.

Dans un premier temps, l'évolution de la composition et de la teneur en composés phénoliques des pépins et des pellicules des raisins pendant la maturation est suivie par CLHP pour deux millésimes, 2007 et 2008. Les composés analysés sont les anthocyanes pour les pellicules et les tanins sous forme de monomères pour les pépins. Dans un deuxième temps, les cinétiques d'extraction des composés phénoliques des pellicules et des pépins

dans des solutions modèles hydroalcooliques sont étudiées et le pourcentage d'extraction et le coefficient de diffusion initial sont calculés.

Dans une deuxième étape, les caractéristiques des baies fraîches entières sont évaluées par pénétrométrie et double compression ainsi que les propriétés mécaniques des pépins par compression destructive.

L'étape ultérieure consiste à analyser les données des mesures physiques et de l'extractibilité des composés phénoliques de la baie par des traitements statistiques afin de relier les différentes bases de données.

Le bilan de ces analyses devrait permettre de mieux comprendre la nature des liens entre les deux propriétés étudiées (l'extractibilité des composés phénoliques et la texture de la baie). Ce point sera abordé dans la conclusion générale de ce travail.

Matériels et méthodes

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé pendant cette étude, en terme de matériel végétal qui comprend le type de cépage, les parcelles, les millésimes et les dates de prélèvements des raisins à différents stades de maturité ou encore les techniques instrumentales et les analyses biochimiques effectuées ainsi que les traitements statistiques associés aux résultats trouvés.

I. Matériel végétal

I.1. Cépage et parcelles

L'étude porte sur des raisins de Cabernet Franc issus de cinq parcelles représentatives du Val de Loire. Les cinq parcelles du dispositif expérimental ont été choisies au sein du réseau Cabernet Franc de l'IFV Val de Loire-Centre comportant 27 parcelles au total appartenant à des vignerons de la région Anjou Saumur et Touraine et suivie par l'IFV et les chambres d'agriculture du Maine et Loire (Annexe 1). Ce choix a été orienté afin d'avoir un maximum de sols ou de terroir représentatifs de la zone viticole de Touraine et Anjou-Saumur. Les cinq parcelles sont conduites par les vignerons selon les cahiers des charges des différentes aires d'appellation sur lesquelles elles se situent et pour chacune d'elle, tous les plants de Cabernet Franc sont plantés avec le porte-greffe 3309. La « Cellule Terroirs Viticoles » d'Angers a établi les profils pédologiques, climatiques et les profils racinaires (Figure 32).

La parcelle 1 située sur l'aire d'Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) **Bourgueil** est située sur un sol composé de craie sablo-limono-glauconieuse et micacée. Cette parcelle est située sur 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 permet donc un enracinement profond avec un bon drainage. La texture du sol est argilo-limoneuse en surface et limono-argilo-sableuse en profondeur. 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 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 2 située sur la zone d'AOC **Saint-Nicolas de Bourgueil** et possède un sol composé essentiellement 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 avec un drainage moyen à faible. 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 jugé 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.

La parcelle 3 sur la commune de **Saint Cyr en Bourg** (Appellation Saumur rouge) est située sur un sol composé de craie sablo-limino-glauconieuse et micacée. Cette parcelle est située sur une pente faible d'orientation sud et son altitude est de 50 mètres. La profondeur du sol est importante. La texture est plutôt à dominante limino-sablo-argileuse. Le pH du sol étant alcalin, le risque de chlorose ferrique est assez élevé par la présence de la craie à faible profondeur, cependant cette dernière est riche en glauconies ce qui limite les risques. Au final, la probabilité d'avoir une carence induite en fer est moyenne à faible. Le réservoir utile en eau est compris entre 50 et 100 mm. Cette réserve importante en eau est retenue dans la craie et permet une alimentation hydrique régulière et le drainage est très bon. En résumé, le potentiel en vigueur de cette parcelle est jugé comme moyen et le potentiel de précocité est jugé plutôt fort. Le potentiel du terroir est élevé et très favorable pour la production des vins rouges de garde.

La parcelle 4 située sur la commune de **Saint Jean des Mauvrets** et dans la zone d'Appellation Anjou-Anjou Village est sur un sol composé d'une altération de schiste gréseux vert à ocre. Cette parcelle est située en plaine et son altitude est inférieure à 50 mètres. La profondeur du sol est très importante avec une charge caillouteuse moyenne. La texture est plutôt à dominante limino-sableuse avec une argilisation en profondeur. Le pH du sol est acide. Le réservoir utile en eau est compris entre 50 et 100 mm. Le drainage est très faible. En résumé, le potentiel en vigueur de cette parcelle est moyen et le potentiel de précocité est jugé plutôt fort. Le potentiel du terroir est jugé moyen et particulièrement adapté pour la production des vins rouges fruités.

La parcelle 5 située sur la commune de **Coutures** à proximité de Saumur est une altération de sables et sables argileux en profondeur avec parfois des cailloux de grés. Cette parcelle est en pente faible d'orientation sud et son altitude est environ 70 mètres. La profondeur du sol est très importante. La texture est plutôt à dominante sableuse avec une argilisation en profondeur. Le pH du sol est neutre à acide et le réservoir utile en eau se situe autour de 100 mm avec un drainage considéré comme correct. En résumé, le potentiel en vigueur de cette parcelle est moyen à fort et le potentiel de précocité est jugé plutôt normal à plus fort. Le potentiel du terroir est jugé fort et particulièrement adapté pour la production des vins rouges fruités.

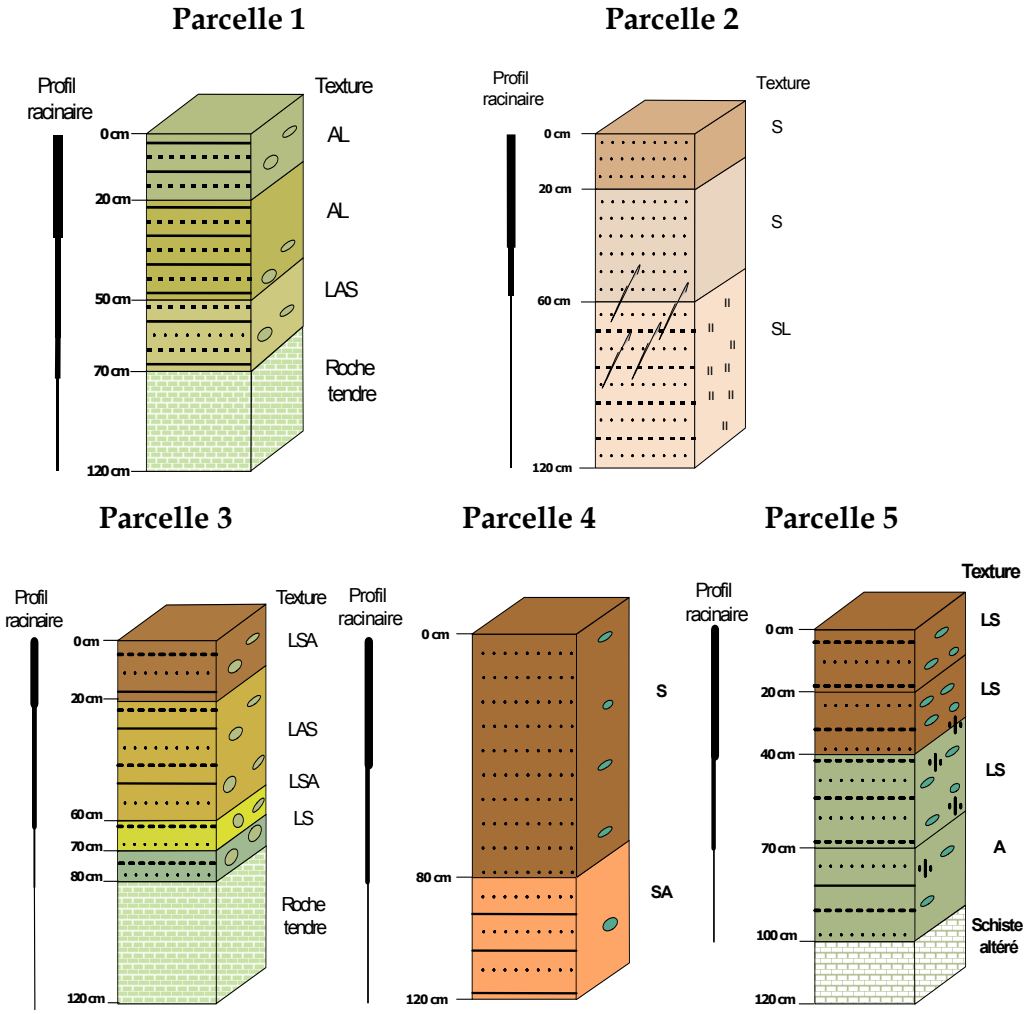


Figure 32 : Profil des sols des parcelle 1 de Bourgueil, parcelle 2 de Saint-Nicolas de Bourgueil, parcelle 3 de Saint Cyr en Bourg, parcelle 4 de Saint Jean de Mauverts et parcelle 5 de Coutures (Source : Cellule Terroirs Viticoles).

I.2. Millésimes et dates de prélèvements

Le suivi des baies de raisin Cabernet Franc porte sur deux millésimes 2007 et 2008. Sur la base du recueil des données météorologiques, Interloire a établi les spécificités de chacun de ces deux millésimes.

Pour le Val de Loire, l'année climatique 2007 est caractérisée par un printemps précoce avec des températures de janvier à avril supérieures aux moyennes, un mois d'avril particulièrement chaud et ensoleillé, des mois de mai à août inclus très peu ensoleillés et nettement plus froids et plus humides que la moyenne, ce qui a fait dire que nous avions eu « l'automne en été ». Il en résulte une très forte pression des maladies cryptogamiques, en particulier du mildiou. Les mois de septembre et octobre ont été encore relativement frais mais secs, ce qui a permis d'assurer malgré tout des qualités de vendange relativement correctes. En bref, 2007 restera dans les mémoires comme un millésime difficile, avec des fréquences d'attaque de mildiou et des niveaux d'infestation qui n'avaient pas été relevés en moyenne vallée de la Loire depuis très longtemps (Source : Interloire).

L'année climatique 2008 a été caractérisée par un ensoleillement en dessous de la normale excepté en février et en décembre, mais comparable à celui de 2007. Les températures furent inférieures à celles de ces dernières années. Un gel d'avril a causé des dommages dans de nombreux vignobles de la région Val de Loire. La pluviométrie excessive en mai et juin a provoqué une très forte coulure et une forte pression des maladies cryptogamiques, en particulier du mildiou, comme en 2007. La faible pluviométrie de juin à octobre a permis d'avoir une maturité correcte et de vendanger dans de bonnes conditions. Mais la récolte a été en général plus faible que les années précédentes et avec un faible rendement et une acidité élevée. La faiblesse de la récolte est imputable aux mauvaises conditions climatiques du printemps (gel et pluie) et peut-être aussi à une mauvaise initiation florale en 2007, en raison des mauvaises conditions climatiques de cette année-là (Source : Interloire).

L'ensemble de l'évolution des températures et des précipitations pendant les deux millésimes étudiés est présenté en Annexe 2. Les données météorologiques proviennent de la station météorologique de Savigny en Veron pour les parcelles 1 et 2, de la station météorologique de Montreuil Bellay pour la parcelle 3 ainsi que de la station météorologique de Brissac pour les parcelles 4 et 5 (Figures 1, 2, 3, 4, 5 et 6, Annexe 2).

Les différentes expérimentations ont été menées sur des raisins à différents stades de la maturation pour les millésimes 2007 et 2008 (Tableau 9). Les prélèvements ont été réalisés du 10 septembre au 8 octobre pour le millésime 2007 (codé A) au rythme d'un prélèvement par semaine et 8 prélèvements ont été réalisés du 22 septembre au 16 octobre pour le millésime 2008 (codé B) au rythme de 2 prélèvements par semaine (Tableau 8).

Tableau 8 : Récapitulatif des dates de prélèvements pour les deux millésimes.

Millésime 2007 ou A		**Millésime 2008 ou B**	
Code	**Date de prélèvement**	**Code**	**Date de prélèvement**
A1	10 septembre	B1	22 septembre
A2	17 septembre	B2	25 septembre
A3	24 septembre	B3	29 septembre
A4	1 octobre	B4	2 octobre
A5	8 octobre	B5	6 octobre
-	-	B6	9 octobre
-	-	B7	13 octobre
-	-	B8	16 octobre

Tableau 9 : Récapitulatif des dates de mi-véraison pour les 5 parcelles pour chaque millésime.

Parcelle	**Correspondance de la première date de prélèvement par rapport à la date de mi-véraison**	
	A1 (millésime 2007)	**B1 (millésime 2008)**
Parcelle1	mi-véraison + 21	mi-véraison + 33
Parcelle2	mi-véraison + 22	mi-véraison + 32
Parcelle3	mi-véraison + 25	mi-véraison + 33
Parcelle4	mi-véraison + 18	mi-véraison + 30
Parcelle5	mi-véraison + 20	mi-véraison + 31

Dans le but d'analyser l'effet millésime sur les différentes propriétés étudiées du raisin pendant la maturation, les données sont regroupées selon la correspondance entre les dates des prélèvements de deux millésimes pour chaque parcelle (Tableau 10). Pour cela la parcelle 3 sera écartée de cette dernière étude et ceci dans le but de comparer un maximum de dates de prélèvements entre les deux millésimes 2007 et 2008 car pour la parcelle 3, le décalage au moment de la mi-véraison en 2007 est beaucoup plus important par rapport à celui des autres parcelles (Tableau 9).

Tableau 10 : Récapitulatif des dates de prélèvements pour les millésimes 2007 et 2008.

Parcelle	Millésime 2007	Millésime 2008
Parcelle1	A3 (mi-véraison + 35)	B2 (mi-véraison + 36)
	A4 (mi-véraison + 42)	B4 (mi-véraison + 43)
	A5 (mi-véraison + 49)	B6 (mi-véraison + 50)
Parcelle2	A3 (mi-véraison + 36)	B2 (mi-véraison + 35)
	A4 (mi-véraison + 43)	B4 (mi-véraison + 42)
	A5 (mi-véraison + 50)	B6 (mi-véraison + 49)
Parcelle4	A3 (mi-véraison + 32)	B2 (mi-véraison + 33)
	A4 (mi-véraison + 39)	B4 (mi-véraison + 40)
	A5 (mi-véraison + 46)	B6 (mi-véraison + 47)
Parcelle5	A3 (mi-véraison + 34)	B2 (mi-véraison + 34)
	A4 (mi-véraison + 41)	B4 (mi-véraison + 41)
	A5 (mi-véraison + 48)	B6 (mi-véraison + 49)

I.3. Echantillonnage des baies et préparation des lots pour analyse

L'échantillonnage des baies de raisin a un rôle majeur. Le but est de tenir compte de l'hétérogénéité des baies de raisin tout en restant représentatif de la parcelle. La méthode retenue est celle de l'ITV (Vinsonneau et Anneraud, 2008). La difficulté pour cette méthode de prélèvement est d'assurer un prélèvement reproductible et représentatif de la parcelle. Les rangs du contrôle, le préleveur et la technique choisie doivent être identiques à chaque prélèvement. Les prélèvements sont réalisés sur deux rangs et faits sur les pieds en éliminant les deux premières et les deux dernières piquetées. Les prélèvements sont faits sur les deux faces du rang à des positions variables sur le cep (haut et bas).

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 (Le Moigne, 2008). Les baies sont stockées à 10 °C avant la réalisation des mesures sur baies fraîches.

II. Les techniques d'analyses de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques de la pellicule et du pépin

II.1. Préparation des pellicules et des pépins de baie

Pour chaque parcelle et pour chaque date de prélèvement, les baies des différents lots (chaque lot comprenant 50 baies) sont pelées une à une manuellement, à l'aide d'un scalpel,

les pellicules et les pépins étant récupérés séparément. En fonction de la nature de l'analyse, les lots des pellicules et des pépins sont congelés à -20°C ou à 4°C à l'abri de la lumière.
Pour chaque type d'analyse, à savoir, extraction en milieu hydroalcoolique et caractérisation biochimique des composés phénoliques, trois répétitions sont effectuées par lot de 50 baies correspondant à 150 lots pour le millésime 2007 (5 dates x 5 parcelles x 3 répétitions x 2 modalités : pépins et pellicules) et à 200 lots pour le millésime 2008 (8 dates x 5 parcelles x 3 répétitions x 2 modalités : pépins et pellicules).

II.2. Extraction en milieu hydroalcoolique

Les extractions en milieu hydroalcoolique sont réalisées à partir des pellicules et des pépins frais. Pour cela les pellicules et les pépins issus de 50 baies conservées la veille à 4°C ont été placés séparément dans des flacons en verre avec des bouchons hermétiques contenant 150 ml de solution hydroalcoolique (12 % EtOH, 3 g/L d'acide tartrique et 100 mg/L de SO_2). Le pH est ajusté à 3,5 avec de la soude 0,1 N. Pour chaque modalité (1 millésime, pépin ou pellicule, 1 date de prélèvement, 1 parcelle), 3 flacons ont été préparés. L'ensemble a ensuite été maintenu à l'abri de la lumière à une température de 20°C sous azote pendant 7 et 3 jours respectivement pour les millésimes 2007 et 2008, temps équivalent à la durée des macérations. En effet pour le millésime 2007 il a été constaté qu'après seulement 36 heures de macération, les cinétiques d'extraction des différents composés issus de la pellicule atteignaient un plateau qui restait constant. Pour le millésime 2008 il n'était donc pas nécessaire de laisser des temps d'extraction au-delà de 36 heures.
En 2007, 1 ml du milieu d'extraction a été prélevé régulièrement à 3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 24 ; 36 ; 48 ; 60 ; 72 ; 84 ; 96 ; 108 ; 120 ; 132 ; 144 ; 156 et 186 heures de macération. En 2008, les prélèvements ont été réalisés à des intervalles de temps différents de ceux du millésime 2007. En effet, afin d'avoir une information plus précise en début d'extraction, les prélèvements ont été réalisés à des intervalles de temps beaucoup plus courts dans les premières heures des essais : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 6 ; 8 ; 12 ; 24 ; 30 ; 36 ; 48 ; 60 et 72 heures.
Les différents prélèvements ont été stockés à -20°C pour les mesures spectrophotométriques (phénols totaux, anthocyanes totales et densité de la couleur). Pour les 2 années, en fin

d'extraction, les pépins et les pellicules résiduels ont été récupérés et rincés par une solution hydroalcoolique et placés à -20°C pour les futures analyses.

II.3. Préparation et extraction du matériel végétal initial et résiduel des baies du raisin

Les différents échantillons des pépins et pellicules congelés à -20 °C (matériel végétal initial et matériel végétal résiduel) ont été lyophilisés puis broyés dans l'azote liquide à l'aide d'un broyeur à billes (MM200, Retsh) à 27 Hz pendant 10 secondes. Les broyats sont ensuite conservés à + 4°C à l'abri de la lumière. Les broyats (40 mg) 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 récupérés à l'issue de 10 minutes après le début de chaque extraction. Les trois surnageants sont regroupés et évaporés à sec à l'aide d'un genevac 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 ; 0,45µm) et dosés par chromatographie liquide haute performance (CLHP).

II.4. Dosages spectrophotométriques des composés phénoliques

En 2007, les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Safas UV mc^2 à double faisceau (Safas, Monaco) en utilisant des cuves en quartz ayant un parcours optique de 10 mm. En 2008, le nombre d'échantillons à analyser étant plus important, les mesures d'absorbance ont été réalisées avec un lecteur spectrophotomètre de plaques multipuits (96 puits) (PowerWave XS, BioTek).

Les analyses spectrophotométriques des prélèvements des surnageants hydroalcooliques obtenus lors du suivi des extractions ainsi que les extraits matériel végétal initial et résiduel ont été analysés selon la méthode de Somers et Evans (1977) modifiée par Mercurio et *al.* (2007) pour une lecture sur microplaque. Cette méthode permet la standardisation du pH ainsi que la concentration en éthanol des extraits et permet de palier à la décoloration consécutive à l'addition du dioxyde de souffre dans les échantillons. Pour chaque échantillon, 3 réactions ont été ensuite réalisées par addition de différentes solutions ou tampons :

- A un volume de 20 µL d'échantillon sont ensuite ajoutés 980 µL d'acide chlorhydrique à 1M. Après incubation à température ambiante dans l'obscurité pendant 3 heures,

l'absorbance est relevée à 520 nm (A_{HCl520}) et à 280 nm (A_{HCl280}) pour les extraits issus des pellicules.

- A un volume de 100 µL d'échantillon sont ajoutés 900 µL d'une solution tampon B composée de 0,5 % w/v d'acide tartrique, 12 % v/v éthanol, 0,1 % v/v d'acétaldéhyde et dont le pH a été ajusté à 3,4. Après incubation à température ambiante pendant 1 heure, l'absorbance est relevée à 420 nm (A_{B420}) et à 520 nm (A_{B420}). L'ajout d'acétaldéhyde permet de décombiner et de recolorer les anthocyanes impliquées dans les adduits avec le bisulfite.

- A un volume de 100 µL d'échantillon sont ajoutés 900 µL d'une solution tampon C composée de 0,5 % w/v d'acide tartrique, 12 % v/v éthanol, 0,375 % w/v de $Na_2S_2O_5$ et dont le pH a été ajusté à 3,4. Après incubation à température ambiante pendant 1 heure, l'absorbance est relevée à 520 nm (A_{C520}). L'ajout de SO_2 permet de décolorer les anthocyanes natives et certains pigments dérivés.
Les différentes concentrations en polyphénols totaux, en anthocyanes totales ainsi que l'intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 sont calculées :

- Anthocyanes totales en (mg/L) = 20x [(50x A_{HCl520}) –1,6667x (10x A_{C520})]. Par la suite les résultats sont exprimés en mg par g de pellicule fraîche.
- Polyphénols totaux en (UA) = (50x A_{HCl280}). La quantification des composés phénoliques totaux est effectuée par rapport à une gamme d'étalonnage avec l'acide gallique (Fluka). Les résultats sont ainsi exprimés en mg d'acide gallique équivalent par g de pellicule fraîche.
- Intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 en (UA) = (A_{B520} + A_{B420}) x 10.

Pour les extraits de pépins, seule la concentration en composés phénoliques totaux est calculée.

II.5. Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les analyses des échantillons issus des milieux d'extraction récupérés à la fin de la macération, des extraits de matériel végétal initial et des extraits de matériel végétal résiduel

ont été réalisées après injection à raison de 5 µL d'extrait dans le système CLHP-DAD (Agilent 1100, Allemagne) au Laboratoire GRAPPE de l'ESA. La colonne est constitué d'une phase inverse Nucléodur C18 Gravity, 5 µm packing, 250 x 4,6 mm (Marcherey Nagel, Allemagne). La température de l'enceinte dans laquelle la colonne est située est fixée à 30°C. Un gradient linéaire d'élution, mélange d'un solvant A (eau/acide formique, 95 : 5 v/v) et d'un solvant B (acétonitrile/eau/acide formique, 80 : 15 : 5, v/v/v) constitue la phase mobile. Le débit de cette phase est fixé à 1 mL/min et le 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 reéquilibrage pour revenir aux conditions initiales. Le gradient exprimé en proportion de solvant B est le suivant : 0-7 min, 0-3 %; 7-20 min, 3-13 % ; 20-23 min, 13-14 % ; 23-38 min, 14-20 % ; 38-45 min, 20-24 % ; 45-54 min, 24-35 %. Les chromatogrammes sont enregistrés et les données traitées à l'aide du logiciel associé à la chaîne d'analyse (Agilent, 1100).

Pour les pellicules, l'identification des anthocyanes a été faite à partir des temps de rétention de chaque pic et à partir du rapport entre le temps de rétention de chacune des anthocyanes et le pic correspondant à la malvidine-3-glucoside (Figure 33). L'identification a été confirmée en utilisant comme référence un système chromatographique couplé avec un spectromètre de masse où ont été analysés quelques échantillons. Cette comparaison et ce contrôle ont été réalisés au laboratoire d'Agroalimentaire et de Biotechnologie de l'Université du Turin en Italie. La malvidine-3-O-glucoside (Sigma) a permis de quantifier les différentes formes d'anthocyanes à 520 nm.

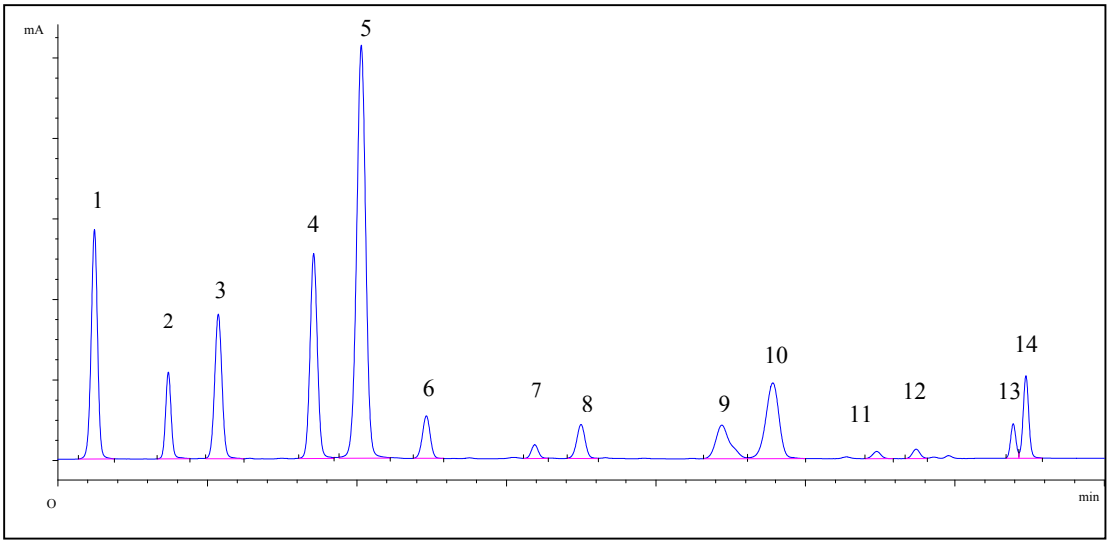


Figure 33 : Chromatogramme d'un extrait de pellicules obtenu à 520 nm. avec 1: delphinidine-3-glucoside; 2 : cyanidine-3-glucoside; 3 : pétunidine-3-glucoside; 4 : péonidine-3-glucoside; 5 : malvidine-3-glucoside; 6 : delphinidine acétyl-glucoside; 7 : cyanidine acétyl-glucoside; 8 : pétunidine acétyl-glucoside; 9 : péonidine acétyl-glucoside; 10 : malvidine acétyl-glucoside; 11 : delphinidine coumaryl-glucoside; 12 : cyanidine coumaryl-glucoside; 13 : péonidine coumaryl-glucoside; 14 : malvidine coumaryl-glucoside.

Pour les pépins, le dosage des polyphénols a été réalisé par calibration linéaire externe avec des solutions étalons. Les coefficients de réponse ont été déterminés à 280 nm suivant des composés de référence : (+)-catéchine, (-)-épicatéchnine, (-)-épicatéchnine-3-*O*-gallate (Extrasynthèse) (Figure 34).

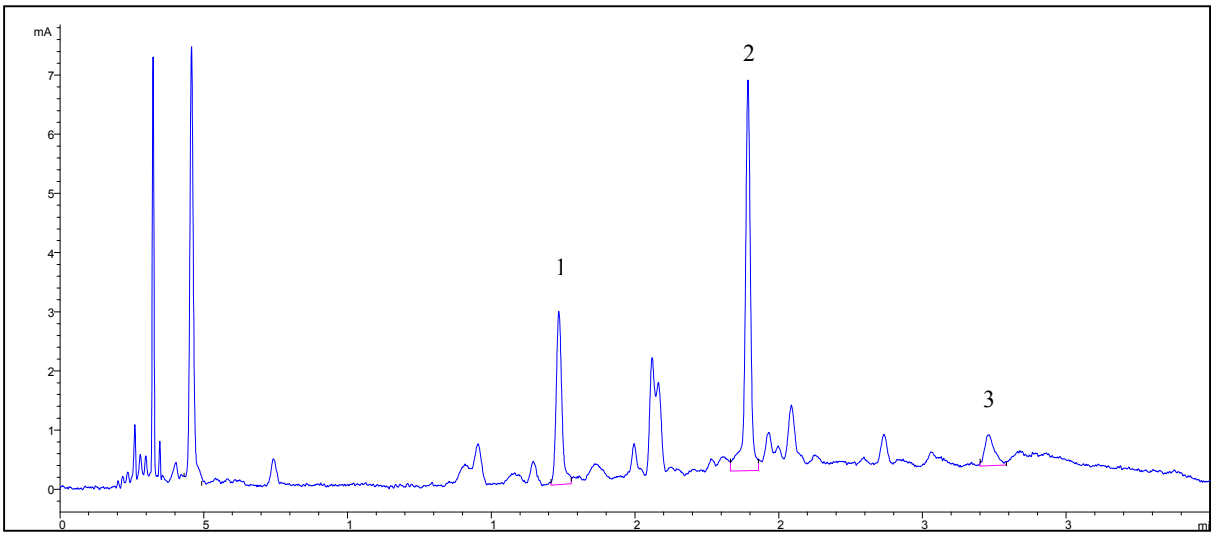


Figure 34 : Chromatogramme d'un extrait de pépins obtenu à 280 nm. avec 1 : catéchine (C) ; 2 : epicatéchnine (EC) ; 3 : epicatéchnine-3-gallate (ECG).

II.6. Récapitulatif du dispositif expérimental et des analyses réalisées

La figure et le tableau suivants résument le récapitulatif du matériel biologique étudié et l'ensemble des analyses réalisées pour la caractérisation de la composition et de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et des pellicules du raisin pour chaque date de prélèvent et parcelle étudiés (Figure 35, Tableau 11).

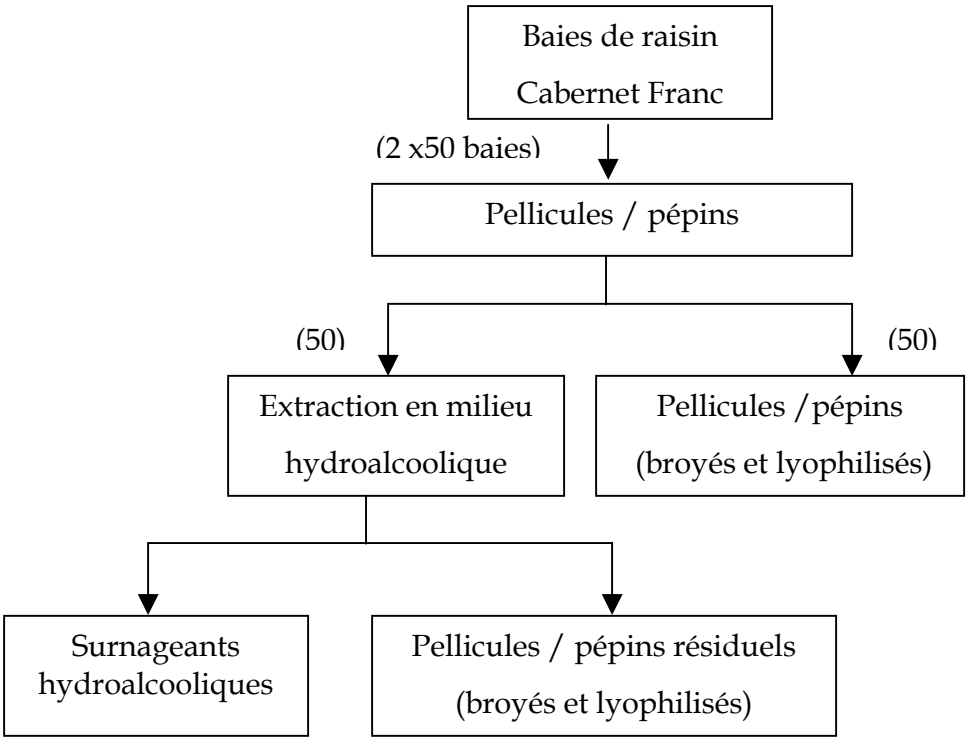


Figure 35 : Récapitulatif du matériel analysé**.**

Tableau 11 : Récapitulatif des analyses de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques du raisin en fonction des millésimes pour les cinq parcelles.

Analyse réalisée pour chaque date de prélèvent et parcelle	Millésime 2007	Millésime 2008
Dosage des composés phénoliques des pellicules et pépins avant et après extraction hydroalcoolique par CLHP	√	√
Dosage des milieux d'extraction à 12 % EtOH à la fin de la macération par CLHP	√	√
Dosage des milieux d'extraction à 12 % à la fin de la macération par spectrophotométrie	√	√
Suivi des extractions à 12 % EtOH par spectrophotométrie	√	√

III. Analyses instrumentales de la texture des raisins

III.1. La double compression

Les mesures de double compression ont été effectuées pour chaque modalité (1 millésime, une parcelle, une date) sur des lots de baies fraîches et entières par une machine de traction universelle (MTS Universal, modèle Synergie 200H), équipée d'une sonde cylindrique à extrémité plane de 15 mm de diamètre. La baie a été comprimée au niveau équatorial à une vitesse constante de 50 mm/min à un taux de compression équivalent à 20 % de la hauteur de la baie de raisin. Ces paramètres ont été extraits des méthodes déjà mises au point et appliquées sur Cabernet Franc au Laboratoire GRAPPE (Le Moigne, 2008 ; Maury et *al.*, 2009).

La mesure comprend deux cycles de compression où chaque cycle est caractérisé par une phase de charge (compression) et une phase de décharge (décompression). Les courbes force/déformation sont ensuite tracées et 8 paramètres sont extraits et analysés (Figure 36):

- la force maximale de la 1 ère compression ou **F1**, mesurée en N ;
- la force maximale de la 2 ème compression ou **F2**, mesurée en N ;
- l'énergie liée au premier cycle de compression ou **W1**, mesurée en mJ ;
- l'énergie liée au deuxième cycle de compression ou **W2**, mesurée en mJ ;
- la pente de la 1 ère compression ou **Grad1**, mesurée en N/mm ;
- la pente de la 2 ème compression ou **Grad2**, mesurée en N/mm ;
- deux paramètres secondaires sont aussi étudiés : la **cohésion** qui est le rapport entre **W2** et **W1**, et le caractère **gommeux** qui est le produit entre **F1** et la **cohésion**.

Pour chaque date de prélèvement et chaque parcelle, les mesures de double compression sont effectuées sur des lots de 50 baies en 2007 et de 30 baies en 2008.

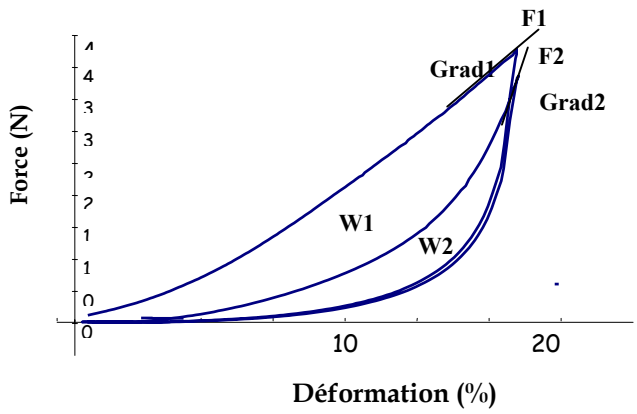


Figure 36 : Courbe obtenue par double compression sur baie entière.

III.2. La pénétrométrie

Les mesures de pénétrométrie sont effectuées sur des lots de 30 baies de raisin frais pour chacune des modalités (1 date, 1 parcelle, 1 millésime), à l'aide de la machine de traction universelle (MTS Universal, modèle Synergie 200H) selon la méthode décrite par Maury et *al.* (2009). Une sonde métallique de 0,16 mm de diamètre est utilisée pour la pénétration du fruit. Les baies sont pénétrées en position équatoriale à une vitesse constante de 8 mm/min et à une profondeur de 2 mm. La mise au point de la vitesse de pénétration de la sonde dans le fruit a fait l'objet d'un plan d'expérience au laboratoire lors du millésime 2006. Les paramètres retenus (2 mm de profondeur à 8 mm/min) parmi ceux testés (2 mm à 4, 6 ou 8 mm/min) se sont avérés être les plus adéquats pour caractériser le comportement des baies du raisin (Maury *et al.*, 2009).

A l'issu des mesures, les courbes force/déformation (Figure 37) ont été analysées et 3 paramètres ont été extraits :

- la force à la rupture ou **F** en (N) ;
- l'énergie nécessaire pour pénétrer la baie ou **W** en (mJ) ;
- la pente associée à la force à la rupture ou **Grad** en (N/mm).

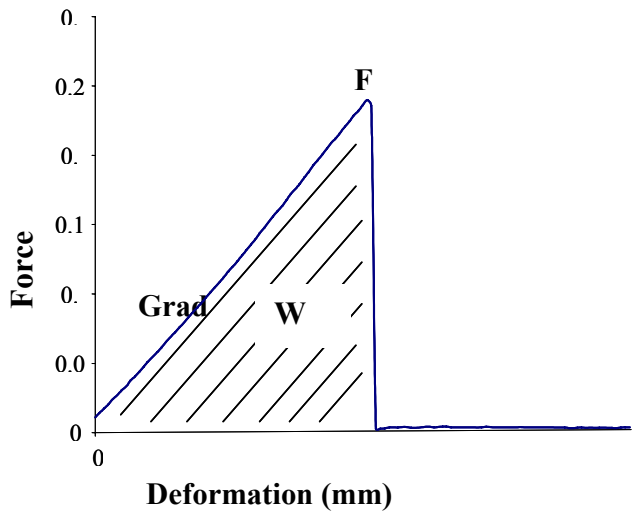


Figure 37 : Courbe obtenue par pénétrométrie sur baie entière.

III.3. La compression des pépins

Les mesures de compression destructive sont effectuées sur pépins entiers par la machine de traction universelle (MTS Universal, modèle Synergie 200H), équipée d'une sonde cylindrique à extrémité plane de 15 mm de diamètre. Le pépin est comprimé au niveau équatorial à une vitesse constante de 80 mm/min à 40 % par rapport à sa hauteur.

Les courbes force/déformation sont analysées et les paramètres qui en ont été extraits sont les suivants (Figure 38) :

- la force à la première fracture ou **Ffrac** en (N) ;
- la force maximale ou **Fmax** en (N) ;
- la force à 40 % de déformation ou **F40%** en (N) ;
- l'énergie liée à la force à la première fracture ou **Wfrac** en (mJ);
- l'énergie liée à la force maximale ou **Wmax** en (mJ);
- l'énergie liée à la force à 40 % de déformation ou **W40%** en (mJ);
- le nombre de pics de la courbe ou **N°pic** ;
- la longueur de la courbe calculée à partir du point **Ffrac** jusqu'au point **F40%** ou **Longueur** en (mm) ;
- le nombre de ruptures spatiales ou **Nsr** qui est le rapport entre le nombre des pics et la déformation en (mm^{-1}) ;

- la pente initiale associée au cycle de la compression ou **Gradinit** en (N/mm) ;
- la pente associée à la force à la première fracture ou **Gradfrac** en (N/mm) ;
- la pente associée à la force maximale ou **Gradmax** en (N/mm).

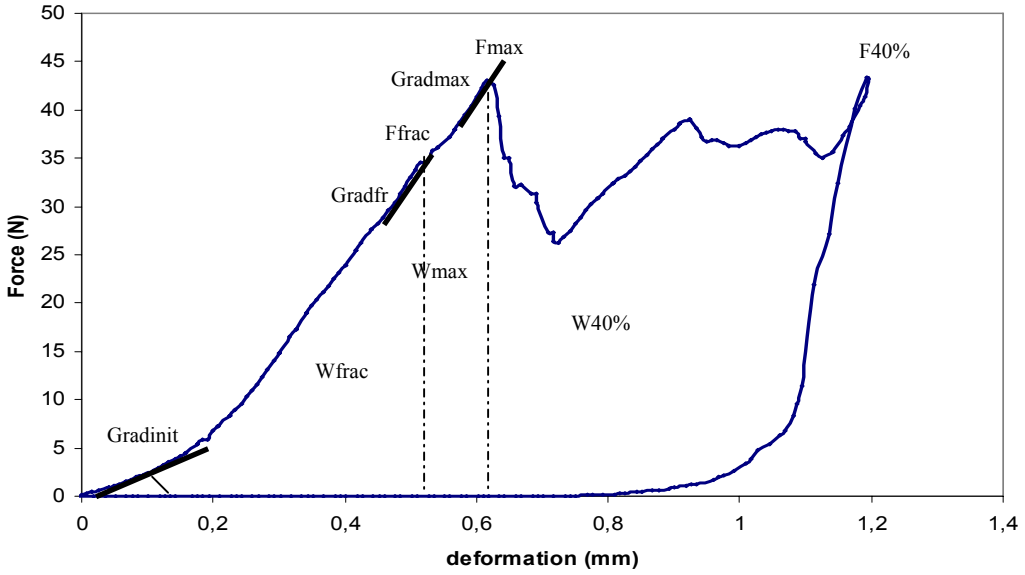


Figure 38 : Courbe obtenue par compression destructive sur pépin entier.

IV. Traitements statistiques

La complexité, associée à la présence de variations intrinsèques entre les parcelles et les échantillons, rendent donc nécessaire l'utilisation concomitante de méthodes statistiques permettant une réduction des données ainsi qu'une représentation de ces dernières facilitant l'accès à l'information sous-jacente.

Des analyses de variance (ANOVA), à deux ou plusieurs facteurs ont été réalisées sur les données brutes instrumentales et biochimiques avec le logiciel Statgraphics Plus v. 5.1 (Sigma Plus, France). Les groupes statistiques ont été différenciés par le test des comparaisons multiples de Newman-Keuls, au risque de 5 %.

Dans le but d'une synthèse qualitative, diverses analyses factorielles discriminantes (AFD) ont été réalisées sur les paramètres significatifs. Grâce aux outils statistiques d'analyse multivariée comme l' AFD, il est possible de comparer les parcelles, les stades de maturation et les millésimes. Cette méthode permet de réduire les dimensions de bases de données complexes facilitant ainsi la visualisation des données en recherchant des fonctions

discriminantes, à partir d'une variable de groupement existante qui attribue chaque individu à une classe. Ces fonctions discriminantes sont les vecteurs propres sur lesquels seront projetés les points. L'AFD permet ainsi de différencier les groupes existants et de modéliser l'appartenance à un groupe d'individus en fonction des valeurs prises par plusieurs variables. La variance intergroupe est donc maximisée et la variance intragroupe est minimisée, ceci assurant une représentation graphique afin de visualiser des groupements, des oppositions et des tendances impossibles à discerner sur un jeu de données numériques. Ces analyses sont réalisées grâce au logiciel Xlstat 2010 sous Windows 2003.

Dans le but de déterminer la nature des liens existant entre les différentes propriétés du raisin, des modélisations par régressions linéaires simples et multiples ont été effectuées à laide du logiciel Xlstat 2010 sous Windows 2003.

La régression linéaire est sans aucun doute la méthode statistique la plus utilisée. On distingue habituellement la régression simple (une seule variable explicative) de la régression multiple (plusieurs variables explicatives) bien que le cadre conceptuel et les méthodes de calculs soient identiques. Dans un premier temps, les relations entre les différentes variables sont étudiées au travers des coefficients de corrélation (Test de Pearson). Dans un deuxième temps, des modèles multivariables sont déterminés. Le principe de la régression linéaire multiple est de modéliser une variable dépendante quantitative Y, au travers d'une combinaison linéaire de p variables explicatives quantitatives, X1, X2, …, Xp et d'une constante K : **Y = X1 + X2 + … + Xp + K**

Résultats et discussion

Partie 1 : Evolution et extractibilité des composés phénoliques du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation

La connaissance de la richesse en anthocyanes et en tanins du raisin et de l'extractibilité de ces composés permet de mieux contrôler le processus de la vinification et donc améliorer la qualité organoleptique des vins rouges.

Les objectifs de cette partie sont dans un premier temps de décrire l'accumulation des composés phénoliques au cours de la maturation, puis d'étudier les cinétiques d'extraction de ces composés ainsi que d'évaluer leur extractibilité en solutions modèles hydroalcooliques.

Par la suite, l'évolution et l'extractibilité des composés phénoliques majeurs des pépins et des pellicules pendant la maturation est décrite pour chaque millésime et chaque parcelle.

I. Accumulation des composés phénoliques majeurs au cours de la maturation

I.1. Evolution de la composition en anthocyanes au cours de la maturation

Le suivi des modifications quantitatives et qualitatives des anthocyanes libres a été effectué uniquement par chromatographie CLHP. Les analyses sont réalisées à partir de 3 lots de 50 baies. L'extraction de ces composés a été réalisée par épuisement des pellicules lyophilisées et broyées dans un premier temps avec du méthanol puis dans un mélange eau/ acétone (70/30) contenant 0,05 % de TFA. Quinze anthocyanes ont été identifiées dans nos échantillons mais seulement quatorze ont pu être quantifiées. En fonction de la substitution du cycle B, 5 types d'aglycones sont identifiés ; la delphinidine, la cyanidine, la pétunidine, la delphinidine et la malvidine. En fonction du cycle C, les analyses CLHP permettent de détecter des formes monoglucosides, acétylglucosides et également coumaroylglucosides.

I.1.1. Mesure de la répétabilité de l'analyse et hétérogénéité de l'échantillon

Le coefficient de variation de chaque composé 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, et pour chaque parcelle.

Pour les deux millésimes étudiés, les analyses sont réalisées à partir des pellicules issues de 3 lots différents constitués de 50 baies. L'analyse des données montre que d'une manière générale, l'ordre de grandeur des coefficients de variation (CV) est de 9,43 et 13,14 %

respectivement pour les millésimes 2007 et 2008 (Tableau 12). Les valeurs des CV représentent la répétabilité des mesures ainsi que l'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques des pellicules.

Tableau 12 : Les coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pellicules par CHLP pour les deux millésimes étudiés.

Composé	Millésime 2007 (%)	Millésime 2008 (%)
AT libres	8,44	12,36
Formes monoglucosides	8,64	12,54
Formes acétylglucosides	10,04	14,53
Formes coumaroylglucosides	8,47	13,53
Delphinidine	10,87	12,63
Cyanidine	12,95	14,08
Pétunidine	9,25	12,64
Péonidine	8,54	13,63
Malvidine	7,69	12,30

Dans une étude précédente, Le Moigne (2008) a montré que la répétabilité des mesures des composés phénoliques natifs du Cabernet Franc par CHLP est inferieure à 5%. Le CV est calculé à partir des trois répétitions effectuées par lot. Dans ce cas, en considérant la répétabilité liée à la mesure de l'ordre de 5%, l'hétérogénéité des teneurs en polyphénols des pellicules au sein d'un lot de 50 baies peut être évaluée environ à 5% et 8% respectivement pour les millésimes 2007 et 2008.

La Figure 39 présente les valeurs de CV pour les deux millésimes 2007 et 2008 en fonction des dates de prélèvements (de A1 à A5 et de B1 à B8) pour la parcelle 3. Les résultats sont similaires pour les autres parcelles (non représentés ici). Les valeurs des CV sont stables durant la maturation quel que soit le millésime. Les valeurs des CV sont plus élevées en 2008.

L'ensemble des paramètres est conservé pour être certain de ne perdre aucune information éventuellement intéressante.

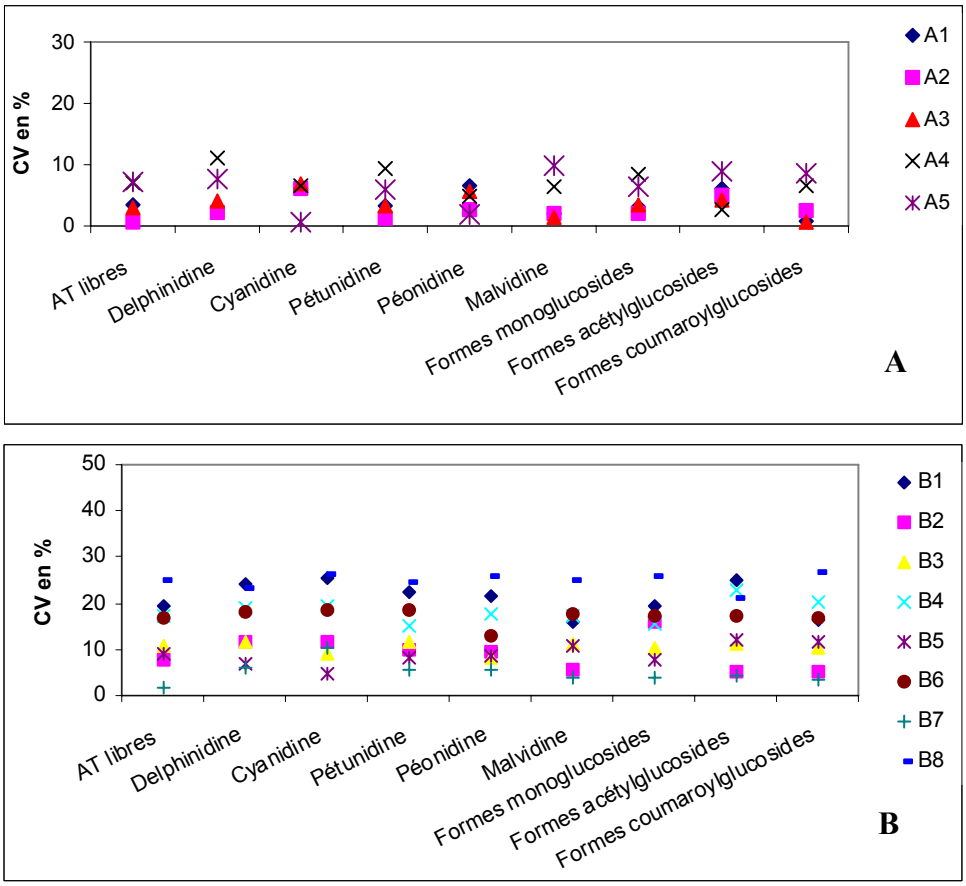


Figure 39 : Les coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pellicules par CHLP au cours de la maturation pour les deux millésimes 2007 (A) et 2008 (B), Parcelle3.

Pour chaque millésime, une analyse descriptive des données est réalisée afin d'identifier les composés qui évoluent au cours de la maturation des raisins et de différencier les parcelles.

I.1.2. Millésime 2007

Pour mettre en évidence l'effet de maturation et l'effet parcelle sur les différentes formes anthocyaniques de la pellicule, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **composé = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 13). L'effet date est significatif pour tous les composés au seuil de 5%. Pour le millésime 2007, la composition phénolique des pellicules de la baie du raisin évolue donc au cours de la période étudiée. Pour l'effet parcelle, seules la delphinidine et la pétunidine ne sont pas significatifs au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est significative au seuil de 5% pour tous les composés, sauf pour la cyanidine. Ceci laisse supposer que chaque parcelle possède sa propre cinétique

de maturation en ce qui concerne la composition anthocyanique des pellicules et que l'effet date ne peut pas être considéré indépendamment de l'effet parcelle et inversement.

Tableau 13 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les composés phénoliques de la pellicule pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Composé	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	**p**	**F-ratio**	**p**	**F-ratio**	**p**
AT libres	17,93	<0,001	4,20	<0,01	2,66	<0,01
Formes monoglucosides	16,59	<0,001	3,32	<0,05	2,92	<0,01
Formes acétylglucosides	20,30	<0,001	26,82	<0,001	5,58	<0,001
Formes coumaroylglucosides	20,22	<0,001	24,74	<0,001	2,20	<0,05
Delphinidine	11,96	<0,001	1,25	ns*	1,97	<0,05
Cyanidine	4,54	<0,01	10,24	<0,001	1,28	ns
Pétunidine	14,89	<0,001	2,29	ns	2,87	<0,01
Péonidine	12,85	<0,001	28,21	<0,001	2,79	<0,01
Malvidine	28,76	<0,001	27,81	<0,001	3,15	<0,05

* : non significatif

L'évolution des anthocyanes sous forme libres (AT libres) dans les extraits de pellicules au cours de la maturation du raisin est montrée pour les cinq parcelles étudiées dans la Figure 40. Les graphiques ont été réalisés en utilisant les valeurs moyennes obtenues pour chaque parcelle et chaque date de prélèvement.

Comme présenté dans la Figure 40 et le Tableau 14, aucune observation de profils identiques d'accumulation des anthocyanes sous formes libres pour les 5 parcelles n'est faite. En revanche, on note une diminution de la synthèse des anthocyanes dans les derniers jours de la maturation pour toutes les parcelles. Bien que l'accumulation des anthocyanes libres au sein des pellicules présente des fluctuations durant la période étudiée, on constate que les concentrations en anthocyanes libres sont maximales à la date A3 pour les parcelles 1 et 2 et à la date A4 pour les parcelles 3, 4 et 5. Les baies de la parcelle 4 présentent par ailleurs les teneurs les moins élevées en AT libres (soit en moyenne 4,98 mg de malvidine/g de pellicules fraîches) (Tableau 14).

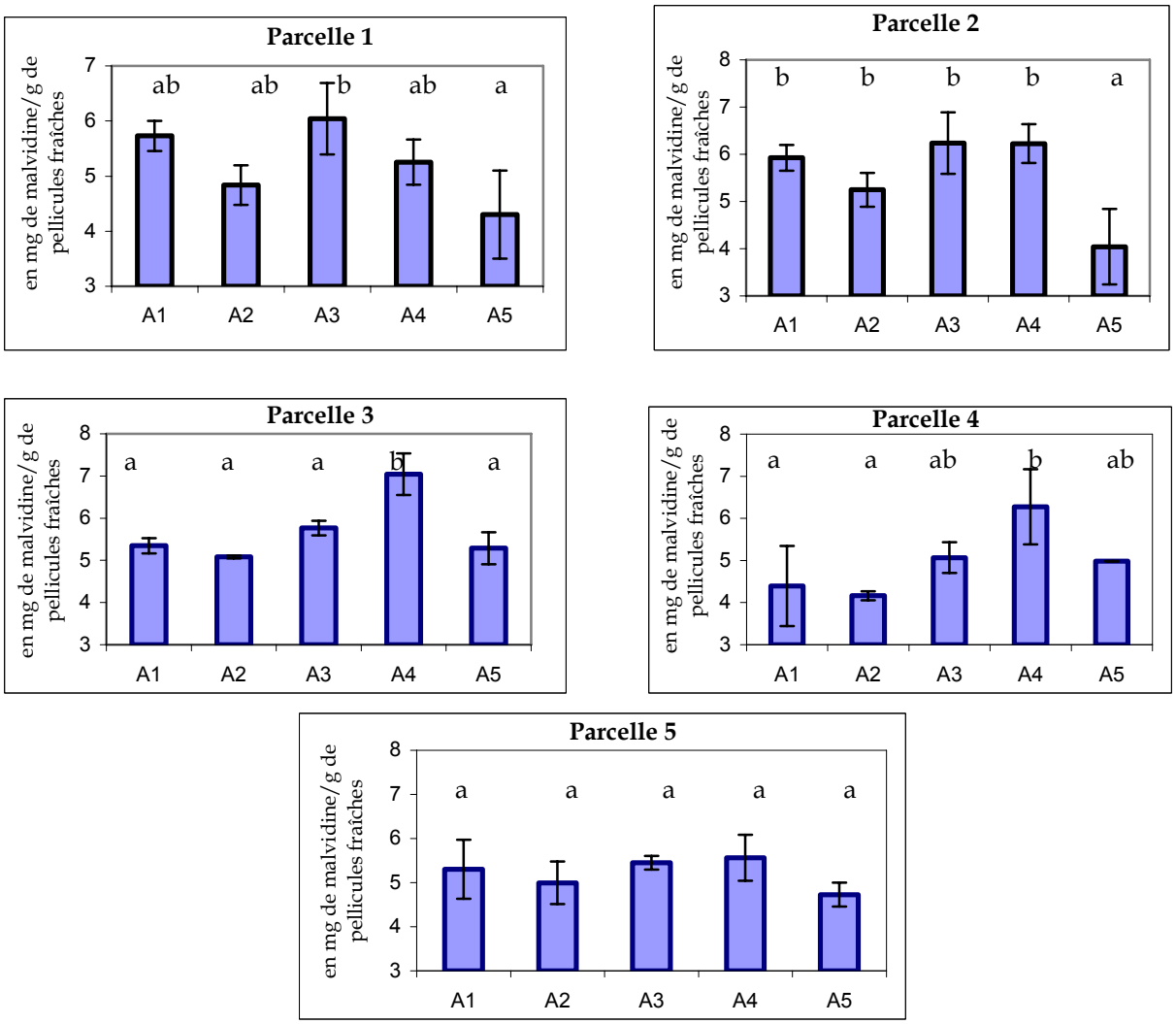


Figure 40 : Evolution de la quantité d'anthocyanes libres (AT libres) dans les extraits de pellicules des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. n = 3 par date de prélèvement.

Tableau 14 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007.

Parcelle	Date	AT libres*	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides
1	A1	5,73 ± 0,55 ab, A	4,01 ± 0,41 ab, A	1,13 ± 0,09 b, B	0,59 ± 0,05 a, B
	A2	4,84 ± 0,58 ab, AB	3,35 ± 0,40 ab, AB	0,94 ± 0,12 ab, B	0,56 ± 0,06 a, B
	A3	6,04 ± 0,97 b, A	4,25 ± 0,74 b, A	1,12 ± 0,15 b, A	0,66 ± 0,07 a, A
	A4	5,25 ± 0,40 ab, A	3,64 ± 0,22 ab, A	1,01 ± 0,09 ab, A	0,61 ± 0,11 a, A
	A5	4,30 ±0,46 a, A	2,95 ± 0,35 a, A	0,84 ± 0,08 a, A	0,52 ± 0,03 a, A
2	A1	5,92 ±0,27 b, A	4,11 ± 0,22 b, A	1,11 ± 0,04 b, B	0,71 ± 0,01 b, B
	A2	5,25 ±0,36 b, AB	3,58 ± 0,20 b, AB	0,98 ± 0,10 ab, B	0,69 ± 0,06 b, C
	A3	6,24 ± 0,65 b, A	4,29 ± 0,40 b, A	1,16 ± 0,15 b, A	0,79 ± 0,10 b, A
	A4	6,23 ± 0,41 b, A	4,27 ± 0,36 b, A	1,14 ± 0,05 b, AB	0,81 ± 0,01 b, AB
	A5	4,04 ± 0,80 a, A	2,68 ± 0,60 a, A	0,81 ± 0,16 a, A	0,55 ± 0,04 a, A
3	A1	5,35 ± 0,18 a, A	3,64 ± 0,11 a, A	1,08 ± 0,07 a, B	0,63 ± 0,01 a, B
	A2	5,08 ± 0,03 a, B	3,52 ± 0,07 a, AB	0,95 ± 0,05 a, B	0,61 ± 0,02 a, BC
	A3	5,77 ± 0,17 a, A	3,93 ± 0,14 a, A	1,10 ± 0,05 a, A	0,73 ± 0,01 b, A
	A4	7,04 ± 0,50 b, A	4,74 ± 0,40 b, A	1,39 ± 0,04 b, B	0,91 ± 0,06 c, B
	A5	5,29 ± 0,38 a, A	3,60 ± 0,23 a, A	1,02 ± 0,09 a, A	0,67 ± 0,06 ab, B
4	A1	4,39 ± 0,95 a, A	3,25 ± 0,65 ab, A	0,73 ± 0,20 a, A	0,42 ± 0,11 a, A
	A2	4,16 ± 0,11 a, A	2,93 ± 0,07 a, A	0,81 ± 0,03 a, B	0,42 ± 0,01 a, A
	A3	5,07 ± 0,36 ab, A	3,48 ± 0,23 ab, A	1,04 ± 0,10 ab, A	0,55 ± 0,04 ab, A
	A4	6,27 ± 0,89 b, A	4,36 ± 0,58 b, A	1,23 ± 0,19 b, AB	0,68 ± 0,12 b, A
	A5	4,99 ± 0,00 ab, A	3,49 ± 0,03 ab, A	0,96 ± 0,02 ab, A	0,53 ± 0,01 ab, A
5	A1	5,30 ± 0,67 a, A	4,22 ± 0,63 a, A	0,65 ± 0,02 a, A	0,43 ± 0,02 a, A
	A2	4,99 ± 0,48 a, AB	3,98 ± 0,36 a, B	0,54 ± 0,10 a, A	0,48 ± 0,03 a, A
	A3	5,45 ± 0,16 a, A	4,34 ± 0,12 a, A	0,49 ± 0,11 a, A	0,62 ± 0,13 a, A
	A4	5,56 ± 0,52 a, A	3,91 ± 0,36 a, A	1,04 ± 0,11 b, A	0,62 ± 0,06 a, A
	A5	4,73 ± 0,27 a, A	3,28 ±0,15 a, A	0,90 ± 0,07 b, A	0,55 ± 0,05 a, A

* : en mg de malvidine/g de pellicules fraîches. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Les dérivés monoglucosides et acétylglucosides présentent des profils d'accumulation assez proches pour toutes les parcelles avec un maximum vers la date A3 pour les parcelles 1 et 2 et la date A4 pour les parcelles 3 et 4, alors que les dérivés coumaroylglucosides s'accumulent jusqu'à environ la date A4 pour toutes les parcelles (Figure 41). Pour toutes les parcelles, les formes monoglucosides sont majoritaires dès le début de l'étude et représentent en moyenne plus de 69%, 68%, 68%, 70% et 75% du total des anthocyanes libres respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. Sur la période présentée dans ce travail, les dérivés acétylglucosides et coumaroylglucosides, représentent respectivement entre 8 à 20% et 8 à 13% en tenant compte de toutes les parcelles.

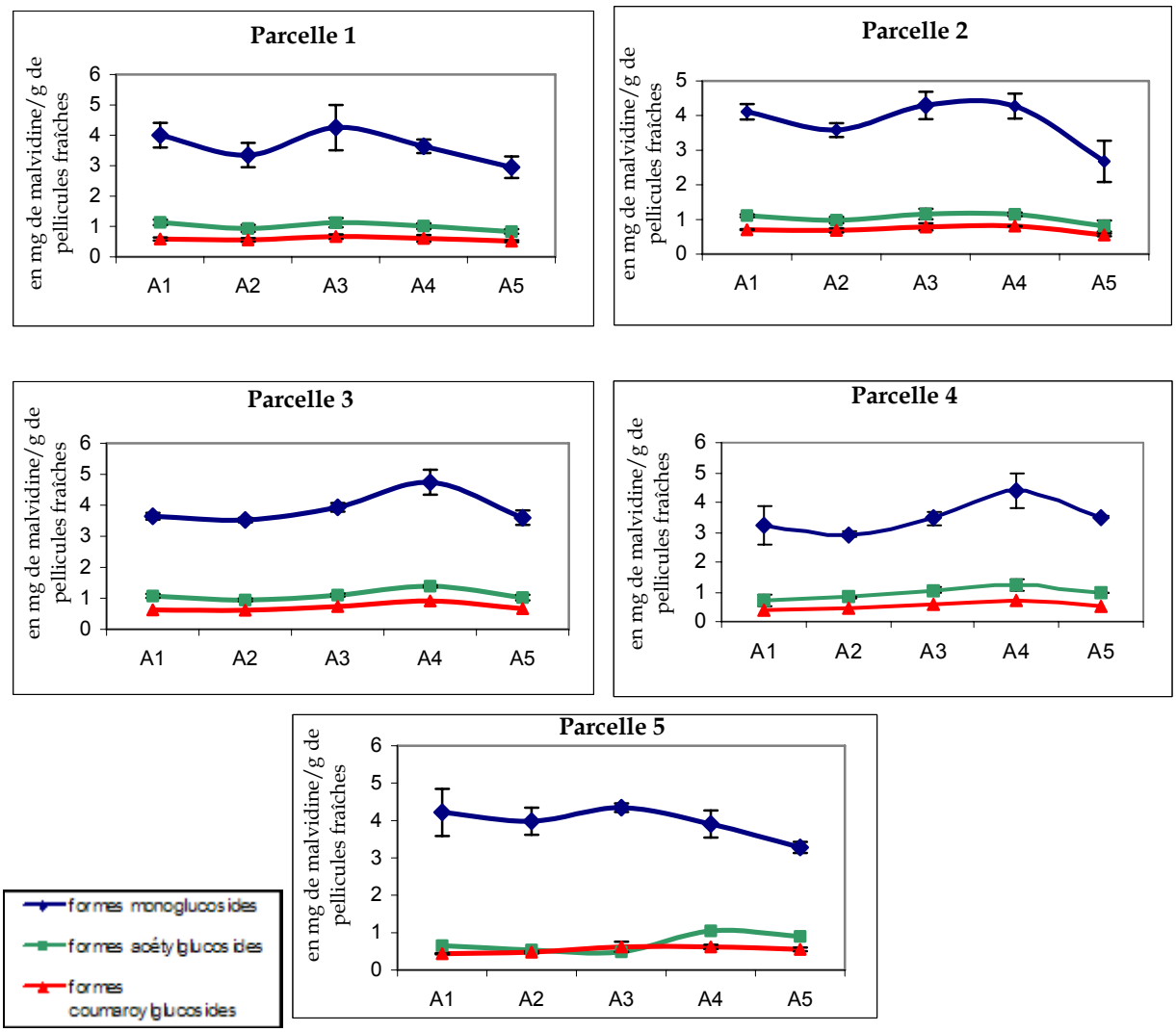


Figure 41 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques (monoglucosides, acétylglucosides et coumaroylglucosides) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007.

Les résultats montrent des différences significatives entre les valeurs moyennes obtenues pour les baies de chaque parcelle, tant en ce qui concerne les concentrations en anthocyanes libres totales que celles en glucosides non acylés et celles en dérivés acylés. On constate que les concentrations les plus élevées en anthocyanes non- acylés sont notées pour la parcelle 5 (en moyenne 3,95 mg de malvidine/g de pellicules fraîches) alors que les concentrations les plus élevées en anthocyanes acylés sont notées pour la parcelle 3 (en moyenne 1,11 mg de malvidine/g de pellicules fraîches). Les baies des parcelles 2 et 3 présentent par ailleurs les

teneurs les plus élevées en dérivés coumaroylglucosides (soit en moyenne 0,71 mg de malvidine/g de pellicules fraîches).

En regroupant les anthocyanes en fonction de la substitution du cycle B, 5 types d'aglycones sont identifiés : la delphinidine, la cyanidine, la pétunidine, la péonidine et la malvidine. Comme souvent dans le raisin, la malvidine est l'anthocyane majoritaire et représente plus de 52%, 57%, 52%, 48% et 45% des formes détectées respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. Par ordre décroissant, on trouve ensuite la péonidine, la delphinidine, la pétunidine et enfin la cyanidine (Tableau 15). Les concentrations des cinq anthocyanidines ont présenté selon la parcelle des variations plus au moins importantes pendant la période de l'étude. Pour la parcelle 5, on ne note pas de différence significative entre les différentes dates de prélèvements pour les 5 types d'aglycones. Pour la parcelle 1, alors qu'il n'y a pas de différence significative entre les dates de prélèvements pour la péonidine, on note pour les quatre autres types d'aglycones une diminution d'accumulation de 0,93 à 0,58 ; 0,29 à 0,19 ; 0,66 à 0,43 et de 2,78 à 2,24 mg de malvidine/g de pellicules fraîches respectivement pour la delphinidine, la cyanidine, la pétunidine et la malvidine. Pour la parcelle 2, à l'exception de la cyanidine, on note des différences significatives entre les différentes dates selon les quatre autres types d'aglycones ainsi qu'une diminution de la concentration lors de la dernière semaine de l'étude. Pour la parcelle 3, on note une augmentation de la concentration des différentes aglycones à la date A4 qui correspond à la date de mi-véraison + 46 jours, suivie d'une diminution à la date A5 (mi-véraison + 53 jours). Pour la parcelle 4, alors qu'il n'y a pas d'évolution significative au cours de la période de l'étude pour les composés delphinidine et cyanidine, on note une augmentation de la concentration des pellicules en pétunidine, péonidine et malvidine jusqu'à la date A4 (mi-véraison + 39 jours) suivie d'une diminution à la date A5 qui correspond à la fin de la maturation (Tableau 15).

Tableau 15 : Evolution de la composition des différentes aglycones dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007.

Parcelle	Date	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
1	A1	0,93 ± 0,10 b, A	0,29 ± 0,03 b, A	0,66 ± 0,07 b, A	1,08 ± 0,10 a, A	2,78 ± 0,26 ab, BC
	A2	0,72 ± 0,11 ab, A	0,20 ± 0,03 ab, A	0,54 ± 0,06 ab, A	0,82 ± 0,10 a, A	2,56 ± 0,28 ab, B
	A3	0,92 ± 0,19 b, A	0,27 ± 0,06 b, A	0,67 ± 0,12 b, A	1,06 ± 0,16 a, A	3,13 ± 0,43 b, AB
	A4	0,71 ± 0,05 ab, A	0,21 ± 0,01 ab, A	0,53 ± 0,03 ab, A	0,87 ± 0,13 a, A	2,93 ± 0,19 ab, A
	A5	0,58 ± 0,09 a, A	0,19 ± 0,03 a, A	0,43 ± 0,06 a, A	0,85 ± 0,09 a, B	2,24 ± 0,19 a, A
2	A1	0,85 ± 0,06 b, A	0,24 ± 0,02 a, A	0,63 ± 0,04 b, A	0,99 ± 0,04 b, A	3,21 ± 0,12 bc, C
	A2	0,75 ± 0,09 b, A	0,19 ± 0,02 a, A	0,53 ± 0,03 b, A	0,81 ± 0,07 ab, A	2,98 ± 0,22 b, C
	A3	0,82 ± 0,09 b, A	0,23 ± 0,01 a, A	0,63 ± 0,06 b, A	1,01 ± 0,10 b, A	3,55 ± 0,39 bc, B
	A4	0,79 ± 0,08 b, A	0,21 ± 0,02 a, A	0,62 ± 0,06 b, A	0,94 ± 0,05 b, A	3,66 ± 0,20 c, B
	A5	0,49 ± 0,18 a, A	0,15 ± 0,07 a, A	0,37 ± 0,11 a, A	0,65 ± 0,16 a, A	2,38 ± 0,28 a, A
3	A1	0,80 ± 0,02 a, A	0,26 ± 0,02 a, A	0,58 ± 0,02 a, A	1,03 ± 0,07 a, A	2,67 ± 0,06 ab, BC
	A2	0,75 ± 0,02 a, A	0,25 ± 0,02 a, B	0,54 ± 0,01 a, A	0,97 ± 0,02 a, A	2,58 ± 0,05 a, B
	A3	0,80 ± 0,03 a, A	0,26 ± 0,02 a, A	0,58 ± 0,02 a, A	1,08 ± 0,06 a, A	3,05 ± 0,05 b, AB
	A4	0,94 ± 0,10 b, A	0,30 ± 0,02 a, B	0,70 ± 0,07 b, A	1,31 ± 0,06 b, B	3,80 ± 0,24 c, B
	A5	0,69 ± 0,05 a, A	0,23 ± 0,00 a, A	0,53 ± 0,03 a, A	1,02 ± 0,02 a, BC	2,80 ± 0,28 ab, A
4	A1	0,72 ± 0,15 a, A	0,27 ± 0,05 a, A	0,50 ± 0,11 ab, A	0,91 ± 0,18 a, A	1,99 ± 0,47 a, A
	A2	0,65 ± 0,02 a, A	0,25 ± 0,01 a, B	0,46 ± 0,02 a, A	0,86 ± 0,04 a, A	1,94 ± 0,05 a, A
	A3	0,74 ± 0,06 a, A	0,27 ± 0,02 a, A	0,53 ± 0,04 ab, A	1,02 ± 0,07 ab, A	2,51 ± 0,18 ab, A
	A4	0,88 ± 0,11 a, A	0,33 ± 0,04 a, B	0,65 ± 0,09 b, A	1,27 ± 0,19 b, B	3,15 ± 0,48 b, AB
	A5	0,71 ± 0,01 a, A	0,27 ± 0,01 a, A	0,52 ± 0,00 ab, A	1,03 ± 0,02 ab, BC	2,47 ± 0,04 ab, A
5	A1	0,78 ± 0,07 a, A	0,35 ± 0,05 a, A	0,57 ± 0,05 a, A	1,25 ± 0,11 a, A	2,15 ± 0,10 a, AB
	A2	0,73 ± 0,09 a, A	0,31 ± 0,03 a, C	0,53 ± 0,07 a, A	1,19 ± 0,09 a, B	2,24 ± 0,20 a, AB
	A3	0,79 ± 0,14 a, A	0,34 ± 0,05 a, A	0,53 ± 0,00 a, A	1,30 ± 0,02 a, B	2,49 ± 0,05 a, A
	A4	0,76 ± 0,07 a, A	0,33 ± 0,04 a, B	0,55 ± 0,05 a, A	1,35 ± 0,14 a, B	2,57 ± 0,23 a, A
	A5	0,59 ± 0,04 a, A	0,25 ± 0,00 a, A	0,45 ± 0,03 a, A	1,17 ± 0,04 a, C	2,27 ± 0,17 a, A

* : en mg de malvidine/g de pellicules fraîches. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Selon les composés delphinidine et pétunidine, il n'y a pas de différences significatives entre les différentes parcelles au cours de la maturation, en revanche ces dernières se différent selon leur concentration en cyanidine, péonidine et malvidine.

Pour la cyanidine, il n'y a pas de différence significative entre la parcelle 1 et la parcelle 2 au cours de la maturation. A la date A2, la parcelle 5 est plus riche en cyanidine que les parcelles 3 et 4 qui à leurs tours sont plus riches en cyanidine que les parcelles 1 et 2. A la date A5, les parcelles 3, 4, et 5 sont plus riches en cyanidine que les parcelles 1 et 2 toutefois ces différences ne sont pas significatives selon le test de Newman-Keuls. Au cours de la période de l'étude, les pellicules issues du raisin de la parcelle 5 sont plus riches en

péonidine que les autres parcelles. A la fin de la maturation (date A5), les parcelles ne présentent plus des différences significatives selon leurs concentrations obtenues en delphinidine, cyanidine, pétunidine et en malvidine.

Pour une synthèse qualitative de l'information, des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées. Dans un premier temps, le modèle ainsi construit dans le but de représenter les dates de prélèvements et dans un second temps, dans le but de différencier les parcelles. D'après l'analyse de variances, ne sont retenus que les paramètres qui permettent de différencier les dates de prélèvements et les parcelles.
La Figure 42 présente la carte factorielle discriminant les groupes des baiss appartenant à une date de prélèvement, le premier facteur souligne l'évolution des baies selon leur composition en anthocyanes au cours de la période de la maturation pour le millésime 2007.

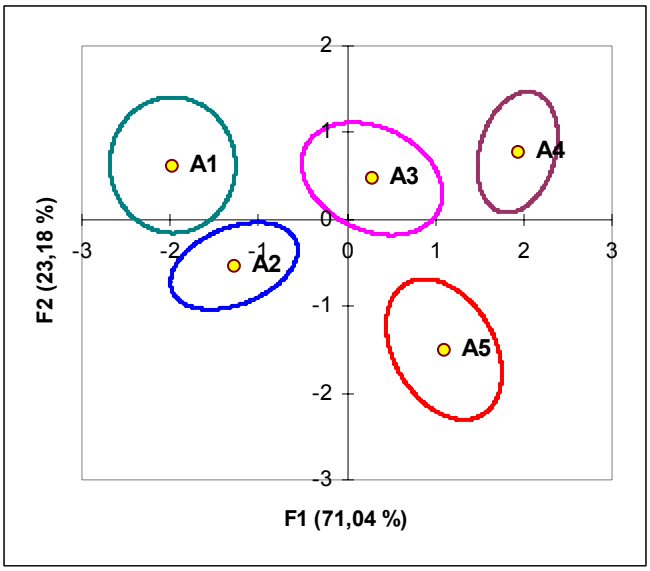


Figure 42 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles comprises.

Les ellipses des dates des prélèvements ne se chevauchent pas et sont bien classées d'une manière chronologique sur le facteur 1 caractérisé essentiellement par les formes coumaroylglucosides (R = 0,45) (Tableau 16). Les baies de la date A4 se différencient de celles de la date A5 selon le facteur F2. En effet on note une diminution de la concentration des baies en anthocyanes lors de la dernière semaine de l'étude. Le facteur 2 est corrélé

principalement aux AT libres (R = 0,90), aux formes monoglucosides (R = 0,93) et à la pétunidine (R = 0,95) (Tableau 16).

Tableau 16 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	0,28	-0,13	-0,15	-0,02	0,24	0,41	0,16	0,36	0,45
Facteur F2	0,90	0,94	0,50	0,95	0,61	0,69	0,93	0,51	0,55

La Figure 43 présente la carte factorielle discriminant les groupes des baies appartenant à une parcelle. Selon le facteur 1, les baies des parcelles 4 et 5 sont différentes des celles des parcelles 1, 2 et 3. Cette séparation est basée essentiellement sur la péonidine, la cyanidine, la malvidine et les formes acétylglucosides (Tableau 17). En effet les baies des parcelles 4 et 5 présentent des baies caractérisées comme étant relativement moins riches en malvidine mais plus riches en cyanidine et péonidine comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableau 15).

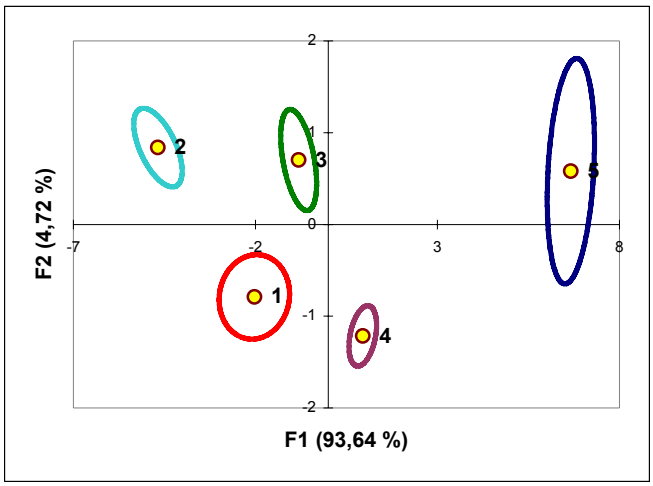


Figure 43 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises. avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle 1, Parcelle 2, Parcelle 3, Parcelle 4 et Parcelle 5.

Ces différences entre parcelles pourraient être liées à la nature du sol. En effet les parcelles 4 et 5 présentent des sols de texture à dominante sableuse avec une argilisation en profondeur. Le facteur 2 illustre aussi des différences entre les parcelles selon essentiellement les formes coumaroylglucosides (R = 0,66) (Tableau 17). Chira (2009) a

montré que pour le cépage Cabernet Sauvignon, la texture du sol influence dans un ordre décroissant les formes coumaroylées, les formes acétylées et les formes monoglucosides. Les baies des parcelles 2 et 3 et en moindre mesure celles de la parcelle 5 présentent en effet des teneurs des formes coumaroylglucosides relativement plus élevées que celles des autres parcelles (Tableau 14).

Tableau 17 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007.

	AT libres	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	-0,14	0,59	-0,15	0,68	-0,53	0,11	-0,54	-0,43
Facteur F2	0,40	0,05	0,16	0,25	0,44	0,43	-0,04	0,66

Pour le millésime 2007, la richesse anthocyanique obtenue des baies issues de diverses parcelles et suivie au cours de la maturation a présenté des différences selon le type de sol. Les évolutions relevées montrent que le profil anthocyanique présente une diminution à l'approche de la vendange pour toutes les parcelles.

I.1.3. Millésime 2008

Dans le cadre du millésime 2008, une démarche identique à celle du millésime 2007 est appliquée. Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées selon le modèle : **composé = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 18). L'effet date est significatif pour tous les composés au seuil de 5%. L'effet parcelle n'est pas significatif au seuil de 5 % pour la malvidine, les AT libres, les formes monoglucosides et les formes acétylglucosides. L'interaction date x parcelle est significative au seuil de 5% pour tous les composés. Cela signifie qu'au moins une des 5 parcelles a sa composition anthocyanique évoluant différemment au cours de la maturation. L'effet date ne peut pas être considéré indépendamment de l'effet parcelle et inversement. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 18 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les composés phénoliques de la pellicule pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Composé	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
AT libres	7,41	<0,001	0,22	ns*	2,47	<0,01
Formes monoglucosides	7,00	<0,001	0,25	ns	2,53	<0,001
Formes acétylglucosides	4,95	<0,001	0,32	ns	2,08	<0,01
Formes coumaroylglucosides	8,94	<0,001	4,92	<0,01	2,84	<0,001
Delphinidine	4,84	<0,001	3,45	<0,05	2,97	<0,001
Cyanidine	2,66	<0,05	12,18	<0,001	2,10	<0,01
Pétunidine	5,11	<0,001	3,51	<0,05	2,87	<0,001
Péonidine	5,73	<0,001	4,67	<0,01	2,21	<0,01
Malvidine	10,00	<0,001	2,30	ns	2,50	<0,001

* : non significatif

L'évolution des anthocyanes sous forme libres (AT libres) dans les extraits de pellicules au cours de la maturation du raisin pour le millésime 2008 est montrée en Figure 44 pour les cinq parcelles étudiées. Les graphiques ont été réalisés en utilisant les valeurs moyennes obtenues pour chaque parcelle et chaque date de prélèvement.

Les résultats obtenus montrent que pour toutes les parcelles à l'exception de la parcelle 4, les concentrations en anthocyanes libres totales (AT libres) n'évoluent pas significativement au cours de la période de l'étude (4 semaines). Pour la parcelle 4, les concentrations en AT libres ont augmenté de 4,91 mg/g de la date B1 à la date B8 (Tableau 19, Figure 44).

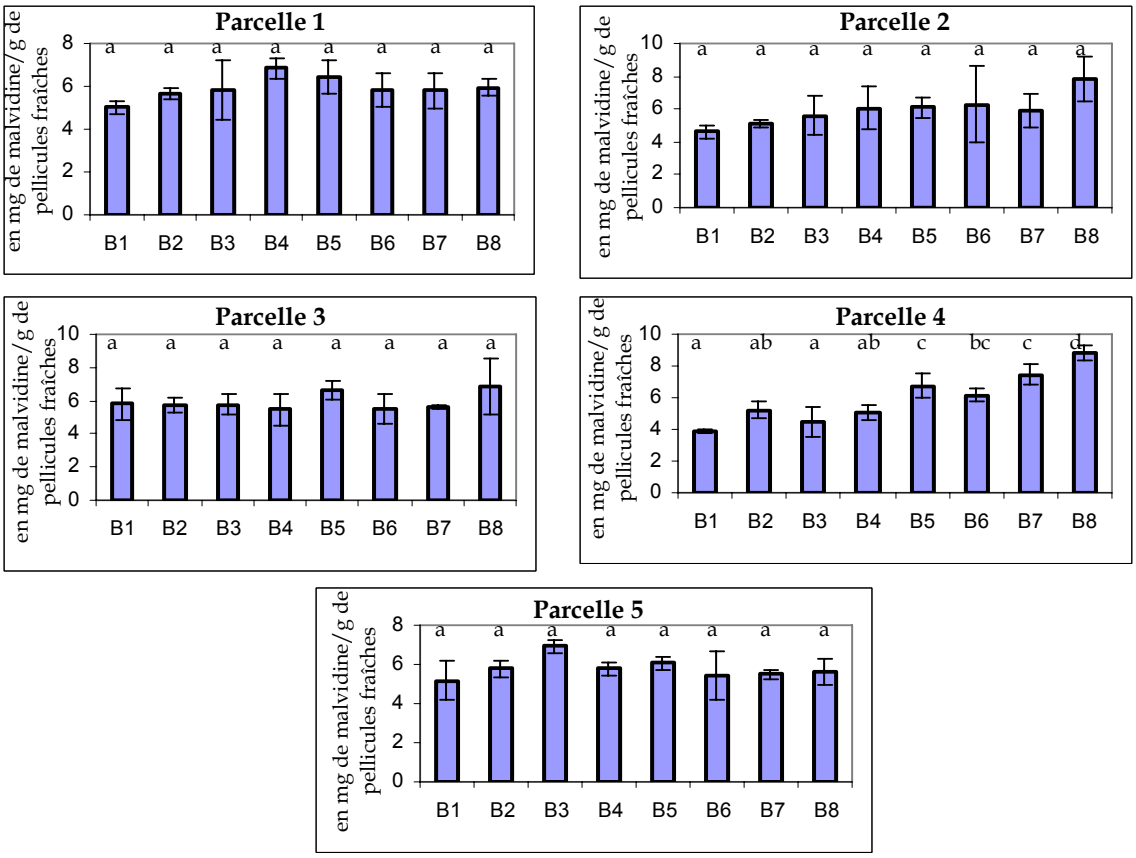


Figure 44 : Evolution de la quantité d'anthocyanes libres (AT libres) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation, millésime 2008. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. n = 3 par date de prélèvement.

Bien que l'on note certaines fluctuations, les dérivés monoglucosides, acétylglucosides et coumaroylglucosides ne présentent pas une évolution significative pour les parcelles 1, 2 et 3 (Tableau 19, Figure 45). Pour la parcelle 5, seuls les dérivés coumaroylglucosides présentent des différences significatives au cours de la maturation avec une concentration maximale de 3,20 ± 0,15 (mg de malvidine/g de pellicules fraîches) à la date B3. Les extraits de pellicules des baies de la parcelle 4 ont eu des teneurs des diverses formes anthocyaniques qui augmentent significativement au cours de la maturation. Les courbes d'évolution des teneurs des différentes anthocyanes (Figure 45) mettent en évidence une synthèse intense de tous ces composés entre la première date de prélèvement (date B1) et la date de fin de prélèvement (B8). La parcelle 4 est en effet la plus tardive en ce qui concerne la composition anthocyanique des baies par rapport aux autres parcelles, plus précoces.

Tableau 19 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	AT libres*	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides
1	B1	5,03 ± 0,29 a, A	3,68 ± 0,22 a, A	0,93 ± 0,06 a, AB	0,42 ± 0,01 a, A
	B2	5,66 ± 0,26 a, A	4,18 ± 0,20 a, A	0,99 ± 0,05 a, A	0,49 ± 0,03 a, A
	B3	5,86 ± 1,38 a, A	4,33 ± 1,01 a, A	1,01 ± 0,26 a, A	0,52 ± 0,12 a, AB
	B4	6,85 ± 0,49 a, A	4,99 ± 0,39 a, A	1,24 ± 0,04 a, A	0,61 ± 0,07 a, A
	B5	6,42 ± 0,80 a, A	4,72 ± 0,57 a, A	1,14 ± 0,16 a, AB	0,56 ± 0,07 a, A
	B6	5,84 ± 0,81 a, A	4,27 ± 0,67 a, A	1,06 ± 0,09 a, A	0,48 ± 0,06 a, A
	B7	5,78 ± 0,81 a, A	4,07 ± 0,55 a, A	1,10 ± 0,17 a, B	0,62 ± 0,09 a, A
	B8	5,95 ± 0,42 a, A	4,40 ± 0,31 a, AB	1,03 ± 0,07 a, A	0,52 ± 0,04 a, A
2	B1	4,66 ± 0,40 a, A	3,26 ± 0,29 a, A	0,93 ± 0,07 a, AB	0,47 ± 0,04 a, A
	B2	5,14 ± 0,20 a, A	3,60 ± 0,11 a, A	1,00 ±0,05 a, A	0,54 ± 0,04 a, A
	B3	5,60 ± 1,17 a, A	3,94 ± 0,85 a, A	1,08 ± 0,22 a, A	0,55 ± 0,10 a, AB
	B4	6,05 ± 1,29 a, A	4,26 ± 0,90 a, A	1,14 ± 0,25 a, A	0,65 ± 0,15 a, A
	B5	6,08 ± 0,67 a, A	4,36 ± 0,44 a, A	1,12 ± 0,13 a, A	0,60 ± 0,10 a, A
	B6	6,28 ± 1,75 a, A	4,46 ± 1,25 a, A	1,16 ± 0,26 a, A	0,66 ± 0,25 a, A
	B7	5,88 ± 1,04 a, A	4,42 ± 0,90 a, A	1,00 ± 0,05 a, A	0,46 ± 0,09 a, A
	B8	7,84 ± 1,41 a, A	5,82 ± 0,84 a, AB	1,26 ± 0,38 a, A	0,75 ± 0,20 a, A
3	B1	5,79 ± 0,97 a, A	4,25 ± 0,83 a, A	1,06 ± 0,07 a, B	0,48 ± 0,08 a, A
	B2	5,75 ± 0,44 a, A	4,32 ± 0,69 a, A	0,87 ± 0,44 a, A	0,56 ± 0,03 a, A
	B3	5,78 ± 0,62 a, A	4,03 ± 0,42 a, A	1,17 ± 0,13 a, A	0,62 ± 0,06 a, AB
	B4	5,50 ± 0,95 a, A	3,88 ± 0,60 a, A	1,03 ± 0,23 a, A	0,58 ± 0,12 a, A
	B5	6,63 ± 0,60 a, A	4,66 ± 0,36 a, A	1,27 ± 0,15 a, A	0,71 ± 0,08 a, A
	B6	5,49 ± 0,92 a, A	3,89 ± 0,66 a, A	1,01 ± 0,17 a, A	0,54 ± 0,09 a, A
	B7	5,65 ± 0,09 a, A	4,09 ± 0,14 a, A	1,05 ± 0,04 a, A	0,52 ± 0,02 a, A
	B8	6,85 ± 1,71 a, A	4,70 ± 1,22 a, AB	1,35 ± 0,28 a, A	0,80 ± 0,21 a, A
4	B1	3,87 ± 0,09 a, A	2,83 ± 0,05 a, A	0,72 ± 0,03 a, A	0,32 ± 0,01 a, A
	B2	5,23 ± 0,54 ab, A	3,82 ± 0,35 ab, A	0,97 ± 0,12 ab, A	0,44 ± 0,07 ab, A
	B3	4,46 ± 0,93 a, A	3,24 ± 0,67 a, A	0,83 ± 0,19 ab, A	0,34 ± 0,09 a, A
	B4	5,07 ± 0,51 ab, A	3,64 ± 0,34 ab, A	0,99 ± 0,10 ab, A	0,45 ± 0,07 ab, A
	B5	6,76 ± 0,76 c, A	4,95 ± 0,56 c, A	1,21 ± 0,15 bc, A	0,60 ± 0,06 bc, A
	B6	6,16 ± 0,43 bc, A	4,44 ± 0,56 bc, A	1,14 ± 0,10 bc, A	0,55 ± 0,05 bc, A
	B7	7,46 ± 0,64 c, A	5,36 ± 0,50 c, A	1,42 ± 0,11 cd, B	0,69 ± 0,02 c, A
	B8	8,78 ± 0,46 d, A	6,30 ± 0,17 d, B	1,67 ± 0,25 d, A	0,82 ± 0,06 d, A
5	B1	5,17 ± 1,02 a, A	3,69 ± 0,75 a, A	1,03 ± 0,18 a, B	0,45 ± 0,09 a, A
	B2	5,77 ± 0,46 a, A	4,14 ± 0,34 a, A	1,12 ± 0,07 a, A	0,51 ± 0,05 ab, A
	B3	6,94 ± 0,33 a, A	5,10 ± 0,34 a, A	1,19 ± 0,11 a, A	0,65 ± 0,03 b, B
	B4	5,76 ± 0,34 a, A	4,25 ± 0,31 a, A	0,99 ± 0,07 a, A	0,52 ± 0,04 ab, A
	B5	6,07 ± 0,34 a, A	4,44 ± 0,31 a, A	1,09 ± 0,07 a, A	0,53 ± 0,04 ab, A
	B6	5,42 ± 1,24 a, A	3,90 ± 0,87 a, A	1,05 ± 0,27 a, A	0,48 ± 0,10 a, A
	B7	5,50 ± 0,23 a, A	3,92 ± 0,19 a, A	1,11 ± 0,05 a, A	0,48 ± 0,00 a, A
	B8	5,60 ± 0,67 a, A	4,02 ± 0,48 a, A	1,07 ± 0,12 a, A	0,52 ± 0,06 ab, A

* : en mg de malvidine/g de pellicules fraîches. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

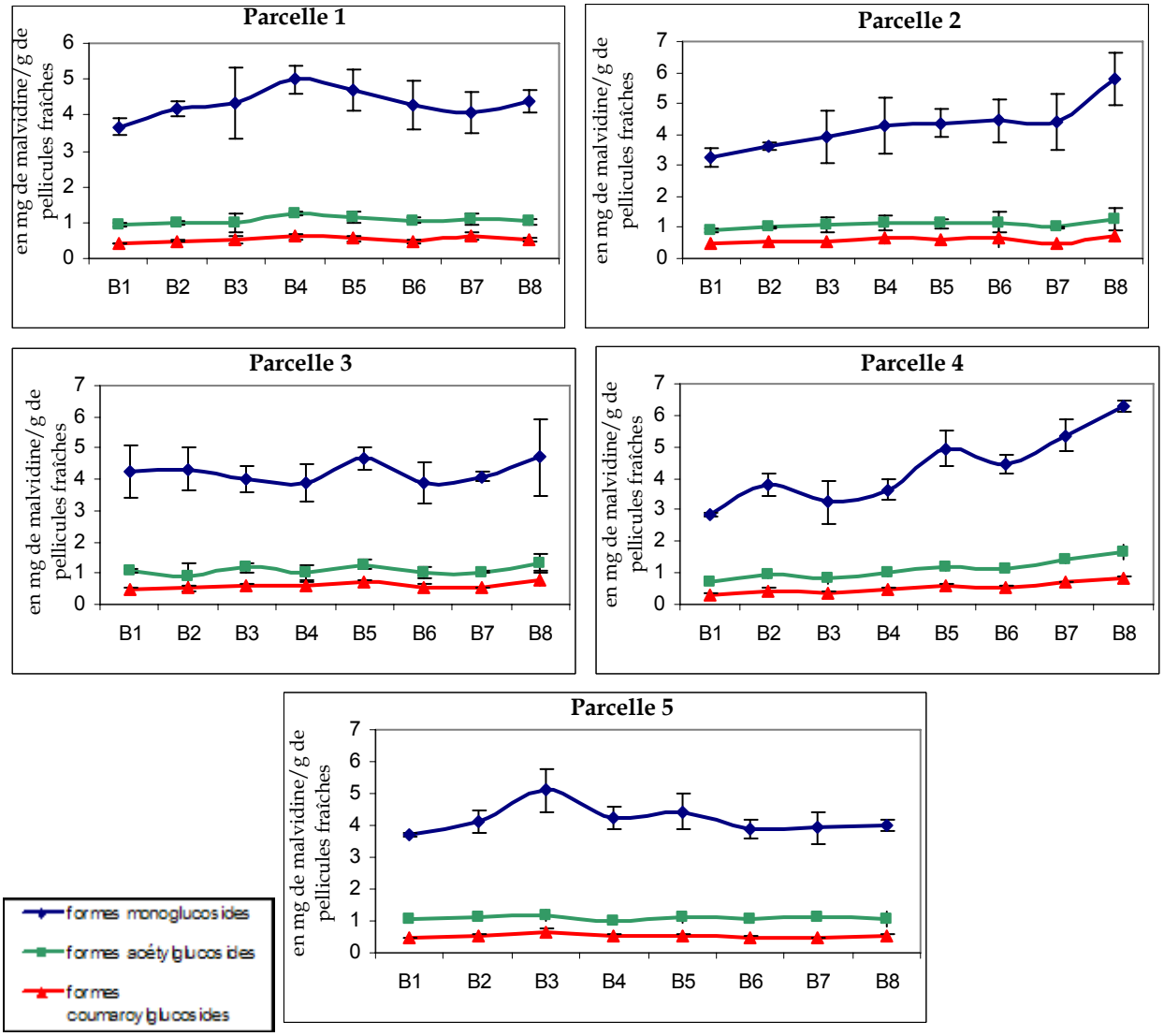


Figure 45 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques (monoglucosides, acétylglucosides et coumaroylglucosides) dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008. n = 3 par date de prélèvement.

L'évolution des différentes anthocyanes regroupées sous forme d'aglycones montre par ailleurs une tendance similaire aux formes groupées en fonction de la substitution du cycle C (Tableau 20). Bien que pour les parcelles 1, 2, 3 et 5, on ne note pas d'évolution significative en ce qui concerne les concentrations en delphinidine, cyanidine, pétunidine, péonidine et malvidine, la parcelle 4 présente une évolution significative des concentrations de ces composés au cours de la période étudiée. En effet l'augmentation de ces teneurs va de 46 à 58% en moyenne selon le composé.

Pour la delphinidine, il n'y a pas de différence significative entre les différentes parcelles au cours de la maturation. Seulement à la date B2 et B4, la parcelle 2 présente des teneurs plus élevées et à la date B8, les baies de la parcelle 4 sont significativement plus riche que celles des autres parcelles. Pour la cyanidine, en fin de la maturation (date B8), les pellicules de la parcelle 4 sont plus riches en cyanidine que celles des autres parcelles. On ne note pas de différences significatives entre les parcelles au cours de la maturation pour les composés malvidine et péonidine. En revanche, en ce qui concerne la pétunidine, les baies de la parcelle 2 sont plus riche que les autres à la date B2 et B4 et les baies de la parcelle 4 sont plus concentrées en pétunidine que les baies des autres parcelles à la date B5 et B8 (Tableau 20).

Tableau 20 : Evolution de la composition des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
1	B1	0,98 ± 0,05 a, A	0,26 ± 0,02 a, A	0,69 ± 0,04 a, A	0,80 ± 0,04 a, A	2,30 ± 0,14 a, AB
	B2	1,07 ± 0,05 a, B	0,28 ± 0,02 a, AB	0,75 ± 0,03 a, B	0,93 ± 0,06 a, A	2,63 ± 0,10 a, A
	B3	1,07 ± 0,25 a, A	0,28 ± 0,06 a, A	0,75 ± 0,18 a, A	0,96 ± 0,24 a, A	2,80 ± 0,65 a, A
	B4	1,25 ± 0,05 a, B	0,32 ± 0,02 a, A	0,89 ± 0,04 a, B	1,07 ± 0,11 a, A	3,32 ± 0,27 a, A
	B5	1,16 ± 0,14 a, A	0,30 ± 0,04 a, AB	0,82 ± 0,10 a, B	1,03 ± 0,14 a, A	3,12 ± 0,39 a, A
	B6	1,08 ± 0,14 a, A	0,28 ± 0,05 a, A	0,76 ± 0,10 a, A	0,93 ± 0,14 a, A	2,79 ± 0,38 a, A
	B7	0,86 ± 0,10 a, A	0,25 ± 0,03 a, A	0,63 ± 0,08 a, A	1,04 ± 0,15 a, A	3,01 ± 0,45 a, A
	B8	1,06 ± 0,07 a, AB	0,28 ± 0,02 a, A	0,75 ± 0,05 a, AB	0,97 ± 0,06 a, A	2,88 ± 0,23 a, A
2	B1	0,74 ± 0,06 a, A	0,22 ± 0,03 a, A	0,53 ± 0,04 a, A	0,88 ± 0,11 a, A	2,28 ± 0,16 a, AB
	B2	0,81 ± 0,03 a, A	0,23 ± 0,00 a, A	0,57 ± 0,02 a, A	0,91 ± 0,04 a, A	2,61 ± 0,14 a, A
	B3	0,87 ± 0,21 a, A	0,27 ± 0,08 a, A	0,63 ± 0,14 a, A	1,06 ± 0,24 a, A	2,77 ± 0,51 a, A
	B4	0,91 ± 0,18 a, A	0,27 ± 0,06 a, A	0,66 ± 0,14 a, A	1,11 ± 0,22 a, A	3,10 ± 0,70 a, A
	B5	0,95 ± 0,11 a, A	0,27 ± 0,04 a, A	0,69 ± 0,08 a, A	1,13 ± 0,13 a, A	3,04 ± 0,31 a, A
	B6	0,95 ± 0,23 a, A	0,26 ± 0,07 a, A	0,70 ± 0,17 a, A	1,14 ± 0,30 a, A	3,24 ± 0,97 a, A
	B7	1,02 ± 0,20 a, A	0,24 ± 0,05 a, A	0,73 ± 0,14 a, A	0,93 ± 0,16 a, A	2,95 ± 0,51 a, A
	B8	1,27 ± 0,23 a, AB	0,38 ± 0,08 a, AB	0,89 ± 0,20 a, AB	1,48 ± 0,26 a, AB	3,83 ± 0,64 a, A
3	B1	0,98 ± 0,21 a, A	0,29 ± 0,07 a, A	0,69 ±0,14 a, A	1,04 ±0,19 a, A	2,79 ±0,38 a, B
	B2	0,99 ± 0,11 a, AB	0,32 ± 0,04 a, BC	0,68 ±0,07 a, AB	1,07 ±0,10 a, A	2,70 ±0,15 a, A
	B3	0,96 ± 0,11 a, A	0,32 ± 0,04 a, A	0,66 ±0,08 a, A	1,08 ±0,09 a, A	2,77 ±0,31 a, A
	B4	0,84 ± 0,16 a, A	0,27 ± 0,05 a, A	0,60 ±0,09 a, A	1,03 ±0,18 a, A	2,76 ±0,47 a, A
	B5	1,04 ± 0,07 a, A	0,32 ± 0,02 a, A	0,74 ±0,06 a, AB	1,20 ±0,10 a, A	3,32 ±0,35 a, A
	B6	0,86 ± 0,15 a, A	0,27 ± 0,03 a, A	0,60 ±0,11 a, A	1,01 ±0,13 a, A	2,75 ±0,48 a, A
	B7	0,98 ± 0,05 a, A	0,32 ± 0,03 a, AB	0,68 ±0,03 a, A	1,07 ±0,26 a, A	2,60 ±0,10 a, A
	B8	1,03 ± 0,24 a, AB	0,30 ± 0,08 a, A	0,77 ±0,19 a, AB	1,14 ±0,30 a, AB	3,62 ±0,91 a, A
4	B1	0,71 ± 0,02 a, A	0,26 ± 0,01 a, A	0,48 ± 0,01 a, A	0,77 ± 0,02 a, A	1,65 ± 0,03 a, A
	B2	0,95 ± 0,07 ab, AB	0,32 ± 0,02 ab, BC	0,65 ± 0,05 bc, AB	1,01 ± 0,08 ab, A	2,30 ± 0,34 ab, A
	B3	0,78 ± 0,15 a, A	0,26 ± 0,06 a, A	0,54 ± 0,11 ab, A	0,86 ± 0,19 a, A	2,03 ± 0,45 a, A
	B4	0,87 ± 0,04 a, A	0,27 ± 0,01 a, A	0,61 ± 0,04 ab, A	0,97 ± 0,09 ab, A	2,35 ± 0,33 ab, A
	B5	1,18 ± 0,14 bc, A	0,38 ± 0,04 bc, A	0,82 ± 0,10 cd, B	1,29 ± 0,13 c, A	3,08± 0,35 bc, A
	B6	1,00 ± 0,07 ab, A	0,32 ± 0,03 ab, A	0,72 ± 0,05 cd, A	1,17 ± 0,11 bc, A	2,96 ± 0,18 bc, A
	B7	1,28 ± 0,20 cd, A	0,40 ± 0,06 bc, B	0,89 ± 0,11 d, A	1,40 ± 0,09 cd, A	3 ,51 ± 0,18 c, A
	B8	1,48 ± 0,04 d, B	0,44 ± 0,00 c, B	1,04 ± 0,04 e, B	1,60 ± 0,06 d, B	4,22 ± 0,32 d, A
5	B1	0,90 ± 0,20 a, A	0,34 ± 0,07 a, A	0,62 ± 0,13 a, A	1,02 ± 0,21 a, A	2,29 ± 0,41 a, B
	B2	0,97 ± 0,07 a, AB	0,37 ± 0,05 a, C	0,66 ± 0,05 a, AB	1,14 ±0,16 a, A	2,63 ± 0,15 ab, A
	B3	1,13 ±0,05 a, A	0,42 ± 0,04 a, B	0,80 ± 0,04 a, A	1,39 ± 0,06 a, A	3,20 ± 0,15 b, A
	B4	0,94 ± 0,07 a, A	0,36 ± 0,04 a, A	0,66 ± 0,04 a, A	1,17 ± 0,09 a, A	2,64 ± 0,15 ab, A
	B5	1,00 ± 0,08 a, A	0,36 ± 0,04 a, A	0,66 ± 0,04 a, AB	1,24 ± 0,13 a, A	2,80 ± 0,15 ab, A
	B6	0,90 ± 0,23 a, A	0,33 ± 0,09 a, A	0,63 ± 0,16 a, A	1,07 ± 0,24 a, A	2,49 ± 0,52 ab, A
	B7	0,93 ± 0,07 a, A	0,35 ± 0,02 a, B	0,63 ± 0,04 a, A	1,08 ± 0,01 a, A	2,52 ± 0,09 ab, A
	B8	0,86 ± 0,09 a, A	0,30 ± 0,04 a, A	0,61 ±0,07 a, A	1,09 ± 0,19 a, AB	2,75 ± 0,27 ab, A

* : en mg de malvidine/g de pellicules fraîches. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Dans le but de réduire le nombre de dimensions des données, des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées. Dans un premier temps, le modèle ainsi construit dans le but de représenter les dates de prélèvements et dans un second temps, dans le but de différencier les parcelles. D'après l'analyse de variances, on retient que les composés qui permettent de différencier les dates de prélèvements et les parcelles.

La Figure 46 présente la carte factorielle discriminant les groupes des baies appartenant à une date de prélèvement.

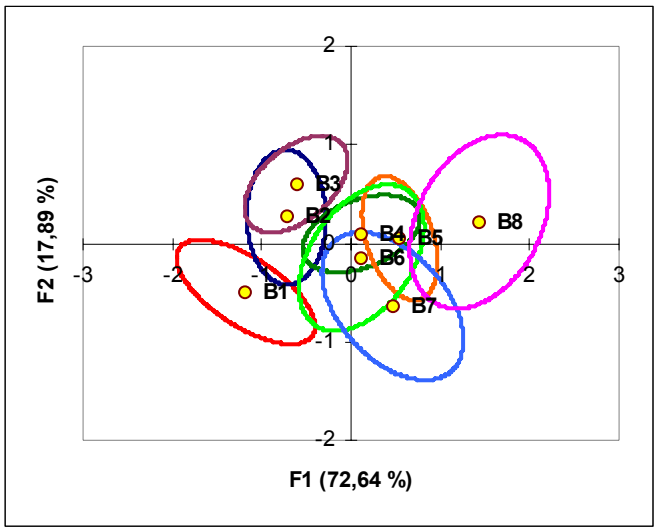


Figure 46 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

Les résultats de l'AFD discriminant les dates de prélèvements sont caractérisés par des ellipses se chevauchant et sont ainsi difficiles à interpréter. Toutefois le facteur 1 illustre l'évolution des baies pendant la maturation essentiellement par l'intermédiaire des AT libres (R = 0,79) ; des formes monoglucosides (R = 0,76) ; des formes acétylglucosides (R = 0,71), des formes coumaroylglucosides (R = 0,76) et de la malvidine (R = 0,87) (Tableau 21). Le premier facteur de l'AFD oppose les baies de la date B1, et dans une moindre mesure B2 et B3 à celles de la date B8. En effet on note une certaine augmentation de la concentration des baies en anthocyanes lors de la dernière semaine de l'étude. La taille des ellipses barycentriques permet de déterminer l'hétérogénéité des raisins au sein d'un même groupe. Plus la taille de l'ellipse est grande, plus l'hétérogénéité des raisins au sein d'un même

groupe est importante. La grande taille des ellipses est justifiée étant donnée l'hétérogénéité des baies provenant des différentes parcelles.

Tableau 21 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	0,79	0,59	0,37	0,64	0,66	0,87	0,76	0,71	0,76
Facteur F2	0,37	0,31	0,36	0,31	0,40	0,35	0,37	0,19	0,57

Une seconde AFD a été effectuée sur l'ensemble des données dans le but de discriminer les lots des baies appartenant à une parcelle en tenant compte que des paramètres significatifs selon le test de l'ANOVA. La Figure 47 présente la carte factorielle obtenue.

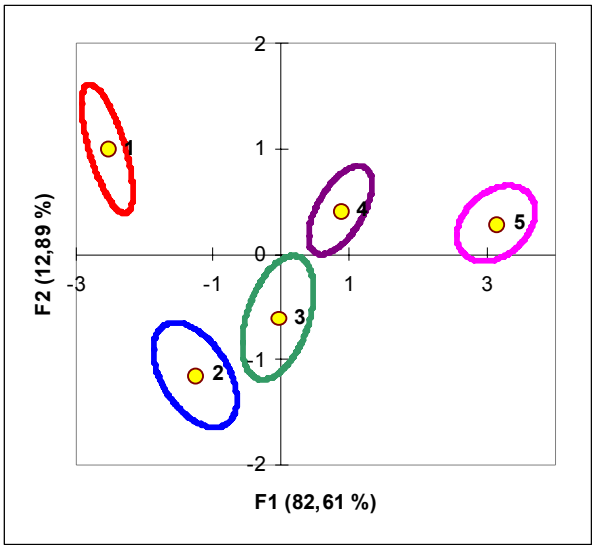


Figure 47 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition anthocyanique des pellicules, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises. avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle 1, Parcelle 2, Parcelle 3, Parcelle 4 et Parcelle 5.

Selon le facteur 1, les baies de la parcelle 1 et 2 sont différentes de celles de la parcelle 5 et en moindre mesure de celles de la parcelle 4. Cette séparation est basée essentiellement sur la cyanidine (r = 0,54) (Tableau 22). Comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableau 20), les baies de la parcelle 5 présentent des teneurs plus importantes en cyanidine que celles des baies de la parcelle 1. Le facteur 2 illustre des différences entre les parcelles 1, 4 et 5 et les parcelles 2 et 3 à partir essentiellement de la delphinidine (R = 40).

Tableau 22 : Coefficients de corrélation entre les formes anthocyaniques et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008.

	Formes coumaroylglucosides	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine
Facteur F1	-0,12	-0,12	0,54	-0,18	0,33
Facteur F2	-0,33	0,40	0,31	0,32	-0,11

Pour le millésime 2008, des différences entre parcelles selon leur composition en anthocyanes peuvent être soulignées. Il n'y a pas d'écart particulièrement marqué pour les teneurs en anthocyanes d'une date de prélèvement à une autre mais on note des variations notables entre la première et la dernière date de prélèvement.

I.1.4. Comparaison de deux millésimes

Dans le but d'analyser l'effet millésime sur l'évolution des formes anthocyaniques des pellicules du raisin pendant la maturation, les données sont regroupées selon la correspondance entre les dates des prélèvements de deux millésimes pour chaque parcelle. Pour cela la parcelle 3 sera écartée de cette dernière étude et ceci dans le but de comparer un maximum de dates de prélèvements (3 dates) entre les deux millésimes 2007 et 2008 (Tableau 10).

Pour analyser l'effet millésime, des analyses de variance à trois facteurs sont réalisées selon le modèle suivant : **composé = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 23). Seul l'effet millésime et les interactions associées sont étudiées dans le cas présent. Seules la péonidine et la malvidine ne sont pas associées à l'effet millésime. D'après les résultats, les valeurs des AT libres, des formes monoglucosides et des formes acétylglucosides sont significativement plus importantes en 2008 qu'en 2007, tandis que la concentration des pellicules sous formes coumaroylglucosides est moins importante en 2008 qu'en 2007. L'effet millésime n'est pas par ailleurs associé au type de parcelle à l'exception de la péonidine et la pétunidine. En revanche l'effet millésime est associé à l'effet date pour la plus part de différentes formes des anthocyanes.

Tableau 23 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les différentes anthocyanes des pellicules (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Composé	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
AT libres	<0,05	<0,05	ns*	<0,01	ns
Formes monoglucosides	<0,01	<0,05	ns	<0,01	ns
Formes acétylglucosides	<0,05	<0,05	ns	ns	ns
Formes coumaroylglucosides	<0,001	ns	<0,001	<0,05	ns
Delphinidine	<0,001	<0,05	<0,05	<0,01	ns
Cyanidine	<0,001	ns	<0,001	ns	ns
Pétunidine	<0,001	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Péonidine	ns	ns	<0,001	ns	<0,05
Malvidine	ns	<0,05	<0,001	<0,01	ns

* : non significatif

De manière générale, les baies du millésime 2008 sont à un niveau de maturité phénolique plus poussé que les baies du millésime 2007. Ce résultat peut-être relié aux conditions climatiques des deux millésimes étudiés. Le millésime 2008 avec sa faible pluviométrie de juin à octobre a permis d'avoir une maturité phénolique des baies correcte et plus poussée qu'en 2007, millésime présentant des niveaux élevés de contamination par les maladies cryptogamiques, malgré des mois de septembre et octobre relativement secs mais aussi frais. Afin de comparer les deux millésimes, une AFD est réalisée. La Figure 48 présente la carte factorielle de l'AFD discriminant les deux millésimes.

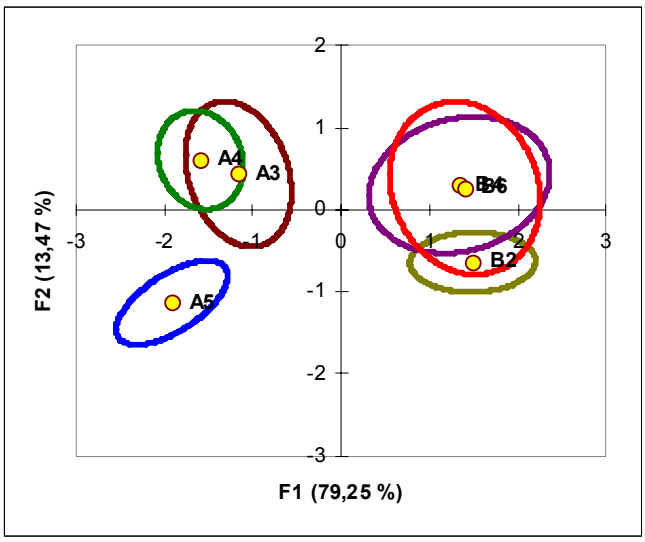


Figure 48 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon la composition anthocyanique des pellicules.

Le premier facteur souligne la différence entre les deux millésimes. Les baies du millésime 2008 s'avèrent plus riches en delphinidine et pétunidine que celles du millésime 2007. Le facteur 2 oppose les baies de la date B6 à celles de A5. Cette opposition est expliquée notamment par AT libres (R = 0,89) (Tableau 24). A un même stade phénologique (mi-véraison + 47 jours), selon le millésime, on n'a pas la même richesse en anthocyanes. Les conditions météorologiques du millésime 2008 ont conduit à un état de maturité plus poussé que les baies du millésime 2007 en terme de maturité phénolique.

Tableau 24 : Corrélation des formes anthocyaniques aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	0,33	0,80	0,47	0,74	0,42	0,30	-0,41
Facteur F2	0,89	0,52	0,45	0,62	0,88	0,53	0,76

Des différences en terme de composition anthocyanique ont pu être soulignées entre les deux millésimes. Ces différences peuvent être reliées aux conditions climatiques propres à chaque millésime.

I.2. Evolution de la composition phénolique des pépins au cours de la maturation

Le suivi des modifications quantitatives et qualitatives des composés phénoliques majoritaires des pépins a été effectué par chromatographie CLHP. Les analyses sont réalisées à partir de 3 lots de pépins issus de 50 baies. L'extraction de ces composés a été réalisée par épuisement des pépins lyophilisés et broyés dans un premier temps avec du méthanol puis dans un mélange eau/acétone (70/30) contenant 0,05 % de TFA. Les unités monomériques suivantes ont été identifiées dans nos échantillons : (+)-catéchine, (-)-épicatéchnine et (-)-épicatéchnine-3-gallate. La teneur en composés phénoliques totaux (PT) est quantifiée et exprimée en mg équivalent de catéchine/g de pépins frais.

I.2.1. Mesure de la répétabilité de l'analyse et hétérogénéité de l'échantillon

Pour les deux millésimes étudiés, les analyses sont réalisées à partir de pépins issus de 3 lots différents constitués de 50 baies. L'analyse des données montre que d'une manière générale, les valeurs des CV sont similaires d'un millésime à l'autre, leur ordre de grandeur moyen étant de 11% (Tableau 25). Les composés présentant les CV les plus faibles (de l'ordre de 8%) sont les polyphénols totaux (PT). Les valeurs des CV représentent la répétabilité des mesures ainsi que l'hétérogénéité des teneurs en composés phénoliques des pépins.

Tableau 25 : Coefficients de variation des composés phénoliques natifs des pépins par CHLP pour les deux millésimes étudiés.

CV (%)	(PT)	Catéchine (C)	Epicatéchnine (EC)	Epicatéchnine gallate (ECG)
2007	8,06	13,83	10,10	16,07
2008	8,45	12,94	11,71	12,44

Dans une étude précédente, Le Moigne (2008) a montré que la répétabilité des mesures est inférieure à 5% pour tous les composés phénoliques des pellicules. Le CV est calculé à partir des trois répétitions effectuées par 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 pépins issu de 50 baies peut être évaluée à 6%.

La Figure 49 présente les valeurs de CV pour les deux millésimes 2007 et 2008 en fonction des dates de prélèvements pour la parcelle 2. Les résultats sont similaires pour les autres parcelles (non représentés ici). La catéchine (C) et l'épicatéchnine-3-gallate (ECG) présentent un CV parfois supérieur à 20%. La faible répétabilité de ces deux composés vient probablement de leur faible quantité présente et donc de la méthode de quantification employée. Cependant ces deux composés sont conservés pour être certain de ne perdre aucune information éventuellement intéressante.

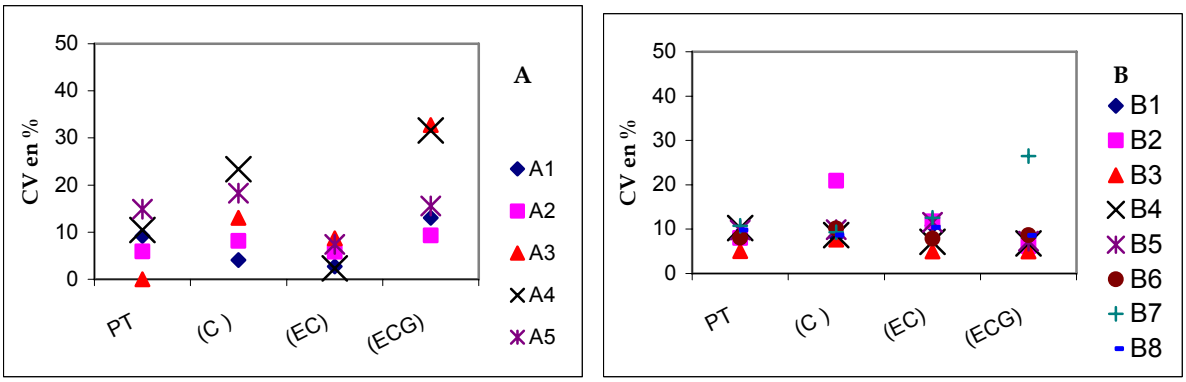


Figure 49 : Coefficients de variation (CV) des composés phénoliques natifs des pépins au cours de la maturation pour les deux millésimes 2007 (A) et 2008 (B), Parcelle 2.

I.2.2. Millésime 2007

Dans le but d'étudier l'effet de la maturation ainsi que celui de la parcelle sur l'évolution de la composition native des pépins en composés phénoliques, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **composé = date + parcelle + date x parcelle.** Le Tableau 26 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date est significatif pour tous les composés au seuil de 5%, seule la concentration en polyphénols totaux n'est pas significative. Pour l'effet parcelle, tous les composés sont significatifs au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est non significative au seuil de 5% pour tous les composés étudiés à l'exception de la concentration en polyphénols totaux (PT). Cela signifie que pour l'ensemble des parcelles, les pépins ont des concentrations en (C), (EC) et (ECG) qui évoluent de la même façon au cours de la maturation. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 26 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur la composition phénolique des pépins pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Composé	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Polyphénols totaux (PT)	1,03	ns*	20,30	<0,001	3,59	<0,001
Catéchine (C)	20,80	<0,001	18,39	<0,001	1,69	ns
Epicatéchnine (EC)	23,13	<0,001	11,40	<0,001	11,10	ns
Epicatéchnine-3-gallate (ECG)	16,89	<0,001	3,88	<0,01	8,07	ns

*: non significatif

L'évolution de la teneur en polyphénols totaux des extraits de pépins au cours de la maturation du raisin est montrée pour les cinq parcelles étudiées dans la Figure 50. Les graphiques ont été réalisés en utilisant les valeurs moyennes obtenues pour chaque parcelle et chaque date de prélèvement.

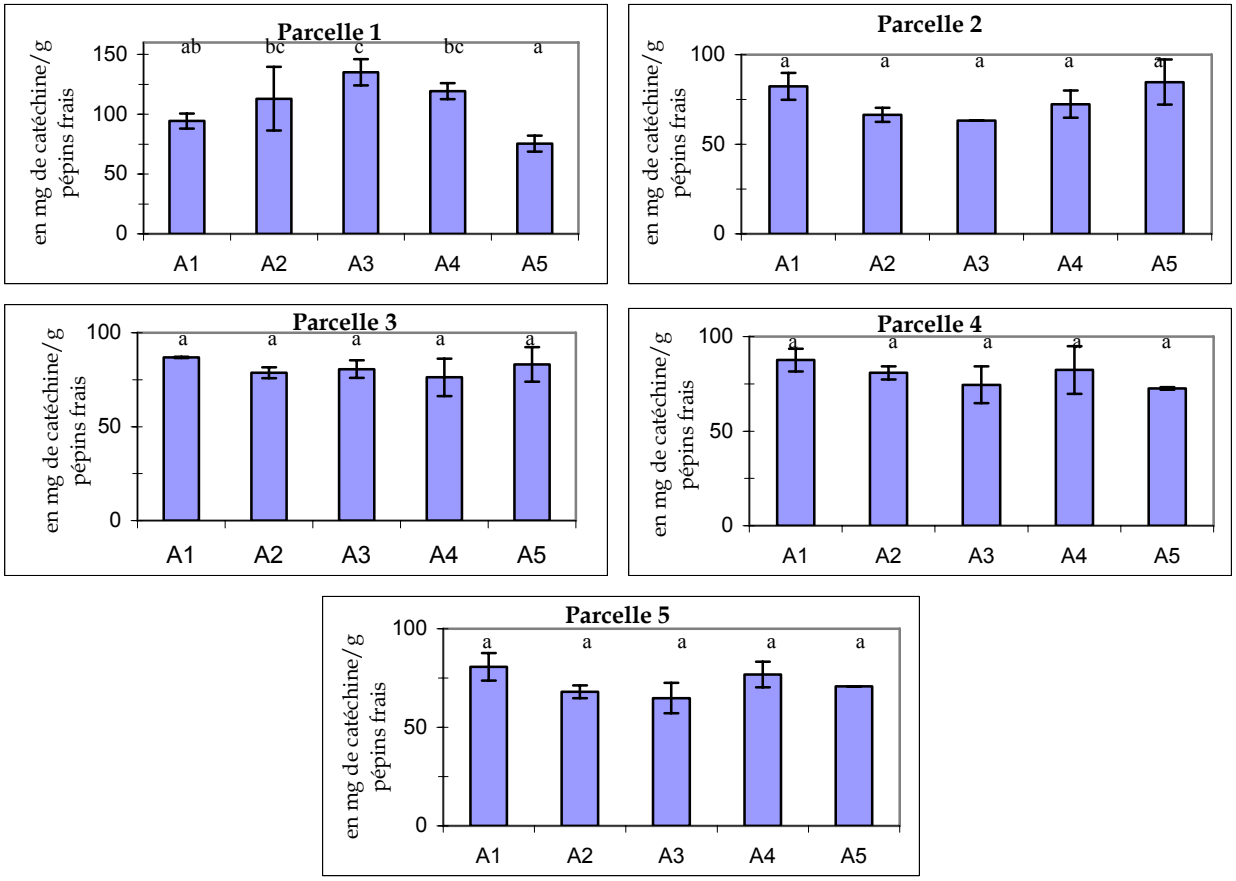


Figure 50 : Evolution de la quantité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. n = 3 par date de prélèvement.

La Figure 50 et le Tableau 27 montrent qu'à l'exception de la parcelle 1, on n'observe aucune évolution significative des (PT) pour les parcelles étudiées au cours de la maturation du millésime 2008. En effet la concentration moyenne des pépins des baies issues de la parcelle 1 augmente au cours des 3 premières semaines de l'étude pour diminuer lors de 2 dernières semaines de la maturation.

Tableau 27 : Evolution de la composition phénolique dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007**.**

Parcelle	Date	Polyphénols totaux (PT) *	Catéchine (C)**	Epicatéchnine (EC)**	Epicatéchnine-3-gallate (ECG)**
1	A1	94,32 ± 6,18 ab, A	1,47 ± 0,25 b, A	3,43 ± 0,18 b, A	1,61 ± 0,07 b, A
	A2	112,98 ± 26,60 bc, B	1,08 ± 0,04 b, AB	2,17 ± 0,21 a, A	1,24 ± 0,09 ab, AB
	A3	135,08 ± 10,97 c, B	1,24 ± 0,26 b, AB	2,20 ± 0,17 a, A	1,11 ± 0,03 a, A
	A4	119,27 ± 6,66 bc, A	0,92 ± 0,14 b, B	1,81 ± 0,23 a, A	0,89 ± 0,20 a, A
	A5	75,39 ± 6,70 a, A	0,73 ± 0,18 a, A	2,21 ± 0,47 a, A	1,06 ± 0,38 a, A
2	A1	82,34 ± 7,54 a, A	1,36 ± 0,06 b, A	3,15 ± 0,09 b, A	1,35 ± 0,18 a, A
	A2	66,39 ± 3,93 a, A	0,96 ± 0,06 ab, A	2,08 ± 0,12 a, A	0,99 ± 0,06 a, A
	A3	63,24 ± 0,01 a, A	0,92 ± 0,12 ab, A	2,39 ± 0,21 a, A	0,84 ± 0,28 a, A
	A4	72,38 ± 7,59 a, A	0,71 ± 0,17 a, A	2,02 ± 0,05 a, A	0,81 ± 0,26 a, A
	A5	84,69 ± 12,62 a, A	0,87 ± 0,16 ab, A	2,05 ± 0,15 a, A	0,83 ± 0,13 a, A
3	A1	86,93 ± 0,38 a, A	2,27 ± 0,26 b, B	4,13 ± 0,47 b, A	1,45 ± 0,30 a, A
	A2	78,68 ± 2,84 a, A	1,42 ± 0,36 a, BC	3,30 ± 0,69 ab, B	1,44 ± 0,40 a, B
	A3	80,61 ± 4,68 a, A	1,39 ± 0,18 a, B	2,83 ± 0,21 a, A	0,96 ± 0,05 a, A
	A4	76,29 ± 9,96 a, A	1,40 ± 0,30 a, B	3,04 ± 0,56 a, A	1,03 ± 0,27 a, A
	A5	83,12 ± 9,25 a, A	1,05 ± 0,14 a, AB	2,50 ± 0,18 a, A	0,78 ± 0,06 a, A
4	A1	87,62 ± 5,98 a, A	2,28 ± 0,34 c, B	3,84 ± 0,21 c, A	1,45 ± 0,01 b, A
	A2	80,80 ± 3,42 a, A	1,69 ± 0,36 b, C	3,07 ± 0,51 b, AB	1,13 ± 0,31 ab, AB
	A3	74,51 ± 9,67 a, A	1,56 ± 0,19 b, B	2,71 ± 0,53 b, A	0,90 ± 0,30 a, A
	A4	82,36 ± 12,59 a, A	1,48 ± 0,05 b, B	2,90 ± 0,11 b, A	1,09 ± 0,17 ab, A
	A5	72,56 ± 0,68 a, A	0,86 ± 0,13 a, A	1,92 ± 0,18 a, A	0,65 ± 0,02 a, A
5	A1	80,69 ± 6,99 a, A	2,55 ± 0,63 b, B	3,99 ± 1,05 a, A	1,50 ± 0,51 a, A
	A2	68,03 ± 3,31 a, A	1,57 ± 0,11 a, BC	2,79 ± 0,17 a, AB	0,92 ± 0,00 a, AB
	A3	64,84 ± 7,74 a, A	1,50 ± 0,06 a, B	2,75 ± 0,17 a, A	0,83 ± 0,07 a, A
	A4	76,79 ± 6,49 a, A	1,31 ± 0,13 a, B	2,84 ± 0,30 a, A	0,83 ± 0,13 a, A
	A5	70,82 ± 0,01 a, A	1,31 ± 0,01 a, B	2,62 ± 0,01 a, A	0,79 ± 0,01 a, A

*: en mg équivalent de catéchine/g de pépins frais. **: en mg/g de pépins frais. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

D'une manière générale, les pépins de la parcelle 1 sont les plus riches en (PT) tandis que ceux de la parcelle 5 sont les moins riches en (PT). La parcelle 1 avec un potentiel de vigueur élevé, un sol de texture argilo-limoneuse et un réservoir d'eau assez important présente généralement des maturations poussées permettant l'élaboration de vins rouges de garde. A l'exception de la parcelle 5, la concentration des pépins en (C) diminue significativement pendant la maturation du millésime 2007 ainsi que la concentration en (EC). En effet, bien que la concentration des pépins issus de la parcelle 5 en (EC) diminue au cours de la maturation, son évolution reste non significative. La concentration des pépins en (ECG) diminue aussi au cours de la maturation mais d'une façon significative que pour les

parcelles 1 et 4. On ne note pas de différence significative entre les différentes parcelles selon leurs teneurs en (PT), seule la parcelle 1 présente des teneurs supérieures à la date A2 et A3. De même pour leurs teneurs en (EC) et en (ECG). En revanche on note des différences significatives entre les 5 parcelles étudiées selon leurs teneurs en (C) (Tableau 27).

Afin de synthétiser l'information, des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées. La Figure 51 présente la carte factorielle discriminant les groupes des pépins appartenant à une date de prélèvement. Le premier facteur souligne l'évolution des baies selon leur composition phénolique des pépins au cours de la période de la maturation pour le millésime 2007.

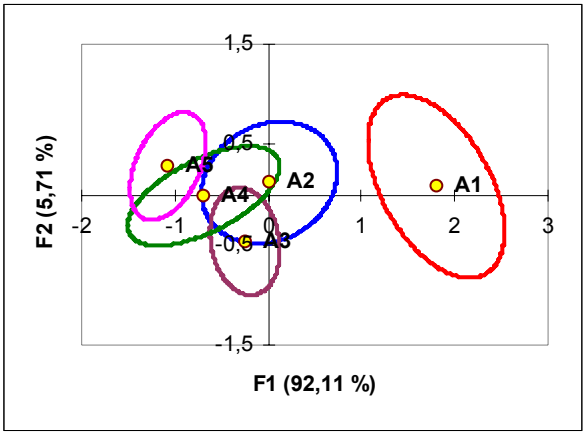


Figure 51 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition phénolique des pépins, millésime 2007, toutes parcelles comprises.

Les ellipses des dates A2, A3, A4 et A5 se chevauchent. Les pépins à ces dates là présentent à quelques différences près la même composition en monomères. Le premier facteur est corrélé à la (EC) et (ECG) (R = 0,93) et à la (C) (R = 0,91) (Tableau 28). Les pépins des baies prélevées en fin de maturation (date A5) ont des teneurs moins élevées en monomères que ceux prélevés à la date (A1).

Tableau 28 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007.

	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,91	0,93	0,93
Facteur F2	-0,33	0,09	0,33

La Figure 52 représente la carte factorielle de l'AFD obtenue sur l'ensemble des données dans le but de discriminer les lots des baies appartenant à une parcelle.

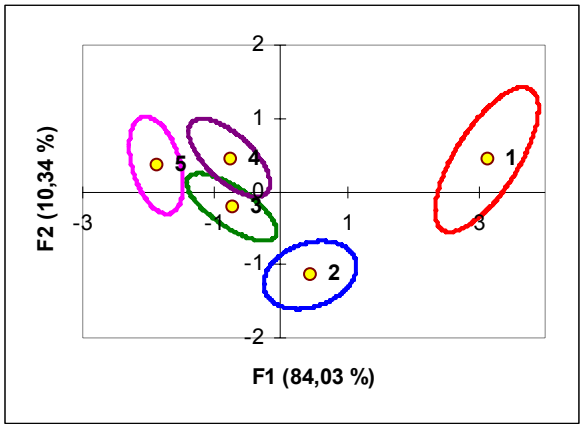


Figure 52 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition phénolique des pépins, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises**.** avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle 1, Parcelle 2, Parcelle 3, Parcelle 4 et Parcelle 5.

Selon le facteur 1, les pépins des baies de la parcelle 1 et en moindre mesure ceux de la parcelle 2 se différencient de ceux des parcelles 3, 4 et 5. Cette séparation est basée essentiellement sur la teneur en (PT) (R = 0,65) et en (C) (R = -0,47) (Tableau 29). En effet les baies de la parcelle 1 présentent des pépins caractérisés comme étant relativement riches en (PT) et en (C) (Tableau 27). Ces différences entre parcelles peuvent être liées à la nature du sol. En effet la parcelle 1 présente une texture du sol argilo-limoneuse en surface et limono-argilo-sableuse en profondeur. Chira (2009) a montré que le type de sol (limoneux, limoneux-sableux, limono argilo-sableux) influence la composition des pépins en monomères et que les pépins issus du sol limino-argilo-sableux présentent les valeurs les plus élevés pour la catéchine (C).

Tableau 29 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007**.**

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,60	-0,47	-0,39	0,17
Facteur F2	0,65	0,69	0,41	0,42

Pour le millésime 2007, l'ensemble des modifications notées induit une diminution continue mais faible des unités monomériques au sein des pépins au cours de la maturation. Le type de sol peut influencer la composition des pépins en monomères.

I.2.3. Millésime 2008

Dans le cadre du millésime 2008, une démarche identique à celle du millésime 2007 est appliquée. Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées selon le modèle : **composé = date + parcelle + date x parcelle** (Tableau 30). L'effet date est significatif pour tous les composés au seuil de 5%, seule la concentration en polyphénols totaux (PT) n'est pas significative. Pour l'effet parcelle, tous les composés sont significatifs au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est aussi significative au seuil de 5% pour tous les composés étudiés. Cela signifie que chaque parcelle possède une cinétique de maturation qui lui est propre. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 30 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur la composition phénolique des pépins pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Composé	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Polyphénols totaux (PT)	1,18	ns*	17,09	<0,001	1,66	<0,05
Catéchine (C)	20,80	<0,001	20,47	<0,001	1,94	<0,05
Epicatéchnine (EC)	23,13	<0,001	46,86	<0,001	2,00	<0,01
Epicatéchnine-3-gallate (ECG)	16,89	<0,05	7,23	<0,001	2,39	<0,01

* : non significatif

L'évolution de la teneur en polyphénols totaux des extraits de pépins au cours de la maturation du raisin est montrée pour les cinq parcelles étudiées dans la Figure 53. Les graphiques ont été réalisés en utilisant les valeurs moyennes obtenues pour chaque parcelle et chaque date de prélèvement. Comme présenté dans la Figure 53 et le Tableau 31, on n'observe pas une évolution significative des concentrations des pépins en (PT) pour les parcelles étudiées pendant la maturation des raisins. Par exemple, les concentrations moyennes des (PT) pour la parcelle 1 sont telles que (65,63 ± 7,04) et (62,14 ± 9,76), exprimées en mg équivalent de catéchine par g de pépins frais, respectivement pour le premier (date B1) et le dernier prélèvement (date B8). De manière générale, sur la période de l'étude, les pépins de la parcelle 4 ont eu la concentration moyenne en (PT) la plus importante (69,00 ± 3,72). Les concentrations moyennes en (PT) des pépins iront ensuite en

décroissant de la parcelle 1 (67,54 ± 5,74) aux parcelles 2, 5 et 3 dont les concentrations moyennes en (PT) sont respectivement (61,63 ± 2,56) ; (60,83 ± 5,83) et (56,22 ± 3,59).

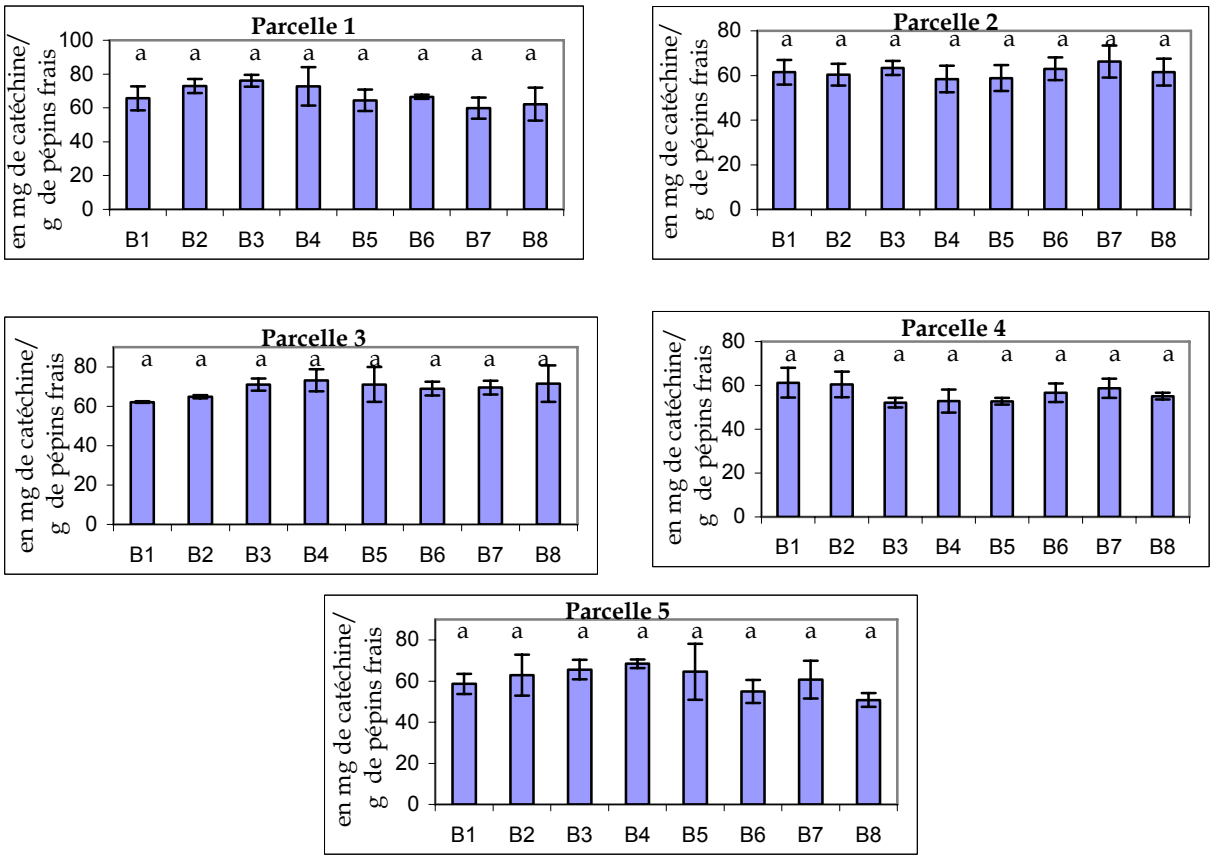


Figure 53 : Evolution de la quantité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2008. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. n = 3 par date de prélèvement.

Tableau 31 : Evolution de la composition phénolique dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008**.**

Parcelle	Date	Polyphénols totaux (PT) *	Catéchine (C)**	Epicatéchnine (EC)**	Epicatéchnine-3-gallate (ECG)**
1	B1	65,63 ± 7,04 a, A	1,30 ± 0,19 a, B	2,83 ± 0,39 a, AB	1,18 ± 0,13 a, A
	B2	72,87 ± 4,15 a, A	1,22 ± 0,07 a, AB	2,87 ± 0,20 a, B	1,26 ± 0,06 a, A
	B3	76,06 ± 3,50 a, B	0,98 ± 0,10 a, A	2,23 ± 0,17 a, B	1,22 ± 0,11 a, A
	B4	72,73 ± 11,43 a, B	1,24 ± 0,25 a, A	2,96 ± 0,26 a, B	1,22 ± 0,16 a, B
	B5	64,48 ± 6,38 a, A	1,18 ± 0,10 a, A	2,74 ± 0,23 a, A	1,12 ± 0,10 a, A
	B6	66,56 ± 1,22 a, B	1,29 ± 0,07 a, BC	2,96 ± 0,17 a, BC	1,16 ± 0,07 a, B
	B7	59,85 ± 6,29 a, A	1,06 ± 0,24 a, A	2,61± 0,72 a, A	0,91 ± 0,32 a, A
	B8	62,14 ± 9,76 a, AB	0,97 ± 0,13 a, B	2,23 ± 0,34 a, B	1,01 ± 0,19 a, AB
2	B1	61,45 ± 5,50 a, A	1,77 ± 0,15 c, C	3,39 ± 0,37 b, B	1,22 ± 0,10 b, A
	B2	60,33 ± 4,83 a, A	1,57 ± 0,33 bc, B	3,30 ± 0,39 b, B	1,14 ± 0,07 ab, A
	B3	63,37 ± 3,21 a, B	1,58 ± 0,12 bc, A	3,38 ± 0,17 b, C	1,12 ± 0,06 ab, A
	B4	58,39 ± 5,97 a, AB	1,30 ± 0,11 b, A	2,92 ± 0,21 ab, B	1,03 ± 0,07 ab, A
	B5	58,83 ± 5,78 a, A	1,33 ± 0,13 b, A	2,99 ± 0,34 ab, A	1,03 ± 0,08 ab, A
	B6	62,98 ± 5,07 a, AB	1,47 ± 0,15 bc, C	3,13 ± 0,08 ab, C	1,09 ± 0,09 ab, B
	B7	66,23 ± 7,11 a, A	0,93 ± 0,09 a, A	2,39 ± 0,30 a, A	0,88 ± 0,23 a, A
	B8	61,46 ± 6,01 a, AB	1,28 ± 0,11 b, B	2,89 ± 0,30 ab, B	1,04 ± 0,09 ab, AB
3	B1	61,18 ± 6,78 a, A	1,42 ± 0,17 a, B	3,19 ± 0,26 a, B	1,15 ± 0,15 a, A
	B2	60,47 ± 5,85 a, A	1,39 ± 0,22 a, AB	3,18 ± 0,26 a, B	1,16 ± 0,10 a, A
	B3	52,12 ± 2,21 a, A	1,26 ± 0,13 a, A	2,84 ± 0,16 a, BC	0,99 ± 0,04 a, A
	B4	52,86 ± 5,22 a, A	1,19 ± 0,19 a, A	2,75 ± 0,37 a, B	0,92 ± 0,12 a, A
	B5	52,77 ± 1,55 a, A	1,14 ± 0,05 a, A	2,82 ± 0,14 a, A	1,01 ± 0,13 a, A
	B6	56,59 ± 4,24 a, A	1,07 ± 0,22 a, B	2,55 ± 0,34 a, B	0,86 ± 0,15 a, A
	B7	58,69 ± 4,35 a, A	1,15 ± 0,12 a, A	2,69 ± 0,26 a, A	1,07± 0,10 a, A
	B8	55,08 ± 1,57 a, AB	1,03 ± 0,05 a, B	2,67 ± 0,04 a, B	1,03 ± 0,09 a, AB
4	B1	62,10 ± 0,43 a, A	1,23 ± 0,01 a, B	2,71 ± 0,13 a, AB	1,03 ± 0,03 ab, A
	B2	64,83 ± 0,75 a, A	1,25 ± 0,11 a, AB	2,32 ± 0,49 a, AB	0,89 ± 0,24 a, A
	B3	70,96 ± 3,06 a, AB	1,11 ± 0,30 a, A	2,82 ± 0,55 a, BC	1,20 ± 0,22 ab, A
	B4	73,18 ± 5,63 a, B	1,11 ± 0,12 a, A	2,85 ± 0,12 a, B	1,46 ± 0,10 b, B
	B5	71,07 ± 8,79 a, A	1,13 ± 0,10 a, A	2,86 ± 0,29 a, A	1,37 ± 0,20 b, A
	B6	68,95 ± 3,49 a, B	1,11 ± 0,16 a, B	2,82 ± 0,20 a, BC	1,29 ± 0,05 ab, B
	B7	69,47 ± 3,55 a, A	1,04 ± 0,19 a, A	2,71 ± 0,14 a, A	1,26 ± 0,16 ab, A
	B8	71,48 ± 9,29 a, B	0,99 ± 0,23 a, B	2,28 ± 0,40 a, B	1,15 ± 0,14 ab, B
5	B1	58,64 ± 4,94 a, A	0,94 ± 0,07 ab, A	2,30 ± 0,14 a, A	1,06 ± 0,06 a, A
	B2	62,86 ± 9,96 a, A	1,06 ± 0,16 ab, A	1,58 ± 0,88 a, A	1,08 ± 0,10 a, A
	B3	65,63 ± 4,81a, B	1,42 ± 0,35 b, A	1,27 ± 0,40 a, A	1,11 ± 0,28 a, A
	B4	68,44 ± 2,16 a, B	1,31 ± 0,46 ab, A	1,94 ± 0,33 a, A	1,23 ± 0,25 a, AB
	B5	64,55 ± 13,59 a, B	1,00 ± 0,15 ab, A	2,38 ± 0,22 a, A	1,12 ± 0,31 a, A
	B6	55,02 ± 5,59 a, A	0,76 ± 0,05 ab, A	1,84 ± 0,07 a, A	0,84 ± 0,08 a, A
	B7	60,66 ± 9,18 a, A	0,75 ± 0,12 ab, A	1,91 ± 0,25 a, A	0,92 ± 0,15 a, A
	B8	50,82 ± 3,35 a, A	0,65 ± 0,04 a, A	1,64 ± 0,11 a, A	0,75 ± 0,10 a, A

*: en mg équivalent de catéchine/g de pépins frais. **: en mg/g de pépins frais. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

La concentration des pépins en (C) diminue pendant la maturation du millésime 2008 pour toutes les parcelles. Cette évolution est significative seulement dans le cas des parcelles 2 et 5. La concentration des pépins en (EC) diminue aussi au cours de la maturation mais cette évolution est significative seulement dans le cas de la parcelle 2. Ainsi que la concentration des pépins en (ECG) qui est significative dans le cas des parcelles 2 et 4 (Tableau 31). Lors du premier prélèvement (date B1), les pépins de la parcelle 2 présentent la concentration moyenne en (C) la plus élevée alors que ceux de la parcelle 5 présentent celle la plus faible. A la fin de la maturation, les concentrations moyennes en (C) des pépins diminuent pour toutes les parcelles et ne présentent plus des différences significatives à l'exception de la parcelle 5 dont la concentration de ses pépins en (C) est plus faible que les autres parcelles. D'une manière générale et durant la période de l'étude, les teneurs en (C), (EC) et (ECG) ont été significativement inférieures pour les extraits de pépins de la parcelle 5 comparées à celles des autres parcelles (Tableau 31).

Pareil que pour le millésime 2007, des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées dans le but de synthétiser l'information. Dans un premier temps, le modèle ainsi construit dans le but de représenter les dates de prélèvements et dans un second temps, dans le but de différencier les parcelles.

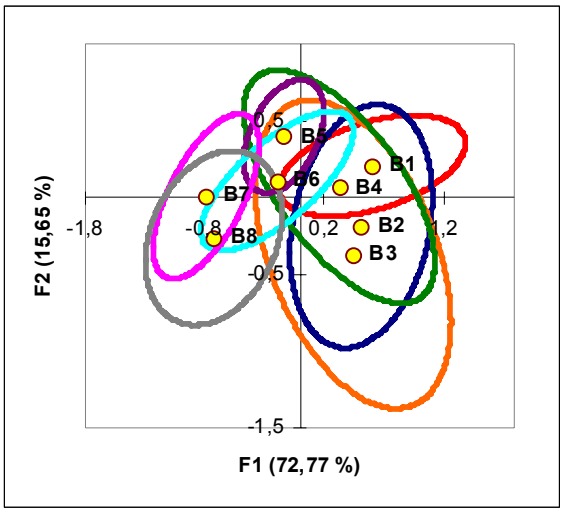


Figure 54 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon la composition phénolique des pépins, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

La Figure 54 présente la carte factorielle discriminant les groupes des pépins appartenant à une date de prélèvement. Le premier facteur souligne l'évolution des baies selon leur composition phénolique des pépins au cours de la période de la maturation pour le millésime 2008. Le paramètre corrélé à ce facteur est essentiellement (C) (R = 0,95) (Tableau 32). Toutefois les ellipses se chevauchent. Ces dates ne sont pas bien discriminées en effet les pépins des raisins présentent à quelques différences prés les mêmes teneurs en monomères pendant la période de la maturation. Néanmoins, le facteur 1 oppose la date B1 à la date B8. Ces groupes des dates mettent en évidence la faible évolution des monomères des pépins au cours de la maturation. Les explications de ces modifications mineures sont difficiles à appréhender.

Tableau 32 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	(C)	**(EC)**	**(ECG)**
Facteur F1	0,95	0,46	0,50
Facteur F2	0,25	0,86	0,50

Une seconde AFD est effectuée sur l'ensemble des données significatives dans le but de classer les parcelles selon la composition de leurs pépins en composés phénoliques. La Figure 55 présente la carte factorielle obtenue. Le premier facteur de l'AFD différencie les pépins de la parcelle 5 et en moindre mesure ceux de la parcelle 4 à ceux des parcelles 2 et 3. Cette séparation est basée essentiellement sur (EC) (R = 0,85) et (C) (R = 0,66) (Tableau 33).

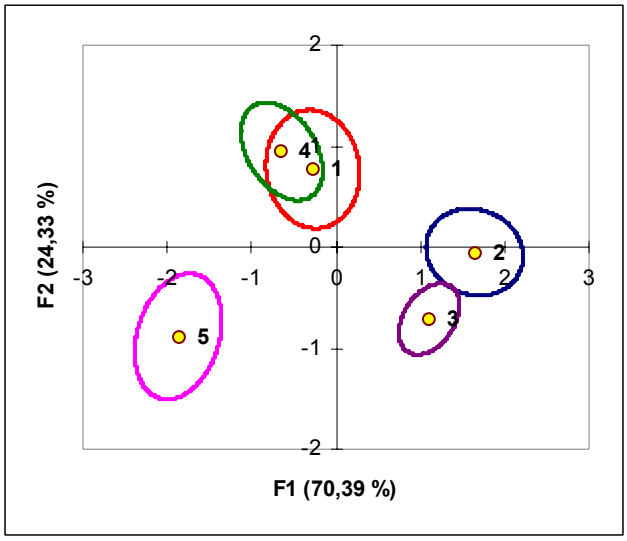


Figure 55 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon la composition phénolique des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises. Les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5 sont codées respectivement par les chiffres 1, 2, 3, 4 et 5.

Ces différences entre parcelles peuvent être liées à la nature du sol, les parcelles 4 et 5 présentant des sols de texture à dominante sableuse avec une argilisation en profondeur alors que les parcelles 2 et 3 ont des sols de texture plutôt à dominante limono-argilo sableuse. Le facteur 2 illustre aussi des différences entre les pépins des différentes parcelles selon leur composition en (PT) (R = 0,91). Comme démontré précédemment, les pépins des parcelles 5 et 3 présentent une faible teneur en (PT) par rapport à ceux des autres parcelles (Tableau 31).

Tableau 33 : Coefficients de corrélation entre les composés phénoliques des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008.

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	-0,23	0,66	0,85	0,00
Facteur F2	0,91	0,16	0,45	0,63

Comme pour le millésime 2007, l'ensemble des modifications notées lors du millésime 2008 induit une diminution continue, mais faible, des unités monomériques au sein des pépins de Cabernet Franc au cours de la maturation. Le type de sol influence la composition des pépins en monomères.

I.2.4. Comparaison de deux millésimes

Pour analyser l'effet millésime sur la composition phénolique des pépins, des analyses de variance à trois facteurs sont réalisées selon le modèle suivant : **composé = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 34). Seul l'effet millésime et les interactions associées sont étudiées dans le cas présent. L'effet millésime est significatif pour tous les composés au seuil de 5%. D'après les résultats, les valeurs des (PT) sont significativement plus importantes en 2007 qu'en 2008, ainsi que les concentrations des pépins en (C), (EC) et (ECG) sont plus importantes en 2007 qu'en 2008. L'effet millésime est par ailleurs associé au type de la parcelle à l'exception de la (ECG) (interaction millésime x parcelle significative au seuil de 1‰). En revanche l'effet millésime n'est pas associé à l'effet date pour tous les composés phénoliques des pépins étudiés (interaction millésime x date non significative).

Tableau 34 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur la composition phénolique des pépins (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Composé	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
Polyphénols totaux (PT)	<0,001	<0,05	ns*	ns	<0,001
Catéchine (C)	<0,05	<0,01	ns	ns	<0,001
Epicatéchnine (EC)	<0,01	ns	<0,05	ns	<0,001
Epicatéchnine-3-gallate (ECG)	<0,001	ns	<0,01	ns	ns

* : non significatif

Pour comparer les deux millésimes, une analyse factorielle discriminante est réalisée. La Figure 56 présente le plan factoriel discriminant les deux millésimes étudiés.

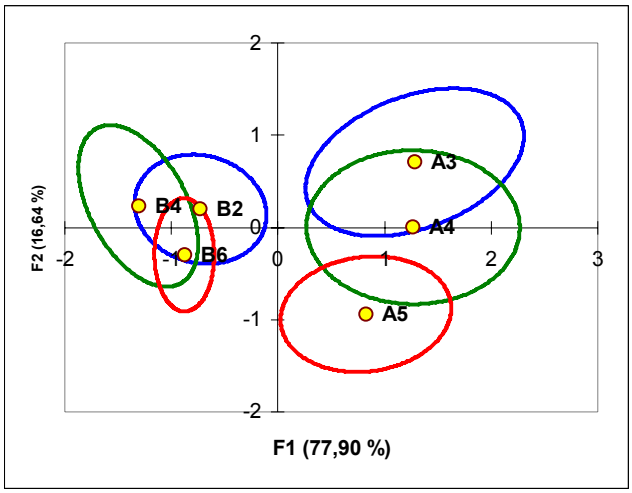


Figure 56 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon la composition phénolique des pépins.

Le premier facteur différencie les millésimes 2007 et 2008, selon la composition des pépins en (EC) (R = -0,67) et en (PT) (R = 0,64). Les dates de prélèvements du millésime 2007 suivent un ordre chronologique selon le deuxième facteur en effet une diminution de la teneur en (C) est notée (R = 0,92) (Tableau 35) au cours de la maturation du millésime 2007.

Tableau 35 : Corrélation des composés phénoliques des pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008**.**

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,64	-0,09	-0,27	-0,67
Facteur F2	0,28	0,92	0,40	0,40

De manière générale, les extraits de pépins du millésime 2008 sont à un niveau de maturité phénolique moins poussé que ceux du millésime 2007. Cette discrimination des millésimes peut être due aux différentes conditions climatiques pendant la maturation du raisin. Les deux millésimes sont différenciés entre eux par la durée d'ensoleillement. Le rayonnement solaire ainsi que la température jouent un rôle important sur la photosynthèse et sur l'ensemble des réactions du métabolisme. Les précipitations agissent sur la croissance et la longueur du cycle. Le millésime 2008 avec sa faible pluviométrie de juin à octobre a pu modeler la constitution des raisins. Une pluviosité importante et une température fraîche durant la période de maturation : le cas du millésime 2007 favorisaient une concentration élevée en tanins au niveau des pépins (Chira, 2009).

Les extraits de pépins du millésime 2008 sont à un niveau de maturité phénolique moins poussé que ceux du millésime 2007. Ce résultat peut-être relié aux conditions climatiques des deux millésimes étudiés.

I.3. Discussion

Les profils anthocyaniques que nous avons obtenu pour les extraits de pellicules de la variété Cabernet Franc coïncident avec ceux rapportés précédemment par Le Moigne, (2008). La malvidine est l'anthocyane majoritaire du Cabernet Franc (Asselin et Ballester, 1992 ; Broussaud, 1999 ; Mazza et *al.*, 1999). Les anthocyanes sous forme de malvidine, delphinidine et péonidine sont prédominantes par rapport à celles sous forme de pétunidine et cyanidine, tandis que globalement les glucosides non acylés sont prépondérants puisque leurs teneurs sont significativement supérieures à celles des glucosides acylés.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'accumulation d'anthocyanes, reliée au terroir, est aussi dépendante du millésime. Les évolutions relevées montrent aussi que les profils anthocyaniques de chaque parcelle ont des variations plus au moins importantes durant la période de l'étude pour les deux millésimes étudiés mais ces variations restent peu notables et les concentrations de chaque forme anthocyanique ont des valeurs très proche entre elles d'une date de prélèvement à l'autre. Ceci est vrai pour toutes les parcelles étudiées pour les deux millésimes 2007 et 2008, à l'exception de la parcelle 4 qui s'est avérée tardive lors du millésime 2008 en ce qui concerne la composition anthocyanique des pellicules.

En ce qui concerne l'évolution des teneurs en composés phénoliques des baies au cours de la maturation, pour le millésime 2007, les résultats obtenus sont en accord avec le schéma proposé habituellement, qui consiste en un accroissement des quantités d'anthocyanes dans les pellicules suivie d'une diminution à l'approche de la vendange. La concentration en anthocyanes a atteint un maximum qui survient généralement avant maturité (Gonzalez Neves, 2005). Keller et Hrazdina (1998) ont suggéré que la diminution des anthocyanes à l'approche de la maturité soit liée à des activités de glycosidases et des peroxydases dans les vacuoles des cellules de la pellicule.

Pour le millésime 2008, on ne note pas d'écarts particulièrement marqués entre la teneur en anthocyanes durant la période de l'étude à l'exception de la parcelle 4 dont la composition anthocyanique augmente significativement durant la maturation. Toutefois, des fluctuations sont constatées en ce qui concerne l'évolution des AT libres au cours de la maturation et ceci pour les deux millésimes étudiés. Ces différentes fluctuations observées peuvent probablement être associées à l'hétérogénéité des baies d'un même lot (Kontoudakis et *al.*, 2011) ainsi qu'au mode de préparation des échantillons. Ceci a pu différer selon les lots de raisin et pourrait expliquer ces fluctuations. 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 Hrazdina, 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.

Certains auteurs (Morlat et *al.*, 1997 ; Barbeau et *al.*, 1998) 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. Pour le millésime 2007, la concentration en anthocyanes des baies de la parcelle 3 plus élevée que les autres parcelles témoigne ainsi de la précocité de cette parcelle en terme de maturité phénolique par rapport aux autres parcelles de l'étude.

Concernant l'évolution de la composition phénolique des pépins au cours de la maturation du raisin, notre travail met en avant une légère évolution de cette composition au cours de la période de l'étude. Bien qu'en 2007, on note une diminution de la concentration des pépins en (PT) au cours de la maturation, cette diminution n'est cependant significative que pour la parcelle 1. Pour le millésime 2008, les teneurs des (PT) dans les extraits de pépins sont plutôt stables pour toutes les parcelles étudiées. L'évolution des tanins sous forme des monomères (C, EC et ECG), au cours de la maturation est plus marquée pour le millésime 2007 que pour le millésime 2008.

D'après Cadot et *al.* (2008) pour le cépage Cabernet Franc, les tanins sont synthétisés dés la nouaison, et jusqu'à la véraison. Pendant la maturation, une diminution sensible de la teneur jusqu'à la fin de la véraison, puis une stabilisation dans le mois qui précède la

vendange sont notées. Cette stabilisation peut avoir comme principale explication l'augmentation de la taille des baies durant la phase de la maturation.

Pour le millésime 2008, des concentrations particulièrement faibles en polyphénols totaux et particulièrement élevées en anthocyanes ont été trouvées respectivement dans les extraits de pépins et de pellicules. Ces observations reflètent le millésime 2008 qualifié de « correct » par les professionnels et l'Interprofession pour la région Pays de la Loire en raison des conditions climatiques favorables à la maturité (ensoleillement, faible pluviométrie durant les mois de juin à octobre).

Nos résultats confirment que les composés phénoliques sont influencés par la parcelle (Priilaid, 2007) ainsi que par le millésime (Brossaud, 1999). Mais il est extrêmement difficile de dissocier ces deux effets. Chira (2009) a étudié simultanément l'influence de la texture du sol et du millésime sur les extraits de tanins de pépins et de pellicules, et a trouvé que chacun de deux facteurs influence significativement le profil phénolique des raisins avec un effet millésime plus significatif que celui du sol.

Nos résultats permettent de compléter la base des données de la composition phénolique des raisins du vignoble angevin. A terme, ils permettent de comprendre les divers mécanismes de la maturation des raisins, fonction de l'état du vignoble, des conditions climatiques et des caractéristiques du sol.

II. Extractibilité des composés phénoliques majeurs du Cabernet Franc au cours de la maturation

II.1. Cinétiques d'extraction

II.1.1. Cas des pellicules

Pour chaque parcelle et chaque date de prélèvement, les pellicules de 50 baies fraîches ont été extraites dans des solutions hydroalcooliques durant 7 et 3 jours respectivement pour les millésimes 2007 et 2008, à 20 °C et sous azote, par une solution hydroalcoolique à 12 % EtOH, en présence de SO_2 et d'acide tartrique. Ces extractions ont été effectuées en triplicata. A intervalles réguliers, 1 mL du liquide d'extraction a été prélevé et réparti pour l'analyse spectrophotométrique des polyphénols totaux, des anthocyanes totales et de l'intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (A520).

Les résultats ont été modélisés par une **équation de diffusion classique ($y = y0 + a [1 – e^{-bx}]$)** type Chapman (Simeonov et *al.*, 1999 ; Fournand et *al.*, 2006 ; Amendola et *al.*, 2010) pour tous les paramètres étudiés. Le coefficient **a**, correspond au maximum extractible dans les conditions rappelées ci-dessus. Le coefficient **b**, exprimé en (h^{-1}), correspond au taux de diffusion relatif initial. Le produit ab, correspond à la pente de la tangente passant par le point (0, 0).

Un exemple des cinétiques d'extraction des pellicules pour les deux millésimes 2007 et 2008 est représenté sur la Figure 57 et un récapitulatif des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules est présenté en Tableau 36.

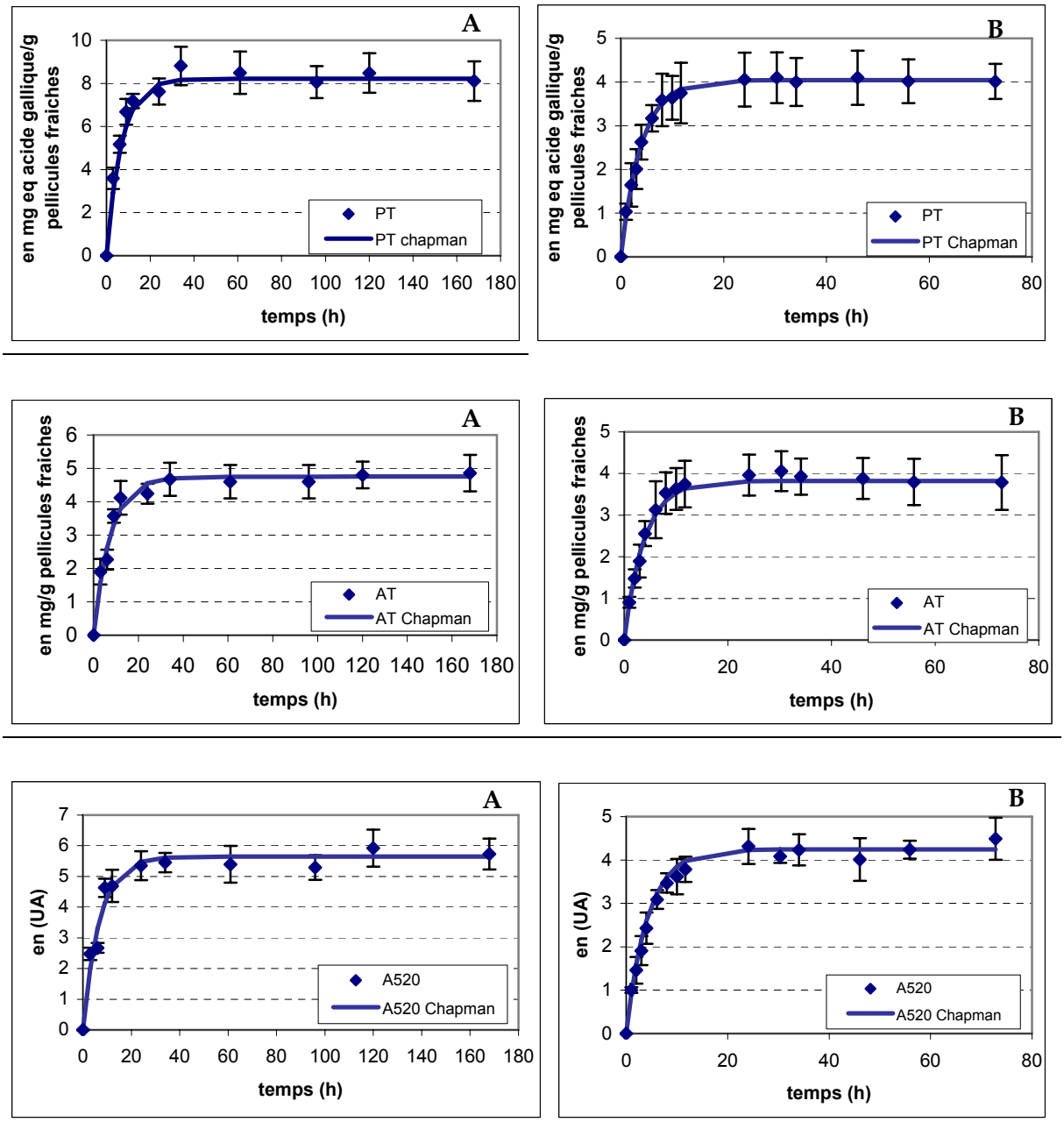


Figure 57 : Cinétiques d'extraction en milieu hydroalcoolique (cas des pellicules) ; A : (Parcelle 5, date A3, millésime 2007) ; B : (Parcelle 5, date B3, millésime 2008). avec PT : polyphénols totaux ; AT : anthocyanes totales ; A520 : intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2.

Les mesures de spectrophotométrie précédentes ont permis de confirmer pour l'ensemble des parcelles de notre dispositif qu'en milieu hydroalcoolique, et dans nos conditions expérimentales, les anthocyanes totales et les polyphénols totaux sont extraits quasiment au maximum après 36 heures de macération.

Tableau 36: Récapitulatif des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules en fonction des millésimes pour les cinq parcelles**.**

Paramètre étudié	Millésime 2007	Millésime 2008
Taux de diffusion relatif aux polyphénols totaux initial calculé à 1h (Diff PT 1h) en (h^{-1})	nd*	√
Taux de diffusion relatif aux polyphénols totaux initial calculé à 3h (Diff PT 3h) en (h^{-1})	√	√
Maximum extractible en polyphénols totaux (PTmax) en (mg d'acide gallique équivalent /g de pellicule fraîche)	√	√
Taux de diffusion relatif aux anthocyanes totales initial calculé à 1h (Diff AT 1h) en (h^{-1})	nd*	√
Taux de diffusion relatif aux anthocyanes totales initial calculé à 3h (Diff AT 3h) en (h^{-1})	√	√
Maximum extractible en anthocyanes totales (ATmax) en (mg/g de pellicule fraîche)	√	√
Taux de diffusion relatif à A520 initial calculé à 1h (Diff A520 1h) en (h^{-1})	nd*	√
Taux de diffusion relatif à A520 initial calculé à 3h (Diff A520 3h) à 3h en (h^{-1})	√	√
Maximum extractible en intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (A520) en (UA)	√	√

* : non déterminé

II.1.1.1 Millésime 2007

Pour mettre en évidence l'effet de la parcelle et de la date de prélèvement sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction dans le cas des extraits de pellicules, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau 37 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date est significatif pour tous les paramètres au seuil de 5%. Pour l'effet parcelle, seul le taux de diffusion relatif à A520 initial calculé après 3h de macération (Diff A520 3h) n'est pas significatif au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est aussi significative au seuil de 1% pour tous les paramètres étudiés. Cela signifie qu'au moins pour une des 5 parcelles, les paramètres extraits à partir des cinétiques de diffusion évoluent différemment au cours de la maturation. L'effet date ne peut pas être considéré indépendamment de l'effet parcelle et inversement. Pour la suite des analyses, l'évolution des caractéristiques des cinétiques d'extraction au cours de la maturation pour les différentes parcelles est présentée (Tableau 38).

Tableau 37 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Diff PT 3h	20,82	<0,001	25, 99	<0,001	4, 70	<0,001
PTmax	2,87	<0,05	57,05	<0,001	7,21	<0,001
Diff AT 3h	18	<0,001	10,33	<0,001	5,90	<0,001
ATmax	3,59	<0,05	6,73	<0,001	2,49	<0,01
Diff A520 3h	14,14	<0,001	0,12	ns*	3,73	<0,001
A520max	9,85	<0,001	22,44	<0,001	11,10	<0,001

. * : non significatif

Les valeurs moyennes des taux de diffusion relatif aux (PT) initial (Diff PT 3h) en (h^{-1}) évoluent au cours de la période de l'étude respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5 entre 0,07 et 0,21 ; 0,17 et 0,22 ; 0,14 et 0,22 ; 0,19 et 0,21 ; 0,12 et 0,22 (Tableau 38). Le taux de diffusion (Diff PT 3h) de la parcelle 1 diminue à la date A2 et A3 mais cette diminution est compensée par une augmentation à la date A4 et A5. Les mêmes conclusions sont tirées pour la parcelle 2. Pour la parcelle 3, le paramètre (Diff PT 3h) diminue à la date A2 puis augmente à la date A3 pour diminuer par la suite lors de deux derniers prélèvements (date A4 et A5). Pour la parcelle 4, on ne note pas d'évolution significative de ce paramètre. En ce qui concerne la parcelle 5, (Diff PT 3h) diminue à la date A2 pour se poursuivre par une augmentation lors des trois derniers prélèvements donnant un taux de diffusion équivalent à celui relevé à la première date de prélèvement.

Tableau 38 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007**.**

Parcelle	Date	Diff PT 3h*	PTmax**	Diff AT 3h*	ATmax***	Diff A520 3h*	A520max****
1	A1	0,21 ± 0,02 d, A	3,78 ± 0,03 a, A	0,10 ± 0,01 ab, A	4,63 ± 0,49 a, B	0,23 ± 0,02 b, A	5,52 ± 0,52 ab, B
	A2	0,12 ± 0,01 b, A	4,09 ± 0,84 a, A	0,08 ± 0,02 a, A	4,55 ± 0,67 a, A	0,13 ± 0,01 a, B	5,27 ± 0,57 a, A
	A3	0,07 ± 0,01 a, A	4,00 ± 0,11 a, A	0,16 ± 0,01 c, A	4,88 ± 0,31 a, A	0,15 ± 0,01 a, A	6,28 ± 0,21 b, B
	A4	0,12 ± 0,01 b, A	4,98 ± 1,45 a, A	0,11 ± 0,02 b, A	5,28 ± 1,51 a, A	0,13 ± 0,02 a, A	9,81 ± 0,05 c, C
	A5	0,15 ± 0,01 c, A	7,46 ± 0,19 b, B	0,14 ± 0,01 c, AB	4,30 ± 0,14 a, A	0,11 ± 0,03 a, A	6,19 ± 0,38 b, A
2	A1	0,21 ± 0,01 ab, A	9,30 ± 0,53 a, C	0,17 ± 0,01 b, B	5,50 ± 0,33 a, BC	0,16 ± 0,00 a, A	6,21 ± 0,11 a, BC
	A2	0,17 ± 0,01 a, B	8,16 ± 0,74 a, A	0,09 ± 0,03 a, AB	4,71 ± 0,61 a, A	0,14 ± 0,00 a, B	6,26 ± 0,73 a, A
	A3	0,18 ± 0,01 ab, B	8,07 ± 0,41 a, B	0,16 ± 0,03 b, A	4,76 ± 0,32 a, A	0,16 ± 0,02 a, A	4,92 ± 0,72 a, A
	A4	0,22 ± 0,02 b, C	8,52 ± 0,57 a, B	0,19 ± 0,01 b, B	4,90 ± 0,51 a, A	0,17 ± 0,02 a, A	5,22 ± 0,39 a, A
	A5	0,22 ± 0,03 b, B	9,24 ± 0,23 a, C	0,19 ± 0,03 b, C	5,56 ± 0,35 a, A	0,17 ± 0,02 a, AB	5,56 ± 0,10 a, A
3	A1	0,22 ± 0,03 b, A	8,92 ± 0,94 b, C	0,19 ± 0,03 c, B	5,42 ± 0,52 ab, BC	0,18 ± 0,03 b, A	6,86 ± 0,80 a, C
	A2	0,14 ± 0,02 a, A	8,64 ± 2,14 b, A	0,07 ± 0,01 a, A	5,51 ± 1,29 ab, A	0,08 ± 0,01 a, A	5,71 ± 1,17 a, A
	A3	0,18 ± 0,03 ab, B	9,10 ± 0,42 b, C	0,12 ± 0,03 b, A	6,46 ± 0,16 b, C	0,16 ± 0,03 b, A	5,50 ± 0,06 a, AB
	A4	0,15 ± 0,02 a, AB	9,32 ± 1,48 b, B	0,12 ± 0,01 b, A	6,25 ± 0,96 b, A	0,15 ± 0,01 b, A	5,94 ± 0,75 a, AB
	A5	0,14 ± 0,02 a, A	5,05 ± 0,42 a, A	0,18 ± 0,01 c, BC	4,23 ± 0,08 a, A	0,20 ± 0,01 b, B	5,27 ± 0,36 a, A
4	A1	0,21 ± 0,04 a, A	9,27 ± 1,04 a, C	0,17 ± 0,03 a, B	5,86 ± 0,62 a, C	0,16 ± 0,04 a, A	5,88 ± 0,59 a, BC
	A2	0,20 ± 0,01 a, B	8,53 ± 0,41 a, A	0,13 ± 0,00 a, B	4,96 ± 0,14 a, A	0,15 ± 0,00 a, B	4,44 ± 0,30 a, A
	A3	0,20 ± 0,02 a, B	9,76 ± 0,34 a, C	0,15 ± 0,02 a, A	5,61 ± 0,27 a, B	0,16 ± 0,03 a, A	5,50 ± 0,06 a, AB
	A4	0,20 ± 0,01 a, C	9,21 ± 0,64 a, B	0,14 ± 0,03 a, A	6,09 ± 0,82 a, A	0,15 ± 0,02 a, A	6,37 ± 0,28 a, B
	A5	0,19 ± 0,01 a, AB	9,10 ± 0,80 a, C	0,17 ± 0,02 a, BC	5,74 ± 1,22 a, A	0,15 ± 0,02 a, AB	5,71 ± 1,40 a, A
5	A1	0,22 ± 0,02 c, A	6,82 ± 0,83 a, B	0,15 ± 0,03 a, B	3,46 ± 0,42 a, A	0,19 ± 0,04 a, A	3,31 ± 0,27 a, A
	A2	0,12 ± 0,01 a, A	8,97 ± 0,31 ab, A	0,16 ± 0,01 a, C	5,23 ± 0,34 b, A	0,13 ± 0,02 a, B	5,20 ± 0,16 c, A
	A3	0,14 ± 0,03 ab, B	8,22 ± 0,69 a, B	0,11 ± 0,02 a, A	4,81 ± 0,48 b, A	0,15 ± 0,02 a, A	5,65 ± 0,25 d, AB
	A4	0,16 ± 0,01 ab, B	10,64 ± 1,73 b, B	0,14 ± 0,04 a, A	5,74 ± 0,97 b, A	0,15 ± 0,02 a, A	4,99 ± 0,33 bc, A
	A5	0,18 ± 0,03 bc, AB	7,41 ± 0,53 a, B	0,13 ± 0,02 a, A	4,39 ± 0,26 ab, A	0,14 ± 0,03 a, AB	4,59 ± 0,14 b, A

* : en h^{-1}, ** : en mg d'acide gallique équivalent/g de pellicule fraiche, *** : en mg/g pellicules fraiches, **** : en (UA). Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Concernant les quantités maximales extraites des (PT), les valeurs moyennes exprimées en (mg d'acide gallique équivalent /g de pellicule fraîche) évoluent peu au cours de la période de l'étude. En effet, (PTmax) augmente significativement pour la parcelle 1 seulement à l'approche de la vendange (date A5). Le maximum extractible en (PT) pour les parcelles 2 et 4 n'évolue pas significativement durant les 4 semaines de l'étude. Pour la parcelle 3, on constate une diminution significative à la date A5 ainsi que pour la parcelle 5.

Les valeurs moyennes des taux de diffusion relatif aux (AT) initial (Diff AT 3h) en (h^{-1}) évoluent au cours de la période de l'étude respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5 entre 0,08 et 0,16 ; 0,09 et 0,19 ; 0,07 et 0,19 ; 0,13 et 0,17 ; 0,11 et 0,16 (Tableau 38).

Globalement, pour le millésime 2007, les valeurs de (Diff AT 3h) sont inférieures à celles des valeurs de (Diff PT 3h). Les taux de diffusion (Diff AT 3h) propres aux parcelles 4 et 5 n'évoluent pas significativement au cours de la période de l'étude. Pour les parcelles 2 et 3, le paramètre (Diff AT 3h) diminue à la date A2 puis augmente par la suite des prélèvements (dates A3, A4 et A5). Pour la parcelle 1, bien que l'on note une évolution significative du taux de diffusion relatif aux (AT), il s'agit plutôt des fluctuations. Concernant les quantités maximales extraites des (AT), les valeurs moyennes exprimées en (mg /g de pellicule fraîche) n'évoluent pas significativement au cours de la période de l'étude pour toutes les parcelles à l'exception de la parcelle 3 dont le maximum extractible en (AT) (ATmax) augmente lors du deuxième et troisième prélèvement pour chuter à l'approche de la vendange.

Dans le cas des taux de diffusion de l'intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (Diff A520 3h), nous avons pu constater qu'il n'y avait pas d'évolution significative de ce paramètre durant la période de l'étude pour toutes les parcelles à l'exception de la parcelle 1 dont le taux de diffusion diminue à l'approche de la vendange (date A5).

De légères variations sont visibles par rapport à l'évolution globale de la quantité maximale extractible de la couleur déterminée par l'intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (A520max) (Tableau 38). La parcelle 1 présente en effet un comportement différent, avec une augmentation de 3,53 à la date A4 par rapport à la date A3. A la vue des variations suivies par les autres parcelles, cette augmentation peut toutefois plutôt provenir du dosage effectué que d'une concentration d'un extrait.

D'une manière générale, il n'est pas aisé de comparer ces valeurs de taux de diffusion et des teneurs extraites en composés phénoliques à la littérature dans la mesure où ces paramètres sont déterminés dans des conditions expérimentales et avec des protocoles différents ainsi qu'exprimés différemment.

Afin de généraliser l'information retenue par rapport à l'évolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules au cours de la maturation et pour des parcelles différentes, des AFD sont réalisées dont les cartes factorielles sont présentées en Figures 58 et 59.

Pour la première carte factorielle discriminant les différentes dates de prélèvements (Figure 58), on remarque que les dates ne sont pas classées dans un ordre chronologique. Néanmoins selon le facteur 1, les baies de la date A1 se différencient de celles à la date A2. Cette séparation est basée essentiellement sur les coefficients de diffusion des (PT) (R = 0,69) ; des (AT) (R = 0,69) et de (A520max) (R = 0,79) (Tableau 39).

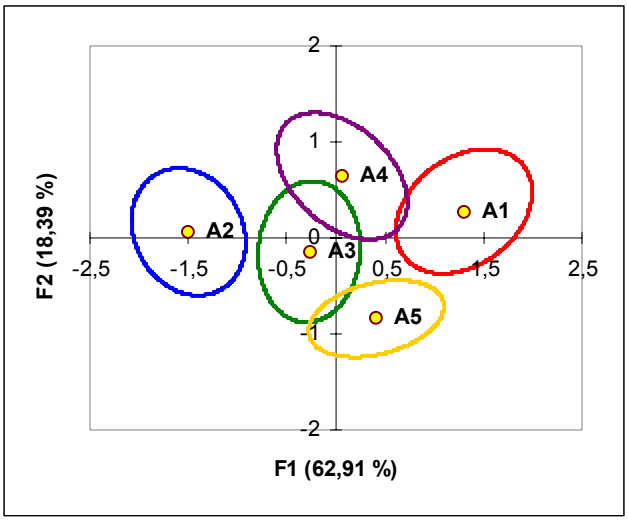


Figure 58 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles comprises.

Les baies de la date A4 sont différentes de celles de la date A5 selon le facteur 2. Cette séparation est basée essentiellement sur le maximum extractible en AT (R = 0,50) et en A520 (R = 0,48).

Tableau 39 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion composés phénoliques des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007**.**

	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max
Facteur F1	0,69	-0,21	0,69	-0,05	0,79	0,08
Facteur F2	0,11	0,27	-0,43	0,50	0,08	0,48

En ce qui concerne les différences entre les parcelles, on remarque que les baies de la parcelle 1 se différencient de celles des autres parcelles (Figure 59). Cette séparation, selon le

facteur 1, est basée essentiellement sur le paramètre (Diff PT 3h) (R = 0,66) ainsi que le maximum extractible en (PT) (R = 0,82) (Tableau 40).

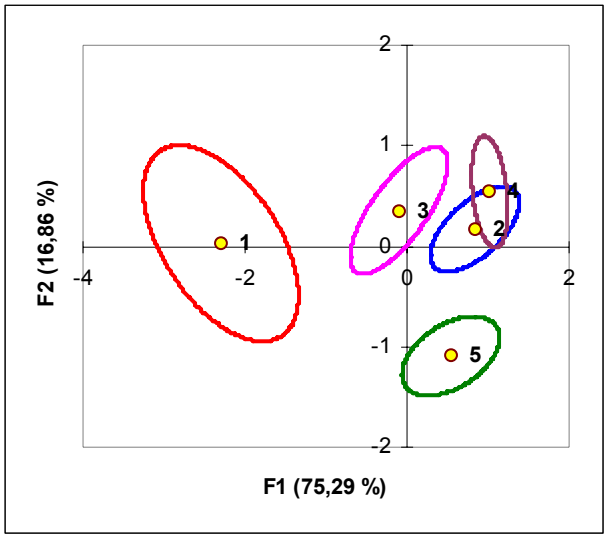


Figure 59 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2007, toutes dates comprises.

Selon le facteur 2, caractérisé essentiellement par le paramètre A520max (R = 0,60), les baies de la parcelle 4 et dans une moindre mesure celles des parcelles 2 et 3 s'opposent à celles de la parcelle 5.

Tableau 40 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007**.**

	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	A520max
Facteur F1	0,66	0,82	0,45	0,28	-0,50
Facteur F2	0,38	0,11	0,15	0,67	0,60

Dans le but de déterminer si un lien existe entre les taux de diffusion et les maximums extractibles des composés phénoliques, une étude de corrélations est réalisée sur l'ensemble des données moyennées obtenues. Un total de 25 points étant mis en jeu, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5% lorsque la valeur est supérieure en valeur absolue à 0,40 (0'Mahoney, 1986) (voir Annexe 6). D'après les coefficients de Pearson ainsi calculés

(Tableau 41), il existe peu de corrélations significatives entre les différents paramètres étudiés. Le taux de diffusion (Diff PT 3h) est significativement corrélé au maximum extractible en (PT) (r = 0,45). Le taux de diffusion relatif à l'intensité colorante (Diff A520 3h) est corrélé à (Diff PT 3h) (r = 0,49) ainsi qu'à (Diff AT 3h) (r = 0,42). Cependant, même si elles sont significatives, ces corrélations observées ici ne sont pas élevées. Le maximum extractible en (AT) est significativement corrélé au maximum extractible en (PT) (r = 0,60) par contre (ATmax) n'est pas significativement corrélé à (A520max). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où l'extraction de la couleur est conditionnée par plusieurs facteurs à la fois dont le phénomène de copigmentation résultat de la formation des complexes anthocyanes-tanins ainsi que la forte concentration du milieu d'extraction en alcool (12%) pendant l'extraction induisant la dissolution progressive de la couleur (Boulton, 2001).

Tableau 41 : Coefficients de Pearson (r) calculés entre les taux de diffusion et les maximums extractibles déterminés à partir des cinétiques d'extraction des composés phénoliques des pellicules (n =25).

	Diff PT 3h	**PTmax**	**Diff AT 3h**	**ATmax**	**Diff A520 3h**	**A520max**
Diff PT 3h	1,00					
PTmax	**0,45**	1,00				
Diff AT 3h	0,39	0,29	1,00			
ATmax	0,09	**0,60**	0,04	1,00		
Diff A520 3h	**0,49**	-0,23	**0,42**	-0,19	1,00	
A520max	-0,30	-0,17	-0,09	0,35	-0,25	1,00

Pour le millésime 2007, l'évolution des taux de diffusion des PT, AT et A520 des pellicules au cours de la maturation n'est pas marquée ainsi que pour les quantités maximales extraites. La différence de profil d'évolution entre les quantités extraites d'anthocyanes totales et la couleur met en avant la difficulté de relier la teneur en ces composés et leur potentiel de couleur.

II.1.1.2 Millésime 2008

Pareil qu'en 2007, pour mettre en évidence l'effet date de prélèvement et l'effet parcelle sur les paramètres extraits de cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules réalisées dans des solutions modèles, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée

selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau 42 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date est significatif pour tous les paramètres au seuil de 1%. Pour l'effet parcelle, seuls le taux de diffusion relatif aux (AT) initial calculé après 1h d'extraction (Diff AT 1h) et (ATmax) ne sont pas significatifs au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est aussi significative au seuil de 5% pour tous les paramètres étudiés à l'exception de (PTmax), (ATmax) et (Diff A520 3h). Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 42 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Diff PT 1h	16,46	<0,001	2,58	<0,05	3,84	<0,001
Diff PT 3h	10,85	<0,001	7,00	<0,001	1,94	<0,05
PTmax	3,68	<0,01	3,88	<0,01	1,40	ns
Diff AT 1h	14,04	<0,001	2,25	ns*	3,34	<0,001
Diff AT 3h	10,87	<0,001	11,99	<0,001	2,55	<0,001
ATmax	3,46	<0,01	2,27	ns	1,21	ns
Diff A520 1h	14 ,70	<0,001	9,93	<0,001	2,21	<0,01
Diff A520 3h	4,88	<0,001	7,63	<0,001	1,26	ns
A520max	9,89	<0,001	77,95	<0,001	2,64	<0,001

* : non significatif

Les valeurs moyennes des taux de diffusion initiaux déterminés après 3 heures de macération en solution hydroalcoolique (Diff PT 3h) relatifs aux (PT), (AT) et (A520) sont inférieurs à ceux déterminés après seulement 1 heure de macération (Tableaux 43a et 43b). En effet l'extraction des composés phénoliques des pellicules est connue pour être très rapide initialement et moins rapide par la suite avec un épuisement plus lent du milieu. Concernant les quantités maximales extraites des (PT) et des (AT), les valeurs moyennes n'évoluent pas significativement au cours de la période de l'étude à l'exception de la parcelle 4 dont (PTmax) est maximale à la date B5 et la parcelle 1 dont (ATmax) est maximale à la date B6.

Dans le cas de l'intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (A520max), nous avons pu constater que sur toute la période de l'étude, la moyenne du maximum extractible

le plus élevé est noté pour les parcelles 1 et 3 avec respectivement 4,9 ± 0,52 et 4,98 ± 0,30 suivi de la parcelle 2 avec 4,98 ± 0,30 et finalement par les parcelles 5 et 4 avec respectivement 3,89 ± 0,21 et 3,90 ± 0,39 en (UA) (Tableaux 43a et 43b).

Tableau 43a : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des parcelles 1, 2 et 3 au cours de la maturation. Millésime 2007**.**

Parcelle	Date	Diff PT 1h*	Diff PT 3h*	PTmax**	Diff AT 1h*	Diff AT 3h*	ATmax***	Diff A520 1h*	Diff A520 3h*	A520max****
1	B1	0,16 ± 0,03 a, AB	0,14 ± 0,01 a, A	4,58 ± 0,32 a, A	0,11 ± 0,04 a, AB	0,12 ± 0,01 a, A	2,94 ± 0,24 a, A	0,08 ± 0,02 a, A	0,11 ± 0,02 a, A	3,87 ± 0,52 a, A
	B2	0,26 ± 0,03 b, C	0,15 ± 0,02 a, A	5,49 ± 0,78 a, A	0,21 ± 0,04 b, B	0,15 ± 0,01 a, A	3,80 ± 0,49 a, A	0,11 ± 0,02 a, A	0,13 ± 0,02 a, A	4,98 ± 0,40 bc, BC
	B3	0,13 ± 0,01 a, A	0,14 ± 0,02 a, A	4,77 ± 1,16 a, A	0,11 ± 0,02 a, A	0,14 ± 0,02 a, A	3,21 ± 0,88 a, A	0,07 ± 0,01 a, A	0,11 ± 0,01 a, A	5,41 ± 0,38 c, B
	B4	0,24 ± 0,05 b, A	0,15 ± 0,01 a, A	5,80 ± 1,07 a, A	0,24 ± 0,07 b, A	0,15 ± 0,01 a, A	4,03 ± 0,80 b, A	0,20 ± 0,03 b, A	0,14 ± 0,01 a, A	4,96 ± 0,43 bc, C
	B5	0,14 ± 0,05 a, A	0,11 ± 0,03 a, A	5,60 ± 1,36 a, A	0,12 ± 0,05 a, A	0,11 ± 0,03 a, A	3,72 ± 0,96 a, A	0,13 ± 0,05 a, A	0,13 ± 0,02 a, A	4,83 ± 0,23 bc, B
	B6	0,28 ± 0,02 b, A	0,16 ± 0,03 a, A	7,29 ± 1,92 a, A	0,25 ± 0,01 b, B	0,16 ± 0,03 a, A	4,86 ± 1,36 b, A	0,19 ± 0,01 b, A	0,14 ± 0,01 a, A	5,26 ± 0,22 bc, B
	B7	0,30 ± 0,04 b, A	0,21± 0,03 b, A	6,43 ± 0,25 a, B	0,26 ± 0,03 b, A	0,20 ± 0,00 b, A	4,61 ± 0,21 b, B	0,20 ± 0,03 b, A	0,14 ± 0,01 a, A	5,45 ± 0,10 c, C
	B8	0,24 ± 0,04 ab, A	0,15 ± 0,01 a, A	5,36 ± 1,13 a, A	0,20 ± 0,04 ab, A	0,14 ± 0,00 a, A	3,61 ± 0,80 a, A	0,20 ± 0,05 b, A	0,13 ± 0,02 a, A	4,49 ± 0,02 b, B
2	B1	0,21 ± 0,03 abc, B	0,14 ± 0,03 a, A	5,49 ± 0,40 a, A	0,17 ± 0,05 ab, B	0,14 ± 0,04 ab, A	3,76 ± 0,35 a, A	0,12 ± 0,05 a, AB	0,12 ± 0,03 a, A	4,58 ± 0,15 a, B
	B2	0,12 ± 0,02 a, A	0,14 ± 0,01 a, A	4,51 ± 0,24 a, A	0,10 ± 0,03 a, A	0,13 ± 0,02 ab, A	3,20 ± 0,15 a, A	0,10 ± 0,02 a, A	0,12 ± 0,01 ab, AB	4,50 ± 0,21 a, AB
	B3	0,20 ± 0,02 abc, B	0,17± 0,01 a, B	4,99 ± 0,63 a, A	0,17 ± 0,03 ab, B	0,16 ± 0,01 b, AB	3,75 ± 0,50 a, A	0,17 ± 0,02 ab, B	0,14 ± 0,01 ab, A	5,00 ± 0,41 a, AB
	B4	0,22 ± 0,08 bc, A	0,18 ± 0,03 a, A	5,51 ± 0,59 a, A	0,23 ± 0,08 b, A	0,18 ± 0,03 b, A	3,78 ± 0,38 a, A	0,18 ± 0,07 ab, A	0,15 ± 0,02 ab, A	4,75 ± 0,35 a, BC
	B5	0,18 ± 0,05 ab, AB	0,16 ± 0,05 a, AB	4,80 ± 1,50 a, A	0,13 ± 0,05 ab, A	0,11 ± 0,01 a, A	3,44 ± 1,14 a, A	0,14 ± 0,06 ab, A	0,13 ± 0,04 ab, A	4,90 ± 0,34 a, B
	B6	0,28 ± 0,05 bc, A	0,17 ± 0,02 a, A	5,10 ± 1,20 a, A	0,22 ± 0,02 b, AB	0,15 ± 0,03 ab, A	3,69 ± 0,91 a, A	0,19 ± 0,04 ab, A	0,16 ± 0,02 ab, A	4,73 ± 0,25 a, B
	B7	0,26 ± 0,04 bc, A	0,19 ± 0,01 a, A	6,93 ± 0,89 a, B	0,24 ± 0,04 b, A	0,18 ± 0,01 b, A	4,78 ± 0,68 a, B	0,24 ± 0,01 b, A	0,18 ± 0,01 b, AB	4,36 ± 0,36 a, B
	B8	0,30 ± 0,01 c, A	0,16 ± 0,02 a, A	5,63 ± 0,83 a, A	0,25 ± 0,01 b, A	0,15 ± 0,02 ab, A	4,05 ± 0,65 a, A	0,20 ± 0,03 ab, A	0,14 ± 0,01 ab, A	5,05 ± 0,40 a, B
3	B1	0,22 ± 0,00 a, B	0,17 ± 0,02 a, A	4,54 ± 0,87 a, A	0,20 ± 0,01 ab, B	0,17 ± 0,02 a, A	3,44 ± 0,72 a, A	0,19 ± 0,01 a, C	0,15 ± 0,01 a, A	4,83 ± 0,17 a, B
	B2	0,21 ± 0,03 a, BC	0,15 ± 0,02 a, A	4,52 ± 0,26 a, A	0,15 ± 0,03 a, AB	0,15 ± 0,02 a, A	3,38 ± 0,16 a, A	0,16 ± 0,02 a, A	0,13 ± 0,01 a, A	5,36 ± 0,37 a, C
	B3	0,21 ± 0,02 a, B	0,18 ± 0,00 ab, B	5,27 ± 0,26 a, A	0,18 ± 0,03 ab, B	0,18 ± 0,00 a, B	4,07 ± 0,21 a, A	0,18 ± 0,03 a, B	0,18 ± 0,03 a, B	5,40 ± 0,62 a, B
	B4	0,23 ± 0,02 a, A	0,18 ± 0,02 ab, A	5,64 ± 0,13 a, A	0,18 ± 0,02 ab, A	0,17 ± 0,01 a, A	4,26 ± 0,14 a, A	0,24 ± 0,04 a, A	0,15 ± 0,02 a, A	5,04 ± 0,11 a, C
	B5	0,26 ± 0,06 a, B	0,19 ± 0,02 ab, B	4,81 ± 0,64 a, A	0,22 ± 0,06 ab, A	0,18 ± 0,02 a, B	3,71 ± 0,52 a, A	0,21 ± 0,04 a, A	0,15 ± 0,02 a, A	4,57 ± 0,41 a, B
	B6	0,21 ± 0,02 a, A	0,16 ± 0,01 a, A	5,80 ± 0,75 a, A	0,17 ± 0,02 ab, A	0,15 ± 0,01 a, A	4,35 ± 0,59 a, A	0,21 ± 0,02 a, A	0,15 ± 0,03 a, A	4,99 ± 0,39 a, B
	B7	0,28 ± 0,01 a, A	0,21 ± 0,01 b, A	6,07 ± 0,59 a, B	0,26 ± 0,02 b, A	0,21 ± 0,01 b, A	4,64 ± 0,50 a, B	0,22 ± 0,06 a, A	0,18 ± 0,01 a, AB	5,02 ± 0,04 a, C
	B8	0,30 ± 0,05 a, A	0,16 ± 0,01 a, A	5,02 ± 1,08 a, A	0,23 ± 0,05 ab, A	0,16 ± 0,01 a, A	4,00 ± 0,86 a, A	0,22 ± 0,05 a, A	0,14 ± 0,01 a, A	4,65 ± 0,18 a, B

* : en h^{-1}, ** : en mg d'acide gallique équivalent/g de pellicule fraiche, *** : en mg/g pellicules fraiches, **** : en (UA). Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Tableau 43b : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules des parcelles 4 et 5 au cours de la maturation. Millésime 2007 (Suite).

Parcelle	Date	Diff PT 1h*	Diff PT 3h*	PTmax**	Diff AT 1h*	Diff AT 3h*	ATmax***	Diff A520 1h*	Diff A520 3h*	A520max****
4	B1	0,12 ± 0,04 a, A	0,15 ± 0,01 a, A	4,30 ± 0,31 a, A	0,06 ± 0,01 a, A	0,14 ± 0,00 a, A	3,06 ± 0,17 a, A	0,07 ± 0,01 a, A	0,15 ± 0,04 a, A	3,40 ± 0,48 a, A
	B2	0,17 ± 0,02 ab, AB	0,16 ± 0,02 a, A	4,82 ± 0,16 ab, A	0,14 ± 0,04 b, AB	0,15 ± 0,02 ab, A	3,57 ± 0,09 a, A	0,14 ± 0,03 b, A	0,14 ± 0,01 a, A	4,42 ± 0,07 b, AB
	B3	0,19 ± 0,03 abc, B	0,18 ± 0,01 a, B	5,05 ± 0,07 ab, A	0,17 ± 0,03 b, B	0,18 ± 0,01 ab, B	3,71 ± 0,09 a, A	0,17 ± 0,03 b, B	0,16 ± 0,02 a, AB	4,31 ± 0,04 b, A
	B4	0,23 ± 0,03 bc, A	0,16 ± 0,01 a, A	4,89 ± 0,34 ab, A	0,19 ± 0,03 b, A	0,15 ± 0,01 ab, A	3,63 ± 0,23 a, A	0,18 ± 0,05 b, A	0,14 ± 0,02 a, A	4,21 ± 0,05 b, AB
	B5	0,25 ± 0,05 bc, B	0,18 ± 0,01 a, B	5,71 ± 0,79 b, A	0,22 ± 0,05 b, A	0,18 ± 0,01 ab, B	4,09 ± 0,64 a, A	0,19 ± 0,00 b, A	0,16 ± 0,02 a, A	3,82 ± 0,41 ab, A
	B6	0,21 ± 0,03 bc, A	0,17 ± 0,01 a, A	4,58 ± 0,08 ab, A	0,19 ± 0,02 b, A	0,16 ± 0,01 ab, A	3,40 ± 0,07 a, A	0,18 ± 0,01 b, A	0,16 ± 0,02 a, A	3,90 ± 0,14 ab, A
	B7	0,24 ± 0,04 bc, A	0,20 ± 0,02 a, A	4,69 ± 0,49 ab, A	0,20 ± 0,04 b, A	0,20 ± 0,02 b, A	3,32 ± 0,42 a, A	0,21 ± 0,06 b, A	0,20 ± 0,04 a, B	3,77 ± 0,41 ab, A
	B8	0,27 ± 0,04 c, A	0,17 ± 0,02 a, A	4,87 ± 0,55 ab, A	0,24 ± 0,06 b, A	0,17 ± 0,02 ab, A	3,44 ± 0,47 a, A	0,16 ± 0,06 b, A	0,14 ± 0,03 a, A	3,37 ± 0,20 a, A
5	B1	0,18 ± 0,04 a, AB	0,17 ± 0,01 a, A	5,31 ± 0,92 a, A	0,15 ± 0,05 a, B	0,16 ± 0,02 a, A	3,80 ± 0,73 a, A	0,14 ± 0,06 a, B	0,14 ± 0,03 a, A	3,75 ± 0,12 ab, A
	B2	0,19 ± 0,01 a, AB	0,16 ± 0,02 a, A	5,41 ± 0,59 a, A	0,15 ± 0,02 a, AB	0,16 ± 0,02 a, A	3,85 ± 0,46 a, A	0,14 ± 0,02 a, A	0,16 ± 0,01 a, B	4,04 ± 0,12 ab, B
	B3	0,26 ± 0,00 bc, C	0,17 ± 0,01 a, B	5,39 ± 0,69 a, A	0,24 ± 0,01 a, C	0,16 ± 0,01 a, AB	3,82 ± 0,56 a, A	0,24 ± 0,02 b, C	0,15 ± 0,03 a, AB	4,25 ± 0,24 b, A
	B4	0,20 ± 0,02 ab, A	0,16 ± 0,01 a, A	5,33 ± 0,29 a, A	0,20 ± 0,01 a, A	0,16 ± 0,02 a, A	3,95 ± 0,19 a, A	0,20 ± 0,04 b, A	0,13 ± 0,02 a, A	3,99 ± 0,35 ab, A
	B5	0,25 ± 0,00 bc, B	0,20 ± 0,02 b, B	5,60 ± 0,87 a, A	0,24 ± 0,04 a, A	0,20 ± 0,02 a, B	3,97 ± 0,61 a, A	0,22 ± 0,00 b, A	0,16 ± 0,02 a, A	3,95 ± 0,10 ab, A
	B6	0,26 ± 0,04 bc, A	0,18 ± 0,01 a, A	5,77 ± 0,56 a, A	0,23 ± 0,03 a, AB	0,18 ± 0,01 a, A	4,08 ± 0,41 a, A	0,18 ± 0,02 ab, A	0,17 ± 0,01 a, A	3,82 ± 0,10 ab, A
	B7	0,26 ± 0,02 bc, A	0,21 ± 0,01 b, A	5,86 ± 0,11 a, B	0,23 ± 0,03 a, A	0,19 ± 0,02 a, A	4,06 ± 0,06 a, AB	0,18 ± 0,02 ab, A	0,16 ± 0,01 a, AB	3,72 ± 0,14 ab, A
	B8	0,27 ± 0,02 c, A	0,17 ± 0,01 a, A	5,66 ± 0,51 a, A	0,23 ± 0,02 a, A	0,17 ± 0,02 a, A	4,04 ± 0,40 a, A	0,20 ± 0,02 b, A	0,15 ± 0,02 a, A	3,59 ± 0,38 a, A

* : en h^{-1}, ** : en mg d'acide gallique équivalent/g de pellicule fraiche, ** : en mg/g pellicules fraiches, **** : en (UA). Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Pour une synthèse qualitative de l'information, des AFD sont réalisées. La Figure 60 présente la carte factorielle discriminant les groupes appartenant à une date de prélèvement tandis que la Figure 61 présente la carte factorielle discriminant les parcelles.

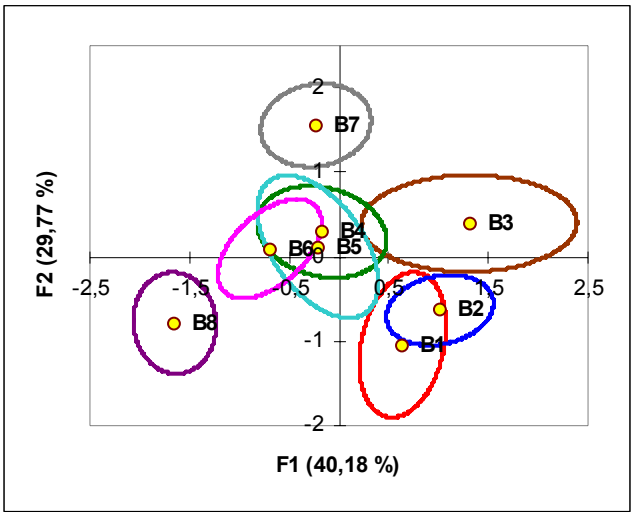


Figure 60 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvement selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

La représentation graphique de l'AFD (Figure 60) réalisée sur les paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules a montré une certaine discrimination des dates de prélèvement par projection sur l'axe 1, ce dernier expliquant 40,18% de la variance intergroupe. Les baies des dates B1, B2 et B3 s'opposent à celles des dates B6, B8 et dans une moindre mesure de B7. Les variables majoritairement impliquées dans la construction de l'axe 1 sont les coefficients de diffusion des PT, AT et de A520 déterminés à t =1h (Tableau 44). Les pellicules prélevées à la fin de la maturation présentent des taux de diffusion plus élevés que celles en début de maturation. Toutefois quel que soit le niveau de maturité, pour le millésime 2008, les pellicules présentent des teneurs proches en maximum extractible en AT et en PT. En effet, on remarque qu'il n'y a pas de différence entre les pellicules de la date B8 et celles de la date B1, par projection sur l'axe 2 corrélé aux facteurs (PTmax) (R = 0,51) et (AT max) (R = 0,60) (Tableau 44).

Tableau 44 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max
Facteur F1	-0,77	-0,21	-0,32	-0,67	-0,18	-0,31	-0,59	-0,14	0,26
Facteur F2	0,40	0,82	0,51	0,55	0,76	0,60	0,65	0,62	0,26

La représentation graphique de l'AFD (Figure 61) réalisée sur les paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules a montré une certaine ségrégation des parcelles par projection sur l'axe 1, ce dernier expliquant 72,21% de la variance intergroupe.

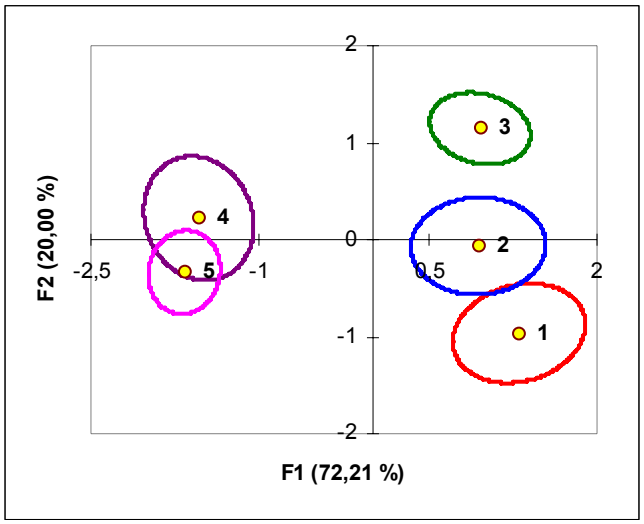


Figure 61 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules, millésime 2008, toutes dates comprises.

Les baies des parcelles 1, 2 et 3 s'opposent à celles des parcelles 4 et 5. La variable majoritairement impliquée dans la construction de l'axe 1 est A520max. Par projection sur l'axe 2 corrélé aux facteurs (Diff A520 1h) (R = 0,51) et (Diff A520 3h) (R = 0,51) (Tableau 45), les pellicules de la parcelle 3 s'opposent à celles de la parcelle 1.

Tableau 45 : Coefficients de corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max
Facteur F1	0,04	-0,25	0,15	-0,35	-0,06	-0,34	0,94
Facteur F2	0,17	0,45	-0,35	0,42	0,51	0,52	0,17

Dans le but de déterminer si un lien existe entre les taux de diffusion déterminés et les maximums extractibles des composés phénoliques, une démarche identique à celle du millésime 2007 est appliquée à savoir une étude de corrélations est réalisée sur l'ensemble des données moyennées obtenues lors du millésime 2008. Un total de 40 points étant mis en jeu, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5% lorsque la valeur est supérieure en valeur absolue à 0,32 (0'Mahoney, 1986). D'après les coefficients de Pearson ainsi calculés, le maximum extractible en (AT) est significativement corrélé au maximum extractible en (PT) (r = 0,92) par contre (ATmax) n'est pas significativement corrélé à (A520max) (r = 0,30) (Tableau 46). Le taux de diffusion (Diff PT 1h) est significativement corrélé au maximum extractible en (PT) (r = 0,54) ainsi qu'au maximum extractible en (AT) (r = 0,63).

Tableau 46 : Coefficients de Pearson (r) calculés entre les taux de diffusion et les maximums extractibles déterminés à partir des cinétiques d'extraction des composés phénoliques des pellicules (n =40).

	Diff PT 1h	**Diff PT 3h**	**PTmax**	**Diff AT 1h**	**Diff AT 3h**	**ATmax**	**Diff A520 1h**	**Diff A520 3h**	**A520max**
Diff PT 1h	1,00								
Diff PT 3h	**0,62**	1,00							
PTmax	**0,54**	0,33	1,00						
Diff AT 1h	**0,94**	**0,65**	**0,61**	1,00					
Diff AT 3h	**0,61**	**0,93**	0,34	**0,68**	1,00				
ATmax	**0,63**	**0,49**	**0,92**	**0,68**	**0,50**	1,00			
Diff A520 1h	**0,75**	**0,62**	**0,46**	**0,79**	**0,63**	**0,64**	1,00		
Diff A520 3h	**0,40**	**0,70**	0,23	**0,42**	**0,72**	0,38	**0,57**	1,00	
A520max	0,08	-0,10	0,23	0,06	-0,15	0,30	0,09	-0,23	1,00

Pour le millésime 2008, les pellicules à la fin de la maturation présentent des taux de diffusion plus élevés que celles en début de maturation. Toutefois, la maturité n'a pas d'impact sur les quantités maximales extraites des polyphénols totaux, des anthocyanes totales et de l'intensité de la couleur. A520max sépare de façon significative les baies des parcelles 4 et 5 de celles des parcelles 1, 2 et 3. Une fois encore, il n'y a pas de lien direct entre les quantités maximales extraites des anthocyanes totales et la couleur.

II.1.1.3 Comparaison de deux millésimes

Dans le but de déterminer l'effet du millésime sur l'extraction des composés phénoliques des pellicules dans des solutions modèles à 12% d'éthanol, des analyses de variance à trois facteurs sont réalisées selon le modèle suivant : **paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 47). Seul l'effet millésime et ses interactions associées sont étudiées dans le cas présent.

Tableau 47 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les différents paramètres issus des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Paramètre	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
Diff PT 3h	ns	<0,001	<0,001	ns*	<0,001
PTmax	<0,001	<0,05	<0,001	ns	<0,001
Diff AT 3h	ns	<0,05	<0,01	ns	<0,001
ATmax	<0,001	ns	ns	ns	<0,01
Diff A520 3h	ns	ns	<0,05	<0,05	ns
A520max	<0,001	<0,01	<0,001	<0,01	<0,001

* : non significatif

L'effet millésime est significatif pour les maximums extractibles en (AT), (PT) et (A520) au seuil de 1‰, en effet les valeurs des (PTmax), (ATmax) et (A520max) sont significativement plus importantes en 2007 qu'en 2008. En revanche l'effet millésime est non significatif pour les taux de diffusion (determinés à t = 3h) des (AT), (PT) et (A520). L'effet millésime est par ailleurs associé au type de parcelle à l'exception du taux de diffusion associé à A520, par contre l'effet millésime n'est pas associé à l'effet date pour tous les paramètres étudiés, exceptés le taux de diffusion et le maximum extractible associé à l'intensité colorante (A520). Pour comparer les deux millésimes, en se basant sur les cinétiques d'extraction des pellicules, une analyse factorielle discriminante est réalisée sur les paramètres significatifs d'après les analyses de l'ANOVA. La Figure 62 présente le premier plan factoriel discriminant les deux millésimes 2007 et 2008.

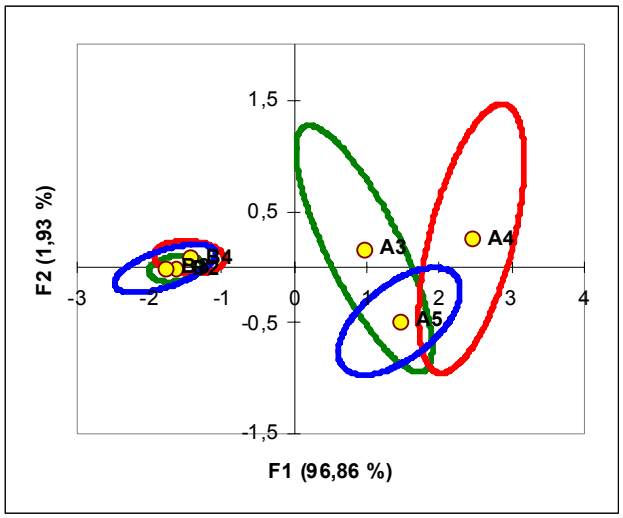


Figure 62 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les paramètres des cinétiques de diffusion des composés phénoliques des pellicules.

Le premier facteur, corrélé à PTmax (R = 0,80), ATmax (R = 0,86) et A520max (R = 0,74), (Tableau 48) souligne la différence entre les deux millésimes. Les pellicules issues de millésime 2008 se différencient de celles de millésime 2007. Les valeurs de (PTmax), (ATmax) et (A520max) sont plus importantes en 2007 qu'en 2008.

Tableau 48 : Corrélation des paramètres des cinétiques de diffusion des pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008.

	PTmax	**ATmax**	**A520max**
Facteur F1	0,80	0,86	0,74
Facteur F2	-0,44	0,20	0,52

D'après les résultats d'une manière générale, l'évolution des paramètres étudiés des cinétiques d'extraction des pellicules, à savoir les maximums extractibles et les coefficients de diffusion, n'est pas marquée au cours de la maturation. Cependant, les valeurs de (PTmax), (ATmax) et (A520max) sont plus importantes en 2007 qu'en 2008, alors que l'on a atteint l'équilibre quelle que soit la durée de macération pour les deux millésimes lors des extractions. A titre d'exemple à la date mi-véraison + 32 jours et pour la parcelle 4, la quantité maximale extraite des PT en mg eq acide gallique/g de pellicules fraîches est de 9,76 pour le millésime 2007 contre 4,82 pour le millésime 2008, aussi la quantité maximale

extraite des AT en mg/g de pellicules fraîches est de 5,61 contre 3,57 respectivement pour 2007 et 2008 et enfin les valeurs détectées de A520max eu (UA) sont tels que 5,50 et 4,42 respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Ceci est vrai aussi pour les autres parcelles à différents stades de prélèvements. Ces résultats peuvent surprendre dans la mesure où les baies issues de millésime 2008 affichent une maturité phénolique plus poussée (plus riche en anthocyanes et moins concentrés en tanins) que celles issues du millésime 2007.

Des différences en terme des quantités maximales extraites des polyphénols totaux, d'anthocyanes totales et de l'intensité de la couleur ont pu être soulignées entre les deux millésimes. Les valeurs de (PTmax), (ATmax) et (A520max) sont plus importantes en 2007 qu'en 2008.

II.1.2. Cas des pépins

Dans le cas des pépins, une démarche identique à celles des pellicules est appliquée. Les résultats des cinétiques d'extraction pour les pépins de Cabernet Franc ont été modélisés par une équation de type **y = a + bt**. Le coefficient **b**, exprimé en (mg/g.h), correspond à la vitesse relative initiale. Le maximum extractible **(PTmax)** est aussi calculé et exprimé en mg d'acide gallique équivalent par g de pépins frais. Un exemple des cinétiques d'extraction des pépins pour les deux millésimes 2007 et 2008 est représenté sur la Figure 63.

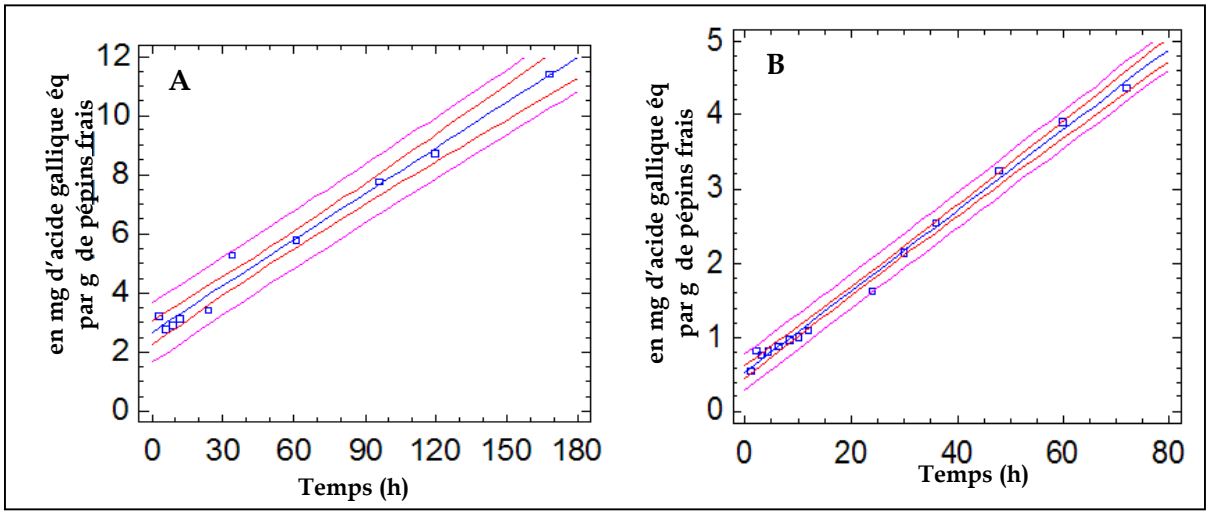


Figure 63 : Cinétiques d'extraction en milieu hydroalcoolique (cas des pépins) ; A : (parcelle 5, date A3, millésime 2007) ; B : (parcelle 5, date B8, millésime 2008).

La Figure précédente montre que pour les deux millésimes les teneurs en polyphénols totaux extraits de pépins ont augmenté jusqu'au dernier prélèvement. Ces résultats indiquent que la prolongation de la macération entraîne l'obtention de teneurs plus fortes en tanins de pépins car leur extraction peut continuer dans tous les cas.

II.1.1.4 Millésime 2007

Pour mettre en évidence l'effet de la parcelle et de la date de prélèvement sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction dans le cas des extraits de pépins, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau 49 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date et l'effet parcelle sont tous les deux significatifs pour la vitesse relative initiale (b) et le maximum extractible (PTmax) au seuil de 1‰. L'interaction date x parcelle est aussi significative au seuil de 1‰ pour les paramètres étudiés. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableau 50).

Tableau 49 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction des extraits de pépins pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Vitesse relative initiale (b)	12,89	<0,001	8,69	<0,001	6,17	<0,001
PTmax	14,50	<0,001	8,11	<0,001	7,07	<0,001

La vitesse relative initiale évolue différemment au cours des 4 semaines de l'étude selon la parcelle considérée. Dans le cas de la parcelle 1, une baisse de 28% est notée à la date A3 suivie d'une augmentation lors des deux dernières semaines de l'étude. Les résultats diffèrent pour les parcelles 2, 3 et 4. Pour ces parcelles, une augmentation significative est observée à la date A2 suivie d'une chute lors des trois dernières semaines de l'étude. Pour la parcelle 5 enfin, les valeurs de la vitesse relative initiale diminuent lors de la période de l'étude. Quant au maximum extractible en (PT) (PTmax), globalement, les valeurs de ce paramètre diminuent significativement au cours de la période de l'étude pour les parcelles 1, 4 et 5. En outre les valeurs enregistrées lors du dernier prélèvement sont nettement

inférieures aux moyennes correspondantes au premier prélèvement. Pour les parcelles 2 et 3, il s'agit plutôt des fluctuations que d'une évolution claire en ce qui concerne le maximum extractible en (PT) des pépins déterminé par spectrophotométrie. D'une manière générale, les pépins de la parcelle 3 présentent le (PTmax) le plus important (11,79) en mg eq acide gallique/g de pépins frais alors que ceux de la parcelle 2 semblent présenter les valeurs les moins importantes (9,80) en comparaison avec les autres parcelles (Tableau 50).

Tableau 50 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des polyphénols totaux des pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007.

Parcelle	Date	b x 10^3 *	PTmax **
1	A1	68,90 ± 6,05 b, BC	13,83 ± 1,69 b, C
	A2	63,73 ± 6,04 b, AB	12,03 ± 0,69 ab, B
	A3	45,57 ± 1,25 a, A	10,19 ± 0,85 a, A
	A4	54,73 ± 1,37 ab, A	10,42 ± 0,69 a, A
	A5	54,37 ± 5,00 ab, A	9,81 ± 0,81 a, B
2	A1	31,43 ± 4,04 a, A	7,76 ± 0,85 a, A
	A2	63,03 ± 7,49 c, AB	13,01 ± 1,19 c, B
	A3	42,83 ± 10,68 ab, A	9,53 ± 0,91 ab, A
	A4	48,80 ± 5,72 bc, A	10,01 ± 0,87 b, A
	A5	39,00 ± 2,00 ab, A	8,68 ± 0,33 ab, AB
3	A1	50,80 ± 2,08 a, B	10,83 ± 0,81 a, B
	A2	77,43 ± 6,21 b, B	13,65 ± 0,95 b, B
	A3	59,97 ± 3,65 a, A	12,12 ± 0,43 ab, A
	A4	55,63 ± 8,03 a, A	10,46 ± 1,24 a, A
	A5	56,67 ± 5,71 a, A	11,90 ± 0,93 ab, C
4	A1	56,57 ± 4,44 bc, B	11,48 ± 0,65 b, BC
	A2	63,47 ± 4,43 c, AB	12,37 ± 0,83 b, B
	A3	48,83 ± 5,70 ab, A	11,83 ± 1,98 b, A
	A4	54,10 ± 0,66 abc, A	11,16 ± 0,05 b, A
	A5	41,67 ± 8,96 a, A	7,66 ± 1,15 a, A
5	A1	75,70 ± 14,67 b, C	13,62 ± 1,07 b, C
	A2	48,37 ± 1,81 a, A	9,86 ± 0,36 a, A
	A3	56,00 ± 4,76 a, A	11,40 ± 1,26 a, A
	A4	49,00 ± 6,52 a, A	10,72 ± 1,54 a, A
	A5	42,43 ± 2,87 a, A	9,88 ± 0,31 a, B

* : en mg/g.h , ** : en mg d'acide gallique équivalent/g de pépins frais, Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Dans le but de déterminer si un lien existe entre la vitesse relative initiale et le maximum extractible des composés phénoliques des pépins en solution hydroalcoolique, une étude de

corrélations est réalisée sur l'ensemble des données moyennées obtenues. Un total de 25 points étant mis en jeu, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5% lorsque la valeur est supérieure en valeur absolue à 0,40 (0'Mahoney, 1986). D'après le coefficient de Pearson ainsi calculé, il existe une excellente corrélation entre les deux paramètres étudiés, la vitesse relative initiale (b) est significativement corrélée au maximum extractible en (PT) (r = 0,91). Dans nos conditions, la quantité maximale extractible serait en lien avec la vitesse relative initiale.

II.1.1.5 Millésime 2008

Dans le cadre du millésime 2008, une démarche identique à celle du millésime 2007 est appliquée. Une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau 51 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date n'est pas significatif pour la vitesse relative initiale (b) au seuil de 5%. L'effet parcelle est significatif pour les paramètres étudiés au seuil de 1‰. L'interaction date x parcelle n'est pas significative au seuil de 5% pour les deux paramètres étudiés. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableau 52).

Tableau 51 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les caractéristiques des cinétiques d'extraction des extraits de pépins pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Vitesse relative initiale (b)	1,75	ns*	15,04	<0,001	1,55	ns
PTmax	2,35	<0,05	12,54	<0,001	1,46	ns

* : non significatif

D'après les résultats obtenus, on n'observe pas d'évolution significative du maximum extractible en (PT) des pépins des parcelles 1, 2 et 3 sur la période d'étude considérée (Tableau 52). Par contre, on note une diminution significative de ce dernier paramètre pour les parcelles 4 et 5 spécialement lors des 3 derniers prélèvements (dates B6, B7 et B8). Cette chute est de 33 et 24% respectivement pour les parcelles 4 et 5 en se basant sur la première date de prélèvement comme référence.

La vitesse relative initiale (b) n'évolue pas significativement durant la période de l'étude pour les parcelles 2, 3, 4 et 5. Pour la parcelle 1, bien qu'entre les dates de prélèvements (B1 B2, B4, B5, B7 et B8), on ne note pas de différences significatives en ce qui concerne le paramètre (b), des différences significatives ont été notées à la date B3 et B6. Vu l'écart type calculé à ces dates à partir des trois répétions effectuées, il s'agit probablement d'une mesure erronée plutôt qu'une variabilité du paramètre (b).

Tableau 52 : Evolution des paramètres étudiés à partir des cinétiques de diffusion des polyphénols totaux des pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	b x 10^3 *	PTmax**
1	B1	42,17 ± 8,71 ab, A	3,72 ± 0,46 a, A
	B2	36,67 ± 5,17 ab, A	3,25 ± 0,24 a, A
	B3	44,40 ± 10,68 b, A	3,54 ± 0,73 a, A
	B4	36,63 ± 6,47 ab, A	3,22 ± 0,54 a, A
	B5	24,87 ± 3,98 ab, A	2,46 ± 0,18 a, AB
	B6	20,70 ± 12,36 a, A	2,47 ± 1,40 a, A
	B7	40,33 ± 2,92 ab, AB	3,58 ± 0,13 a, A
	B8	35,97 ± 8,05 ab, A	3,26 ± 0,39 a, A
2	B1	45,20 ± 3,90 a, A	3,80 ± 0,25 a, A
	B2	48,13 ± 25,58 a, A	3,97 ± 1,68 a, A
	B3	38,70 ± 8,40 a, A	3,39 ± 0,79 a, A
	B4	39,97 ± 6,24 a, A	3,44 ± 0,47 a, A
	B5	42,20 ± 14,60 a, AB	3,79 ± 1,18 a, AB
	B6	43,33 ± 16,86 a, B	3,78 ± 1,32 a, AB
	B7	25,10 ± 0,87 a, A	2,58 ± 0,39 a, A
	B8	42,83 ± 18,09 a, A	3,61 ± 1,34 a, A
3	B1	39,13 ± 3,15 a, A	3,46 ± 0,41 a, A
	B2	33,17 ± 14,79 a, A	2,99 ± 1,01 a, A
	B3	42,17 ± 11,75 a, A	3,51 ± 0,86 a, A
	B4	46,07 ± 5,83 a, A	3,74 ± 0,12 a, A
	B5	51,17 ± 5,02 a, AB	4,36 ± 0,36 a, B
	B6	49,20 ± 7,91 a, B	4,11 ± 0,59 a, AB
	B7	40,2 7± 7,97 a, AB	3,72 ± 0,75 a, A
	B8	37,57 ± 13,27 a, A	3,46 ± 1,01 a, A
4	B1	46,93 ± 6,70 a, A	4,21 ± 1,01 b, A
	B2	45,93 ± 2,19 a, A	3,66 ± 0,20 ab, A
	B3	37,30 ± 9,62 a, A	3,18 ± 0,46 ab, A
	B4	33,77 ± 7,67 a, A	2,81 ± 0,35 ab, A
	B5	38,53 ± 13,74 a, AB	3,22 ± 0,91 ab, AB
	B6	50,57 ± 6,23 a, B	4,07 ± 0,36 b, AB
	B7	27,93 ± 5,39 a, A	2,58 ± 0,36 a, A
	B8	29,93 ± 10,61 a, A	2,82 ± 0,72 ab, A
5	B1	65,47 ± 4,93 a, B	5,78 ± 0,19 b, B
	B2	47,67 ± 11,37 a, A	3,92 b± 0,62 ab, A
	B3	64,87 ± 19,62 a, A	4,89 ± 1,27 ab, A
	B4	46,23 ± 9,26 a, A	3,36 ± 0,60 a, A
	B5	57,77 ± 10,49 a, B	4,69 ± 0,88 ab, B
	B6	66,40 ± 5,52 a, B	5,40 ± 0,54 ab, B
	B7	51,27 ± 11,67 a, B	4,28 ± 1,08 ab, A
	B8	54,50 ± 7,05 a, A	4,36 ± 0,43 ab, A

* : en mg/g.h , ** : en mg d'acide gallique équivalent/g de pépins frais, Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

En conclusion, pour le millésime 2008, étant donné que les valeurs de maximum extractible en (PT) et de la vitesse relative initiale associée restent stables tout au long de la période de l'étude à savoir le dernier mois de la maturation du raisin, la maturité n'a aucun impact sur les cinétiques d'extraction des composés phénoliques au sein des pépins dans des solutions hydroalcooliques.

Comme en 2007, dans le but de déterminer si un lien existe entre la vitesse relative initiale et le maximum extractible des composés phénoliques des pépins en solution hydroalcoolique, une étude de corrélations est réalisée sur l'ensemble des données moyennées obtenues. D'après le coefficient de Pearson ainsi calculé, il existe une excellente corrélation entre les deux paramètres étudiés, la vitesse relative initiale (b) est significativement corrélée au maximum extractible en (PT) ($r = 0,96$). Dans nos conditions, la quantité maximale extractible serait en lien avec la vitesse relative initiale.

II.1.1.6 Comparaison de deux millésimes

Les extractions des pépins dans des solutions hydroalcooliques n'ayant pas été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales lors de deux millésimes étudiés (3 jours seulement de macération lors du millésime 2008 pour 7 jours pour le millésime 2007), la comparaison des maximums extractibles des composés phénoliques des pépins entre les deux millésimes ne peut pas être considérée. Il est cependant possible d'étudier l'effet du millésime sur la vitesse relative initiale (b) associé à la diffusion des composés phénoliques des pépins dans le milieu d'extraction.

Pour analyser l'effet millésime sur la vitesse relative initiale de la diffusion des composés phénoliques totaux des pépins dans le milieu d'extraction, une analyse de variance à trois facteurs est réalisée selon le modèle suivant : **paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 53). L'effet millésime est significatif au seuil de 5% et peut être associé à l'effet parcelle mais pas à l'effet date.

Tableau 53 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur la vitesse relative initiale de diffusion des composés phénoliques des pépins (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Paramètre	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
(b x 10^3)	<0,05	ns	<0,05	ns	<0,01

* : non significatif

Si les différences déterminées par l'ANOVA entre les millésimes sont significatives pour (b x 10^3), l'analyse plus détaillée des valeurs fait apparaître d'autres informations. L'effet millésime n'est très marquant pour toutes les parcelles et pour les trois prélèvements étudiés ici. En effet les millésimes 2007 et 2008 montrent des valeurs de (b x 10^3) assez proches. Pour le millésime 2007, la vitesse relative initiale (b x 10^3) est de 51,56 ; 43,76 ; 48,20 et 49,14 respectivement pour les parcelles 1, 2, 4 et 5. Pour le millésime 2008, (b x 10^3) est de 31,33 ; 43,81 ; 43,42 et 53,53 respectivement pour les parcelles 1, 2, 4 et 5.

D'une manière générale, le maximum extractible en (PT) des pépins diminue pendant la maturation du millésime 2007 et n'évolue pas significativement pendant la période de l'étude du millésime 2008. Par contre, globalement, pour les deux millésimes, on ne note pas d'évolution significative de la vitesse relative initiale durant la maturation.

II.2. Taux d'extraction des composés phénoliques majeurs du cabernet Franc au cours de la maturation

Pour les deux millésimes 2007 et 2008, à la fin de la macération en solution hydroalcoolique, les liquides d'extraction ainsi que les pellicules et les pépins résiduels issus de ces extractions ont été récupérés pour permettre la quantification et la composition de leurs composés phénoliques majeurs par CLHP.

Ces résultats, comparés à ceux obtenus lors de l'étude de l'accumulation des composés phénoliques majeurs dans la pellicule et les pépins, permettent de déterminer les taux d'extraction de ces différents composés ainsi que l'évolution de ces taux au cours de la maturation pour chacune des parcelles étudiées.

II.2.1. Cas des pelliclues : les anthocyanes

Les anthocyanes libres extraites ont été analysées par CLHP en injection directe à partir du liquide d'extraction. Les anthocyanes non-extraites ont été analysées à partir des pellicules résiduelles récupérées en fin de macération et préalablement broyées et lyophilisées. Les analyses ont ensuite été effectuées de manière similaire à celles utilisées pour les pellicules initiales pour suivre l'évolution des anthocyanes libres non-extraites au cours de l'extraction hydroalcoolique.

Pour le millésime 2007, au sein des pellicules résiduelles, et pour toutes parcelles confondues, les anthocyanes libres sont présentes à raison de 0,22 ; 0,30 ; 0,22 ; 0,25 et 0,20 mg/g de pellicules fraîches respectivement pour les dates de prélèvements A1, A2, A3, A4 et A5 (Figure 64), ce qui représente en moyenne moins de 5% des anthocyanes libres initialement présentes dans les pellicules. Sur cette même période, la quantité d'anthocyanes au sein des liquides d'extraction a évolué à raison de 3,26 ; 3,23 ; 3,86 ; 4,03 et 3,51 mg/g de pellicules fraîches (Figure 64). La quantité d'anthocyanes libres au sein des pellicules initiales a évoluée à raison de 5,34 ; 4,87 ; 5,71 ; 6,07 et 4,67 mg/g de pellicules fraîches.
Pour le millésime 2008, au sein des pellicules résiduelles, et pour toutes parcelles confondues, les anthocyanes libres sont présentes à raison de 0,43 ; 0,48 ; 0,54 ; 0,48 ; 0,46 ; 0,47 ; 0,55 et 0,63 mg/g de pellicules fraîches respectivement pour les dates de prélèvements B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 et B8 (Figure 64), ce qui représente en moyenne moins de 9% des anthocyanes libres initialement présentes dans les pellicules. Sur cette même période, la quantité d'anthocyanes au sein des liquides d'extraction évolue à raison de 3,57 ; 3,86 ; 4,07 ; 4,39 et 4,49 ; 4,24 ; 4,61 et 4,04 mg/g de pellicules fraîches (Figure 65). La quantité d'anthocyanes libres au sein des pellicules initiales évolue à raison de 4,88 ; 5,51 ; 5,73 ; 5,85 ; 6,39 ; 5,84 ; 5,97 et 7,00 mg/g de pellicules fraîches.

L'étude de ces trois types d'échantillon (pellicules initiales, pellicules résiduelles et liquides d'extraction) permet de déterminer un bilan de matière pour les anthocyanes libres étudiées. L'ensemble [pellicules résiduelles + liquides d'extraction] recouvre en moyenne 83,5% (± 5,4) et 83,5% (± 5,8) sur toute la période de l'étude respectivement pour les millésimes 2007

et 2008. Il est alors possible de déterminer des taux d'extraction par rapport aux quantités initialement présentes, soit en se basant sur la quantité extraite dans le liquide, soit à partir de la quantité non-extraite présente dans les pellicules résiduelles.

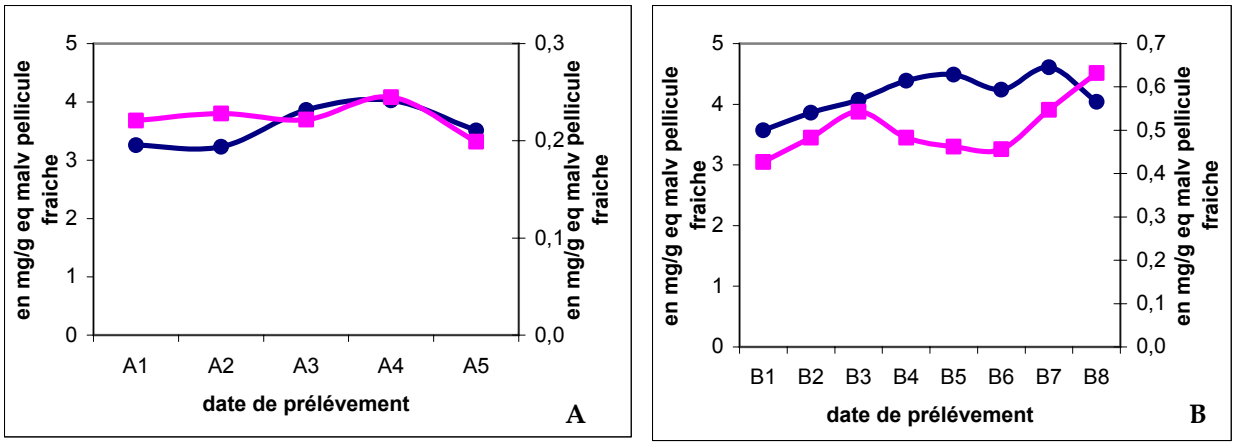


Figure 64 : Quantité d'anthocyanes libres non-extraites (■), présentes dans les pellicules résiduelles, et d'anthocyanes libres extraites (●), présentes dans les liquides d'extraction, A : millésime 2007 ; B : millésime 2008 ; toutes parcelles confondues.

Les quatorze anthocyanes libres quantifiées dans les pellicules initiales ont été retrouvées dans les pellicules résiduelles et dans les liquides de macération. Pour la suite des analyses, on a choisi de présenter les taux d'extraction dont le calcul est effectué à partir des liquides de macération.

II.2.1.1 Millésime 2007

Une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **variable = date + parcelle + date x parcelle.** Le Tableau 54 présente les valeurs de Fisher et les probabilités associées. L'Effet date est significatif pour tous les paramètres au seuil de 5%. Pour l'effet parcelle, seul le taux d'extraction des formes acétylglucosides n'est pas significatif au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est aussi significative pour tous les taux d'extraction des différentes formes des anthocyanes à l'exception des formes acétylglucosides. Cela signifie qu'au moins une des 5 parcelles présente des taux d'extraction pour les différentes classes d'anthocyanes qui évoluent différemment au cours de la maturation. L'effet date ne peut pas être considéré indépendamment de l'effet parcelle et inversement. Pour la suite des analyses, les

différents taux d'extraction des anthocyanes pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableaux 55 et 56).

Tableau 54 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des anthocyanes libres pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Taux d'extraction (en %)	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
AT libres	9,31	<0,001	9,25	<0,001	4,47	<0,001
Formes monoglucosides	12,80	<0,001	15,22	<0,001	6,17	<0,001
Formes acétylglucosides	3,97	<0,01	1,95	ns*	1,81	ns
Formes coumaroylglucosides	4,92	<0,01	6,66	<0,001	3,72	<0,001
Delphinidine	9,07	<0,001	5,09	<0,01	3,31	<0,001
Cyanidine	5,70	<0,001	14,57	<0,001	9,51	<0,001
Pétunidine	9,45	<0,001	5,83	<0,001	5,63	<0,001
Péonidine	3,36	<0,05	16,32	<0,001	6,94	<0,001
Malvidine	10,71	<0,001	7,08	<0,001	4,54	<0,001

* : non significatif

En se basant sur les quantités extraites, le taux d'extraction des (AT libres) moyen est de 70,64 % (± 5,75) ; 67,91% (± 6,89) ; 66,66% (± 7,24) ; 74,70% (± 3,00) et 57,23% (± 4,38) respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées par Vicens (2007) qui a detrminé un taux d'extraction des anthocyanes libres des pellicules du cépage Syrah dans des solutions hydroalcooliques (12% EtOH) evalué à 75%. Cependant, chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation en ce qui concerne l'évolution du taux d'extraction des (AT libres). Alors que l'on n'observe pas d'évolution significative pour les parcelles 2 et 3, les parcelles 1, 4 et 5 affichent une évolution significative en ce qui concerne les taux d'extraction des AT libres (Tableau 55). Pour la parcelle 1, on note une augmentation significative du taux d'extraction des AT libres à l 'approche de la vendange (date A5). Pour la parcelle 4, ce dernier paramètre augmente lors des dates A2 et A3 mais cette augmentation est compensée par la suite par une diminution à l'approche des vendanges. Pour la parcelle 5, le taux d'extraction des AT libres augmente durant toute la période de l'étude mais cette augmentation n'est plus significative à l'approche des vendanges.

Globalement, les anthocyanes acétylglucosides présentent un taux d'extraction plus élevé que celui des anthocyanes sous formes monoglucosides et coumaroylglucosides. Les taux

d'extraction moyens sont effectivement de l'ordre de 77,54 %; 72,56% ; 71,93% ; 76,38% et 80,20% respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5 pour les formes acétylées, mais seulement de 68,43 %; 66,88% ; 64,95% ; 73,91%, 52,88% respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 pour les formes non-acylées. Ces résultats sont différents de ceux signalés par Revilla et *al.* (2001). Ces auteurs indiquent que les glucosides acétylés sont hydrolysés lors de la vinification, ce qui détermine une diminution de leurs pourcentages et une augmentation des proportions de glucosides non-acylées dans le vin par rapport au raisin.

Tableau 55 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques au cours de la maturation des 5 parcelles. Millésime 2007.

Parcelle	Date	AT libres*	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides
1	A1	67,56 ± 9,01 a, B	65,95 ± 8,37 a, B	73,39 ± 11,73 a, A	67,24 ± 8,26 a, A
	A2	68,40 ± 13,98 a, AB	65,50 ± 13,64 a, BC	74,70 ± 16,38 a, A	75,30 ± 12,49 a, B
	A3	60,30 ± 4,41 a, A	55,80 ± 3,25 a, A	79,05 ± 19,65 a, A	57,37 ± 2,98 a, A
	A4	62,72 ± 0,27 a, A	60,94 ± 0,35 a, A	66,85 ± 0,15 a, A	66,54 ± 0,05 a, A
	A5	91,59 ± 1,07 b, B	93,94 ± 0,98 b, B	93,71 ± 2,07 a, B	74,75 ± 0,00 a, B
2	A1	69,60 ± 4,90 a, B	67,78 ± 4,51 a, B	75,75 ± 5,57 a, A	70,48 ± 6,37 a, A
	A2	69,57 ± 9,97 a, AB	71,03 ± 10,17 a, BC	70,57 ± 10,44 a, A	60,56 ± 8,66 a, AB
	A3	64,26 ± 12,22 a, AB	61,94 ± 11,68 a, A	71,64 ± 14,50 a, A	66,03 ± 11,81 a, A
	A4	57,84 ± 0,72 a, A	55,76 ± 0,89 a, A	64,42 ± 0,23 a, A	59,50 ± 2,08 a, A
	A5	78,28 ± 6,66 a, A	77,88 ± 6,98 a, A	80,44 ± 6,70 a, A	77,04 ± 5,10 a, B
3	A1	63,38 ± 6,86 a, B	62,48 ± 7,20 a, B	66,62 ± 6,72 a, A	63,03 ±5,14 a, A
	A2	65,21 ± 7,39 a, AB	61,62 ± 7,33 a, B	73,22 ± 6,61 a, A	73,49 ± 8,90 a, B
	A3	69,59 ± 3,17 a, AB	67,82 ± 2,65 a, A	79,95 ± 4,64 a, A	63,45 ± 3,78 a, A
	A4	65,06 ± 12,24 a, A	67,20 ± 13,01 a, A	63,68 ± 11,46 a, A	56,03 ± 9,42 a, A
	A5	68,47 ± 6,53 a, A	65,63 ± 6,56 a, A	76,15 ± 6,43 a, A	72,07 ± 6,57 a, AB
4	A1	57,45 ± 0,94 a, B	54,63 ± 1,42 a, B	71,85 ± 0,67 a, A	54,40 ± 0,05 a, A
	A2	87,50 ± 0,35 c, B	88,40 ± 0,35 c, C	89,12 ± 0,35 a, A	78,18 ± 0,31 a, B
	A3	81,90 ± 7,35 c, B	83,77 ± 8,52 c, B	79,72 ± 5,54 a, A	74,20 ± 3,96 a, A
	A4	68,60 ± 4,55 b, A	68,72 ± 4,70 b, A	72,06 ± 4,49 a, A	61,68 ± 3,80 a, A
	A5	72,30 ± 1,81 b, A	74,03 ± 2,00 b, A	69,15 ± 1,71 a, A	66,67 ± 1,85 a, AB
5	A1	44,76 ± 4,62 a, A	37,97 ± 3,90 a, A	84,00 ± 8,33 a, A	52,02 ± 6,22 a, A
	A2	45,00 ± 7,03 a, A	39,54 ± 6,28 a, A	85,20 ± 13,01 a, A	45,08 ± 6,51 a, A
	A3	63,90 ± 1,61 b, AB	55,00 ± 1,43 b, A	88,95 ± 0,29 a, A	60,05 ± 2,09 a, A
	A4	64,92 ± 1,76 b, A	63,30 ± 1,44 b, A	71,65 ± 2,50 a, A	63,80 ± 2,55 a, A
	A5	68,29 ± 6,90 b, A	68,59 ± 7,26b, A	71,20 ± 6,24 a, A	61,73 ± 7,13 a, A

* : en %, calculé à partir des anthocyanes extraites dans le milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Si les différences déterminées par l'ANOVA en ce qui concerne l'effet date de prélèvement sont significatives pour les taux d'extraction des anthocyanes sous formes acétylglucosides

et coumaroylglucosides au seuil de 5%, l'analyse plus détaillée des valeurs fait apparaître d'autres informations. L'effet date n'est pas très marquant pour toutes les parcelles. Selon le test de Newnan-Keuls, aucune différence significative n'est signalée pour ces deux paramètres au cours de la période de l'étude (Tableau 55). En ce qui concerne le taux d'extraction des formes monoglucosides, les évolutions observées sont sensiblement les mêmes que pour le taux d'extraction des (AT libres) et ceci pour toutes les parcelles étudiées. Les anthocyanes non-acylées sont les formes majoritaires et prédominantes.

Tableau 56 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques au cours de la maturation des 5 parcelles pour le millésime 2007.

Parcelle	Date	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
1	A1	58,76 ± 7,94 a, A	54,54 ± 5,21 a, B	62,27 ± 8,64 a, AB	63,07 ± 9,08 ab, B	74,85 ± 9,84 ab, B
	A2	53,93 ± 11,95 a, A	53,46 ± 12,83 a, A	58,92 ± 12,99 a, A	64,20 ± 14,26 ab, AB	77,00 ± 14,89 ab, B
	A3	67,48 ± 24,56 a, A	46,33 ± 13,75 a, A	47,85 ± 16,39 a, A	57,16 ± 2,16 a, A	63,08 ± 4,33 a, A
	A4	57,86 ± 1,49 a, A	54,27 ± 0,28 a, AB	59,36 ± 1,28 a, A	61,37 ± 0,82ab, A	65,51 ± 0,11 a, A
	A5	96,03 ± 1,88 b, B	89,28 ± 5,72 b, D	95,91 ± 2,69 b, B	80,90 ± 2,04 b, D	93,86 ± 0,77 b, B
2	A1	61,66 ± 3,53 ab, A	60,53 ± 4,29 bc, B	63,74 ± 3,88 ab, B	65,40 ± 4,38 a, B	74,82 ± 5,93 a, B
	A2	62,73 ± 9,38 ab, AB	72,82 ± 10,33 c, B	68,80 ± 9,90 ab, AB	73,94 ± 9,80 a, BC	70,03 ± 10,52 a, B
	A3	54,24 ± 11,00 ab, A	57,95 ± 10,47 abc, A	56,72 ± 11,33 ab, AB	59,00 ± 10,00 a, A	69,82 ± 13,41 a, AB
	A4	52,18 ± 2,42 a, A	41,84 ± 3,35 a, A	53,23 ± 0,93 a, A	55,76 ± 3,16 a, A	61,31 ± 2,11 a, A
	A5	72,79 ± 7,43 b, A	54,13 ± 4,7 ab, B	75,71 ± 7,35 b, A	68,74 ± 5,60 a, BC	83,96 ± 6,89 a, AB
3	A1	57,09 ± 8,69 a, A	51,85 ± 8,45 a, B	60,65 ± 8,22 a, AB	56,27 ± 6,28 a, B	69,74 ± 6,09 a, B
	A2	49,61 ± 3,78 a, A	37,75 ± 2,40 a, A	56,31 ± 5,12 a, A	52,54 ± 0,32 a, AB	79,00 ± 12,50 a, B
	A3	65,90 ± 1,13 a, A	56,82 ± 1,89 a, A	69,59 ± 1,99 a, AB	64,57 ± 3,49 a, A	73,40 ± 3,93 a, AB
	A4	64,93 ± 13,28 a, A	71,73 ± 16,05 a, B	64,63 ± 12,63 a, A	72,06 ± 14,36 a, A	62,23 ± 10,89 a, A
	A5	59,31 ± 8,03 a, A	40,46 ± 5,86 a, A	62,33 ± 7,73 a, A	40,87 ± 4,60 a, A	84,34 ± 6,84 a, AB
4	A1	54,97 ± 1,96 a, A	55,24 ± 1,55 a, B	57,67 ± 2,29 a, AB	55,59 ± 0,74 a, B	59,45 ± 0,24 a, AB
	A2	78,34 ± 0,31 b, B	82,80 ± 0,33 b, B	84,42 ± 0,34 c, B	91,00 ± 0,36 c, C	90,37 ± 0,36 c, B
	A3	75,85 ± 8,34 b, A	71,09 ± 11,75 ab, A	80,51 ± 7,96 bc, B	77,23 ± 10,28 b, A	87,02 ± 5,36 c, B
	A4	68,98 ± 4,39 b, A	65,17 ± 4,38 a, AB	69,72 ± 4,62 b, A	66,73 ± 4,56 b, A	69,38 ± 4,60 b, A
	A5	70,52 ± 3,04 b, A	70,91 ± 2,38 ab, C	71,41 ± 2,99 b, A	72,19 ± 2,37 b, C	73,19 ± 1,60 b, A
5	A1	45,76 ± 3,82 a, A	24,41 ± 2,05 a, A	45,12 ± 4,22 a, A	40,79 ± 4,12 a, A	51,81 ± 6,00 a, A
	A2	45,51 ± 7,16 a, A	42,17 ± 6,13 b, A	45,82 ± 7,20 a, A	42,34 ± 5,78 a, A	46,45 ± 7,74 a, A
	A3	59,50 ± 2,63 ab, A	53,60 ± 2,29 bc, A	66,37 ± 1,91 b, AB	58,12 ± 1,56b, A	69,16 ± 1,15 b, AB
	A4	63,58 ± 0,83 ab, A	55,68 ± 0,74 bc, AB	65,21 ± 0,51 b, A	58,76 ± 2,94 b, A	69,69 ± 2,71 b, A
	A5	68,99 ± 8,85 b, A	61,81 ± 7,99 c, BC	69,57 ± 8,13 b, A	60,86 ± 6,63 b, B	72,41 ± 6,77 b, A

* : en %, calculé à partir des anthocyanes extraites dans le milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

L'influence de la substitution du cycle B sur l'extractibilité des anthocyanes est en revanche moins importante. Comme le montre le Tableau 56, peu de différences sont observées entre

les différentes formes. Les valeurs observées sont sensiblement les mêmes et ceci montre que le niveau de substitution du cycle B n'a que peu d'impact sur la sélectivité d'extraction. La delphinidine est extraite à raison de 66,81% ; 60,72% ; 59,27% ; 69,73% et 56,67% respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. Tout comme la cyanidine qui présente un taux d'extraction moyen légèrement moins élevé autour de 59,58% ; 57,45%; 51,72% ; 69,04% et 47,43% respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. La malvidine présente un taux d'extraction moyen plus élevé que celui de la cyanidine et de la delphinidine, autour de 74,86% ; 71,99% ; 73,74% ; 75,88% et 61,90% respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5.

De plus les taux d'extraction des différentes formes d'anthocyanes regroupées en fonction de la substitution du cycle B ont présenté, selon la parcelle, des variations plus au moins importantes pendant la période de l'étude qui s'étale aux alentours du dernier mois de la maturation. Pour les parcelles 1 et 5, on note des variations entre les différentes dates de prélèvements pour les 5 types d'aglycones avec une forte augmentation à la dernière date (A5). Pour la parcelle 3, aucune évolution significative des taux d'extraction des 5 types d'aglycones n'est observée au cours de la maturation. En fin de la maturation, la parcelle 1 présente le taux d'extraction le plus important en ce qui concerne les 5 aglycones. Pour conclure, et pour le millésime 2007, il est difficile d'établir un profil général en ce qui concerne l'évolution de l'extractibilité des anthocyanes libres des raisins provenant des parcelles différentes par leur type de sol car plusieurs mécanismes peuvent être impliqués tels que l'hétérogénéité au sein d'un même lot des baies ainsi que les conditions climatiques propres à chaque parcelle.

Nous avons réuni l'ensemble des résultats obtenus pour la totalité des parcelles pour réaliser des AFD afin d'établir une tendance générale en ce qui concerne l'évolution des taux d'extraction des anthocyanes et dans le but de différencier les parcelles.

La Figure 65 présente la carte factorielle discriminant les groupes appartenant à une même date de prélèvement.

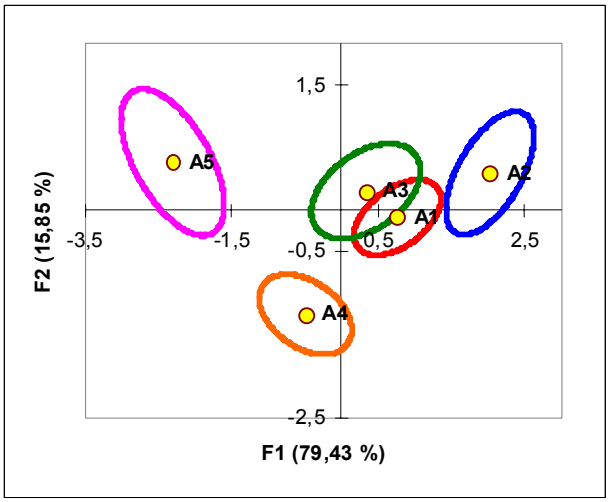


Figure 65 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2007, toutes parcelles confondues.

On remarque que seuls les ellipses de la date A1 et A3 se chevauchent. Le premier facteur de l'AFD différencie les baies des A1, A2 et A3 de celles des dates A4 et A5. Le taux d'extraction des formes monoglucosides, celui de la pétunidine et de la delphinidine permettent cette discrimination (Tableau 57) comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableaux 55 et 56).

Tableau 57 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	-0,29	-0,47	-0,16	-0,38	-0,01	-0,28	-0,33	0,06	-0,10
Facteur F2	0,51	0,34	0,17	0,40	0,14	0,69	0,41	0,70	0,65

Une deuxième AFD permet d'apercevoir les différences entre les parcelles selon les taux d'extraction des anthocyanes (Figure 66).

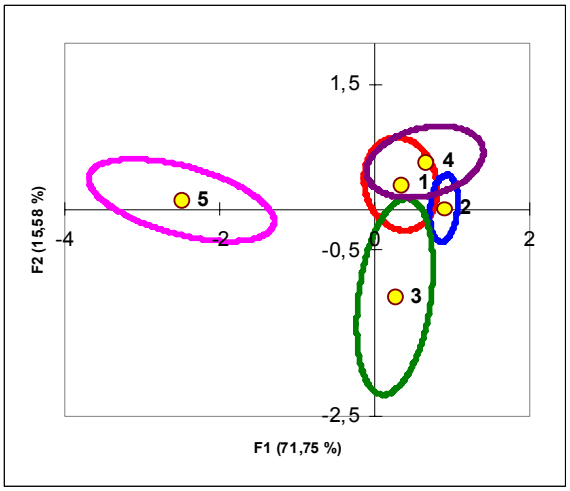


Figure 66 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2007, toutes dates de prélèvements confondues.

Selon le facteur 1, les baies de la parcelle 5 s'opposent aux baies des autres parcelles. Cette séparation est basée essentiellement sur le taux d'extraction des (AT libres) (R = 0,51), celui des formes monoglucosides (R = 0,59) ainsi que les formes coumaroylglucosides (R = 0,53) (Tableau 58). En effet les pellicules de la parcelle 5 présentent des taux d'extraction des AT libres relativement moins élevés que pour les autres parcelles. Il est toutefois difficile de relier ces différences perçues avec la diversité et la spécificité des sols de chacune des parcelles de notre étude.

Tableau 58 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	0,51	0,29	0,44	0,31	0,54	0,48	0,59	0,53
Facteur F2	0,32	0,46	0,55	0,35	0,64	0,09	0,31	0,14

Pour le millésime 2007, il est difficile d'établir un profil général en ce qui concerne l'évolution des taux d'extraction des anthocyanes libres des raisins provenant des différentes parcelles par leur type de sol. En effet plusieurs mécanismes peuvent être impliqués tels que les conditions climatiques propres à chaque parcelle.

II.2.1.2 Millésime 2008

La même démarche descriptive qu'en 2007 est appliquée aux taux d'extraction des anthocyanes des baies du millésime 2008. Des analyses de variance à deux facteurs sont appliquées sur les données afin d'étudier les effets date et parcelle, selon le même modèle que précédemment. Les différents effets sont significatifs au seuil de 5 % pour tous les taux d'extraction des anthocyanes sous différentes formes, seul l'effet parcelle n'est pas significatif pourle taux d'extraction des formes coumaroylglucosides. Le tableau suivant (Tableau 59) présente les valeurs de Fischer pour chaque forme d'anthocyane et pour les différents effets. L'interaction date x parcelle est aussi significative pour tous les taux d'extraction des différentes formes des anthocyanes au seuil de 1‰. Cela signifie qu'au moins une des 5 parcelles présente des taux d'extraction pour les différentes classes d'anthocyanes qui évoluent différemment au cours de la maturation. L'effet date ne peut pas être considéré indépendamment de l'effet parcelle et inversement. Pour la suite des analyses, les différents taux d'extraction des anthocyanes pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableaux 60 et 61).

Tableau 59 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des anthocyanes des pellicules pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
AT libres	7,40	<0,001	3,80	<0,01	5,65	<0,001
Formes monoglucosides	7,06	<0,001	5,39	<0,001	6,06	<0,001
Formes acétylglucosides	5,79	<0,001	3,68	<0,01	4,03	<0,001
Formes coumaroylglucosides	12,03	<0,001	1,20	ns*	6,07	<0,001
Delphinidine	6,73	<0,001	10,21	<0,001	4,53	<0,001
Cyanidine	4,10	<0,001	10,12	<0,001	4,30	<0,001
Pétunidine	7,06	<0,001	6,83	<0,001	5,13	<0,001
Péonidine	5,85	<0,001	7,80	<0,001	4,90	<0,001
Malvidine	6,90	<0,001	2,69	<0,05	5,61	<0,001

* : non significatif

En se basant sur les quantités extraites, le taux d'extraction des (AT libres) moyen est de 69,20 % ; 70,28 % ; 73,33%; 68,99 % et 76,24 % respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour le millésime 2007.

Chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation en ce qui concerne l'évolution du taux d'extraction des (AT libres). Alors que l'on n'observe pas d'évolution significative

pour la parcelle 1, les autres parcelles affichent le contraire en ce qui concerne le taux d'extraction des anthocyanes totales libres (Tableau 60). Pour les parcelles 2 et 4, on note une chute significative du taux d'extraction des AT libres à la fin de maturation (date B8) de l'ordre de 40% et 50%, respectivement, (en se basant sur la première date de prélèvement (B1) comme référence). On ne note pas d'évolution significative de ce paramètre pour la parcelle 5 lors des 3 derniers prélèvements. Pour la parcelle 3, on remarque une augmentation de ce paramètre au cours des premières semaines des prélèvements compensée par une baisse lors de la dernière semaine de l'étude.

Concernant l'évolution des taux d'extraction des anthocyanes libres en fonction de la substitution du cycle C, des différences sont observées entre les parcelles et les différentes dates de prélèvements (Tableau 60). Alors qu'aucune évolution significative de ces taux d'extraction n'est observée pour la parcelle 1 au cours de la maturation, on observe des évolutions plus au moins importantes de ces paramètres pour les autres parcelles. Globalement les différents taux d'extraction des anthocyanes libres en fonction de la substitution du cycle C, diminuent au cours de la période de l'étude pour les parcelles 2, 3 et 4. Le bilan est mitigé pour la parcelle 5 dont l'évolution des taux d'extraction des formes monoglucosides et des formes acétylglucosides n'est pas significative au cours de la période de l'étude alors que le l'évolution du taux d'extraction des formes coumaroylglucosides est accompagnée par des fluctuations entre baisse et augmentation.

Concernant l'évolution des taux d'extraction des anthocyanes libres en fonction de la substitution du cycle B, des différences sont observées entre les parcelles et les différentes dates de prélèvements (Tableau 61). En effet, la delphinidine, la cyanidine, le péonidine, la pétunidine et la malvidine présentent des taux d'extraction sensiblement moins élevés à la date B8 que ceux déterminés à la date B1. Ceci est vrai pour toutes les parcelles à l'exception de la parcelle 5 qui affiche des taux d'extraction plus élevés à la date B8 qu'à la date B1. Cette chute n'est cependant statistiquement significative que pour les baies issues de la parcelle 1.

Tableau 60 : Evolution des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	AT libres*	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides
1	B1	57,78 ± 7,41 a, A	55,40 ± 12,33 a, A	69,00 ± 7,11 a, A	53,75 ± 4,43 a, A
	B2	71,60 ± 11,58 a, A	70,98 ± 11,75 a, A	80,06 ± 11,41 a, A	59,71 ± 10,67a, A
	B3	64,78 ± 5,02 a, A	64,48 ± 4,28 a, A	72,26 ± 7,85 a, AB	52,75 ± 6,15 a, A
	B4	66,20 ± 12,84 a, A	66,22 ± 13,41 a, A	71,81 ± 12,34 a, A	54,58 ± 9,15 a, A
	B5	69,14 ± 8,91 a, A	69,84 ± 9,16 a, A	72,15 ± 9,04 a, A	57,14 ± 6,93 a, A
	B6	77,05 ± 14,48 a, AB	76,72 ± 13,35 a, AB	83,65 ± 18,38 a, A	70,04 ± 16,77 a, A
	B7	85,01 ± 3,82 a, C	84,51 ± 4,98 a, C	94,62 ± 0,01 a, C	71,20 ± 2,94 a, B
	B8	62,05 ± 13,64 a, BC	61,73 ± 14,02 a, BC	69,77 ± 13,40 a, B	49,36 ± 11,32 a, AB
2	B1	87,36 ± 4,15 d, B	87,91 ± 3,64 c, B	89,49 ± 1,61 a, B	72,41 ± 6,79 c, B
	B2	67,32 ± 1,99 abc, A	67,79 ± 2,26 ab, A	73,84 ± 1,88 a, A	52,09 ± 2,19 abc, A
	B3	77,15 ± 13,04 cd, AB	77,13 ± 13,54 bc, AB	77,20 ± 3,94 a, AB	63,42 ± 9,50 bc, A
	B4	73,86 ± 9,89 cd, A	73,92 ± 9,62 bc, A	82,79 ± 10,90 a, A	57,68 ± 9,94 abc, A
	B5	65,30 ± 10,23 ab, A	65,19 ± 8,98 ab, A	73,10 ± 16,21 a, A	51,54 ± 12,22 abc, A
	B6	61,61 ± 10,75 ab, A	61,24 ± 9,85 ab, A	69,92 ± 14,01 a, A	49,46 ± 11,50ab, A
	B7	76,40 ± 2,40 cd, B	74,70 ± 1,79 bc, B	87,38 ± 4,42 a, BC	68,85 ± 4,36 bc, B
	B8	53,20 ± 1,40 a, AB	51,58 ± 1,45 a, AB	68,24 ± 1,76 a, B	40,55 ± 0,69 a, AB
3	B1	67,69 ± 7,88 ab, A	65,25 ± 7,50 ab, A	78,08 ± 9,15 ab, A	66,30 ± 8,83 bc, AB
	B2	63,14 ± 2,51 a, A	60,06 ± 2,48 a, A	87,30 ± 2,14 bc, A	49,39 ± 4,18 a, A
	B3	74,17 ± 5,82 abc, AB	75,73 ± 6,33 bc, AB	77,16 ± 5,53 ab, AB	54,23 ± 3,55 ab, A
	B4	83,13 ± 0,31 c, A	83,19 ± 0,30 c, A	93,50 ± 0,84 c, A	64,46 ± 1,59 bc, A
	B5	69,90 ± 3,14 ab, A	70,56 ± 3,29 abc, A	76,14 ± 2,99 ab, A	54,38 ± 2,55 ab, A
	B6	80,31 ± 8,29 bc, AB	81,20 ± 8,91 c, AB	88,87 ± 7,97 bc, A	64,75 ± 5,36 bc, A
	B7	84,62 ± 2,37 c, C	83,67 ± 2,37 c, C	93,10 ± 2,50 c, C	74,97 ± 3,95 c, B
	B8	63,72 ± 6,95 a, BC	64,34 ± 6,71ab, BC	71,34 ± 7,37 a, B	47,37 ± 7,66 a, AB
4	B1	86,39 ± 2,97 e, B	86,13 ± 3,65 e, B	94,41 ± 1,51 e, B	70,77 ± 0,62 e, B
	B2	75,93 ± 1,31 de, A	76,38 ± 1,86 de, A	81,33 ± 0,71 cde, A	60,05 ± 1,20 cd, A
	B3	88,73 ± 2,25 e, B	90,13 ± 1,17 e, B	89,20 ± 8,20 de, B	86,32 ± 1,25 f, B
	B4	76,24 ± 5,83 de, A	76,45 ± 6,04 de, A	81,12 ± 6,21 cde, A	63,70 ± 3,95 de, A
	B5	67,92 ± 12,13 cd, A	67,81 ± 12,04 cd, A	75,26 ± 13,89 cd, A	53,99 ± 9,91 cd, A
	B6	62,11 ± 2,55 bc, A	62,31 ± 2,20 bc, A	68,77 ± 3,63 bc, A	50,13 ± 3,57 c, A
	B7	52,99 ± 4,11 b, A	53,30 ± 4,66 b, A	58,00 ± 2,25 ab, A	40,27 ± 3,62 b, A
	B8	41,60 ± 6,49 a, A	41,87 ± 6,12 a, A	46,14 ± 7,96 a, A	30,26 ± 6,46 a, A
5	B1	70,84 ± 2,15 ab, A	72,70 ± 2,84 b, AB	70,24 ± 0,13 a, A	56,89 ± 1,12 ab, A
	B2	72,92 ± 10,97 ab, A	74,71 ± 11,20 b, A	71,39 ± 11,30 a, A	61,71 ± 8,49 ab, A
	B3	57,36 ± 10,10 a, A	57,24 ± 9,39 a, A	64,02 ± 13,13 a, A	46,02 ± 10,08 a, A
	B4	78,64 ± 1,87 b, A	78,53 ± 1,97 b, A	87,35 ± 1,55 a, A	63,11 ± 1,81 ab, A
	B5	79,00 ± 8,75 b, A	80,57 ± 9,49 b, A	80,78 ± 7,22 a, A	62,36 ± 5,76 ab, A
	B6	86,39 ± 3,93 b, B	88,66 ± 3,79 b, B	85,36 ± 4,71 a, A	70,06 ± 4,22 b, A
	B7	87,28 ± 2,96 b, C	91,37 ± 4,15 b, C	81,34 ± 4,01 a, B	67,45 ± 2,46 b, B
	B8	77,46 ± 10,22 b, C	79,43 ± 10,26 b, C	79,85 ± 10,77 a, B	57,34 ± 8,85 ab, B

* : en %, calculé à partir des anthocyanes extraites dans le milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Tableau 61 : Evolution des taux d'extraction des diverses anthocynes dans les extraits de pellicules des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
1	B1	60,69 ± 6,05 a, A	59,95 ± 6,58 a, A	63,07 ± 5,53 a, A	62,68 ± 6,17 a, A	53,02 ± 23,20 a, A
	B2	68,53 ± 10,69 a, A	62,73 ± 12,00 a, A	71,51 ± 11,23 a, A	66,70 ± 9,93 a, A	75,57 ± 12,61 a, A
	B3	62,64 ± 3,62 a, A	61,98 ± 1,20 a, A	64,61 ± 4,57 a, AB	61,49 ± 3,14 a, A	67,06 ± 6,92 a, AB
	B4	63,01 ± 14,10 a, A	60,38 ± 15,52 a, A	65,46 ± 13,58 a, A	62,40 ± 13,52 a, A	69,39 ± 11,75 a, A
	B5	65,37 ± 8,71 a, AB	63,99 ± 10,08 a, AB	67,84 ± 8,86 a, A	65,37 ± 9,59 a, A	72,63 ± 8,82 a, A
	B6	71,50 ± 17,14 a, AB	67,90 ± 13,62 a, AB	76,00 ± 18,11 a, AB	74,83 ± 15,32 a, AB	81,13 ± 8,82 a, A
	B7	75,02 ± 2,35 a, B	74,85 ± 2,90 a, B	80,87 ± 4,18 a, BC	81,06 ± 4,22 a, C	90,93 ± 4,09 a, C
	B8	55,14 ± 13,76 a, A	57,55 ± 13,16 a, A	58,67 ± 13,67 a, A	61,00 ± 13,93 a, A	66,26 ± 13,70 a, B
2	B1	77,33 ± 2,83 c, B	73,61 ± 5,04 b, A	82,13 ± 1,68 d, B	80,94 ± 6,16 b, B	92,35 ± 1,98 b, B
	B2	61,44 ± 2,93 abc, A	61,34 ± 5,42 ab, A	67,11 ± 2,66 abc, A	64,21 ± 4,43 ab, A	70,81 ± 0,68 abc, A
	B3	70,22 ± 15,99 bc, A	65,44 ± 14,39 ab, A	74,72 ± 15,38 cd, AB	70,52 ± 11,33 ab, AB	83,54 ± 12,23 bc, BC
	B4	68,72 ± 3,60 bc, A	67,73 ± 1,80 ab, A	72,73 ± 5,50 cd, A	68,52 ± 8,95 ab, A	78,05 ± 13,97 abc, A
	B5	53,96 ± 11,02 ab, A	52,13 ± 9,44 a, A	58,64 ± 12,17 ab, A	56,39 ± 11,33 a, A	74,86 ± 10,94 abc, A
	B6	52,36 ± 9,26 ab, A	52,81 ± 9,46 a, A	56,32 ± 9,87 ab, A	56,97 ± 9,69 a, A	67,81 ± 11,96 ab, A
	B7	72,92 ± 1,65 bc, B	76,21 ± 1,32 b, B	76,34 ± 2,03 cd, B	72,79 ± 1,33 ab, B	78,77 ±3,38 abc, B
	B8	45,76 ± 2,41 a, A	48,10 ± 2,63 a, A	50,29 ± 2,24 a, A	51,83 ± 0,47 a, A	57,38 ± 1,69 a, AB
3	B1	61,42 ± 7,98 ab, A	62,82 ± 7,20 ab, A	64,51 ± 8,75 ab, A	63,42 ± 6,00 ab, A	72,76 ± 8,96 ab, AB
	B2	56,32 ± 3,52 a, A	53,42 ± 4,71 a, A	60,45 ± 3,02 a, A	59,25 ± 3,19 a, A	69,01 ± 1,69 a, A
	B3	64,79 ± 6,60 abc, A	63,95 ± 7,82 ab, A	69,86 ± 6,40 abc, AB	71,46 ± 6,29 abc, AB	80,69 ± 5,37 abc, BC
	B4	77,83 ± 3,70 c, A	73,34 ± 3,34 b, A	80,31 ± 2,16 c, A	78,43 ± 1,96 c, A	88,05 ± 2,02 cd, A
	B5	62,49 ± 3,48 ab, AB	60,95 ± 3,58 ab, AB	66,21 ± 3,44 abc, A	66,41 ± 3,46 ab, A	75,18 ± 2,87 abc, A
	B6	74,47 ± 9,07 bc, AB	68,17 ± 8,46 ab, AB	78,84 ± 9,37 bc, AB	73,72 ± 7,04 bc, AB	86,08 ± 8,63 bcd, A
	B7	68,17 ± 4,13 abc, B	66,31 ± 3,28 ab, B	73,57 ± 3,66 abc, B	79,94 ± 2,16 c, C	97,92 ± 2,13 d, D
	B8	56,65 ± 5,10 a, A	55,13 ± 5,18 a, A	58,32 ± 5,68 a, A	59,75 ± 6,43 a, A	68,83 ± 8,07 a, B
4	B1	75,87 ± 2,40 de, B	74,86 ± 5,67 cd, A	84,48 ± 3,78 d, B	81,87 ± 4,39 de, B	95,39 ± 2,99 e, B
	B2	71,17 ± 3,36 cde, A	74,77 ± 4,59 cd, A	74,34 ± 2,59 cd, A	74,74 ± 2,03 cde, A	79,04 ± 0,88 d, A
	B3	79,31 ± 3,21 e, A	79,50 ± 2,68 d, A	85,69 ± 3,15 d, B	84,14 ± 3,47 e, B	96,28 ± 2,78 e, C
	B4	69,22 ± 7,45 cde, A	71,06 ± 10,45 cd, A	73,95 ± 7,00 cd, A	71,91 ± 3,47 cde, A	81,82 ± 4,03 d, A
	B5	62,53 ± 11,56 cd, AB	65,45 ± 14,58 cd, AB	66,37 ± 12,22 c, A	66,96 ± 12,96 cd, A	71,11 ± 12,03 cd, A
	B6	56,71 ± 1,79 bc, A	58,68 ± 1,74 bc, A	59,60 ± 1,96 bc, A	60,56 ± 2,88 bc, A	65,52 ± 3,17 bc, A
	B7	48,92 ± 4,43 b, A	48,77 ± 1,74 ab, A	51,88 ± 4,63 b, A	50,86 ± 4,40 ab, A	56,07 ± 3,60 b, A
	B8	36,02 ± 7,03 a, A	37,24 ± 5,45 a, A	38,86 ± 7,05 a, A	40,30 ± 5,82 a, A	45,17 ± 6,54 a, A
5	B1	67,83 ± 3,78 ab, AB	66,57 ± 6,37 ab, A	71,29 ± 2,27 b, A	69,48 ± 3,09 ab, AB	73,15 ± 0,43 ab, AB
	B2	74,33 ± 10,63 ab, A	67,39 ± 8,76 ab, A	76,12 ± 11,71 b, A	70,94 ± 10,17 ab, A	73,22 ± 11,65 ab, A
	B3	56,64 ± 8,31 a, A	59,30 ± 7,42 a, A	56,09 ± 8,92 a, A	59,43 ± 11,16 a, A	56,78 ± 10,93 a, A
	B4	75,24 ± 1,23 ab, A	77,59 ± 5,59 ab, A	77,02 ± 0,95 b, A	80,25 ± 2,51 ab, A	79,70 ± 2,38 b, A
	B5	82,76 ± 10,49 b, B	86,95 ± 13,87 b, B	86,11 ± 10,18 b, A	78,34 ± 10,14 ab, A	75,25 ± 6,85 ab, A
	B6	84,50 ± 3,82 b, B	84,68 ± 2,17b, B	85,57 ± 3,68 b, B	87,25 ± 3,13 b, B	87,13 ± 5,11 b, A
	B7	84,96 ± 6,23 b, C	76,41 ± 6,91 ab, B	88,56 ± 5,19 b, C	85,63 ± 2,85 b, C	90,02 ± 5,11 b, C
	B8	76,18 ± 11,98 ab, B	82,15 ± 10,25 ab, B	79,11 ± 11,75 b, B	79,91 ± 10,14 ab, B	76,02 ± 9,78 ab, B

* : en %, calculé à partir des anthocyanes extraites dans le milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Une démarche identique à celle présentée pour le millésime 2007 est suivie pour le millésime 2008. Des AFD ont été réalisées afin d'établir une tendance générale en ce qui concerne l'évolution des taux d'extraction des anthocyanes et dans le but de différencier les parcelles. La Figure 67 présente la carte factorielle discriminant les groupes appartenant à une date de prélèvement.

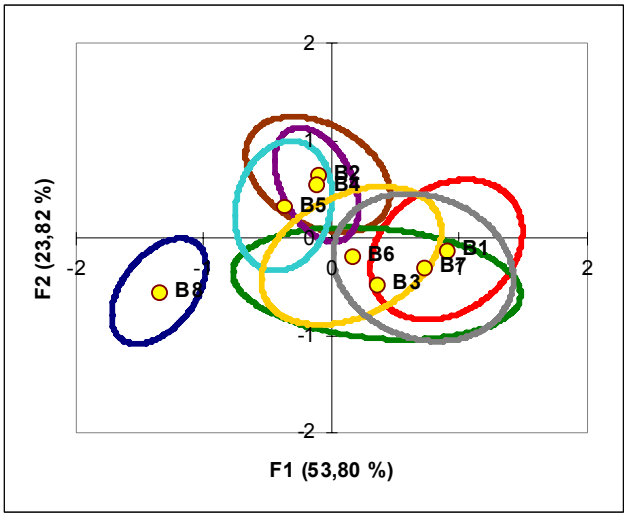


Figure 67 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2008, toutes parcelles confondues.

Les résultats de l'AFD sont caractérisés par des ellipses qui se chevauchent quasi intégralement, et sont ainsi difficiles à analyser. Toutefois les baies de la date B8 sont bien discriminées. Cette discrimination est basée particulièrement sur le taux d'extraction des AT libres (R = 0,66) (Tableau 62) ainsi que sur le taux d'extraction des formes coumaroylglucosides (R =0,87).

Tableau 62 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides	Formes coumaroylglucosides
Facteur F1	0,66	0,61	0,48	0,65	0,62	0,64	0,62	0,60	0,87
Facteur F2	0,27	0,37	0,29	0,38	0,19	0,21	0,24	0,45	0,16

La Figure 68 présente la carte factorielle discriminant les groupes appartenant à une parcelle. Les baies de la parcelle 5 s'opposent aux baies des autres parcelles selon le facteur

F1. Cette séparation est basée essentiellement sur le taux d'extraction de la cyanidine (R = -0,52) et celui de la delphinidine (R= -0,45) (Tableau 63). En effet les pellicules de la parcelle 5 présentent des taux d'extraction de la delphinidine et de la cyanidine relativement plus élevés que les autres parcelles (Tableau 61).

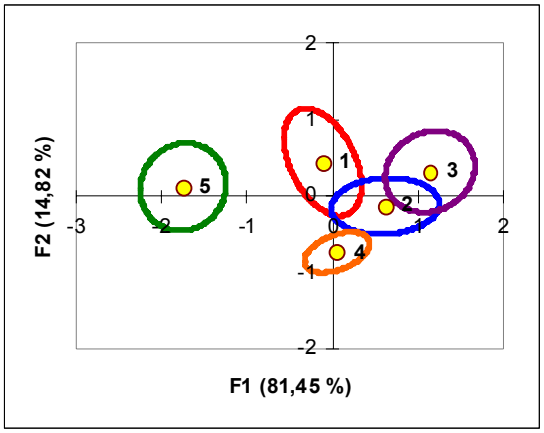


Figure 68 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises.

Il est toutefois difficile de percevoir des différences entre les autres parcelles selon leur taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules étant donné le chevauchement des ellipses.

Tableau 63 : Corrélation des taux d'extraction des formes anthocyaniques des extraits de pellicules aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008.

	AT libres	Delphinidine	Cyanidine	Pétunidine	Péonidine	Malvidine	Formes monoglucosides	Formes acétylglucosides
Facteur F1	-0,16	-0,45	-0,52	-0,37	-0,31	0,08	-0,22	0,15
Facteur F2	0,12	0,28	0,05	0,26	0,14	0,02	0,08	0,30

Pour le millésime 2008, les taux d'extraction des différentes anthocyanes évoluent différemment au cours de la maturation d'une parcelle à l'autre. Globalement, une diminution du taux d'extraction des AT libres est notée à l'approche des vendanges.

II.2.1.3 Comparaison de deux millésimes

Pour analyser l'effet millésime sur les taux d'extraction des anthocyanes libres des pellicules, une analyse de variance à trois facteurs est réalisée selon le modèle suivant : **paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 64). L'effet millésime est significatif au seuil de 5% pour le taux d'extraction des anthocyanes sous formes monoglucosides, celui des formes coumaroylglucosides ainsi que celui de la cyanidine et de la péonidine. L'effet millésime n'est pas associé à l'effet parcelle en ce qui concerne le taux d'extraction des formes acétylglucosides, celui de la pétunidine ainsi que celui de la malvidine. L'effet millésime est associé à l'effet date sauf en ce qui concerne le taux d'extraction des formes coumaroylglucosides.

Tableau 64 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les taux d'extraction des anthocyanes des pellicules (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Taux d'extraction (en %)	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
AT libres	ns	<0,05	ns*	<0,01	<0,05
Formes monoglucosides	<0,05	<0,01	ns	<0,001	<0,01
Formes acétylglucosides	ns	ns	ns	<0,05	ns
Formes coumaroylglucosides	<0,01	ns	ns	ns	<0,01
Delphinidine	ns	<0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Cyanidine	<0,01	<0,05	<0,001	<0,01	<0,01
Pétunidine	ns	<0,05	<0,05	<0,01	ns
Péonidine	<0,01	ns	<0,05	<0,05	<0,001
Malvidine	ns	<0,05	ns	<0,01	ns

* : non significatif

L'effet millésime ne marque pas significativement le taux d'extraction des AT libres. Toutefois le taux d'extraction des AT libres en 2008 est légèrement inférieur à celui noté en 2007. A titre d'exemple, pour la parcelle 1, le taux d'extraction moyen des AT libres est de 72,64% (± 15,35) et 70,97% (± 10,91) respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Pour la parcelle 4, ce dernier paramètre est de 74,27% (± 8,80) et 71,43% (± 9,44) respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Le taux d'extraction moyen des AT libres étant calculé ici par rapport aux 3 dates, à un même stade phénologique, communes aux deux millésimes.

Pour comparer les millésimes en fonction des taux d'extraction des anthocyanes, une AFD est réalisée. La Figure 69 présente le premier plan factoriel discriminant les deux millésimes.

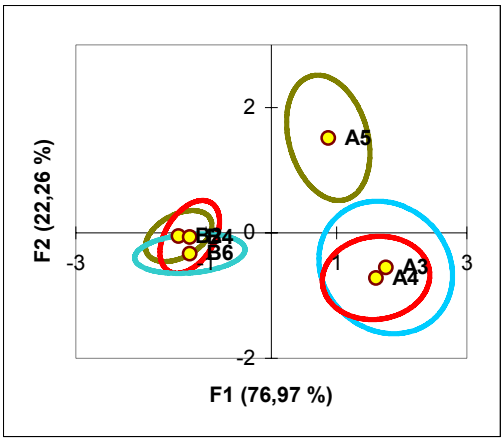


Figure 69 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les taux d'extraction des formes anthocyaniques des pellicules.

La premier plan factoriel différencie les deux millésimes 2007 et 2008, selon principalement le taux d'extraction des anthocyanes sous formes coumaroylglucosides (R = 0,40). Seulement, par projection sur l'axe 2, il semble que les différences entre millésimes sont réduites étant donnée la variable impliquée dans la construction de l'axe 2 est le taux d'extraction des anthocyanes sous formes monoglucosides (R = 60). On retrouve toutefois une augmentation des taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques à la date A5 du millésime 2007 (Tableau 65).

Tableau 65 : Corrélation des taux d'extraction des anthocyanes aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008.

	Formes monoglucosides	Formes coumaroylglucosides	Cyanidine	Péonidine
Facteur F1	-0,29	0,40	-0,38	-0,33
Facteur F2	0,65	0,50	0,47	0,38

D'une manière générale, la différence entre les taux d'extraction des diverses formes anthocyaniques des deux millésimes n'est pas marquée. Toutefois, à l'approche des vendanges, les taux d'extraction des AT libres des pellicules prélevées en 2007 sont légèrement supérieurs à ceux trouvés en 2008.

II.2.2. Cas des pépins : composés phénoliques majeurs

Les composés phénoliques des pépins ont été analysés par CLHP en injection directe à partir du liquide d'extraction. Les composés phénoliques non-extraits ont été analysés à partir des pépins résiduels préalablement broyés et lyophilisés. Les analyses ont ensuite été effectuées de manière similaire à celles utilisées pour les pépins initiaux pour suivre l'évolution des composés phénoliques non-extraits au cours de l'extraction hydroalcoolique.

Pour le millésime 2007, au sein des pépins résiduels, et pour toutes parcelles confondues, les polyphénols totaux sont présents à raison de 43,17; 41,16 ; 40,85 ; 38,67 et 39,35 mg éq catéchine/g de pépins frais respectivement pour les dates de prélèvements A1, A2, A3, A4 et A5 (Figure 70), ce qui représente en moyenne plus de 58% des polyphénols totaux initialement présents dans les pépins. Sur cette même période, la quantité des polyphénols totaux au sein des liquides d'extraction évolue à raison de 27,02 ; 32,08 ; 27,07 ; 23,88 ; 20,79 éq catéchine /g de pépins frais (Figure 70). La quantité de polyphénols totaux au sein des pépins initiaux évolue à raison de 71,98 ; 67,81 ; 69,71 ; 71,18 et 64,43 mg eq catéchine/g de pépins frais.

Pour le millésime 2008, au sein des pépins résiduels, et pour toutes parcelles confondues, les polyphénols totaux sont présents à raison de 32,32 ; 32,64 ; 31,90 ; 26,99 ; 26,74 ; 20,77, 25,60 et 21,41 mg éq catéchine/g de pépins frais respectivement pour les dates de prélèvements B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7 et B8 (Figure 70), ce qui représente en moyenne moins de 52% des polyphénols totaux initialement présents dans les pépins. Sur cette même période, la quantité des polyphénols totaux au sein des liquides d'extraction évolue à raison de 13,62 ; 11,86 ; 11,81 ; 11,77 ; 13,30 ; 14,15 ; 13,26 et 13,41 mg éq catéchine/g de pépins frais (Figure 70). La quantité des polyphénols totaux au sein des pépins initiaux évolue à raison de 51,50 ; 53,56 ; 54,69 ; 54,26 ; 51,95 ; 51,68, 52,48 et 50,16 mg eq catéchine/g de pépins frais.

L'étude de ces trois types d'échantillon (pépins initiaux, pépins résiduels et liquides d'extraction) permet de déterminer un bilan matière pour la composition phénolique des pépins étudiés. L'ensemble [pépins résiduels + liquides d'extraction] recouvre en moyenne 97,1% (± 4,5) et 76,2% (± 6,8) respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Il est alors possible de déterminer des taux d'extraction par rapport aux quantités initialement

présentes, soit en se basant sur la quantité extraite dans le liquide, soit à partir de la quantité non-extraite présente dans les pépins résiduels.

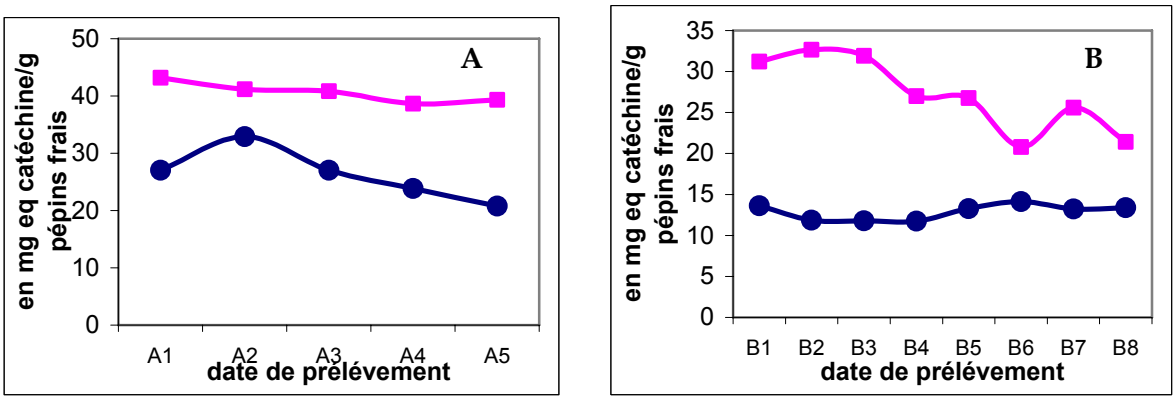


Figure 70 : Quantité de polyphénols totaux non-extraits (■), présents dans les pépins résiduels, et de polyphénols totaux extraits (●), présents dans les liquides d'extraction, A : millésime 2007 ; B : millésime 2008 ; toutes parcelles confondues.

Les trois monomères quantifiés (C, EC et ECG) dans les pépins initiaux ont été retrouvés dans les pépins résiduels et dans les liquides de macération. Pour la suite des analyses, il a été choisi de présenter les taux d'extraction dont le calcul est effectué à partir des liquides de macération.

II.2.2.1 Millésime 2007

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 66 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 5% pour tous les différents taux d'extraction des composés majeurs des pépins. Seul l'effet parcelle n'est pas significatif pour le taux d'extraction de (EC). De plus, l'interaction est également significative pour tous ces paramètres à l'exception du taux d'extraction de la (C). Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de prélèvements sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 66 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction de la composition phénolique des pépins pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Taux d'extraction (en %)	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Polyphénols totaux (PT)	11,08	<0,001	41,37	<0,001	2,46	<0,05
Catéchine (C)	5,62	<0,01	9,04	<0,001	1,55	ns*
Epicatéchine (EC)	7,55	<0,001	0,84	ns	2,74	<0,01
Epicatéchnine-3-gallate (ECG)	2,70	<0,05	5,45	<0,01	2,37	<0,05

* : non significatif

L'évolution du taux d'extraction des (PT) dans les extraits de pépins au cours de la maturation du raisin pour le millésime 2007 est montrée pour les 5 parcelles dans la Figure 71.

En se basant sur les quantités extraites, le taux d'extraction des (PT) moyen en (%) est de 31,28 (± 9,52) ; 33,58 (± 6,29) ; 35,12 (± 6,66) ; 58,00 (± 12,27) et 34,80 (± 1,68) respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5. On ne note pas d'évolution significative pour les parcelles 4 et 5 en ce qui concerne le taux d'extraction des polyphénols totaux (Figure 71, Tableau 67). Pour le reste des parcelles, le taux d'extraction des polyphénols augmente significativement à la date A2 mais cette augmentation est suivie par la suite par une diminution. D'une manière générale, les pépins de la parcelle 4 présentent le taux d'extraction des (PT) le plus élevé tandis que les pépins de la parcelle 1 présentent le taux d'extraction des (PT) le moins élevé.

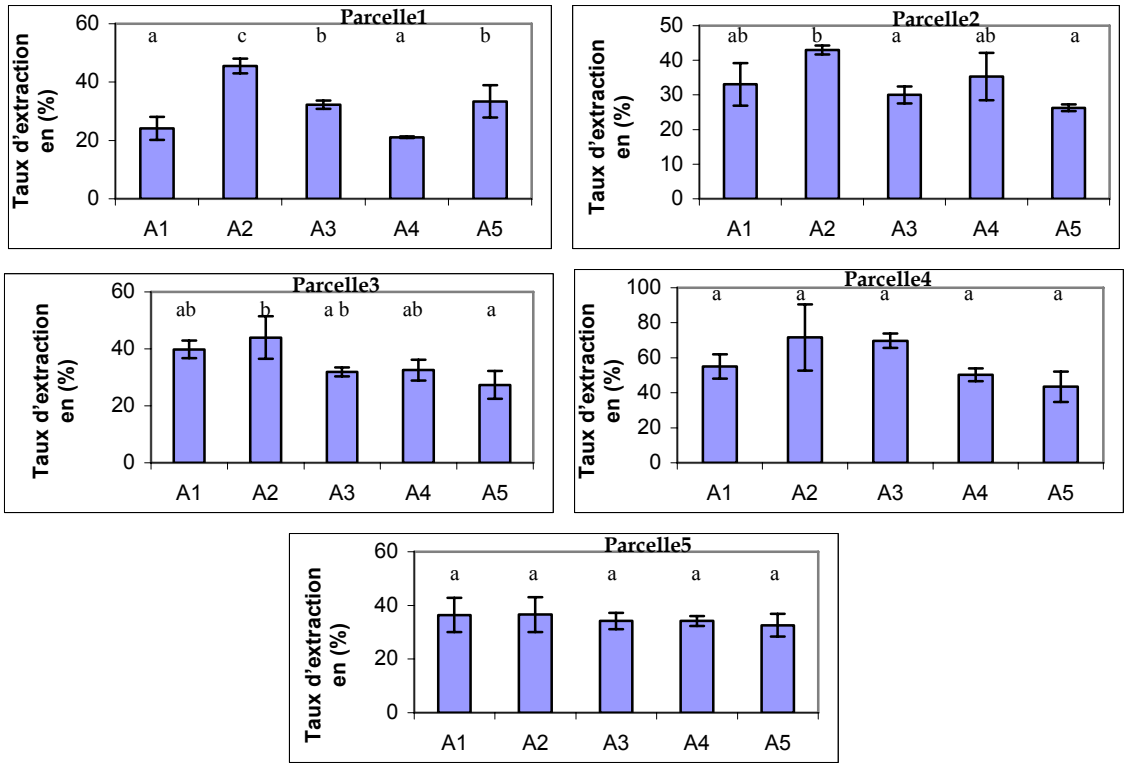


Figure 71 : Evolution des taux d'extraction des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2007. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. n = 3 par date de prélèvement.

Concernant les taux d'extraction des monomères, on observe une sélectivité en fonction du type de monomère. On remarque qu'on arrive à extraire plus de catéchine que d'épicatéchine ou d'épicatéchine gallate. Le taux moyen d'extraction en (%) est de 52,64 ± (14,23); 42,49 ± (9,62) et 11,32 ± (2,37) respectivement pour la (C), (EC) et (ECG). A la différence des anthocyanes des pellicules, l'essentiel des monomères reste donc dans les parties solides des pépins pendant l'extraction. En référence aux quantités présentes initialement dans les pépins, ces rendements d'extraction évoluent selon le type de la parcelle et selon la date de prélèvement. Sur la période d'étude considérée, le rendement d'extraction de la (C) n'évolue pas significativement pour les parcelles 2, 3 et 4. Pour la parcelle 1, ce rendement est accompagné par une augmentation à la date A2 suivi par une diminution à la date A3 et A4 pour augmenter par la suite à la date A5. Pour la parcelle 5, le taux d'extraction de (C) est au maximum à la date A2. En ce qui concerne le taux d'extraction de l'épicatéchine (EC), on note une évolution non significative pour les

parcelles 3, 4 et 5 au cours de la période étudiée. En revanche une augmentation est notée à la date A2 pour les parcelles 1 et 2 (Tableau 67). Mais cette augmentation est vite compensée pare une diminution stable lors des trois dernières semaines de maturation (dates A3, A4 et A5). Nous avons constaté une évolution très proche du taux d'extraction de l'ECG pour les extraits de pépins des parcelles 3 et 4 que celle signalée pour le taux d'extraction d'EC. Pour les parcelles 1 et 2, le taux d'extraction de ECG est arrivé à une valeur maximale aux dates (A2 et A3) puis il a diminué (Tableau 67).

Tableau 67 : Evolution des taux d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2007.

Parcelle	Date	Polyphénols totaux* (PT)	Catéchine * (C)	Epicatéchine * (EC)	Epicatéchnine-3-*O*-gallate * (ECG)
1	A1	24,13 ± 3,94 a, A	50,19 ± 7,91 a, A	31,53 ± 5,13 a, A	7,37 ± 1,24 a, A
	A2	45,51 ± 2,49 c, A	72,51 ± 11,21 b, A	66,04 ± 7,27 b, A	12,58 ± 1,24 b, A
	A3	32,29 ± 1,44 b, A	42,99 ± 6,16 a, A	45,85 ± 6,40 a, A	10,12 ± 1,45 ab, A
	A4	21,11 ± 0,29 a, A	42,36 ± 3,05 a, A	38,45 ± 0,70 a, A	8,61 ± 0,16 a, A
	A5	33,37 ± 5,53 b, AB	71,40 ± 1,56 b, A	40,59 ± 0,25 a, A	8,54 ± 1,36 a, A
2	A1	33,04 ± 6,14 ab, AB	54,81 ± 1,68 a, A	40,59 ± 2,65 a, AB	11,75 ± 0,68 ab, B
	A2	43,00 ± 1,27 b, A	76,17 ± 3,55 a, A	59,94 ± 0,44 b, A	15,14 ± 0,40 b, A
	A3	30,01 ± 2,46 a, A	71,00 ± 11,56 a, B	44,37 ± 5,54 a, A	14,25 ± 3,08 b, A
	A4	35,31 ± 6,88 ab, B	57,39 ± 16,06 a, A	42,91 ± 10,48 a, A	12,09 ± 1,09 ab, A
	A5	26,27 ± 0,98 a, A	68,62 ± 22,54 a, A	33,94 ± 1,57 a, A	8,69 ± 0,46 a, A
3	A1	39,79 ± 3,10 ab, B	44,25 ± 1,54 a, A	38,21 ± 1,68 a, AB	11,62 ± 1,20 a, B
	A2	43,97 ± 7,45 b, A	54,49 ± 1,49 a, A	40,56 ± 3,00 a, A	10,26 ± 0,98 a, A
	A3	31,90 ± 1,54 ab, A	45,01 ± 3,56 a, A	45,51 ± 3,58 a, A	13,06 ± 0,69 a, A
	A4	32,57 ± 3,64 ab, B	47,07 ± 4,34 a, A	41,55 ± 2,30 a, A	12,35 ± 0,69 a, A
	A5	27,36 ± 4,86 a, A	56,85 ± 15,78 a, A	40,33 ± 12,14 a, A	11,75 ± 1,77 a, A
4	A1	55,01 ± 6,98 a, C	58,44 ± 8,65 a, A	47,26 ± 6,07 a, AB	12,42 ± 1,41 a, B
	A2	71,59 ± 18,95 a, A	56,67 ± 21,07 a, A	46,43 ± 15,83 a, A	11,56 ± 4,62 a, A
	A3	69,69 ± 4,09 a, B	37,76 ± 10,92 a, A	36,94 ± 10,03 a, A	12,68 ± 2,84 a, A
	A4	50,29 ± 3,72 a, C	48,57 ± 6,42 a, A	42,89 ± 8,07 a, A	12,43 ± 2,86 a, A
	A5	43,44 ± 8,71 a, B	44,28 ± 4,81 a, A	35,57 ± 4,37 a, A	11,13 ± 1,17 a, A
5	A1	36,43 ± 6,39 a, AB	44,23 ± 7,89 a, A	49,15 ± 11,35 a, B	12,30 ± 1,61 bc, B
	A2	36,56 ± 6,45 a, A	56,53 ± 1,80 b, A	48,09 ± 0,31 a, A	10,03 ± 0,01 ab, A
	A3	34,18 ± 2,99 a, A	32,26 ± 0,79 a, A	30,83 ± 3,33 a, A	8,58 ± 0,95 a, A
	A4	34,19 ± 1,84 a, B	43,06 ± 1,08 a, A	35,84 ± 0,75 a, A	13,64 ± 1,69 c, A
	A5	32,62 ± 4,29 a, AB	37,76 ± 2,02 a, A	38,95 ± 1,27 a, A	9,58 ± 0,77 ab, A

* : en %, calculé à partir de la composition du milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

La diversité des résultats obtenus en ce qui concerne les dates des prélèvements ainsi que pour les différentes parcelles, indique qu'il est difficile de formuler un modèle général pour l'évolution des taux d'extraction des composés phénoliques des extraits de pépins, pour cela et à fin de synthétiser qualitativement l'information, des analyses factorielles discriminantes (AFD) sont réalisées. Dans un premier temps, dans le but de modéliser l'appartenance à une date de prélèvement en fonction des valeurs prises par les différentes variables significatives et dans un second temps, dans le but de classer les parcelles. La Figure 72 présente la carte factorielle discriminant les groupes appartenant à une même date de prélèvement.

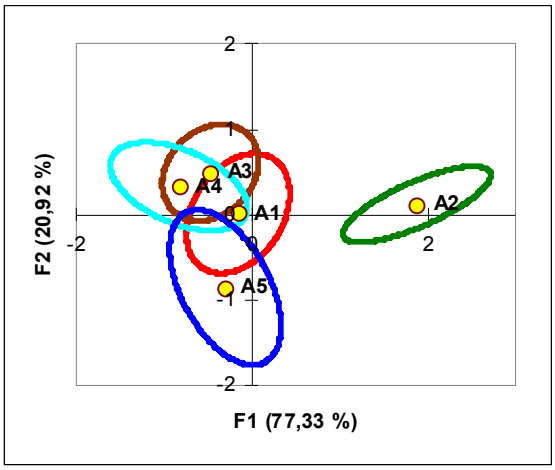


Figure 72 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2007, toutes parcelles confondues.

On remarque que seule l'ellipse de la date A2 ne se chevauche pas avec celles des autres dates. Le premier facteur de l'AFD oppose les baies à la date A2 à celles des autres dates de prélèvements. Les extraits de pépins à la date A2 ont les coordonnées les plus importantes sur le premier facteur, traduisant une extraction plus poussée essentiellement de l'EC, C et des (PT) (Tableau 68). Ces groupes de dates mettent en évidence des différences peu importantes pendant la période de la maturation pour les taux d'extraction des monomères des extraits de pépins.

Tableau 68 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007.

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,55	0,54	0,72	0,11
Facteur F2	0,45	-0,32	0,42	0,67

Une seconde AFD est effectuée sur l'ensemble des données dans le but de différencier les parcelles selon les taux d'extraction des composés phénoliques des extraits de pépins.

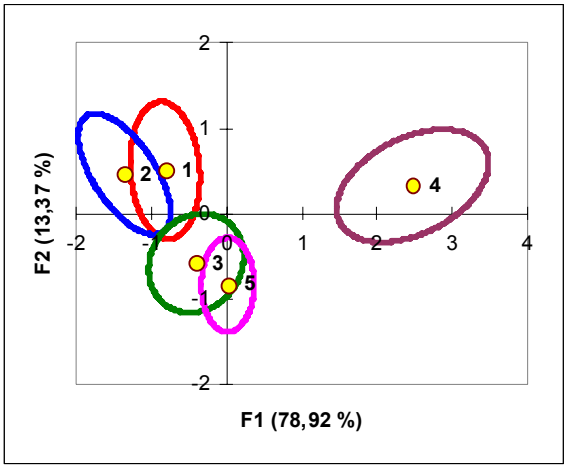


Figure 73 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2007, toutes dates de prélèvements confondues. avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Selon le facteur 1, les pépins de la parcelle 4 s'opposent aux pépins des autres parcelles. Cette séparation est basée essentiellement sur le taux d'extraction des (PT) (R = 0,90) (Tableau 69). En effet les pépins de la parcelle 4 présentent des taux d'extraction des (PT) relativement plus élevés que ceux propres aux autres parcelles comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableau 67). Il est toutefois difficile de relier ces différences perçues entre parcelles par le type de sol qui diffère d'une parcelle à une autre.

Tableau 69 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2007.

	(PT)	(C)	(ECG)
Facteur F1	0,90	-0,36	0,14
Facteur F2	0,31	0,80	-0,04

Pour le millésime 2007, le taux d'extraction des polyphénols totaux des pépins ne diminue pas de façon régulière au cours de la maturation. Le même type de profil d'évolution des taux d'extraction des différents monomères a été observé.

II.2.2.2 Millésime 2008

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 70 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 5 % pour les différents taux d'extraction des composés majeurs des pépins. De plus, l'interaction est également significative pour tous ces paramètres. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de prélèvements sont présentés pour chaque parcelle.

Tableau 70 : Valeurs de Fischer et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Taux d'extraction (en %)	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Polyphénols totaux (PT)	17,54	<0,001	12,80	<0,001	2,57	<0,001
Catéchine (C)	7,35	<0,001	14,20	<0,001	2,17	<0,01
Epicatéchine (EC)	19,37	<0,001	14,22	<0,001	2,87	<0,001
Epicatéchnine-3-gallate (ECG)	9,91	<0,001	13,87	<0,001	1,83	<0,05

L'évolution du taux d'extraction des (PT) dans les extraits de pépins au cours de la maturation du raisin pour le millésime 2008 est montrée pour les 5 parcelles dans la Figure 74. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 71. Les taux d'extraction déterminés des (PT) montrent des différences notables entre le début (date B1) et la fin de l'étude (date B8). Cette évolution reste cependant seulement significative dans le cas des parcelles 1, 3 et 4. Bien que le taux d'extraction des (PT) présente certaines fluctuations durant le dernier mois de maturation du millésime 2008, on constate une diminution non négligeable de ce paramètre. A titre d'exemple, pour la parcelle 1, le taux d'extraction des (PT) est de 54,71% à la date B1 et de 28,80% à la date B8 (Tableau 71). Concernant les taux d'extraction des monomères, on remarque qu'on arrive à extraire plus de catéchine et d'épicatéchine que d'épicatéchine gallate.

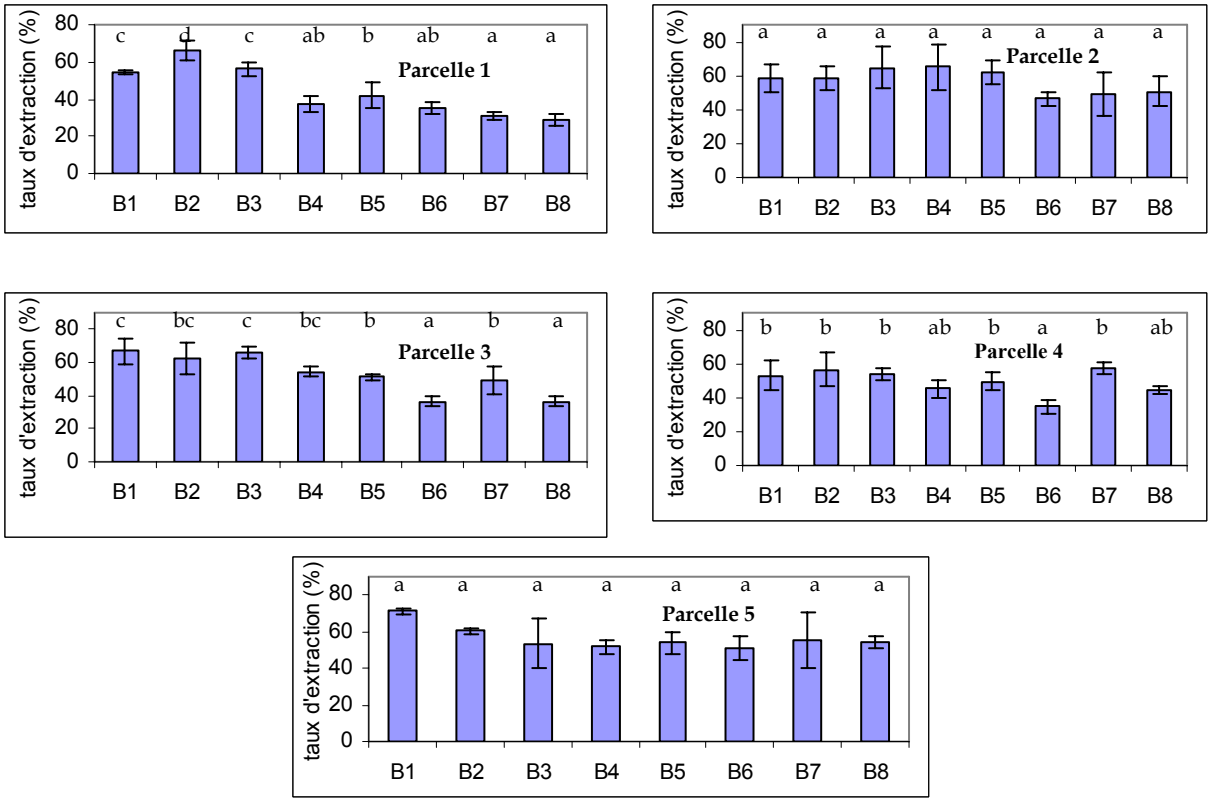


Figure 74 : Evolution de l'extractibilité des polyphénols totaux dans les extraits de pépins des cinq parcelles au cours de la maturation, millésime 2008, Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5%. N = 3 par date de prélèvement.

Le taux moyen d'extraction en (%) est de 41,80 ± (12,75); 43,48 ± (13,22) ; 29,94 ± (15,38) respectivement pour la (C), (EC) et (ECG). Sur la période d'étude considérée, le rendement d'extraction de la (C) diminue mais cette évolution n'est pas significative dans le cas des parcelles 2, 3, 4 et 5. La parcelle 1 présente en effet un comportement différent, avec plutôt des fluctuations qui peuvent provenir de l'hétérogénéité des échantillons vu les grands écarts types entre les répétitions. A titre d'exemple à la date B5, le taux d'extraction de la (C) affiche une valeur moyenne de 49,83% et un écart type (calculé sur la base de trois répétitions) de 15,99. En ce qui concerne le taux d'extraction de l'épicatéchine (EC), selon le test de Newman-Keuls, on note une évolution non significative pour toutes les parcelles entre le début (date B1) et la fin de l'étude (B8). Nous avons constaté une évolution très proche du taux d'extraction de l'ECG pour les extraits de pépins de celle signalée pour l'EC. Bien qu'il s'agisse d'une diminution de taux d'extraction de (ECG), cette évolution s'avère non significative entre le début et la fin de la période de l'étude (Tableau 71).

Tableau 71 : Evolution des taux d'extraction des composés phénoliques dans les extraits de pépins des 5 parcelles au cours de la maturation. Millésime 2008.

Parcelle	Date	Polyphénols totaux * (PT)	Catéchine * (C)	Epicatéchine * (EC)	Epicatéchnine-3-*O*-gallate * (ECG)
1	B1	54,71 ± 1,08 c, A	28,96 ± 1,09 ab, A	28,54 ± 2,50 a, A	18,38 ± 1,20 ab, A
	B2	66,37 ± 5,40 d, A	57,45 ± 9,57 c, A	58,39 ± 2,32 b, A	57,08 ± 2,33 c, A
	B3	56,47 ± 3,73 c, A	42,27 ± 6,70 bc, B	55,42 ± 12,57 b, A	39,91 ± 15,89 b, A
	B4	37,00 ± 4,12 ab, A	32,18 ± 2,32 ab, A	35,27 ± 3,57 a, A	22,20 ± 4,78 ab, A
	B5	41,89 ± 6,76 b, B	49,83 ± 15,99 bc, AB	43,10 ± 11,37 ab, AB	32,82 ± 14,14 ab, A
	B6	34,92 ± 3,31 ab, A	22,06 ± 0,60 a, A	27,56 ± 1,58 a, A	18,38 ± 3,80 ab, A
	B7	31,11 ± 2,29 a, A	34,77 ± 6,31 ab, A	30,49 ± 3,51 a, A	18,78 ± 2,28 ab, A
	B8	28,80 ± 3,50 a, A	19,68 ± 2,47 a, A	25,23 ± 2,33 a, A	14,22 ± 1,52 a, A
2	B1	58,05 ± 8,36 a, A	56,97 ± 12,97 a, A	56,61 ± 9,95 a, A	47,04 ± 8,20 a, A
	B2	58,56 ± 6,68 a, A	55,96 ± 0,61 a, A	48,75 ± 1,63 a, A	35,71 ± 4,86 a, A
	B3	64,75 ± 12,20 a, A	53,36 ± 3,56 a, B	51,25 ± 3,13 a, A	50,84 ± 5,24 a, A
	B4	64,93 ± 13,04 a, B	56,99 ± 7,70 a, B	50,99 ± 8,21 a, B	49,47 ± 17,29 a, B
	B5	62,29 ± 6,95 a, A	60,20 ± 4,69 a, B	56,12 ± 8,06 a, B	51,43 ± 10,91 a, B
	B6	46,28 ± 4,41 a, B	42,78 ± 6,71 a, A	37,49 ± 5,21 a, A	29,81 ± 10,16 a, A
	B7	49,55 ± 12,98 a, A	47,89 ± 18,20 a, A	46,08 ±18,77a, A	44,72 ± 22,58 a, A
	B8	50,82 ± 8,62 a, C	51,41 ± 14,02 a, C	41,71 ± 7,96 a, B	32,79 ± 13,30 a, B
3	B1	66,78 ± 7,87 c, A	52,06 ± 11,10 a, A	55,09 ± 13,67 c, A	49,78 ± 21,14 b, A
	B2	62,34 ± 9,37 bc, A	49,85 ± 6,30 a, A	50,51 ± 11,43 bc, A	48,48 ± 12,93 b, A
	B3	66,11 ± 4,05 c, A	51,17 ± 0,56 a, B	50,05 ± 2,97 bc, A	41,12 ± 9,71 ab, A
	B4	54,52 ± 2,85 bc, AB	36,67 ± 5,47 a, A	35,96 ± 5,13 bc, A	24,65 ± 5,90 ab, A
	B5	51,14 ± 1,74 b, A	33,16 ± 6,13 a, A	31,84 ± 4,34 ab, A	20,28 ± 4,08 ab, A
	B6	36,43 ± 2,69 a, A	34,32 ± 11,42 a, A	30,45 ± 7,52 ab, A	23,91 ± 13,77 ab, A
	B7	49,54 ± 2,69 b, A	48,01 ± 7,26 a, A	42,37 ± 6,21 ab, A	26,25 ± 4,36 ab, A
	B8	36,51 ± 3,39 a, AB	32,02 ± 1,64 a, AB	28,43 ± 2,67 a, A	15,63 ± 1,80 a, A
4	B1	53,16 ± 8,90 b, A	40,87 ± 10,97 a, A	36,22 ± 6,32 ab, A	19,40 ± 3,40 a, A
	B2	56,43 ± 10,11 b, A	46,98 ± 3,72 a, A	53,33 ± 4,14 c, A	45,46 ± 15,54 b, A
	B3	53,20 ± 3,51 b, A	45,49 ± 9,87 a, B	41,54 ± 5,14 bc, A	27,36 ± 7,95 ab, A
	B4	45,05 ± 5,64 ab, A	29,26 ± 3,81 a, A	31,04 ± 5,23 ab, A	16,48 ± 6,50 a, A
	B5	49,49 ± 5,58 b, A	35,60 ± 3,12 a, A	36,87 ± 5,28 ab, A	26,61 ± 11,81 ab, A
	B6	34,51 ± 4,14 a, A	29,11 ± 2,48 a, A	24,13 ± 1,34 a, A	10,33 ± 1,76 a, A
	B7	56,96 ± 3,72 b, A	51,33 ± 20,92 a, A	45,68 ± 13,02 bc, A	30,38 ± 16,05 ab, A
	B8	44,50 ± 2,48 ab, BC	29,04 ± 2,41 a, AB	32,10 ± 4,28 ab, AB	15,22 ± 1,88 a, A
5	B1	71,30 ± 1,77 a, A	50,45 ± 3,67 a, A	47,71 ± 4,67 a, A	25,46 ± 3,85 a, A
	B2	60,24 ± 1,17 a, A	44,90 ± 8,94 a, A	76,65 ± 18,32 b, B	37,14 ± 17,79 a, A
	B3	53,64 ± 13,37 a, A	28,30 ± 6,15 a, A	81,40 ± 14,61 b, B	26,19 ± 13,04 a, A
	B4	51,66 ± 4,12 a, AB	29,76 ± 3,78 a, A	50,64 ± 3,00 a, B	17,89 ± 0,70 a, A
	B5	53,68 ± 5,69 a, A	43,20 ± 4,67 a, AB	41,88 ± 2,05 a, AB	20,98 ± 2,62 a, A
	B6	50,52 ± 6,41 a, B	39,27 ± 14,55 a, A	38,64 ± 10,45 a, A	18,21 ± 7,54 a, A
	B7	55,28 ± 15,50 a, A	35,32 ± 10,81 a, A	37,91 ± 9,79 a, A	20,00 ± 6,83 a, A
	B8	53,87 ± 3,29 a, C	38,54 ± 7,43 a, BC	39,44 ± 4,70 a, B	18,69 ± 3,45 a, A

* : en %, calculé à partir de la composition du milieu d'extraction. Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules) ; et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 3 par date de prélèvement.

Pour pouvoir considérer l'ensemble des résultats obtenus en ce qui concerne l'évolution des taux d'extraction des (PT) et des monomères des extraits de pépins, l'AFD a été utilisée. La Figure 75 présente la carte factorielle permettant de visualiser l'évolution des taux d'extraction des composés phénoliques des extraits de pépins selon les dates pour le millésime 2007.

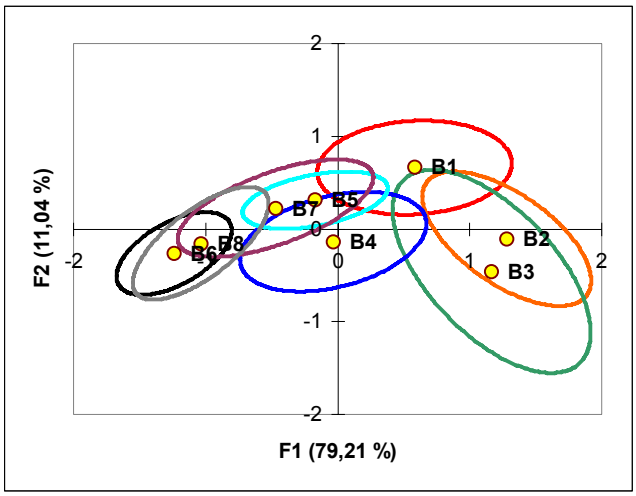


Figure 75 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2008, toutes parcelles confondues.

On remarque que même si le facteur F1 présente un axe de maturation, les ellipses se chevauchent largement donc les dates sont peu discriminées. Toutefois ce facteur oppose le début de la maturation (dates B1, B2, B3) aux dates de fin de maturation (B6, B8). Les paramètres corrélés à ce facteur correspondent au taux d'extraction des (PT) (R = 0,81) et celui de (EC) (R = 0,91) (Tableau 72). Comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableau 71), les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins diminuent au cours de la maturation.

Tableau 72 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008.

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,88	0,57	0,91	0,74
Facteur F2	0,45	0,56	-0,16	0,13

La Figure 76 présente le premier plan factoriel de l'AFD, réalisé pour distinguer les parcelles selon leur taux d'extraction des composés phénoliques des extraits de pépins.

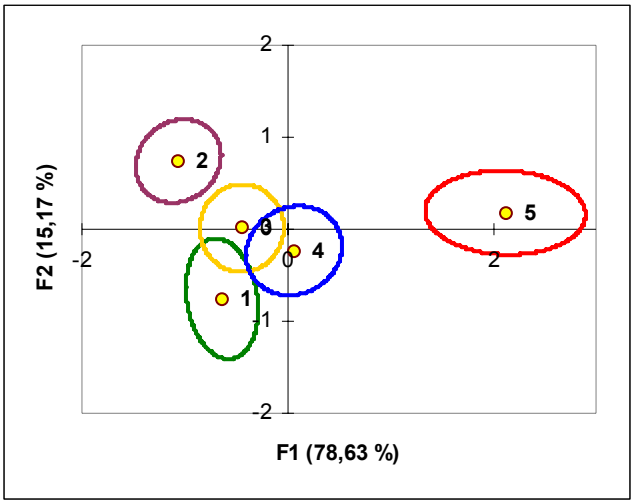


Figure 76 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les taux d'extraction des composés phénoliques des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements confondues.

Le premier facteur différencie nettement la parcelle 5 des parcelles 1, 2 et 3 et pour une moindre mesure la parcelle 4 selon essentiellement le taux d'extraction de (ECG) (R = -0,45) (Tableau 73). Le deuxième facteur oppose les pépins de la parcelle 2 à ceux de la parcelle 1 selon surtout le taux d'extraction de (C) (R =0,92) et celui de (PT) (R = 0,85). En effet les pépins de la parcelle 1 présentent des taux d'extraction des (PT) relativement moins élevés que les autres parcelles comme l'ont souligné les résultats précédents (Tableau 71).

Tableau 73 : Corrélation des taux d'extraction des divers composés phénoliques des extraits de pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours du millésime 2008.

	(PT)	(C)	(EC)	(ECG)
Facteur F1	0,13	-0,32	0,27	-0,45
Facteur F2	0,85	0,92	0,66	0,66

Pour le millésime 2008, les taux d'extraction des polyphénols totaux des pépins évoluent peu au cours de la période étudiée. Seul le taux d'extraction des PT de la parcelle 1 diminue régulièrement. Toutefois cette diminution est très marquée à l'approche des vendanges pour toutes les parcelles.

II.2.2.3 Comparaison de deux millésimes

La comparaison de deux millésimes ne peut pas être conduite d'une manière statistique. Etant donnée la différence entre la durée de macération des pépins d'un millésime à l'autre (7 jours pour 2007 contre 3 jours pour 2008) et étant donné l'équilibre non atteint même pour une durée de macération de 7 jours, les taux d'extraction des composés phénoliques des extraits de pépins ne sont pas comparables. Toutefois leur évolution pour chaque millésime peut être jugée.

Pour le millésime 2007, même si les parcelles affichent des comportements différents vis à vis des taux d'extraction des PT des extraits de pépins, elles permettent néanmoins un aperçu global de l'évolution de ce dernier paramètre au cours de la maturation. On observe une certaine diminution non régulière au cours du dernier mois de maturité du raisin.

Pour le millésime 2008, les taux d'extraction des polyphénols totaux des pépins évoluent peu au cours de la période étudiée. Toutefois cette diminution est marquée à l'approche des vendanges.

Concernant les différents monomères, pour le millésime 2007, on observe une sélectivité d'extraction en fonction du type de monomère ; l'ECG est moins extraite que la C et l'extractibilité de ces composés n'est que peu modifiée au cours de la période étudiée et n'évolue pas de façon vraiment significative.

La sélectivité d'extraction en fonction du type de monomère est moins marquée pour le millésime 2008. L'étude de l'extractibilité des monomères des extraits de pépins montre que le taux d'extraction de ces derniers diminue significativement à l'approche des vendanges.

En conclusion, l'étude des taux d'extraction des polyphénols totaux et en particulier des monomères des extraits de pépins montre que ces derniers sont faiblement extractibles dans nos conditions expérimentales et que leurs taux d'extraction diminue mais pas de façon significative pendant la maturation.

II.3. Discussion

Au cours de cette dernière partie, nous avons étudié l'évolution de l'extractibilité des composés phénoliques du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation. Les résultats montrent que l'extraction en solution modèle des anthocyanes et des polyphénols totaux à partir des pellicules et celle des polyphénols totaux à partir des pépins ont eu une cinétique différente. L'extraction des composés phénoliques des pépins est lente alors que celle des pellicules est rapide et notamment dans le cas des anthocyanes. Ces résultats sont en accord avec ceux montrés par Amrani et Glories (1994, 1995a) ; Gonzalez-Manzano et *al.* (2004) ; Gonzales-Neves (2005) et Koyama et *al.* (2007) et ils peuvent être expliqués par la localisation des divers composés dans le raisin ainsi que par leur solubilité (Kennedy, 2008).

Le rendement d'extraction (taux de diffusion et maximum extractible) de composés bioactifs du matériel végétal est influencé principalement par le processus d'extraction avec du dissolvant aqueux et/ou organique. L'extraction solide/liquide emploie un dissolvant pour extraire une fraction soluble d'un solide insoluble mais perméable. La concentration de chaque composé dans le tissu végétal atteint un équilibre avec la concentration dissoute dans le dissolvant. L'équilibre est décrit comme fonction de la concentration à l'équilibre dans l'extrait et dans le marc. Nous avons constaté qu'au bout de 7 jours de macération, on n'atteint toujours pas l'équilibre lorsqu'il s'agit de la concentration des composés phénoliques des pépins et celle du milieu d'extraction. Gonzalez-Manzano et *al.* (2004) ont étudié l'extractibilité des composés phénoliques des pépins dans des solutions modèles à 12,5% d'alcool et ont montré que le maximum extractible n'est toujours pas atteint au bout de 21 jours.

L'étude de l'extractibilité des composés phénoliques dans des solutions hydroalcooliques modèles peut présenter certaines limites. En effet, la présence d'éthanol dans le milieu d'extraction à raison de 12% laisse par ailleurs entrevoir une différence avec un processus de vinification et modifie l'extraction des composés phénoliques des pellicules (Canals et *al.*, 2005) et aussi des pépins (Amrani et Glories, 1995a ; Gonzalez-Manzano et *al.*, 2004). Au cours d'une vinification normale, le moût est un milieu aqueux au début de la macération et

il s'enrichit en alcool progressivement. Aussi la présence de SO_2 à raison de 100 mg/L aurait pu influencer l'extraction des composés phénoliques. Cacace et Mazza (2003) ont étudié l'effet de le SO_2 sur l'extraction des composés phénoliques du raisin et ils ont montré que les coefficients de diffusion des anthocyanes et des composés phénoliques totaux augmentent avec l'augmentation de la concentration en SO_2. Les coefficients de diffusion dépendent de la molécule dissoute et du dissolvant. Une augmentation de la concentration en SO_2 aurait réduit la constante diélectrique du dissolvant et améliorer la solubilité limitée ainsi des molécules. Les mécanismes ainsi impliqués ne sont pas entièrement connus et requièrent davantage d'études.

Nos résultats suggèrent qu'il n'y ait pas de relation directe entre la couleur (intensité colorante corrigée de la décoloration au SO_2 (A520)) et les anthocyanes totales extraites. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par certains auteurs (Canals et *al.*, 2005 ; Cayla et *al.*, 2002 ; Mattivi et *al.*, 2002 ; Romero-Cascales et *al.*, 2005 ; Bautista Ortin et *al.*, 2006 ; Fournand et *al.*, 2006). Cette observation n'est toutefois pas en accord avec les travaux de Gonzalez Nevez et *al.* (2004, 2010) ; Kontoudakis et *al.* (2010). Cette divergence vis à vis de ce résultat peut être due aux différents protocoles suivis ainsi qu'aux méthodes de dosages utilisées ou bien les variétés étudiées. L'augmentation de l'intensité colorante dans les milieux d'extraction des pellicules dans certains cas ne reflète pas une concentration plus importante en anthocyanes natives dans ces milieux d'extraction. Cette augmentation est probablement due à d'autres phénomènes comme une plus grande quantité de pigments dérivés ou une plus forte incidence de la copigmentation due à une meilleure extraction des tanins (Salas et *al.,* 2003). Il a été montré que la couleur d'une solution de malvidine-3-O-glucoside était augmentée en présence de tanins, ainsi que sa stabilité lorsque le degré de polymérisation moyen de ces tanins augmentait (Malien-Aubert et *al.,* 2002).

Pour le millésime 2007, l'évolution des taux de diffusion des PT, AT et de A520 des pellicules n'est pas marquée au cours du dernier mois de la maturation du raisin. Les quantités maximales extraites ne présentent pas non plus des différences notables entre le début et la fin de la période de l'étude. Pour le millésime 2008, les pellicules à la fin de la

maturation présentent des taux de diffusion plus élevés que celles en début de maturation. Toutefois, pour le millésime 2008 ; la maturité n'a pas d'impact sur les quantités maximales extraites dans le milieu des polyphénols totaux, des anthocyanes totales et de l'intensité de la couleur. Ces résultats sont cohérents avec ceux mentionnés par Canals et *al.* (2005). Fournand et *al.* (2006) ont montré aussi que les profils obtenus des anthocyanes et des pigments totaux dans la phase liquide lors des extractions en solutions hydroalcooliques ne montrent aucune augmentation en fin de maturation et surmaturation de la baie.

Le maximum extractible en (PT) des pépins diminue pendant la maturation du millésime 2007 et n'évolue pas significativement pendant la période de l'étude du millésime 2008. Par contre, globalement, pour les deux millésimes, on ne note pas d'évolution significative de la vitesse relative initiale durant la maturation.

D'une manière générale, il n'est pas aisé de comparer ces valeurs à la littérature sur les taux de diffusion et les teneurs extraites en composés phénoliques dans la mesure où ces paramètres sont déterminés dans des conditions expérimentales différentes et avec des protocoles différents ainsi qu'exprimés différemment. Toutefois la grande variation aperçue dans la littérature pour l'ordre de grandeur des différentes constantes (taux de diffusion et concentrations à l'équilibre) suggère que ces derniers ne soient pas directement liés à la qualité de la diffusion moléculaire et indique que d'autres facteurs sont impliqués lors de l'extraction des composés phénoliques du raisin vers le vin (Boulton, 2003).

Des différences en terme des quantités maximales extraites des polyphénols totaux, d'anthocyanes totales et de l'intensité de la couleur ont pu être soulignées entre les deux millésimes. Les valeurs de (PTmax), (ATmax) et (A520max) sont plus importantes en 2007 qu'en 2008. Des différences entre parcelles sont aussi notées.

En ce qui concerne le taux d'extraction des anthocyanes des extraits de pellicules, les valeurs s'échelonnent de 57 à 75% en moyenne pour le millésime 2007 et de 69 à 76% pour le millésime 2008 selon le type de la parcelle. Ce résultat est proche de celui obtenu par Vicens

(2007) pour la variété Syrah (77%). La composition du vin en anthocyanes peut présenter des différences significatives avec celle de la matière première, le raisin. En effet le taux d'extraction des anthocyanes varie de 57 à 85 % (Glories, 1997 cité par Ribereau Gayon et *al.*, 1998). Plusieurs auteurs (Glories, 2001 ; Gonzalez-Neves, 2005 ; Rio Segade et *al.*, 2008b) indiquent que le raisin possède un potentiel d'extraction des anthocyanes selon les conditions de la maturité.

Les résultats obtenus dans notre étude permettent de penser que l'évolution du taux d'extraction des anthocyanes au cours de la maturation est propre à chaque parcelle et à chaque millésime, et donc il est difficile d'établir un profil général en ce qui concerne l'évolution de l'extractibilité des anthocyanes libres des raisins provenant des parcelles différentes par leur type de sol car plusieurs mécanismes peuvent être impliqués tels que l'hétérogénéité au sein d'un même lot des baies ainsi que les conditions climatiques propres à chaque parcelle. Kontoudakis et *al.* (2011) ont étudié l'hétérogénéité des baies au cours des différents stades de la maturation. La distribution des baies suit la loi normale gaussienne pour tous les points de prélèvement au cours de la maturité. Ces données confirment qu'une hétérogénéité non négligeable existe depuis le début de la maturation jusqu'au moment de la vendange. En conséquence, cette hétérogénéité implique qu'un pourcentage considérable des raisins non mûrs sont récoltés et introduits lors de l'analyse ou le processus de la vinification. Les auteurs suggèrent que l'hétérogénéité de raisin puisse influencer la composition et la qualité finale du vin et que l'hétérogénéité des raisins essentiellement au moment de la vendange est avérée plus importante qu'on le pense habituellement.

En ce qui concerne le taux d'extraction des polyphénols totaux des extraits de pépins, les valeurs s'échelonnent de 31 à 58% en moyenne pour le millésime 2007 et de 44 à 57% pour le millésime 2008 selon le type de la parcelle. Récemment, Adams et *al.* (2008) ont déterminé la quantité des tanins présente dans les pépins et des pellicules du raisin des variétés Chiraz et Cabernet Sauvignon ainsi que celle présente dans les vins respectifs. Les auteurs ont prouvé que la quantité des tanins présents dans le raisin est plus élevée que celle présente dans le vin. En effet seulement 50% de la quantité présente dans les pellicules et les pépins est

retrouvée dans le vin. En outre, cette étude a également montré que les parois cellulaires de Cabernet Sauvignon pourraient retenir presque 70% des tanins présents dans la baie de raisin. Plusieurs études (Downey et *al.*, 2003 ; Geny et *al.*, 2003 ; Hazak et *al.*, 2005 ; Cadot et *al.*, 2006) soutiennent fortement cette dernière hypothèse et affirment que l'extraction partielle des tanins du raisin dans le vin est un résultat direct des interactions entre les tanins et les parois cellulaires. Ces études ont également montré que la plus part des tanins sont présents dans les parois cellulaires des pellicules et des pépins de raisin et que ces dernières présentent la capacité de former des liaisons avec les tanins. Cette interaction sera également influencée par la nature des tanins impliqués en particulier la masse moléculaire, le degré de galloylation et de la taille des molécules impliquées (Riou et *al.,* 2002). La déestérification et la dépolymérisation des structures de parois cellulaires pendant la maturation de la baie induisant ainsi une restructuration de la matrice cellulaire peuvent réduire l'extractibilité des tanins en les encapsulant dans les cavités hydrophobes (Hanlin et *al.*, 2010). Mais à notre connaissance, aucune étude présente n'explique l'évolution de ces liaisons au cours de la maturation de la baie du raisin. Dans les pépins, les interactions des tanins avec les parois cellulaires peuvent se produire suite à des phénomènes d'oxydation (Kennedy et *al.* 2000). Les produits de l'oxydation seraient probablement des tanins associés à d'autres polyphénols, polysaccharides ou protéines (Kennedy et *al.*, 2000 ; Cadot et *al.*, 2006).

Pour le millésime 2007, même si les parcelles affichent des comportements différents vis à vis de taux d'extraction des PT des extraits de pépins, elles permettent néanmoins un aperçu global de l'évolution de ce dernier paramètre au cours de la maturation. On observe une certaine diminution non régulière au cours du dernier mois de la maturation du raisin. Pour le millésime 2008, les taux d'extraction des polyphénols totaux des pépins évoluent peu au cours de la période étudiée. Toutefois cette diminution est marquée à l'approche des vendanges. Concernant les différents monomères, pour le millésime 2007, on observe une sélectivité d'extraction en fonction du type de monomère ; l'ECG est moins extraite que la C et l'extractibilité de ces composés n'est que peu modifié au cours de la période étudiée et n'évolue pas de façon vraiment significative. La sélectivité d'extraction en fonction du type

de monomère est moins marquée pour le millésime 2008. L'étude de l'extractibilité des monomères des extraits de pépins montre que le taux d'extraction de ces derniers diminue significativement à l'approche des vendanges. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Kennedy et *al.* (2000). L'effet de la maturité de raisin sur la composition et le transfert des proanthocyanidines et des tanins sous forme de monomères de la variété Pinot noir dans le vin a été étudié lors de trois millésimes successifs par Pastro del Rio et *al.* (2006). Les auteurs ont constaté que l'évolution de la quantité extraite des proanthocyanidines retrouvé dans le vin ne dépend pas de celle des monomères des extraits de pépins. Ces résultats peuvent surprendre dans la mesure où les proanthocyanidines dans les pépins se trouve en majorité sous forme de monomère.

L'ensemble de ces observations traduit la complexité du phénomène de l'extractibilité des composés phénoliques dans les extraits de pépins et des pellicules, surtout dans le cas où les échantillons de raisin proviennent de plusieurs parcelles. La connaissance de la richesse en anthocyanes et en tanins du raisin et de leur extractibilité devrait permettre cependant d'améliorer la gestion de la vinification et de faire une prédiction sur certaines caractéristiques du vin comme leur couleur et leur composition polyphénolique.

Partie 2 : Analyse des propriétés mécaniques du raisin- Liens avec l'extractibilité des composés phénoliques du raisin

Cette deuxième partie porte dans un premier temps sur l'analyse des propriétés mécaniques des raisins de Cabernet Franc. Dans un deuxième temps, la nature des liens pouvant exister entre les propriétés mécaniques du raisin et la capacité des baies à diffuser les composés phénoliques est investiguée.

I. Evolution des propriétés mécaniques de la baie du raisin au cours de la maturation

L'analyse des propriétés mécaniques des raisins de Cabernet Franc, obtenues par double compression à 20% et par pénétrométrie sur baies entières ainsi que par compression destructive sur pépins est réalisée. Après mesure de l'hétérogénéité des échantillons étudiés (baies et pépins), des analyses descriptives permettent d'exposer les paramètres mécaniques les plus pertinents évoluant au cours de la maturation des raisins et de différencier les parcelles.

I.1. La double compression

Les baies étudiées présentent un comportement identique à celui mentionné dans la littérature viscoélastique (Figure 36). Les valeurs obtenues de F1 varient de 2,94 à 3,53 N pour le millésime 2007 et de 1,95 à 3,19 N pour le millésime 2008. Grad1 varie quant à lui de 1,26 à 1,59 N/mm et de 1,10 à 1,51 N/mm respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Le paramètre W1 présente des valeurs allant de 3,27 à 4,37 mJ et de 1,23 à 2,50 mJ respectivement pour 2007 et 2008. Les paramètres relatifs au deuxième cycle de compression possèdent des valeurs inférieures à celles associées aux paramètres relatifs au premier cycle de compression. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature pour le raisin Cabernet Franc (Maury et *al.*, 2009).

I.1.1. Mesure de l'hétérogénéité des baies

L'hétérogénéité des baies est calculée pour chaque lot à partir de mesures individuelles réalisées sur 50 et 30 baies différentes respectivement pour le millésime 2007 et 2008. Le coefficient de variation (CV%) calculé nous renseigne 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 77);
- et en fonction de la maturation du raisin (Figure 78).

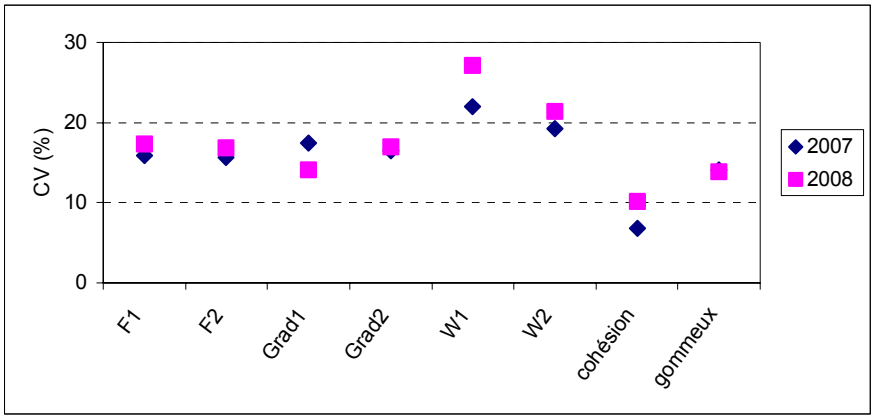


Figure 77 : Coefficients de variation (CV%) des baies mesurés par le test de double compression pour les millésimes 2007 et 2008**.**

Les valeurs des CV sont très similaires d'un millésime à l'autre (Figure 77) avec un ordre de grandeur de 17%. La valeur globale du CV est un peu élevée mais parait acceptable pour une technique mesurant les propriétés mécaniques de fruits hétérogènes. Seuls les paramètres W1 et W2 présentent un CV supérieur à 20%. La faible répétabilité pour ces paramètres peut être imputée à l'homogénéité des lots. Cependant, ces paramètres sont conservés dans la base de données pour être certain de ne perdre aucune information éventuellement intéressante.

La Figure 78 présente les valeurs des CV pour les millésimes 2007 et 2008 en fonction des dates de prélèvements. On remarque que pour les deux millésimes les CV sont stables tout au long de la période de l'étude pour tous les paramètres étudiés. Les paramètres F1, F2, Grad1, Grad2, cohésion et gommeux montrent des valeurs de CV qui ne dépassent pas 25% pendant la maturation. Toutefois le paramètre W1 présente des valeurs de CV qui peuvent atteindre jusqu'à 40%. Ceci est probablement dû au mode de calcul de ce dernier paramètre. En effet le travail nécessaire pour la compression de la baie fait intervenir la force

enregistrée ainsi que la déformation donnée par le rapport entre la variation de hauteur de l'échantillon à sa hauteur initiale. Or les baies ont des calibres différents. A titre d'exemple, le diamètre des baies varie de 10,86 à 14,96 mm ce qui représente un CV% supérieur à 8% (parcelle 4, date B6, millésime 2008). Ceci contribue à la variation de ce paramètre.

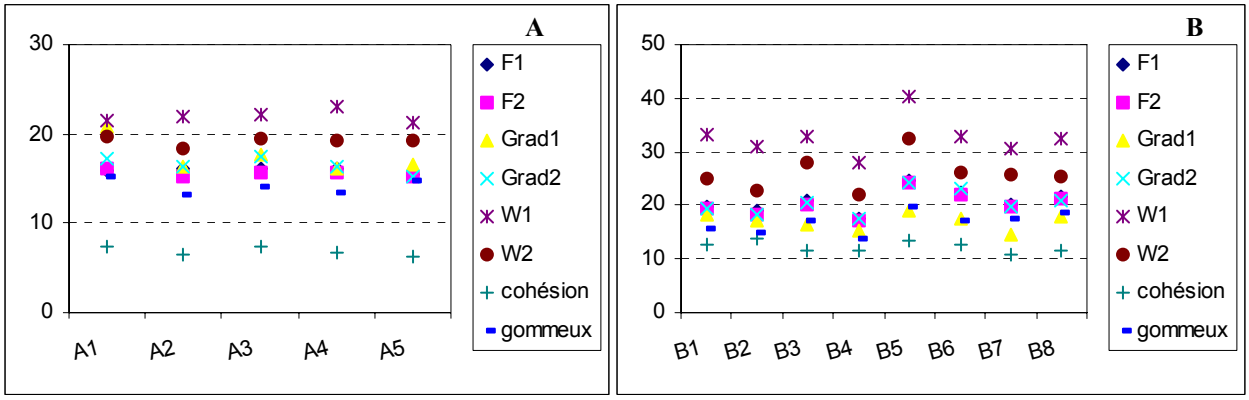


Figure 78 : Evolution des coefficients de variation des baies déterminés suite à un test de double compression au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B).

Les analyses de la texture de la baie par double compression sont donc répétables au cours de la maturation 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 descriptive des données.

I.1.2. Millésime 2007

Pour mettre en évidence les effets liés à la maturation et à la parcelle sur les paramètres mécaniques de la double compression, 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 74 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. Les effets date et parcelle sont significatifs au seuil de 5 % pour tous les paramètres de double compression. De plus, l'interaction est également significative pour tous ces paramètres. Cela signifie que les raisins d'au moins une des 5 parcelles ont des propriétés mécaniques évaluées par double compression qui évoluent différemment au cours de la maturation.

Tableau 74 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la double compression pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
F1	7,78	<0,001	11,26	<0,001	2,28	<0,01
F2	6,51	<0,001	10,72	<0,001	2,39	<0,01
Grad1	5,35	<0,001	6,78	<0,001	3,20	<0,001
Grad2	3,87	<0,01	9,49	<0,001	1,84	<0,05
W1	5,76	<0,001	15,04	<0,001	1,99	<0,05
W2	6,80	<0,001	15,46	<0,001	2,00	<0,05
Cohésion	2,78	<0,05	7,86	<0,001	4,44	<0,001
Gommeux	9,11	<0,001	9,69	<0,001	3,06	<0,001

L'évolution des paramètres de double compression au cours de la maturation pour les cinq parcelles étudiées est donnée dans le Tableau 75. Les paramètres F1 et F2 possèdent les mêmes cinétiques d'évolution quel que soit le type de parcelle. Alors que l'on n'observe pas d'évolution significative de ces deux paramètres au cours de la période étudiée pour les parcelles 3, 4 et 5, on note plutôt des valeurs minimales de F1 et F2 en (N) à la date A3 pour la parcelle 1 (F1 = 2,97) et à la date A4 pour la parcelle 2 (F1 = 2,99). Aucune évolution significative du paramètre Grad2 en (N/mm) n'est constatée au cours de la période de maturation et ceci pour toutes les parcelles à l'exception de la parcelle 2 dont Grad2 baisse significativement à la date A4. Le paramètre Grad1 évolue différemment au cours de la maturation selon le type de parcelle : les baies de la parcelle 1, 2 et 5 montrent une évolution significative alors qu'aucune évolution significative n'a été observée pour ce paramètre pour les parcelles 3 et 4. En moyenne, les baies de la parcelle 5 présentent la valeur du Grad2 la plus importante (2,74) suivi des autres parcelles.

Le paramètre cohésion est le rapport entre W2 et W1. D'après le test de Newman-Keuls, ce paramètre n'évolue pas d'une façon significative pour les parcelles 4 et 5, néanmoins on note quelques fluctuations peu significatives en ce qui concerne l'évolution globale de ce paramètre au cours de la période de l'étude pour le reste des parcelles. Le paramètre gommeux en (N) diminue au cours de la période de la maturation pour toutes les parcelles. Ce paramètre diminue significativement à partir de la première date de prélèvement pour se stabiliser par la suite.

Tableau 75 : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles**.**

Parcelle	Date	Force 1 (N)	Force2 (N)	Grad1 (N/mm)	Grad2 (N/mm)	W1 (mJ)	W2 (mJ)	Cohésion (-)	Gommeux (N)
1	A1	3,38 ± 0,53 c, AB	3,13 ± 0,48 c, AB	1,52 ± 0,28 b, A	2,71 ± 0,51 a, A	3,94 ± 0,77 b, AB	2,23 ± 0,39 c, AB	0,57 ± 0,04 ab, B	1,92 ± 0,26 b, AB
	A2	3,21 ± 0,48 bc, A	2,98 ± 0,43 bc, A	1,42 ± 0,22 ab, A	2,65 ± 0,39 a, AB	3,73 ± 0,76 b, A	2,05 ± 0,34 ab, A	0,55 ± 0,04 a, A	1,77 ± 0,20 a, AB
	A3	2,97 ± 0,41 a, A	2,76 ± 0,37 a, A	1,40 ± 0,25 a, A	2,49 ± 0,38 a, A	3,27 ± 0,73 a, A	1,90 ± 0,40 a, A	0,58 ± 0,05 b, C	1,73 ± 0,22 a, A
	A4	3,07 ± 0,49 ab, A	2,86 ± 0,44 ab, AB	1,37 ± 0,18 a, AB	2,48 ± 0,37 a, AB	3,60 ± 0,84 b, A	2,03 ± 0,38 ab, A	0,57 ± 0,04 ab, A	1,73 ± 0,21 a, AB
	A5	3,28 ± 0,43 bc, B	3,05 ± 0,40 bc, B	1,42 ± 0,20 ab, B	2,66 ± 0,38 a, B	3,89 ± 0,73 b, B	2,14 ± 0,37 bc, B	0,55 ± 0,03 a, A	1,81 ± 0,23 a, B
2	A1	3,38 ± 0,57 b, AB	3,11 ± 0,57 b, AB	1,36 ± 0,37 ab, A	2,65 ± 0,47b, A	4,24 ± 1,00 b, B	2,25 ± 0,50 ab, AB	0,53 ± 0,04 a, A	1,80 ± 0,32 ab, A
	A2	3,52 ± 0,56 b, B	3,27 ± 0,50 b, B	1,50 ± 0,23 c, AB	2,73 ± 0,38 b, AB	4,37 ± 1,04 b, B	2,38 ± 0,52 b, B	0,55 ± 0,02 b, A	1,92 ± 0,27 b, C
	A3	3,27 ± 0,46 b, B	3,04 ± 0,42 b, B	1,41 ± 0,24 bc, A	2,60 ± 0,37 b, A	3,97 ± 0,76 ab, B	2,19 ± 0,38 ab, B	0,55 ± 0,04 b, AB	1,81 ± 0,27 ab, A
	A4	2,99 ± 0,41 a, A	2,79 ± 0,38 a, A	1,29 ± 0,24 bc, A	2,35 ± 0,29 a, A	3,63 ± 0,69 a, A	2,04 ± 0,37 a, A	0,56 ± 0,04 b, A	1,69 ± 0,24 a, A
	A5	3,29 ± 0,62 b, B	3,07 ± 0,58 b, B	1,47 ± 0,25 a, B	2,57 ± 0,40 b, AB	4,01 ± 1,04 ab, B	2,22 ± 0,55 ab, B	0,56 ± 0,05 b, A	1,83 ± 0,35 ab, B
3	A1	3,18 ± 0,49 a, A	2,95 ± 0,44 a, A	1,48 ± 0,23 b, A	2,55 ± 0,38 a, A	3,63 ± 0,90 a, A	2,11 ± 0,45 a, A	0,59 ± 0,04 b, C	1,86 ± 0,25 c, AB
	A2	3,09 ± 0,57 a, A	2,86 ± 0,50 a, A	1,45 ± 0,26 a, A	2,56 ± 0,49 a, A	3,55 ± 0,86 a, A	1,97 ± 0,39 a, A	0,56 ± 0,04 a, A	1,73 ± 0,26 b, A
	A3	3,13 ± 0,54 a, AB	2,92 ± 0,49 a, AB	1,42 ± 0,26 a, A	2,56 ± 0,46 a, A	3,65 ± 0,91 a, B	2,04 ± 0,40 a, AB	0,57 ± 0,04 a, B	1,76 ± 0,25 b, A
	A4	3,04 ± 0,50 a, A	2,83 ± 0,46 a, AB	1,39 ± 0,21 a, AB	2,52 ± 0,39 a, AB	3,51 ± 0,87 a, A	1,97 ± 0,42 a, A	0,57 ± 0,04 a, A	1,71 ± 0,24 b, A
	A5	2,94 ± 0,37 a, A	2,74 ± 0,34 a, A	1,26 ± 0,19 a, A	2,43 ± 0,32 a, A	3,50 ± 0,63 a, A	1,90 ± 0,30 a, A	0,55 ± 0,03 a, A	1,60 ± 0,24 a, A
4	A1	3,53 ± 0,51 a, B	3,25 ± 0,48 a, B	1,51 ± 0,31 a, A	2,71 ± 0,40 a, A	4,27 ± 0,81 a, B	2,40 ± 0,46 b, B	0,56 ± 0,03 a, B	1,99 ± 0,32 b, B
	A2	3,30 ± 0,53 a, AB	3,05 ± 0,45 a, A	1,49 ± 0,23 a, AB	2,65 ± 0,45 a, AB	3,88 ± 0,77 a, A	2,17 ± 0,34 a, A	0,57 ± 0,05 a, A	1,85 ± 0,23 a, BC
	A3	3,29 ± 0,57 a, B	3,07 ± 0,50 a, B	1,45 ± 0,23 a, A	2,64 ± 0,45 a, A	3,96 ± 0,96 a, B	2,20 ± 0,45 ab, B	0,56 ± 0,04 a, AB	1,84 ± 0,26 a, A
	A4	3,25 ± 0,54 a, AB	3,01 ± 0,49 a, AB	1,46 ± 0,20 a, BC	2,63 ±0,44 a, BC	3,84 ± 0,95 a, A	2,13 ± 0,42 a, A	0,56 ± 0,04 a, A	1,81 ± 0,23 a, AB
	A5	3,43 ± 0,59 a, B	3,19 ± 0,54 a, B	1,48 ± 0,32 a, B	2,76 ± 0,45 a, B	4,11 ± 0,89 a, B	2,25 ± 0,46 ab, B	0,55 ± 0,03 a, A	1,88 ± 0,32 ab, B
5	A1	3,36 ± 0,54 a, AB	3,08 ± 0,51 a, AB	1,47 ± 0,34 ab, A	2,76 ± 0,53 a, A	3,92 ± 0,81 a, AB	2,13 ± 0,39 a, A	0,55 ± 0,04 a, A	1,83 ± 0,32 a, A
	A2	3,31 ± 0,51 a, AB	3,06 ± 0,46 a, A	1,59 ± 0,27 b, B	2,83 ± 0,48 a, B	3,67 ± 0,79 a, A	2,04 ± 0,38 a, A	0,56 ± 0,03 a, A	1,84 ± 0,24 a, BC
	A3	3,23 ± 0,59 a, B	2,99 ± 0,54 a, B	1,43 ± 0,30 a, A	2,74 ± 0,59 a, A	3,73 ± 0,77a, B	2,01 ± 0,37 a, AB	0,54 ± 0,04 a, A	1,74 ± 0,29 a, A
	A4	3,31 ± 0,58 a, B	3,05 ± 0,52 a, B	1,54 ± 0,30 ab, C	2,77 ± 0,60 a, C	3,76 ± 0,88 a, A	2,08 ± 0,39 a, A	0,56 ± 0,04 a, A	1,84 ± 0,24 a, B
	A5	3,18 ± 0,48 a, B	2,96 ± 0,43 a, B	1,43 ± 0,23 a, B	2,61 ± 0,42 a, AB	3,70 ± 0,79 a, AB	2,05 ± 0,37 a, AB	0,56 ± 0,03 a, A	1,77 ± 0,23 a, B

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 50 par date de prélèvement pour chaque parcelle.

Afin de synthétiser l'information, nous avons réuni l'ensemble des résultats obtenus pour la totalité des parcelles et les dates de prélèvements afin de mieux cerner l'évolution générale des paramètres de la double compression en fonction de la maturation et de la nature de la parcelle. L'analyse de variance réalisée pour les valeurs prises des paramètres de la double compression montrent que les effets parcelle et date sont significatifs au seuil de 5%. Par la suite tous les paramètres sont retenus pour l'analyse factorielle discriminante (AFD). La Figure 79 présente la carte factorielle discriminant les groupes des baies appartenant à une date de prélèvement. Le premier facteur souligne l'évolution des baies au cours de la période de l'étude.

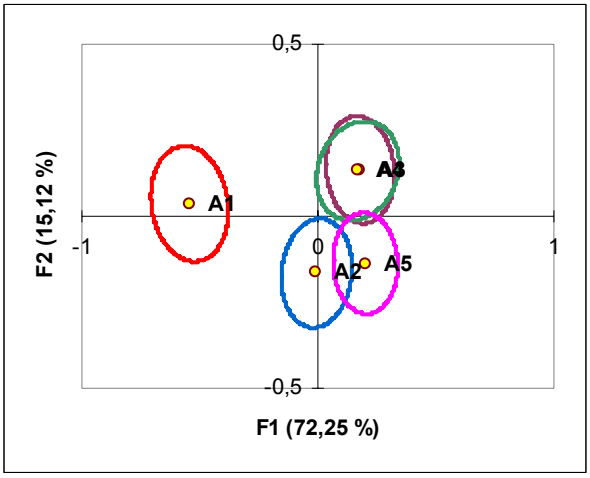


Figure 79 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2007, toutes parcelles comprises.

Les ellipses des dates A2, A3, A4 et A5 se chevauchent. Ces dates ne sont pas bien discriminées en effet les lots de raisin présentent sensiblement les mêmes propriétés mécaniques déterminées par double compression à ces dates. Les baies à la date A1 sont en opposition avec les baies des dates A3, A4 et A5 selon le facteur 1. En effet, elles sont caractérisées comme étant plus fermes que celles des autres dates, comme l'ont souligné les résultats précédents. Les paramètres corrélés au premier facteur sont F1, F2, W2 et gommeux (Tableau 76). Le deuxième facteur de l'AFD est corrélé principalement au paramètre cohésion.

Tableau 76 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007.

	F1	F2	Grad1	Grad2	W1	W2	Cohésion	Gommeux
Facteur F1	-0,47	-0,43	-0,31	-0,27	-0,39	-0,48	-0,03	-0,57
Facteur F2	-0,57	-0,55	-0,47	-0,46	-0,59	-0,45	0,59	-0,34

Pour ce millésime, la technique de la double compression a montré que peu de différence significative existait entre les dates de prélèvements au cours du dernier mois de maturation des baies. Une seconde AFD est effectuée sur l'ensemble des données de la double compression dans le but de discriminer les lots des baies appartenant à une même parcelle. La Figure 80 présente la carte factorielle obtenue.

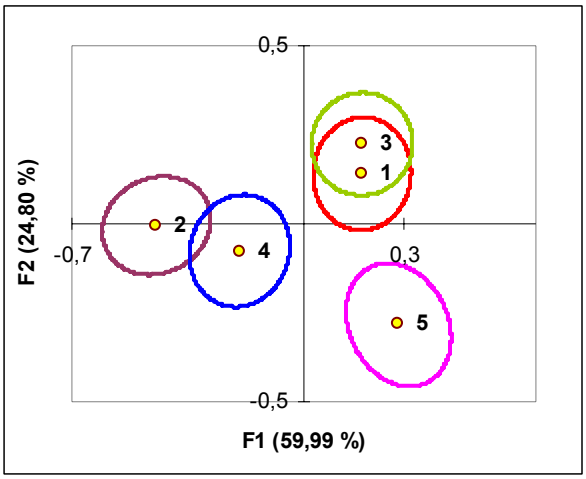


Figure 80 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2007, pour l'ensemble des dates, avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Selon le facteur 1, les baies de la parcelle 2 et 4 sont différentes de celles des parcelles 1, 3 et 5. Cette séparation est basée essentiellement sur les paramètres W1 et W2 (Tableau 77). D'après les analyses descriptives (Tableau 75), les énergies nécessaires pour comprimer les baies des parcelles 2 et 4 lors de la première et la seconde compression sont plus importantes que pour celles des parcelles 1, 3 et 5. En moyenne, W1 issu de la parcelle 2 et celui de la parcelle 4 (4,04 mJ et 4,01 mJ) est supérieur aux valeurs obtenues pour les parcelles 1, 3 et 5 (respectivement 3,69 ; 3,57 et 3,76 mJ) (Tableau 75). Le facteur 2 illustre aussi des différences entre les parcelles. Les baies des parcelles 1 et 3 se différencient des

baies de la parcelle 5. En effet les baies de la parcelle 5 sont caractérisées comme étant celles qui présentent le paramètre Grad2 le plus important (Tableau 75).

Tableau 77 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007.

	F1	F2	Grad1	Grad2	W1	W2	Cohésion	Gommeux
Facteur F1	-0,40	-0,39	0,12	0,12	-0,71	-0,71	0,28	-0,32
Facteur F2	-0,77	-0,74	-0,71	-0,92	-0,56	-0,41	0,64	-0,54

Pour le millésime 2007, la double compression montre qu'il y a peu de différences significatives entre les dates de prélèvements lors du dernier mois de la maturation du raisin. Des différences entre certaines parcelles ont pu être soulignées.

I.1.3. Millésime 2008

Dans le cadre du millésime 2008, une démarche identique à celle de 2007 est appliquée. 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 78 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 sauf dans le cas du paramètre Grad1 où chaque parcelle possède sa propre cinétique de maturation.

Tableau 78 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la double compression pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
F1	18,48	<0,001	97,13	<0,001	2,04	<0,01
F2	18,24	<0,001	100,47	<0,001	2,11	<0,001
Grad1	5,69	<0,001	58,28	<0,001	1,48	ns*
Grad2	10,87	<0,001	75,09	<0,001	2,64	<0,001
W1	18,68	<0,001	69,93	<0,001	1,93	<0,01
W2	28,67	<0,001	81,30	<0,001	2,44	<0,001
Cohésion	33,19	<0,001	29,48	<0,001	2,88	<0,001
Gommeux	24,66	<0,001	104,09	<0,001	2,42	<0,001

* : non significatif

Les Tableaux 79a et 79b présentent l'évolution des paramètres de la double compression pour chaque parcelle au cours de la maturation du millésime 2008. Les paramètres F1 et F2 en (N) évoluent de façon similaire : une diminution de ces paramètres est observée pour toutes les parcelles et surtout lors des deux derniers prélèvements (B7 et B8). Les valeurs de F1 des baies à la date B8 (fin maturation) sont inférieures à celles trouvées a la date B1 (début maturation) pour toutes les parcelles. Cette différence va de 10 à 17% en moyenne. Les baies de la parcelle 5 semblent moins fermes que celles des autres parcelles. Les paramètres W1 et W2 évoluent de façon similaire en atteignant des valeurs minimales aux dates B7 et B8 (Tableau 79b), c'est-à-dire en fin de maturation. Toutefois une légère augmentation de ces deux paramètres est notée à la date B8 sauf pour la parcelle 3. Cette observation peut être liée aux précipitations météorologiques. Entre la date B7 et B8, en moyenne pour toutes les parcelles, 2 mm d'eau sont tombés et ont pu être absorbés. La pression de turgescence des baies deviendrait plus importante conduisant à une augmentation de la fermeté des baies. Le paramètre cohésion, qui est le rapport entre W2 et W1, diminue jusqu'à la date B5, augmente par la suite pour se stabiliser aux dates B7 et B8 et ceci pour toutes les parcelles. Néanmoins cette chute de cohésion est très marquée pour les parcelles 4 et 5 à la date B5 en effet entre la date B4 et B5, 10 mm d'eau sont tombées et ont pu être absorbées par la vigne, les baies ont pu se gorger d'eau et présenter ainsi de faibles valeurs de cohésion.

Tableau 79a : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	Force 1 (N)	Force2 (N)	Grad1 (N/mm)	Grad2 (N/mm)
1	**B1**	2,72 ± 0,62 b, B	2,45 ± 0,55 b, B	1,32 ± 0,25 a, B	2,69 ± 0,55 b, B
	B2	2,76 ± 0,37 b, B	2,51 ± 0,33 b, B	1,27 ± 0,14 a, AB	2,59 ± 0,36 ab, B
	B3	2,58 ± 0,41 b, B	2,34 ± 0,36 ab, BC	1,31 ± 0,16 a, B	2,59 ± 0,45 ab, B
	B4	2,57 ± 0,34 b, BC	2,33 ± 0,29 ab, BC	1,27 ± 0,18 a, BC	2,50 ± 0,35 ab, B
	B5	2,66 ± 0,63 b, BC	2,41 ± 0,56 b, BC	1,30 ± 0,21 a, B	2,59 ± 0,64 ab, AB
	B6	2,62 ± 0,56 b, BC	2,36 ± 0,49 b, BC	1,30 ± 0,24 a, BC	2,58 ± 0,60 ab, C
	B7	2,26 ± 0,31 a, BC	2,07 ± 0,28 a, BC	1,23 ± 0,10 a, BC	2,25 ± 0,29 ab, A
	B8	2,26 ± 0,43 a, B	2,06 ± 0,39 a, B	1,21 ± 0,14 a, B	2,31 ± 0,44 a, AB
2	**B1**	3,17 ± 0,60 c, C	2,88 ± 0,53 c, C	1,46 ± 0,24 ab, B	3,01 ± 0,58 b, C
	B2	3,11 ± 0,49 bc, C	2,80 ± 0,42 bc, C	1,46 ± 0,21 ab, C	3,05 ± 0,52 b, C
	B3	3,19 ± 0,52 c, C	2,89 ± 0,45 c, D	1,51 ± 0,19 b, C	3,04 ± 0,49 b, C
	B4	3,00 ± 0,48 bc, D	2,72 ± 0,43 bc, D	1,39 ± 0,18 ab, D	2,96 ± 0,46 b, C
	B5	2,90 ± 0,45 bc, C	2,62 ± 0,38 bc, C	1,37 ± 0,26 ab, B	2,80 ± 0,50 ab, B
	B6	2,79 ± 0,47 b, C	2,53 ± 0,42 b, C	1,39 ± 0,18 ab, C	2,69 ± 0,49 ab, C
	B7	2,48 ± 0,44 a, C	2,25 ± 0,40 a, C	1,30 ± 0,13 a, CD	2,51 ± 0,39 a, B
	B8	2,77 ± 0,43 b, C	2,53 ± 0,37b, C	1,42 ± 0,30 ab, C	2,84 ± 0,46 ab, C
3	**B1**	2,54 ± 0,30 abc, B	2,34 ± 0,27 abc, B	1,34 ± 0,16 a, B	2,48 ± 0,35 a, AB
	B2	2,70 ± 0,40 c, B	2,47 ± 0,36 c, B	1,33 ± 0,28 a, B	2,50 ± 0,34 a, AB
	B3	2,36 ± 0,43 ab, B	2,15 ± 0,39 ab, B	1,27 ± 0,13 a, B	2,36 ± 0,35 a, AB
	B4	2,64 ± 0,35 bc, C	2,42 ± 0,32 bc, C	1,33 ± 0,20 a, CD	2,59 ± 0,39 a, B
	B5	2,55 ± 0,53 abc, B	2,33 ± 0,48 abc, BC	1,25 ± 0,22 a, AB	2,47 ± 0,49 a, A
	B6	2,44 ± 0,35 abc, AB	2,23 ± 0,31 abc, AB	1,26 ± 0,19 a, AB	2,34 ± 0,38 a, B
	B7	2,42 ± 0,38 abc, C	2,21 ± 0,34 abc, C	1,33 ± 0,25 a, D	2,47 ± 0,47 a, B
	B8	2,28 ± 0,41 a, B	2,09 ± 0,36 a, B	1,27 ± 0,20 a, B	2,31 ± 0,38 a, AB
4	**B1**	2,76 ± 0,45 c, B	2,52 ± 0,40 c, B	1,36 ± 0,15 b, B	2,64 ± 0,38 b, B
	B2	2,69 ± 0,50 bc, B	2,44 ± 0,42 bc, B	1,34 ± 0,14 b, B	2,62 ± 0,40 b, B
	B3	2,63 ± 0,57 bc, B	2,41 ± 0,51 bc, C	1,33 ± 0,25 b, B	2,53 ± 0,54 b, B
	B4	2,40 ± 0,33 ab, C	2,20 ± 0,30 ab, B	1,21 ± 0,12 a, AB	2,14 ± 0,27 a, A
	B5	2,45 ± 0,62 abc, AB	2,22 ± 0,56 abc, B	1,26 ± 0,19 ab, AB	2,41 ± 0,52 b, A
	B6	2,23 ± 0,55 a, A	2,05 ± 0,50 a, A	1,18 ± 0,18 a, A	2,05 ± 0,44 a, A
	B7	2,17 ± 0,39 a, B	2,00 ± 0,36 a, B	1,19 ± 0,12 a, AB	2,09 ± 0,33 a, A
	B8	2,42 ± 0,46 abc, B	2,21 ± 0,42 abc, B	1,28 ± 0,16 ab, B	2,42 ± 0,42 b, B
5	**B1**	2,22 ± 0,24 ab, A	2,00 ± 0,22 ab, A	1,20 ± 0,21 a, A	2,27 ± 0,27 a, A
	B2	2,32 ± 0,40 b, A	2,11 ± 0,35 b, A	1,20 ± 0,17 a, A	2,30 ± 0,38 a, A
	B3	2,10 ± 0,30 ab, A	1,91 ± 0,27 ab, A	1,15 ± 0,17 a, A	2,23 ± 0,35 a, A
	B4	2,06 ± 0,33 a, A	1,86 ± 0,31 a, A	1,13 ± 0,13 a, A	2,15 ± 0,35 a, A
	B5	2,18 ± 0,40 ab, A	1,98 ± 0,35 ab, A	1,15 ± 0,12 a, A	2,27 ± 0,38 a, A
	B6	2,22 ± 0,36 ab, A	2,01 ± 0,32 ab, A	1,15 ± 0,13 a, A	2,28 ± 0,38 a, AB
	B7	1,95 ± 0,37 a, A	1,77 ± 0,33 a, A	1,13 ± 0,15 a, A	2,11 ± 0,40 a, A
	B8	2,00 ± 0,38 a, A	1,83 ± 0,35 a, A	1,10 ± 0,13 a, A	2,11 ± 0,38 a, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement pour chaque parcelle.

Tableau 79b : Evolution des paramètres de double compression pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	W1 (mJ)	W2 (mJ)	Cohésion (-)	Gommeux (N)
1	**B1**	1,93 ± 0,66 b, B	0,75 ± 0,22 cd, B	0,40 ± 0,03 ab, A	1,07 ± 0,20 ab, B
	B2	2,01 ± 0,42 b, B	0,83 ± 0,12 d , BC	0,42 ± 0,04 b, B	1,15 ± 0,11 b, B
	B3	1,71 ± 0,43 b, B	0,69 ± 0,16 ab, BC	0,41 ± 0,04 b, AB	1,04 ± 0,14 a, BC
	B4	1,79 ± 0,38 b, B	0,73 ± 0,12 cd, B	0,41 ± 0,04 b, B	1,06 ± 0,10 ab, B
	B5	1,78 ± 0,71 b, BC	0,65 ± 0,20 bc, BC	0,38 ± 0,05 a, A	0,99 ± 0,16 a, BC
	B6	1,81 ± 0,57 b, AB	0,72 ± 0,18 bc, B	0,41 ± 0,04 b, A	1,06 ± 0,17 ab, B
	B7	1,36 ± 0,33 a, AB	0,61 ± 0,13 a, B	0,45 ± 0,03 c, BC	1,01 ± 0,13 a, B
	B8	1,43 ± 0,39 a, AB	0,63 ± 0,14 ab, A	0,44 ± 0,04 c, A	1,00 ± 0,15 a, B
2	**B1**	2,50 ± 0,79 c, C	0,99 ± 0,24 e, C	0,41 ± 0,05 bc, AB	1,28 ± 0,19 d, D
	B2	2,33 ± 0,52 bc, C	0,89 ± 0,17 cde, C	0,38 ± 0,04 abc, A	1,19 ± 0,16 cd, B
	B3	2,37 ± 0,64 bc, C	0,90 ± 0,19 de, D	0,39 ± 0,04 abc, A	1,23 ± 0,14 cd, D
	B4	2,33 ± 0,64 bc, C	0,88 ± 0,20 cde, C	0,38 ± 0,04 ab, A	1,13 ± 0,13 bc, B
	B5	2,04 ± 0,52 ab, C	0,73 ± 0,15 ab, C	0,37 ± 0,05 a, A	1,06 ± 0,15 ab, C
	B6	1,99 ± 0,47 ab, B	0,82 ± 0,15 bcd, B	0,42 ± 0,04 c, A	1,16 ± 0,17 bc, C
	B7	1,68 ± 0,46 a, C	0,67 ± 0,15 a, B	0,41 ± 0,05 bc, A	1,00 ± 0,15 a, B
	B8	1,87 ± 0,48 a, C	0,77 ± 0,15ab, B	0,42 ± 0,05 c, A	1,15 ± 0,19 bc, C
3	**B1**	1,65 ± 0,35 ab, AB	0,72 ± 0,11 ab, B	0,44 ± 0,04 b, C	1,12 ± 0,09 cd, BC
	B2	1,96 ± 0,54 b, B	0,84 ± 0,16 c, BC	0,44 ± 0,06 b, B	1,17 ± 0,15 d, B
	B3	1,51 ± 0,48 a, AB	0,63 ± 0,18 a, B	0,42 ± 0,04 b, B	0,98 ± 0,16 ab, B
	B4	1,88 ± 0,39 b, B	0,78 ± 0,12 bc, B	0,42 ± 0,04 b, B	1,11 ± 0,12 cd, B
	B5	1,73 ± 0,58 ab, BC	0,65 ± 0,17 a, BC	0,38 ± 0,04 a, A	0,96 ± 0,16 a, BC
	B6	1,65 ± 0,36 ab, A	0,72 ± 0,12 ab, B	0,44 ± 0,04 b, B	1,07 ± 0,10 bc, B
	B7	1,54 ± 0,34 a, BC	0,67 ± 0,14 a, B	0,44 ± 0,04 b, BC	1,05 ± 0,17 ab, B
	B8	1,48 ± 0,47 a, AB	0,65 ± 0,14 a, A	0,45 ± 0,05 b, A	1,01 ± 0,14 ab, B
4	**B1**	1,96 ± 0,53 b, B	0,82 ± 0,15 c, B	0,43 ± 0,05 bc, BC	1,17 ± 0,13 c, C
	B2	1,90 ± 0,59 b, B	0,77 ± 0,17 bc, B	0,42 ± 0,05 b, B	1,10 ± 0,13 bc, B
	B3	1,81 ± 0,58 ab, B	0,74 ± 0,20 bc, C	0,42 ± 0,05 b, B	1,08 ± 0,21 bc, C
	B4	1,76 ± 0,38 ab, B	0,80 ± 0,14 c, B	0,46 ± 0,04 d, C	1,10 ± 0,14 bc, B
	B5	1,57 ± 0,66 ab, AB	0,59 ± 0,19 a, AB	0,38 ± 0,04 a, A	0,93 ± 0,17 a, B
	B6	1,58 ± 0,55 ab, A	0,73 ± 0,21 bc, B	0,47 ± 0,05 d, C	1,04 ± 0,22 b, B
	B7	1,44 ± 0,36 a, AB	0,65 ± 0,14 ab, B	0,46 ± 0,03 d, C	0,99 ± 0,16 ab, B
	B8	1,65 ± 0,42 ab, B	0,73 ± 0,16 bc, B	0,45 ± 0,03 cd, A	1,07 ± 0,18 bc, BC
5	**B1**	1,46 ± 0,31 ab, A	0,63 ± 0,10 bc, A	0,44 ± 0,06 c, C	0,96 ± 0,11 c, A
	B2	1,59 ± 0,46 b, A	0,66 ± 0,13 c, A	0,43 ± 0,06 c, B	0,98 ± 0,13 c, A
	B3	1,32 ± 0,27 ab, A	0,52 ± 0,09 a, A	0,40 ± 0,03 b, AB	0,83 ± 0,10 ab, A
	B4	1,44 ± 0,36 ab, A	0,61 ± 0,12 bc, A	0,43 ± 0,04 c, B	0,87 ± 0,11 ab, A
	B5	1,37 ± 0,38 ab, A	0,50 ± 0,13 a, A	0,37 ± 0,04 a, A	0,80 ± 0,13 a, A
	B6	1,49 ± 0,38 ab, A	0,61 ± 0,12 bc, A	0,41 ± 0,05 bc, A	0,91 ± 0,10 bc, A
	B7	1,23 ± 0,38 a, A	0,52 ± 0,11 a, A	0,43 ± 0,04 c, B	0,84 ± 0,11 ab, A
	B8	1,33 ± 0,33 ab, A	0,57 ± 0,12 ab, AA	0,43 ± 0,04 c, A	0,86 ± 0,13 ab, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement pour chaque parcelle.

Afin de synthétiser l'information issue des données de double compression, des AFD ont été réalisées sur l'ensemble de ces données (Figures 81 et 82) : la première permet de discriminer les dates correspondant à la maturation des baies (B1 à B8) et la seconde discrimine les parcelles.

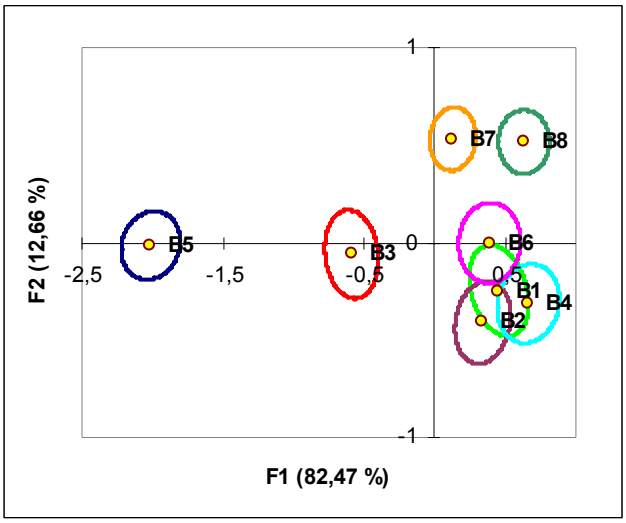


Figure 81 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

Les ellipses des dates B1, B2, B4 et B6 se chevauchent. Ces dates ne sont pas bien discriminées car les lots de raisin présentent sensiblement les mêmes propriétés mécaniques déterminées par double compression. Les dates des prélèvements des cinq parcelles ne sont pas classées d'une manière chronologique ni sur le facteur 1 ni sur le facteur 2. Toutefois les baies aux dates B7 et B8 sont différentes des baies des dates B1 et B2 selon le facteur 2 de l'AFD. En effet, elles sont caractérisées comme étant moins fermes que celles des autres dates, comme illustrent les résultats précédents. Les paramètres corrélés au deuxième facteur sont F1, F2, W1 et W2 (Tableau 80). Le premier facteur est corrélé principalement au paramètre cohésion. Les baies prélevées à la date B5 ont des valeurs moins élevées pour la cohésion que celles des autres dates. Cette observation peut être reliée aux précipitations. La pression de turgescence a pu augmenter et la valeur de la cohésion a diminué.

Tableau 80 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	F1	F2	Grad1	Grad2	W1	W2	Cohésion	Gommeux
Facteur F1	-0,06	-0,04	0,01	-0,05	0,06	0,30	0,53	0,29
Facteur F2	-0,80	-0,79	-0,37	-0,56	-0,88	-0,85	0,49	-0,62

Une seconde AFD est effectuée sur l'ensemble des données de la double compression dans le but de discriminer les groupes des baies appartenant à une même parcelle. La Figure 82 présente la carte factorielle obtenue.

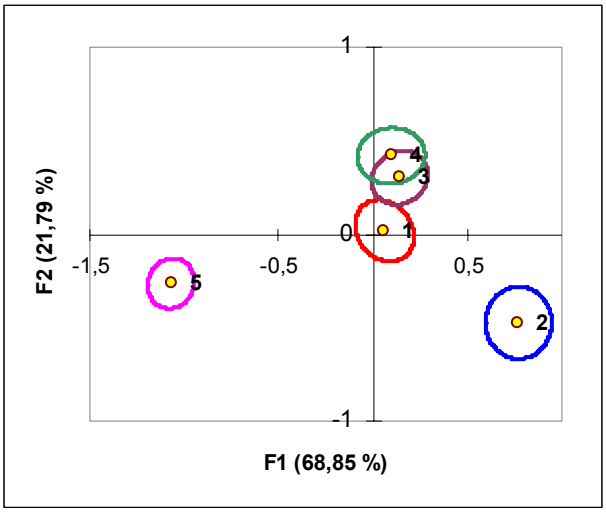


Figure 82 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises, avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Selon le facteur 1, les baies de la parcelle 2 sont différentes des celles de la parcelle 5. Cette séparation est basée essentiellement sur les paramètres F1, F2 et gommeux (Tableau 81). D'après les analyses descriptives (Tableau 79a), les forces nécessaires pour comprimer les baies de la parcelle 2 lors de la première et la seconde compression sont plus élevées (F1= 2,55 ± 0,46 N et F2= 2,13 ± 0,35 N, en moyenne) que celles de la parcelle 5 (F1= 2,32 ± 0,41 N ; F2= 1,93 ± 0,31 N, en moyenne). Le facteur 2 de l'AFD illustre aussi des différences entre les parcelles. Les baies des parcelles 3 et 4 sont en opposition avec les baies de la parcelle 2. En effet les baies de la parcelle 2 sont caractérisées par le paramètre cohésion le moins élevé.

Tableau 81 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de double compression et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008.

	F1	F2	Grad1	Grad2	W1	W2	Cohésion	Gommeux
Facteur F1	0,88	0,91	0,76	0,74	0,76	0,83	-0,17	0,95
Facteur F2	-0,42	-0,37	-0,25	-0,65	-0,44	-0,15	0,79	0,07

Pour le millésime 2008, la double compression permet de différencier certaines dates de prélèvements des autres lors de la maturation, notamment celles qui sont proches de la vendange. Un effet parcelle a également été mis en évidence.

I.1.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008

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 82)**.** Seul l'effet millésime et les interactions associées sont étudiées dans le cas présent. L'effet millésime est significatif pour l'ensemble des paramètres de la double compression au seuil de 1‰. Il est par ailleurs associé au type de parcelle et à la date de prélèvement.

Tableau 82 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les variables de la double compression (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Paramètre	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
F1	<0,001	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001
F2	<0,001	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001
Grad1	<0,001	ns*	<0,001	<0,05	<0,001
Grad2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
W1	<0,001	ns	<0,001	<0,001	<0,001
W2	<0,001	ns	<0,001	<0,01	<0,05
Cohésion	<0,001	ns	<0,001	<0,01	<0,001
Gommeux	<0,001	ns	<0,001	<0,05	<0,001

* : non significatif

Afin de comparer les deux millésimes, une AFD est réalisée. La Figure 83 présente la carte factorielle de l'AFD discriminant les deux millésimes.

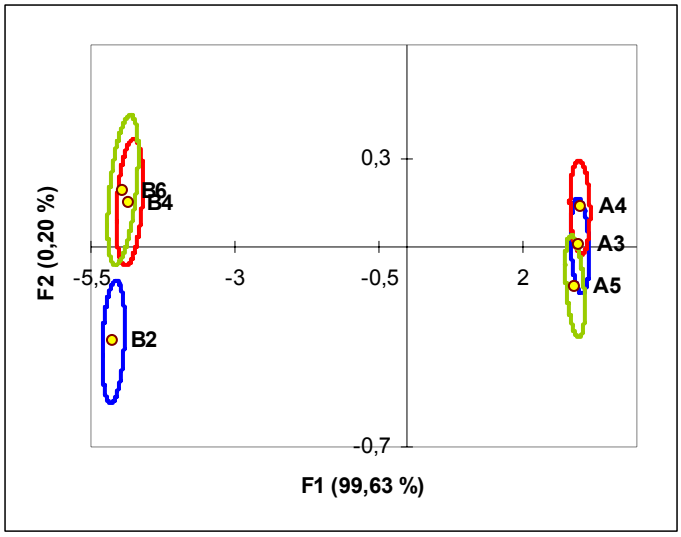


Figure 83 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression.

Le premier facteur différencie nettement les millésimes 2007 et 2008, selon tous les paramètres (R > 0,52), sauf les paramètres Grad2 et Grad1 (R < 0, 31) (Tableau 83). Pour un même stade phénologique, les propriétés mécaniques des baies sont différentes d'un millésime à l'autre. D'une manière générale, l'énergie nécessaire pour comprimer les baies du millésime 2007 lors de la première et la seconde compression est plus élevée : les baies sont plus fermes en 2007 qu'en 2008. La valeur de W1 des baies du millésime 2007 est en moyenne de 54% supérieure à celle de 2008 (3,83 ± 0,84 et à 1,73 ± 0,47 mJ respectivement pour 2007 et 2008). Le deuxième facteur illustre l'évolution des baies selon les dates de prélèvements pour chaque millésime. Les paramètres F1 et F2 sont corrélés à ce facteur (R = -0,81 et –0,78 respectivement). En revanche, pour les deux millésimes, les dates de prélèvements ne sont pas bien classées dans un ordre chronologique.

Tableau 83 : Corrélation des paramètres de double compression aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours des millésimes 2007 et 2008.

	F1	F2	Grad1	Grad2	W1	W2	Cohésion	Gommeux
Facteur F1	0,52	0,58	0,31	0,12	0,80	0,91	0,86	0,86
Facteur F2	-0,81	-0,78	-0,58	-0,87	-0,49	-0,33	0,28	-0,44

D'une manière générale, les baies du millésime 2008 sont moins fermes que celles de 2007. Les baies en 2007 ont pu être d'avantage gorgées d'eau, augmentant ainsi l'énergie nécessaire pour comprimer la baie. Entre juin et octobre, pour les 5 parcelles en moyenne 272,57 ± 45,76 mm de pluie sont tombés en 2007 contre seulement 185,33 ± 54,11 mm en 2008. Toutefois cette hypothèse ne peut être confirmée si et seulement si on disposait de mesures de réservoir utile en eau des sols, du potentiel foliaire des plantes et d'enracinement.

Les résultats confirment que les propriétés mécaniques des baies de raisin déterminées par double compression sont différentes d'un millésime à l'autre.

I.2. La pénétrométrie

Les baies étudiées présentent un comportement identique à celui mentionné dans la littérature. Les courbes force/déformation obtenues lors des tests de pénétrométrie sont similaires à celles de Maury et *al.* (2009). Les valeurs obtenues pour la force maximale de pénétration des baies varient entre 0,25 à 0,33 N pour le millésime 2007 et entre 0,27 à 0,37 N pour le millésime 2008. L'élasticité de la baie mesurée par le paramètre Grad varie de 0,28 à 0,41 N/mm et de 0,25 à 0,37 N/mm respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. L'énergie utile pour la pénétration de la baie présente des valeurs allant de 0,10 à 0,16 mJ et de 0,16 à 0,27 mJ respectivement pour 2007 et 2008. Ces valeurs sont proches de celles mesurées sur le raisin Cabernet Franc par Maury et *al.* (2009) et sur Brachetto par Rolle et *al.* (2009) (F comprise entre 0,2 et 0,7 N). Ces derniers ont utilisé une sonde de 2 mm, une vitesse constante de 1 mm/s et une profondeur de 3 mm.

I.2.1. Mesure de l'hétérogénéité des baies

Une démarche identique à celle de la double compression est réalisée. L'hétérogénéité des propriétés mécaniques des baies déterminée par pénétrométrie est calculée pour chaque lot à partir des mesures individuelles réalisées sur 30 baies différentes pour les deux millésimes 2007 et 2008.

Chaque paramètre 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 84);
- et en fonction de la maturation du raisin (Figure 85);

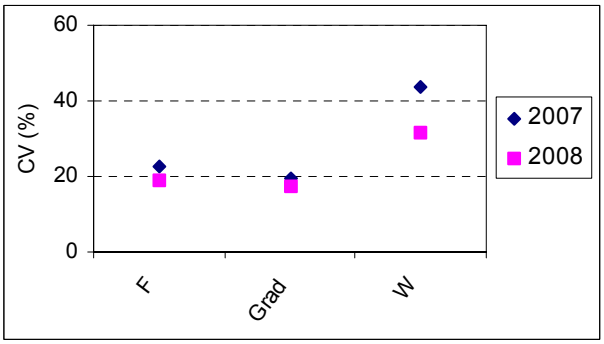


Figure 84 : Les coefficients de variation des baies mesurée par test de pénétrométrie pour les millésimes 2007 et 2008**.**

La Figure 84 présente l'hétérogénéité globale des baies pour les deux millésimes étudiés. Les valeurs des CV sont similaires d'un millésime à l'autre, et l'ordre de grandeur des CV est de 20% pour les paramètres F et Grad. Seul le paramètre W présente un CV supérieur à 20%. Cette variabilité semble toutefois fluctuer selon les baies analysées. Cependant, les trois paramètres sont conservés dans la base de données pour être certain de ne perdre aucune information éventuellement intéressante.

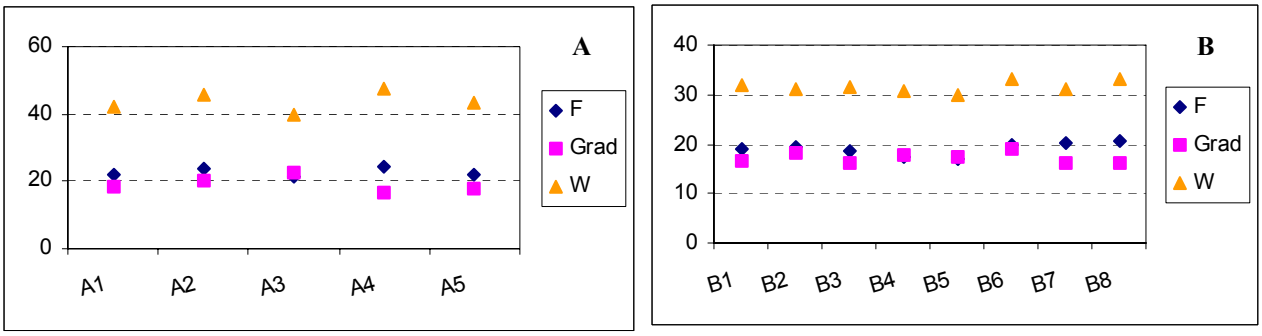


Figure 85 : Evolution des coefficients de variation des baies déterminés suite à un test de pénétrométrie au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B).

La Figure 85 présente les valeurs des CV en (%) pour les millésimes 2007 et 2008 en fonction des dates de prélèvements. On remarque que pour les deux millésimes les CV sont stables

tout au long de la période de l'étude pour tous les paramètres étudiés. Les paramètres F et Grad présentent des CV qui ne dépassent pas 22% pendant la maturation pour les deux millésimes. Toutefois le paramètre W présente des valeurs de CV qui peuvent dépasser 40%.

Les analyses de la texture de la baie par pénétrométrie sont donc répétables au cours de la maturation et prennent en compte l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des baies au sein d'un même lot. Tous les paramètres de pénétrométrie sont conservés pour l'analyse descriptive des données.

I.2.2. Millésime 2007

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 84 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date est significatif au seuil de 1‰ pour les paramètres F et Grad. L'effet parcelle est significatif pour les trois paramètres au seuil de 1‰. De plus, l'interaction n'est pas significative pour tous ces paramètres.

Tableau 84 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la pénétrométrie pour le millésime 2007 (dates A1 à A5).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
F	4,93	<0,001	9,49	<0,001	0,90	ns*
Grad	32,23	<0,001	11,61	<0,001	1,35	ns
W	1,06	ns	11,91	<0,001	0,82	ns

* : non significatif

L'évolution des paramètres F, Grad et W au cours de la maturation du millésime 2007 et pour chaque parcelle est présentée dans le Tableau 85. Une légère diminution du paramètre F en (N) est observée pour toutes les parcelles au cours de la maturation. Cette diminution est seulement significative dans le cas de la parcelle 5. Le paramètre Grad en (N/mm) possède sensiblement, la même cinétique d'évolution que F. Les valeurs minimales sont atteintes à la date A5 (21% par rapport à A1). Le paramètre W en (mJ) ne montre pas d'évolution au cours de la période étudiée. Les résultats obtenus laissent envisager que peu de changements mécaniques des pellicules des baies du raisin ont eu lieu au cours de la maturation pour certaines parcelles de l'étude. Pour l'effet parcelle, les parcelles 2 et 4 peuvent être décrites comme les parcelles ayant les baies dont la dureté de la pellicule est

plus importante à la date A1. En revanche, on n'observe pas de différance significative entre les parcelles selon les paramètres F et W à la fin de la maturation.

Tableau 85 : Evolution des paramètres de pénétrométrie pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	F (N)	Grad (N/mm)	W (mJ)
1	A1	0,30 ± 0,07 a, AB	0,38 ± 0,07 a, AB	0,12 ± 0,05 a, AB
	A2	0,29 ±0,06 a, AB	0,35 ± 0,06 a, A	0,12 ± 0,06 a, AB
	A3	0,30 ± 0,07 a, A	0,37 ± 0,10 a, B	0,12 ± 0,04 a, AB
	A4	0,29 ± 0,07 a, A	0,33 ± 0,06 a, B	0,13 ± 0,06 a, A
	A5	0,28 ± 0,05 a, A	0,33 ± 0,06 a, B	0,12 ± 0,04 a, A
2	A1	0,33 ± 0,08 a, B	0,37 ± 0,07 c, AB	0,14 ± 0,06 a, B
	A2	0,32 ± 0,08 a, B	0,32 ± 0,06 b, A	0,16 ± 0,07 a, B
	A3	0,28 ± 0,07 a, A	0,31 ± 0,06 b, A	0,12 ± 0,07 a, AB
	A4	0,31 ± 0,09 a, A	0,32 ± 0,05 b, AB	0,15 ± 0,07 a, A
	A5	0,28 ± 0,07 a, A	0,28 ± 0,06 a, A	0,14 ± 0,07 a, A
3	A1	0,27 ± 0,06 a, A	0,34 ± 0,06 c, A	0,10 ± 0,04 a, A
	A2	0,27 ± 0,05 a, A	0,31 ± 0,06 bc, A	0,11 ± 0,04 a, A
	A3	0,26 ± 0,06 a, A	0,32 ± 0,08 bc, A	0,10 ± 0,04 a, A
	A4	0,29 ± 0,06 a, A	0,29 ± 0,05 ab, A	0,14 ± 0,06 b, A
	A5	0,25 ± 0,07 a, A	0,28 ± 0,04 a, A	0,10 ± 0,06 a, A
4	A1	0,33 ± 0,08 a, B	0,38 ± 0,06 b, B	0,14 ± 0,07 a, B
	A2	0,31 ± 0,08 a, AB	0,32 ± 0,08 a, A	0,15 ± 0,07 a, AB
	A3	0,30 ± 0,06 a, A	0,32 ± 0,07 a, A	0,14 ± 0,05 a, B
	A4	0,29 ± 0,07 a, A	0,31 ± 0,06 a, AB	0,13 ± 0,07 a, A
	A5	0,29 ± 0,06 a, A	0,30 ± 0,05 a, AB	0,14 ± 0,05 a, A
5	A1	0,30 ± 0,05 b, AB	0,41 ± 0,08 c, B	0,11 ± 0,04 a, AB
	A2	0,27 ± 0,07 ab, AB	0,34 ± 0,07 b, A	0,11 ± 0,06 a, A
	A3	0,29 ± 0,05 ab, A	0,33 ± 0,07 b, A	0,12 ± 0,03 a, AB
	A4	0,27 ± 0,06 ab, A	0,34 ± 0,06 b, B	0,10 ± 0,05 a, A
	A5	0,25 ± 0,05 a, A	0,29 ± 0,05 a, A	0,11 ± 0,05 a, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Afin de synthétiser l'information issue des données de pénétrométrie, des analyses factorielles discriminantes sont réalisées sur l'ensemble des données (Figures 86 et 87) : la première permet de discriminer les dates correspondant à la maturation (A1 à A5) et la seconde a pour but de discriminer les parcelles. La Figure 86 montre la carte factorielle présentant les baies appartenant à une même date de prélèvement. Le premier facteur souligne l'évolution des baies au cours de la période de l'étude. Les ellipses des dates A2, A3 et A4 se chevauchent. En effet selon la mesure de la pénétrométrie, les propriétés

mécaniques des baies évoluent peu au cours de la maturation du millésime 2007. Toutefois, des différences significatives sont notées entre la dernière (A5) et la première date (A1) de prélèvement. Le facteur 1 différencie nettement les baies de la date A1 et celles de la date A5. Le paramètre Grad est corrélé à ce facteur (R= 1).

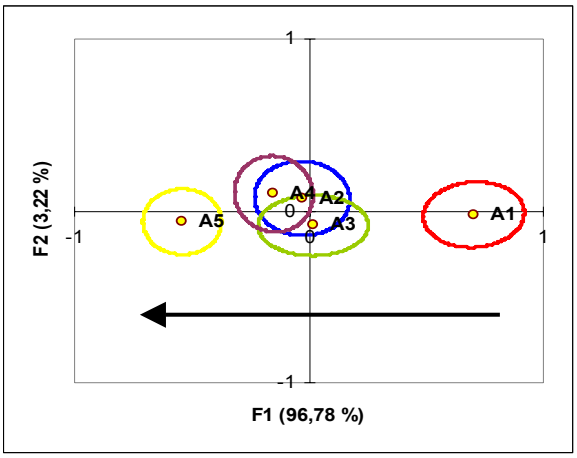


Figure 86 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2007, pour toutes les parcelles.

La Figure 87 présente la carte factorielle obtenue discriminant les groupes des baies appartenant à une parcelle selon les mesures de pénétrométrie.

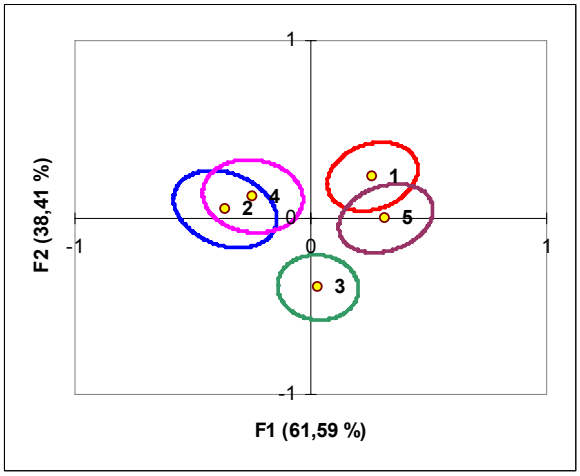


Figure 87 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises, avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Selon le facteur 1, les baies des parcelles 2 et 4 se différencient de celles des parcelles 1 et 5. Cette séparation est basée essentiellement sur le paramètre W (R= -0,82) (Tableau 86). En

effet les pellicules des baies des parcelles 2 et 4 en comparaison avec celles des parcelles 1 et 5, nécessitent plus d'énergie pour être percées.

Tableau 86 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007.

	F	Grad	W
Facteur F1	-0,52	0,52	-0,82
Facteur F2	0,84	0,85	0,57

Pour le millésime 2007, la technique de la pénétrométrie a permis de différencier la première et la dernière date de prélèvement au cours de la maturation de plus cette mesure permet également de discriminer certaines parcelles.

I.2.3. Millésime 2008

Dans le cadre du millésime 2008, une démarche identique à celle de 2007 est appliquée. 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 87 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 pénétrométrie. De plus, l'interaction est également significative sauf dans le cas du paramètre F.

Tableau 87 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la pénétrométrie pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
F	8,22	<0,001	29,49	<0,001	0,79	ns*
Grad	9,43	<0,001	65,20	<0,001	2,92	<0,001
W	5,34	<0,001	14,43	<0,001	1,50	<0,05

* : non significatif

L'évolution des paramètres F, Grad et W au cours de la maturation du millésime 2008 et pour chaque parcelle est présentée dans le Tableau 88. Les valeurs moyennes du paramètre F évoluent au cours de la période de l'étude respectivement pour les parcelles 1, 2, 3, 4 et 5

entre 0,31 et 0,37 ; 0,32 et 0,37 ; 0,30 et 0,37 ; 0,32 et 0,36 ; 0,27 et 0,32 N (Tableau 88). On remarque que pour toutes les parcelles, les valeurs du paramètre F à la date B8 (fin de la maturation) sont inférieures à celles enregistrées à la date B1 (début de la maturation). Toutefois, cette diminution n'est pas significative selon le test de Newman-Keuls pour les parcelles 2 et 4. Les valeurs du paramètre Grad diminuent aussi au cours de la maturation mais cette diminution est peu notable. Le paramètre W varie peu au cours de la période étudiée. D'une manière générale, les pellicules des parcelles 3 et 4 nécessitent plus de force (F) pour être percées alors que celles de la parcelle 5 semblent présenter en moyenne les valeurs les moins importantes (0,30 N) en comparaison avec les autres parcelles.

Tableau 88 : Evolution des paramètres de pénétrométrie pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	F (N)	Grad (N/mm)	W (mJ)
1	B1	0,35 ± 0,07 ab, A	0,35 ± 0,06 b, B	0,20 ± 0,06 a, A
	B2	0,36 ± 0,07 b, B	0,36 ± 0,06 b, C	0,20 ± 0,06 a, B
	B3	0,35 ± 0,07 ab, A	0,34 ± 0,05 b, B	0,21 ± 0,07 a, A
	B4	0,34 ± 0,05 ab, B	0,34 ± 0,07 b, B	0,20 ± 0,05 a, A
	B5	0,37 ± 0,06 b, B	0,37 ± 0,06 b, C	0,22 ± 0,07 a, A
	B6	0,36 ± 0,06 b, B	0,37 ± 0,06 b, C	0,20 ± 0,07 a, B
	B7	0,37 ± 0,06 b, B	0,33 ± 0,04 b, C	0,24 ± 0,06 a, AB
	B8	0,31 ± 0,06 a, B	0,30 ± 0,03 a, B	0,20 ± 0,07 a, A
2	B1	0,35 ± 0,07 a, A	0,35 ± 0,06 b, B	0,20 ± 0,06 ab, A
	B2	0,34 ± 0,06 a, B	0,28 ± 0,05 a, A	0,24 ± 0,06 b, B
	B3	0,35 ± 0,08 a, A	0,33 ± 0,06 b, B	0,22 ± 0,09 ab, A
	B4	0,35 ± 0,06 a, B	0,34 ± 0,06 b, B	0,21 ± 0,05 ab, A
	B5	0,37 ± 0,06 a, B	0,35 ± 0,08 b, BC	0,22 ± 0,07 ab, A
	B6	0,34 ± 0,08 a, B	0,32 ± 0,07 ab, B	0,21 ± 0,08 ab, B
	B7	0,33 ± 0,06 a, AB	0,33 ± 0,06 b, C	0,20 ± 0,06 ab, A
	B8	0,32 ± 0,06 a, B	0,32 ± 0,06 ab, B	0,19 ± 0,05 a, A
3	B1	0,32 ± 0,07 a, A	0,29 ± 0,07 b, A	0,21 ± 0,07 a, A
	B2	0,34 ± 0,06 ab, B	0,28 ± 0,05 ab, A	0,24 ± 0,06 ab, B
	B3	0,34 ± 0,06 ab, A	0,30 ± 0,05 ab, A	0,22 ± 0,07 ab, A
	B4	0,31 ± 0,07 a, AB	0,27 ± 0,04 ab, A	0,22 ± 0,08 a, A
	B5	0,37 ± 0,06 b, B	0,29 ± 0,04 ab, A	0,27 ± 0,06 b, B
	B6	0,32 ± 0,05 a, B	0,29 ± 0,05 ab, B	0,20 ± 0,05 a, B
	B7	0,33 ± 0,06 a, AB	0,27 ± 0,05 ab, A	0,23 ± 0,07 a, AB
	B8	0,30 ± 0,06 a, B	0,26 ± 0,04 a, A	0,21 ± 0,06 a, A
4	B1	0,34 ± 0,07 a, A	0,34 ± 0,05 a, B	0,19 ± 0,07 a, A
	B2	0,35 ± 0,08 a, B	0,33 ± 0,06 a, B	0,22 ± 0,08 ab, B
	B3	0,36 ± 0,06 a, A	0,31 ± 0,05 a, AB	0,25 ± 0,07 ab, A
	B4	0,35 ±0,07 a, B	0,32 ± 0,06 a, B	0,22 ± 0,09 ab, A
	B5	0,36 ± 0,06 a, B	0,33 ± 0,05 a, B	0,23 ± 0,07 ab, A
	B6	0,33 ± 0,09 a, B	0,32 ± 0,08 a, B	0,21 ± 0,07 ab, B
	B7	0,36 ± 0,09 a, B	0,31 ± 0,05 a, BC	0,26 ± 0,10 b, B
	B8	0,32 ± 0,07 a, B	0,30 ± 0,05 a, B	0,21 ± 0,07 ab, A
5	B1	0,31 ± 0,05 b, A	0,29 ± 0,04 bc, A	0,19 ± 0,06 ab, A
	B2	0,30 ± 0,06 ab, A	0,32 ± 0,06 d, B	0,16 ± 0,07 a, A
	B3	0,32 ± 0,04 b, A	0,28 ± 0,04 bc, A	0,21 ± 0,05 b, A
	B4	0,29 ± 0,04 ab, A	0,28 ± 0,04 bc, A	0,18 ± 0,04 ab, A
	B5	0,32 ± 0,06 b, B	0,30 ± 0,05 c, A	0,20 ± 0,07 ab, A
	B6	0,27 ± 0,05 a, A	0,26 ±0,04 ab, A	0,16 ± 0,05 a, A
	B7	0,30 ± 0,06 ab, A	0,28 ± 0,04 bc, AB	0,19 ± 0,05 ab, A
	B8	0,27 ± 0,06 a, A	0,25 ± 0,04 a, A	0,18 ± 0,07 ab, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Des AFD ont été réalisées dans un premier temps afin d'établir une tendance générale en ce qui concerne l'évolution des propriétés mécaniques des baies au cours de la maturation par mesure de pénétrométrie et dans un deuxième temps à fin de différencier les parcelles. Les Figures 88 et 89 présentent les cartes factorielles obtenues. Les résultats de l'AFD discriminant les dates de prélèvements sont caractérisés par des ellipses qui se chevauchent. Toutefois les baies de la date B7 et de la date B8 sont bien discriminées et se distinguent des baies des autres dates selon le facteur 1 qui est corrélé aux paramètres F (R = 0,76) et Grad (R = 0,87) (Tableau 89).

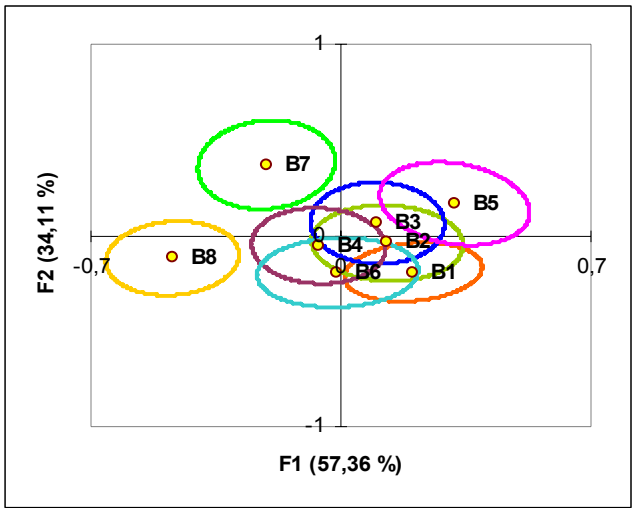


Figure 88 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

Le second facteur est corrélé au paramètre W (R = 0,84). L'énergie nécessaire pour percer les pellicules des baies lors de la date B7 et en moindre mesure celles de la date B5 est plus importante que celle enregistrée pour les autres dates.

Tableau 89 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	F	Grad	W
Facteur F1	0,76	0,87	0,29
Facteur F2	0,61	0,08	0,84

La Figure 89 présente la carte factorielle discriminant les groupes des baies appartenant à une parcelle. Les baies des parcelles 3 et 5 se distinguent des baies des autres parcelles selon

le facteur F1. Cette séparation est basée essentiellement sur le paramètre Grad (R = 1) (Tableau 90). En effet les pellicules des parcelles 3 et 5 présentent des valeurs du paramètre Grad relativement plus élevées que les autres parcelles.

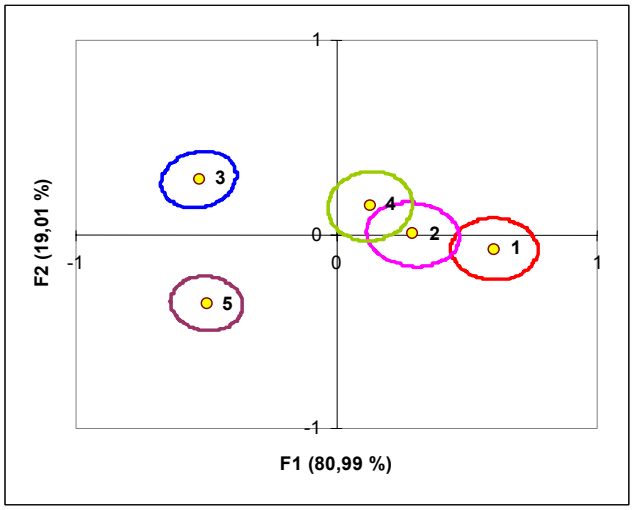


Figure 89 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises, avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Le facteur 2 corrélé aux paramètres W (R = 0,97) et F (R = 0,81) différencie toutefois nettement les baies de la parcelle 3 de celles de la parcelle 5.

Tableau 90 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de pénétrométrie et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008.

	F	Grad	W
Facteur F1	0,59	1,00	0,10
Facteur F2	0,81	0,01	0,97

Pour le millésime 2008, comme pour la double compression, la pénétrométrie permet de différencier certaines dates de prélèvements lors de la maturation mais souligne essentiellement la différence entre le début et la fin de la maturation. L'effet parcelle est également mis en évidence.

I.2.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008

Pour analyser l'effet millésime sur les propriétés mécaniques des pellicules du raisin mesurées par pénétrométrie, une analyse de variance à trois facteurs est réalisée selon le modèle suivant **paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle** (Tableau 91). L'effet millésime est significatif au seuil de 1‰ pour les paramètres F et W. L'effet millésime est associé à l'effet parcelle sauf en ce qui concerne le paramètre W. L'effet millésime n'est pas associé à l'effet date sauf en ce qui concerne le paramètre Grad.

Tableau 91 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les paramètres de pénétrométrie (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Paramètre	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
F	<0,001	ns*	<0,001	ns	<0,01
Grad	ns	<0,001	<0,001	<0,05	<0,01
W	<0,001	ns	<0,001	ns	ns

* : non significatif

Pour comparer les deux millésimes, une AFD est réalisée sur l'ensemble des données communes aux deux millésimes. La Figure 90 présente la carte factorielle discriminant les deux millésimes ainsi que les dates de prélèvements. Le premier facteur différencie nettement les deux millésimes selon essentiellement le paramètre W (Tableau 92). Les propriétés mécaniques des baies sont différentes d'un millésime à l'autre. L'énergie nécessaire pour percer les pellicules des baies du millésime 2008 est plus importante que celle enregistrée lors du millésime 2007. La valeur de W des pellicules des baies du millésime 2008 est en moyenne de 42% supérieure à celle trouvée en 2007 : elle équivaut à 0,12 ± 0,02 et à 0,21 ± 0,02 mJ respectivement pour 2007 et 2008. Toutefois cette différence observée ne semble pas être en relation directe avec le poids des pellicules des baies. Les valeurs moyennes calculées pour les deux millésimes (4 parcelles, 3 dates) sont de 0,26 ± 0,03 mg et 0,25 ± 0,01 mg respectivement pour 2007 et 2008 (Annexe 3, Tableaux 1a et 1b). A ce titre, des mesures de l'épaisseur de la pellicule auraient été intéressantes afin d'appréhender ces différences entre millésimes.

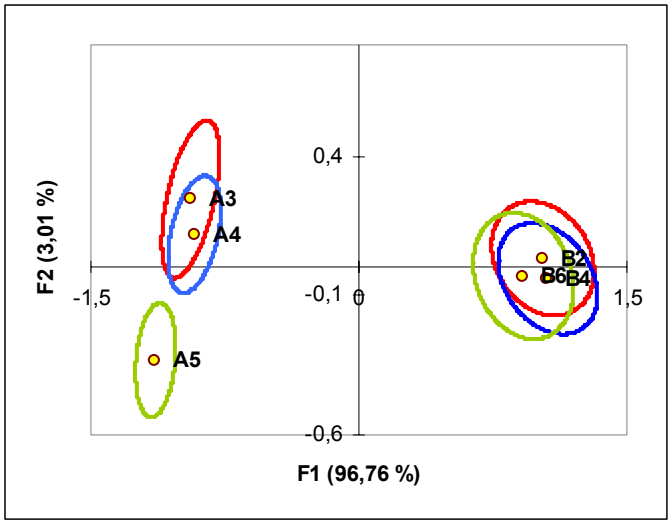


Figure 90 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les propriétés mécaniques de la baie déterminées par pénétrométrie.

Le deuxième facteur illustre l'évolution des baies du millésime 2007 par le paramètre Grad. Pour le millésime 2008, les ellipses se chevauchent, les baies à ces dates ont à priori les mêmes propriétés mécaniques mesurées par pénétrométrie.

Tableau 92 : Corrélation des paramètres de pénétrométrie aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008**.**

	F	Grad	W
Facteur F1	0,45	0,01	0,72
Facteur F2	0,25	0,96	-0,16

Ces résultats confirment que les propriétés mécaniques des baies de raisin déterminées par test de pénétrométrie sont différentes d'un millésime à l'autre.

I.3. La compression destructive des pépins

Une démarche identique à celle de la double compression et de la pénétrométrie est réalisée sur pépins entiers. Les pépins étudiés présentent un comportement identique à celui mentionné dans la littérature (Letaief, 2007) (Figure 38). Les valeurs obtenues moyennes de Ffrac sont de 44,85 ± 2,72 et 56,19 ± 2,46 N respectivement pour 2007 et 2008. Wfrac, quant à lui affiche des valeurs moyennes de l'ordre de 8,68 ± 0,86 et 16,10 ± 1,59 N/mm respectivement pour les millésimes 2007 et 2008. Le paramètre Gradinit présente des valeurs

moyennes pouvant atteindre 107,33 N/mm. Les valeurs trouvées ici sont ainsi du même ordre de grandeur que celles mentionnées pour d'autres variétés tels que Pinot noir, Nebbiolo et Cabernet sauvignon par Letaief et *al.* (2008b) ou Barbera par Torchio et *al.* (2010). Les auteurs ont utilisé une sonde de 35 mm, une vitesse constante de 1 mm/s et une compression à 50% de la hauteur de l'échantillon. Toutefois, il n'est pas aisé de comparer le reste des variables vu l'absence de références par rapport à ce sujet.

I.3.1. Mesure de l'hétérogénéité des pépins

L'hétérogénéité est calculée pour chaque lot à partir des mesures individuelles réalisées sur 50 et 30 pépins différents respectivement pour le millésime 2007 et 2008. Le CV en (%) renseigne donc à la fois sur la précision de la mesure ainsi que sur l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des pépins des baies au sein d'un même lot.

Chaque paramètre de compression destructive 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 91);
- et en fonction de la maturation (Figure 92).

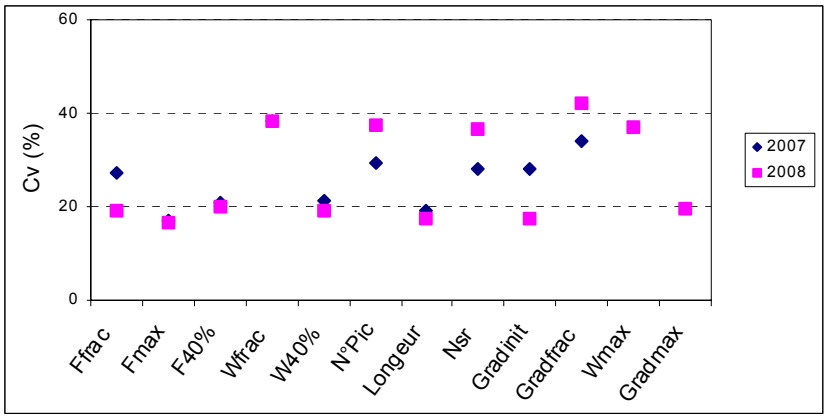


Figure 91 : Coefficients de variation (CV) des pépins mesurés par test de compression destructive pour les millésimes 2007 et 2008.

La Figure 91 présente l'hétérogénéité des pépins pour les deux millésimes étudiés. L'ordre de grandeur des CV est au-dessus de 19% pour tous les paramètres étudiés. Cependant, tous les paramètres sont conservés dans la base de données pour être certain de ne perdre

aucune information intéressante. L'hétérogénéité des pépins sera ainsi prise en compte lors de l'interprétation des résultats.

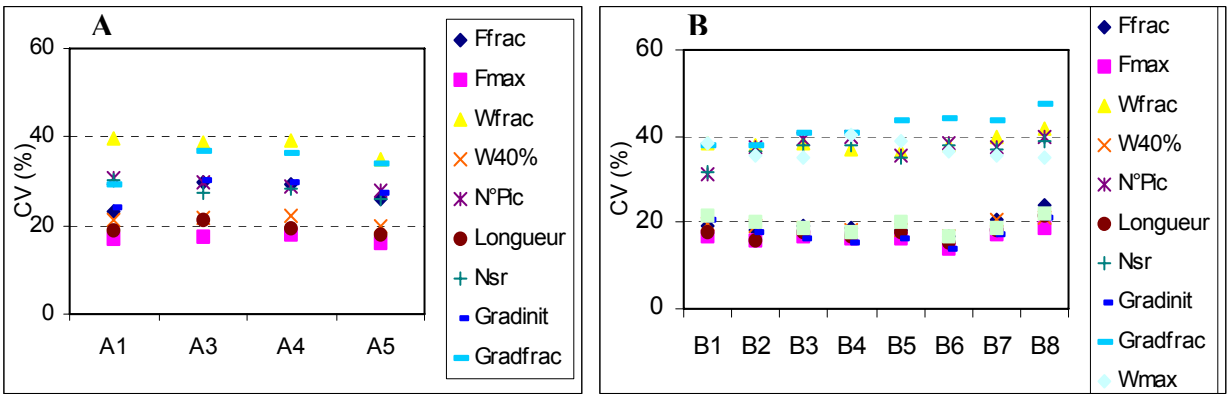


Figure 92 : Evolution des coefficients de variation des pépins suite à l'analyse par compression destructive au cours de la maturation du raisin pour les millésimes 2007 (A) et 2008 (B).

La Figure 92 présente les valeurs des CV pour les millésimes 2007 et 2008 en fonction des dates de prélèvements. On remarque que pour les deux millésimes, les CV sont stables tout au long de la période de l'étude pour tous les paramètres étudiés.

Les analyses de la texture des pépins par compression destructive prennent en compte l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des pépins au sein d'un même lot. L'ensemble des paramètres est conservé pour l'analyse descriptive des données.

I.3.2. Millésime 2007

Pour mettre en évidence l'effet de la parcelle et de la date de prélèvement sur les propriétés mécaniques des pépins, une analyse de variance à deux facteurs est effectuée selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle**. Le Tableau 93 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date n'est pas significatif au seuil de 5% pour les paramètres F40%, N°Pic et Nsr. L'effet parcelle est significatif au seuil de 5% pour tous les paramètres à l'exception du paramètre N°Pic. L'interaction date x parcelle est significative au seuil de 5% pour les paramètres Fmax, F40%, W40%, Longueur et Gradinit. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de la maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableaux 94a et 94b).

Tableau 93 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la compression destructive des pépins pour le millésime 2007 (dates A1, A3, A4 et A5).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Ffrac	5,98	<0,001	3,08	<0,05	1,30	ns
Fmax	3,96	<0,01	14,38	<0,001	3,91	<0,001
F40%	2,19	ns*	18,74	<0,001	3,99	<0,001
Wfrac	5,43	<0,001	9,22	<0,001	0,68	ns
W40%	6,95	<0,001	6,68	<0,001	2,59	<0,01
N°Pic	1,04	ns	1,95	ns	1,74	ns
Longueur	17,86	<0,001	3,04	<0,05	1,91	<0,05
Nsr	0,36	ns	3,01	<0,05	1,61	ns
Gradinit	12,93	<0,001	7,03	<0,001	2,99	<0,001
Gradfrac	3,77	<0,05	5,90	<0,001	1,48	ns

* : non significatif

L'évolution des propriétés mécaniques des pépins au cours de la maturation du millésime 2007 est donnée dans les Tableaux 94a et 94b. La force à la première fracture (Ffrac) en (N) augmente généralement au cours de la maturation. Cette augmentation est non significative dans le cas des parcelles 1, 2 et 5. Une augmentation significative de ce paramètre est notée à la date A5 selon le test de Newman-Keuls pour les parcelles 3 et 4. La force maximale enregistrée (Fmax) ainsi que la force à 40% de déformation ou (F40%) en (N) augmentent aussi au cours de la période de l'étude. Les pépins se durcissent au cours de la maturation et nécessitent plus de force pour être comprimés. Alors que l'on note une légère augmentation significative de l'énergie liée à la force à la fracture (Wfrac) en (mJ) au cours de la maturation pour les parcelles 3 et 4, ce paramètre n'évolue pas significativement au cours de la période de l'étude pour les parcelles 1, 2 et 5. Pour le paramètre (W40%) en (mJ), bien que l'on puisse noter une légère augmentation au cours de la maturation, on n'observe pas globalement de différences significatives entre les différentes dates de prélèvements (Tableau 94a).

Tableau 94a : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles**.**

Parcelle	Date	Ffrac (N)	Fmax (N)	F40% (N)	Wfrac (N/mm)	W40% (N/mm)
1	A1	45,29 ± 6,83 a, A	56,62 ± 6,53 a, A	50,45 ± 8,36 a, AB	8,89 ± 2,30 a, AB	39,62 ± 6,57 a, A
	A3	45,36 ± 11,81 a, A	53,80 ± 10,69 a, A	48,82 ± 11,04 a, B	8,34 ± 3,19 a, A	38,88 ± 8,88 a, A
	A4	43,79 ± 14,38 a, A	55,68 ± 11,03 a, B	50,22 ± 10,51 a, B	8,20 ± 3,55 a, A	38,98 ± 9,03 a, B
	A5	49,98 ± 13,71 a, B	63,46 ± 9,66 b, D	57,73 ± 12,26 b, D	8,50 ± 3,11 a, A	45,10 ± 9,34 b, C
2	A1	42,77 ± 12,26 a, A	51,76 ± 12,74 ab, A	47,29 ± 13,58 b, AB	9,00 ± 4,01 a, AB	36,10 ± 10,14 a, A
	A3	44,81 ± 14,48 a, A	55,68 ± 10,31 b, A	49,47 ± 8,96 b, B	8,39 ± 3,17 a, A	40,48 ± 9,87 a, A
	A4	44,76 ± 10,58 a, A	54,38 ± 9,07 ab, B	49,94 ± 9,13 b, B	8,49 ± 2,62 a, A	38,59 ± 7,51 a, B
	A5	41,71 ± 14,34 a, A	49,57 ± 8,52 a, A	42,53 ± 9,83 a, A	8,48 ± 3,88 a, A	36,73 ± 7,82 a, A
3	A1	42,59 ± 11,89 a, A	52,72 ± 9,40 ab, A	46,21 ± 8,88 a, A	8,09 ± 4,01 ab, A	38,08 ± 8,47 b, A
	A3	40,72 ± 16,29 a, A	51,86 ± 10,10 ab, A	43,77 ± 11,06 a, A	7,01 ± 3,33 a, A	38,27 ± 9,28 b, A
	A4	40,99 ± 14,28 a, A	49,95 ± 9,29 a, A	43,61 ± 9,34 a, A	7,49 ± 3,32 ab, A	33,63 ± 8,29 a, A
	A5	48,10 ± 12,79 b, B	55,44 ± 9,04 b, B	47,16 ± 10,11 a, B	8,78 ± 2,78 b, A	39,27 ± 7,83 b, AB
4	A1	44,90 ± 10,97 a, A	56,53 ± 8,22 ab, A	49,50 ± 9,60 ab, AB	10,16 ± 4,91 ab, B	39,78 ± 7,58 a, A
	A3	44,90 ± 8,55 a, A	54,47 ± 9,13 a, A	48,83 ± 10,81 a, B	8,85 ± 2,45 a, A	39,44 ± 7,87 a, A
	A4	46,16 ± 11,42 a, A	58,05 ± 10,04 ab, B	53,11 ± 11,08 ab, B	9,42 ± 3,57 ab, A	40,53 ± 8,59 a, B
	A5	50,40 ± 8,78 b, B	60,04 ± 9,83 b, CD	54,50 ± 11,09 b, CD	10,93 ± 3,18 b, B	42,84 ± 7,80 a, BC
5	A1	44,27 ± 8,90 a, A	56,96 ± 9,35 a, A	52,04 ± 8,42 a, B	8,98 ± 2,70 a, AB	39,01 ± 7,96 a, A
	A3	44,74 ± 14,70 a, A	57,44 ± 8,15 a, A	51,85 ± 9,91 a, B	8,24 ± 3,73 a, A	39,63 ± 6,82 a, A
	A4	42,39 ± 13,71 a, A	57,35 ± 10,27a, B	53,43 ± 9,85 a, B	8,11 ± 3,29 a, A	37,57 ± 8,33 a, B
	A5	48,34 ± 11,86 a, B	57,85 ± 8,68 a, BC	51,67 ± 11,61 a, C	9,17 ± 3,10 a, B	41,44 ± 7,54 a, BC

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 50 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Le nombre des pics de la courbe (N°pic) ainsi que le nombre des ruptures spatiales (Nsr) en (mm^{-1}) n'évoluent pas significativement au cours de la maturation du millésime 2007 et ceci pour les 5 parcelles étudiées (Tableau 94b). Le paramètre (Longueur) en (mm) augmente significativement au cours de la maturation pour les parcelles 1, 3, 4 et 5. La pente initiale associée au cycle de compression (Gradinit) en (N/mm) n'évolue pas significativement pour les parcelles 2 et 3 et augmente d'une manière significative au cours de la période de l'étude pour les parcelles 1, 4 et 5. Bien que l'on note une augmentation au cours de la maturation de la pente associée à la force à la première fracture (Gradfrac) en (N/mm), cette augmentation n'est significative que pour les parcelles 3, 4 et 5.

Tableau 94b : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2007, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	N°Pic (-)	Longueur (mm)	Nsr (mm^{-1})	Gradinit (N/mm)	Gradfrac (N/mm)
1	A1	4,38 ± 1,44 a, A	89,74 ±12,23 a, A	3,68 ± 1,18 a, A	84,31 ± 16,43 a, AB	123,33 ± 26,07 a, B
	A3	5,02 ± 1,50 a, A	92,79 ± 20,40 a, A	4,30 ± 1,25 a, A	97,48 ± 28,11 a, A	122,58 ± 39,01 a, A
	A4	4,78 ± 1,34 a, A	90,57 ± 16,68 a, A	4,12 ± 1,22 a, A	87,30 ± 30,78 a, A	117,43 ± 45,13 a, A
	A5	4,70 ± 1,33 a, A	108,46 ± 20,12 b, B	4,05 ± 1,06 a, A	113,04 ± 33,51 b, C	144,59 ± 47,49 b, C
2	A1	4,50 ± 1,36 a, A	84,61 ± 21,93 a, AB	3,87 ± 1,22 a, AB	82,86 ± 22,94 a, AB	96,60 ± 40,36 a, A
	A3	4,80 ± 1,36 a, A	93,33 ± 24,88 a, A	3,94 ± 1,05 a, A	90,14 ± 28,48 a, A	116,40 ± 40,59 b, A
	A4	5,00 ± 1,43 a, A	89,68 ± 14,62 a, A	4,22 ± 1,14 a, A	89,80 ± 21,30 a, A	113,62 ± 32,91 ab, A
	A5	5,10 ± 1,49 a, A	90,33 ± 18,00 a, A	4,11 ± 1,10 a, A	81,08 ± 27,18 a, A	104,30 ± 37,83 ab, A
3	A1	5,48 ± 1,55 a, B	89,44 ± 18,02 ab, C	4,68 ± 1,22 a, C	90,50 ± 22,80 a, B	111,39 ± 36,07 a, B
	A3	5,18 ± 1,29 a, A	92,97 ± 19,92 ab, A	4,33 ± 0,97 a, A	90,41 ± 36,31 a, A	113,71 ± 52,76 a, A
	A4	4,78 ± 1,27 a, A	84,86 ± 19,90 a, A	4,24 ± 1,12 a, A	85,40 ± 29,65 a, A	112,74 ± 45,43 a, A
	A5	4,94 ± 1,25 a,	97,71 ± 18,88 b, A	4,20 ± 1,05 a, A	98,48 ± 26,11 a, B	123,60 ± 42,58 a, AB
4	A1	4,80 ± 1,55 a, AB	89,56 ± 13,46 a, AB	3,86 ± 1,20 a, AB	74,41 ± 17,01 a, A	114,70 ± 30,66 a, B
	A3	5,12 ± 1,89 a, A	92,77 ± 14,24 ab, A	4,11 ± 1,42 a, A	83,15 ± 15,80 b, A	120,87 ± 38,76 a, A
	A4	5,08 ± 1,69 a, A	91,75 ± 16,77 ab, A	4,21 ± 1,33 a, A	85,80 ± 21,02 b, A	122,81 ± 37,81 a, A
	A5	4,98 ± 1,61 a, A	98,91 ± 16,47 b, A	4,09 ± 1,18 a, A	89,11 ± 17,55 b, AB	121,08 ± 42,12 a, AB
5	A1	5,14 ± 1,60 a, AB	85,21 ± 16,71 a, BC	4,33 ± 1,35 a, BC	79,38 ± 19,29 a, A	117,04 ± 32,62 a, B
	A3	5,06 ± 1,43 a, A	95,23 ± 18,81 b, A	4,27 ± 1,09 a, A	91,43 ± 28,84 ab, A	118,65 ± 46,28 a, A
	A4	4,52 ± 1,20 a, A	89,69 ± 18,07 ab, A	4,00 ± 1,06 a, A	84,63 ± 27,09 a, A	110,37 ± 49,33 a, A
	A5	5,08 ± 1,23 a, A	97,04 ± 14,72 b, A	4,28 ± 0,98 a, A	97,92 ± 26,56 b, B	128,01 ± 42,00 a, BC

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 50 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Pour résumer graphiquement les résultats instrumentaux obtenus et mieux faire ressortir des tendances générales, des AFD sont réalisées. La Figure 93 présente la carte factorielle des échantillons appartenant à une date de prélèvement à partir des paramètres issus de la compression destructive des pépins.

Les comportements mécaniques des pépins des baies à la date A1 sont différents de ceux à la date A5 selon le premier facteur. Cette séparation est essentiellement basée sur les paramètres Longueur (R = 0,72) et Gradinit (R = 0,62) (Tableau 95).

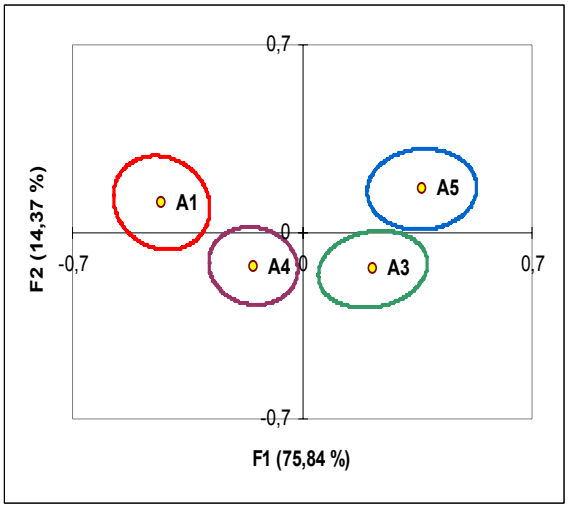


Figure 93 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive, millésime 2007, toutes parcelles comprises.

Les dates de prélèvements ne sont pas classées de manière chronologique ni sur le facteur 1 ni sur le facteur 2. Le facteur 2, corrélé essentiellement au paramètre Wfrac (Tableau 95), différencie les pépins des dates A1 et A5 de ceux des dates A3 et A4.

Tableau 95 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2007.

	Ffrac	Fmax	Wfrac	W40%	Longueur	Gradinit	Gradfrac
Facteur F1	0,31	0,21	-0,02	0,38	0,72	0,62	0,33
Facteur F2	0,68	0,53	0,92	0,60	0,52	0,24	0,23

La Figure 94 présente la carte factorielle des groupes de pépins appartenant à une parcelle à partir des paramètres issus de la compression destructive des pépins. Les pépins des baies des parcelles 4 et 5 se différencient essentiellement de ceux des parcelles 2 et 3 selon le facteur 1. Le facteur 1 est corrélé principalement aux paramètres F40% (R = 0,53) et Wfrac (R =0,47).

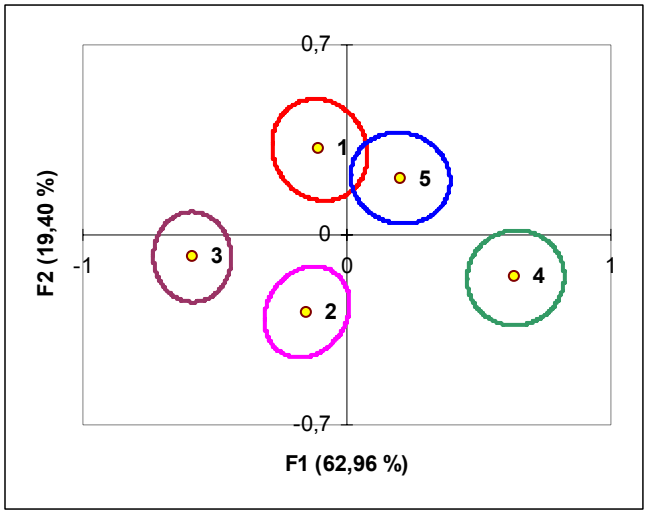


Figure 94 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive, millésime 2007, toutes dates de prélèvements comprises. avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Les baies des parcelles 1 et 5 s'apposent aux baies des parcelles 2, 3 et 4 selon le facteur 2. Cette séparation est basée essentiellement sur les paramètres Fmax (R = 0,69) et F40% (R = 0,72) (Tableau 96). Les pépins des parcelles 1 et 5 semblent être plus durs et nécessitent plus de force pour être comprimés.

Tableau 96 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2007**.**

	Ffrac	Fmax	F40%	Wfrac	W40%	Longueur	Nsr	Gradinit	Gradfrac
Facteur F1	0,23	0,45	0,53	0,47	0,32	0,08	-0,15	-0,27	0,11
Facteur F2	0,21	0,69	0,72	-0,19	0,36	0,35	0,02	0,53	0,56

Pour le millésime 2007, la compression destructive des pépins souligne l'évolution des pépins au cours de maturation : le pépin est de plus en plus dur et résistant à la compression. L'effet parcelle est également nettement identifié.

I.3.3. Millésime 2008

Des analyses de variance à deux facteurs sont effectuées selon le modèle suivant : **paramètre = date + parcelle + date x parcelle** pour mettre en évidence l'effet de la parcelle et de la date de prélèvement sur les propriétés mécaniques des pépins. Le Tableau 97 présente les valeurs de Fischer et les probabilités associées. L'effet date est significatif au seuil de 5% seulement pour les paramètres Fmax, W40%, N°Pic, Nsr et Gradmax. L'effet parcelle est significatif pour tous les paramètres à l'exception du paramètre Ffrac et Gradfrac au seuil de 5%. L'interaction date x parcelle est significative au seuil de 5% pour les paramètres Wfrac, W40%, Gradinit et Gradmax. Pour la suite des analyses, les résultats obtenus pour les différentes dates de suivi de maturation sont présentés pour chaque parcelle (Tableaux 98a et 98b).

Tableau 97 : Valeurs de Fisher et probabilités associées aux analyses de variance à deux facteurs sur les paramètres de la compression destructive des pépins pour le millésime 2008 (dates B1 à B8).

Paramètre	Date		Parcelle		Date x Parcelle	
	F-ratio	p	F-ratio	p	F-ratio	p
Ffrac	1,04	ns*	3,76	<0,01	1,24	ns
Fmax	2,06	<0,05	0,92	ns	1,27	ns
F40%	1,79	ns	5,71	<0,001	1,10	ns
Wfrac	1,46	ns	5,75	<0,001	1,53	<0,05
W40%	2,56	<0,05	3,41	<0,01	2,14	<0,001
Wmax	1,93	ns	3,21	<0,05	1,41	ns
N°Pic	2,26	<0,05	6,75	<0,001	1,36	ns
Longueur	1,60	ns	9,43	<0,001	1,30	ns
Nsr	2,14	<0,05	5,15	<0,001	1,16	ns
Gradinit	1,27	ns	14,41	<0,001	1,58	<0,01
Gradfrac	0,34	ns	0,78	ns	0,87	ns
Gradmax	2,56	<0,05	8,99	<0,001	1,77	<0,05

* : non significatif

Si les différences déterminées par l'ANOVA entre les dates de prélèvements sont significatives pour certains paramètres, l'analyse plus détaillée des données par le test de Newman-Keuls fait apparaître d'autres informations. Globalement, les 12 paramètres de la compression destructive des pépins n'évoluent pas significativement au cours du dernier mois de maturation du millésime 2008 pour les 5 parcelles étudiées (Tableaux 98a et 98b).

Ceci va de pair avec l'évolution du poids des pépins au cours de la maturation (Tableau 1b, Annexe 3). En effet, pour les 5 parcelles, le poids des pépins au cours de la maturation du millésime 2008 n'évolue pas significativement selon le test de Newman-Keuls. Toutefois la teneur en eau des pépins décroît d'une façon régulière au fur et à mesure que la maturité avance (Tableau 1b, Annexe 3). La teneur en eau des pépins diminue de 17,7% ; 17,4% ; 6,2% ; 15% et 11,4% au cours de cette période respectivement pour les parcelles 1,2, 3, 4 et 5. Cela laisse supposer donc qu'à partir d'un certain seuil de maturation, les propriétés mécaniques des pépins déterminés par compression destructive sont moins dépendantes de la teneur en eau de ces derniers et que d'autres phénomènes peuvent être impliqués.

Tableau 98a : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	Ffrac (N)	Fmax (N)	F40% (N)	Wfrac (mJ)	W40% (mJ)	Wmax (mJ)
1	B1	51,30 ± 6,03 a, A	58,85 ± 8,03 a, A	52,54 ± 9,99 a, A	12,38 ± 3,38 a, A	39,93 ± 7,47 a, A	28,52 ± 12,57 a, A
	B2	54,54 ± 7,92 a, A	61,76 ± 7,88 a, A	57,04 ± 8,16 a, A	14,93 ± 5,42 a, A	41,61 ± 7,49 a, A	30,79 ± 12,08 a, A
	B3	56,49 ± 10,61 a, A	63,70 ± 9,48 a, A	59,06 ± 11,26 a, A	15,70 ± 5,98 a, A	42,07 ± 6,93 a, A	33,70 ± 10,27 a, A
	B4	54,53 ± 9,89 a, A	59,43 ± 9,46 a, A	55,39 ± 10,44 a, A	14,93 ± 5,91 a, A	38,38 ± 7,03 a, A	28,07 ± 10,66 a, A
	B5	51,94 ± 8,23 a, A	58,88 ± 9,91 a, A	54,56 ± 10,38 a, A	13,00 ± 5,17 a, A	39,10 ± 6,89 a, A	31,30 ± 10,11 a, A
	B6	53,93 ± 7,89 a, A	61,41 ± 8,32 a, A	58,28 ± 9,49 a, B	14,10 ± 5,71 a, B	42,41 ± 5,32 a, A	35,34 ± 10,89 a, A
	B7	57,68 ± 10,42 a, A	63,92 ± 9,58 a, A	57,94 ± 11,46 a, A	16,45 ± 6,13 a, B	43,28 ± 5,86 a, A	33,76 ± 11,00 a, A
	B8	53,67 ± 12,63 a, A	61,39 ± 11,63 a, A	56,95 ± 11,87 a, AB	15,27 ± 7,13 a, A	39,97 ± 8,07 a, A	30,63 ± 11,33 a, A
2	B1	56,25 ± 12,06 a, A	62,01 ± 10,35 a, A	56,06 ± 8,97 a, A	15,96 ± 6,42 a, A	42,19 ± 7,49 a, A	32,15 ± 10,67 a, A
	B2	57,56 ± 9,76 a, A	63,92 ± 10,34 a, A	57,50 ± 10,96 a, A	16,34 ± 5,61 a, A	43,79 ± 8,50 a, A	31,52 ± 8,91 a, A
	B3	58,22 ± 10,48 a, A	61,73 ± 10,65 a, A	53,93 ± 11,59 a, A	17,82 ± 5,97 a, A	40,64 ± 8,29 a, A	27,04 ± 10,12 a, A
	B4	55,98 ± 8,34 a, AB	59,08 ± 8,98 a, A	50,82 ± 11,19 a, A	15,41 ± 5,05 a, AB	38,52 ± 6,86 a, A	24,76 ± 12,72 a, A
	B5	59,79 ± 12,57a, B	64,00 ± 11,64 a, A	57,10 ± 12,12 a, A	18,86 ± 6,70 a, B	43,83 ± 9,43 a, AB	29,72 ± 11,37 a, A
	B6	56,85 ± 10,54 a, A	62,21 ± 9,67 a, A	55,44 ± 10,04 a, AB	16,14 ± 6,36 a, AB	42,76 ± 6,77 a, A	28,03 ± 10,42 a, A
	B7	55,51 ± 12,67 a, A	62,67 ± 11,90 a, A	54,69 ± 12,65 a, A	15,48 ± 6,41 a, AB	43,34 ± 9,37 a, A	31,76 ± 10,17 a, A
	B8	58,43 ± 12,38 a, A	64,58 ± 9,71 a, A	56,77 ± 11,12 a, AB	17,53 ± 6,70 a, A	42,60 ± 8,39 a, AB	31,50 ± 9,90 a, A
3	B1	56,02 ± 10,78 a, A	60,36 ± 11,66 a, A	49,91 ± 12,28 a, A	14,37 ± 5,52 a, A	43,30 ± 8,43 a, A	25,87 ± 11,26 a, A
	B2	58,33 ± 14,04 a, A	62,12 ± 13,49 a, A	52,64 ± 13,87 a, A	16,83 ± 7,09 a, A	40,28 ± 9,84 a, A	28,10 ± 12,27 a, A
	B3	58,27 ± 9,71 a, A	62,85 ± 9,38 a, A	54,41 ± 11,34 a, A	16,69 ± 6,11a, A	44,10 ± 9,20 a, A	30,24 ± 11,99 a, A
	B4	59,45 ± 12,98 a, B	63,73 ± 11,01 a, A	50,62 ± 11,53 a, A	17,52 ± 6,54 a, AB	44,07 ± 8,65 a, B	25,79 ± 11,60 a, A
	B5	58,68 ± 12,19 a, AB	62,85 ± 10,56 a, A	52,69 ± 11,10 a, A	16,10 ± 5,63 a, AB	46,07 ± 7,54 a, B	28,87 ± 11,70 a, A
	B6	58,62 ± 7,36 a, A	62,34 ± 6,70 a, A	50,66 ± 10,55 a, A	17,40 ± 5,08 a, A	44,43 ± 6,80 a, A	26,47 ± 10,63 a, A
	B7	56,85 ± 12,87 a, A	61,70 ± 12,22 a, A	53,48 ± 11,61 a, A	16,27 ± 6,90 a, AB	42,33 ± 7,88 a, A	28,23 ± 9,67 a, A
	B8	55,57 ± 17,06 a, A	61,91 ± 15,25 a, A	50,18 ± 14,12 a, A	16,83 ± 7,43 a, A	44,21 ± 11,43 a, AB	30,76 ± 10,81 a, A
4	B1	58,95 ± 12,67 a, A	63,11 ± 11,27 ab, A	53,82 ± 9,70 ab, A	18,79 ± 7,05 a, B	42,00 ± 7,73 ab, A	29,04 ± 9,83 a, A
	B2	52,40 ± 8,36 a, A	56,88 ± 7,89 a, A	51,78 ± 10,44 a, A	15,00 ± 4,77 a, A	39,79 ± 6,58 ab, A	30,66 ± 10,40 a, A
	B3	59,18 ± 13,33 a, A	63,71 ± 11,32 ab, A	56,73 ± 12,85 ab, A	18,83 ± 7,89 a, A	42,28 ± 7,60 ab, A	32,59 ± 10,32 a, A
	B4	58,33 ± 11,17a, AB	62,58 ± 9,44 ab, A	56,45 ± 9,99 ab, A	18,93 ± 6,68 a, B	44,93 ± 6,63 bc, B	29,30 ± 9,73 a, A
	B5	55,21 ± 11,64 a, AB	60,55 ± 11,05 ab, A	54,35 ± 11,68 ab, A	15,66 ± 6,78 a, AB	41,55 ± 8,96 ab, AB	28,62 ± 9,73 a, A
	B6	55,04 ± 10,67 a, A	61,90 ± 7,99 ab, A	51,63 ± 7,88 a, AB	15,93 ± 6,79 a, AB	41,37 ± 8,53 ab, A	28,10 ± 9,73 a, A
	B7	51,99 ± 8,41 a, A	56,32 ± 6,98 a, A	51,14 ± 9,00 a, A	14,76 ± 5,03 a, AB	37,93 ± 9,55 a, A	27,69 ± 10,30 a, A
	B8	58,33 ± 11,68 a, A	64,54 ±9,90 b, A	60,12 ± 11,09 b, B	17,97 ± 6,87 a, A	46,60 ± 9,25 c, B	35,43 ± 3,08 a, A
5	B1	53,42 ± 10,88 a, A	59,06 ± 9,19 ab, A	50,87 ± 8,41 a, A	14,77 ± 6,73 a, A	42,17 ± 10,04 ab, A	28,00 ± 10,81 a, A
	B2	53,42 ± 10,32 a, A	60,45 ± 8,85 ab, A	53,64 ± 8,91 a, A	14,13 ± 6,39 a, A	41,17 ± 7,72 ab, A	28,27 ± 9,55 a, A
	B3	55,57 ± 10,51 a, A	62,91 ± 12,21 ab, A	55,44 ± 13,16 a, A	15,81 ± 6,49 a, A	40,46 ± 7,16 ab, A	29,35 ± 10,71 a, A
	B4	51,53 ± 9,97 a, A	58,50 ± 10,44 a, A	52,97 ± 13,65 a, A	14,17 ± 5,72 a, A	38,62 ± 7,81 a, A	30,83 ± 11,22 a, A
	B5	58,25 ± 7,01 a, AB	61,08 ± 7,35 ab, A	53,60 ± 9,10 a, A	16,93 ± 5,04 a, AB	40,63 ± 5,93 ab, A	26,47 ± 11,27 a, A
	B6	57,41 ± 10,97 a, A	62,91 ± 10,73 ab, A	55,02 ± 12,58 a, AB	17,87 ± 6,87 a, AB	45,67 ± 9,34 bc, A	33,30 ± 13,35 a, A
	B7	53,99 ± 12,24 a, A	58,08 ± 11,35 a, A	52,54 ± 9,63 a, A	14,90 ± 6,46 a, B	39,31 ± 9,93 ab, A	25,17 ± 11,15 a, A
	B8	60,09 ± 15,23 a, A	67,05 ± 13,73 b, A	57,58 ± 12,25 a, AB	17,15 ± 7,47 a, A	46,85 ± 9,46 c, B	31,52 ± 11,06 a, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Tableau 98b : Evolution des paramètres de compression destructive des pépins pendant la maturation du millésime 2008, pour les cinq parcelles.

Parcelle	Date	N°Pic (-)	Longueur (mm)	Nsr (mm^{-1})	Gradmax (N/mm)	Gradinit (N/mm)	Gradfrac (N/mm)
1	B1	3,17 ± 1,10 a, A	84,69 ± 10,38 a, A	2,72 ± 0,99 a, A	153,94 ± 27,18 a, A	103,98 ± 21,38 a, AB	99,70 ± 29,49 a, A
	B2	2,75 ± 1,08 a, A	86,48 ± 10,88 a, A	2,41 ± 0,91 a, A	154,71 ± 28,28 a, A	109,19 ± 17,10 a, B	85,51 ± 30,22 a, A
	B3	2,50 ± 1,11 a, A	90,57 ± 17,26 a, A	2,20 ± 0,94 a, A	156,28 ± 25,53 a, A	109,77 ± 13,48 a, AB	92,10 ± 39,84 a, A
	B4	2,55 ± 0,99 a, A	86,86 ± 13,52 a, A	2,35 ± 0,92 a, A	154,96 ± 21,85 a, AB	109,46 ± 15,38 a, B	94,74 ± 35,03 a, A
	B5	2,87 ± 0,97 a, A	83,81 ± 12,10 a, A	2,61 ± 0,93 a, A	164,94 ± 28,49 a, A	112,44 ± 16,78 a, AB	95,53 ± 44,08 a, A
	B6	2,62 ± 1,24 a, A	87,55 ± 12,66 a, A	2,31 ± 1,06 a, A	164,01 ± 18,68 a, AB	115,29 ± 17,34 a, B	98,37 ± 40,38 a, A
	B7	2,59 ± 1,15 a, A	94,98 ± 17,66 a, A	2,28 ± 1,05 a, A	167,66 ± 21,56 a, B	112,81 ± 13,22 a, B	91,32 ± 42,50 a, A
	B8	2,30 ± 1,12 a, A	84,25 ± 16,61 a, A	2,07 ± 1,02 a, A	155,78 ± 40,67 a, A	106,98 ± 23,64 a, A	96,03 ± 42,50 a, A
2	B1	2,74 ± 0,98 a, A	90,25 ± 16,61 a, A	2,38 ± 0,90 a, A	161,10 ± 40,96 a, A	109,60 ± 26,80 a, AB	95,93 ± 33,63 a, A
	B2	3,28 ± 1,39 a, A	90,07 ±14,48 a, A	2,80 ± 1,10 a, A	165,33 ± 35,56 a, A	108,77 ± 21,48 a, B	93,04 ± 37,84 a, A
	B3	2,64 ± 1,03 a, A	92,22 ± 17,73 a, A	2,25 ± 0,84 a, A	159,41 ± 31,94 a, A	100,46 ± 17,58 a, AB	92,59 ± 34,02 a, A
	B4	2,62 ± 1,12 a, A	88,65 ± 14,11 a, A	2,34 ± 0,89 a, A	158,28 ± 28,23 a, AB	110,17 ± 16,30 a, B	96,48 ± 37,33 a, A
	B5	2,69 ± 0,97 a, A	92,03 ± 18,23 a, AB	2,33 ± 0,83 a, A	156,07 ± 35,45 a, A	106,95 ± 17,87 a, AB	87,87 ± 41,45 a, A
	B6	2,76 ± 1,06 a, A	94,88 ± 14,63 a, A	2,38 ± 0,97 a, A	169,59 ± 31,50 a, AB	108,11 ± 16,54 a, AB	98,60 ± 43,81 a, A
	B7	2,72 ± 0,80 a, A	91,46 ± 15,67 a, A	2,29 ± 0,65 a, A	162,26 ± 34,39 a, B	106,05 ± 20,58 a, AB	100,71 ± 46,10 a, A
	B8	2,40 ± 0,72 a, A	91,68 ± 17,56 a, A	2,12 ± 0,62 a, A	156,82 ± 26,89 a, A	107,72 ± 22,24 a, A	95,50 ± 42,56 a, A
3	B1	3,23 ± 0,86 a, A	96,46 ± 18,58 a, A	2,72 ± 0,68 a, A	165,93 ± 36,95 a, A	117,24 ± 20,44 a, B	107,40 ± 38,55 a, A
	B2	2,83 ± 1,14 a, A	92,75 ± 19,26 a, A	2,47 ± 0,99 a, A	162,94 ± 36,48 a, A	105,24 ± 17,23 a, B	102,33 ± 37,31 a, A
	B3	3,14 ± 1,16 a, A	95,12 ± 16,01 a, A	2,66 ± 0,91 a, A	173,26 ± 33,08 a, A	112,40 ±18,81 a, B	93,01 ± 37,97 a, A
	B4	3,55 ± 1,38 a, B	98,48 ± 18,82 a, B	2,98 ± 1,11 a, B	162,04 ± 28,05 a, B	109,61 ± 14,06 a, B	98,70 ± 43,47 a, A
	B5	3,23 ± 1,04 a, A	97,98 ± 19,14 a, B	2,72 ± 0,86 a, A	174,46 ± 8,05 a, A	116,88 ± 21,54 a, B	102,35 ± 48,50 a, A
	B6	2,80 ± 0,92 a, A	98,57 ± 12,86 a, A	2,40 ± 0,82 a, A	176,24 ± 27,57 a, B	114,62 ± 12,70 a, B	74,08 ± 40,16 a, A
	B7	3,07 ± 1,23 a, A	95,77 ± 17,76 a, A	2,65 ± 0,99 a, A	179,92 ± 36,38 a, B	112,96 ± 18,98 a, B	95,17 ± 41,27 a, A
	B8	3,03 ± 1,12 a, A	95,28 ± 26,42 a, A	2,53 ± 0,88 a, A	161,05 ± 48,04 a, A	104,35 ± 30,30 a, A	89,13 ± 49,83 a, A
4	B1	2,75 ± 0,93 a, A	89,27 ± 17,79 a, A	2,30 ± 0,76 a, A	145,49 ± 28,11ab, A	95,62 ± 16,76 a, A	94,82 ± 40,87 a, A
	B2	3,00 ± 1,13 a, A	82,87 ± 11,31 a, A	2,45 ± 0,87 a, A	144,62 ± 34,22 ab, A	92,91 ± 18,23 a, A	78,36 ± 33,21 a, A
	B3	2,76 ± 0,99 a, A	93,69 ± 15,46 a, A	2,32 ± 0,78 a, A	152,90 ± 26,31 ab, A	97,90 ± 13,07 ab, A	98,52 ± 37,20 a, A
	B4	2,63 ± 1,00 a, A	93,51 ± 15,68 a, AB	2,14 ± 0,79 a, A	147,82 ±29,85 ab, AB	94,72 ± 17,26 a, A	89,42 ± 38,89 a, A
	B5	2,97 ± 1,12 a, A	91,18 ± 17,92 a, AB	2,48 ± 0,87 a, A	163,96 ± 29,85 b, A	102,53 ± 16,06 ab, A	92,09 ± 34,51 a, A
	B6	2,73 ± 1,17 a, A	93,91 ± 17,53 a, A	2,32 ± 0,90 a, A	159,85 ± 31,37 ab, AB	104,92 ± 15,50 ab, A	94,42 ± 41,10 a, A
	B7	2,83 ± 0,85 a, A	81,78 ± 10,86 a, A	2,51 ± 0,70 a, A	139,41 ± 23,32 a, A	98,11 ± 17,66 ab, A	84,31 ± 36,38 a, A
	B8	2,33 ± 1,06 a, A	92,41 ± 15,97 a, A	1,98 ± 0,88 a, A	161,85 ± 29,46 ab, A	108,81 ± 19,15 b, A	86,52 ± 40,25 a, A
5	B1	2,87 ± 0,73 a, A	87,26 ± 16,34 a, A	2,47 ± 0,66 a, A	159,80 ± 38,36 ab, A	112,64 ± 26,94 a, B	91,81 ± 44,21 a, A
	B2	2,97 ± 0,85 a, A	90,23 ± 13,59 a, A	2,59 ± 0,76 a, A	157,10 ± 23,31 ab, A	108,91 ± 19,27 a, B	100,54 ± 35,70 a, A
	B3	2,31 ± 0,97 a, A	91,46 ± 15,45 a, A	2,03 ± 0,84 a, A	163,01 ± 32,95 a, A	107,69 ± 24,01 a, AB	96,60 ± 44,30 a, A
	B4	2,45 ± 1,02 a, A	86,27 ± 13,82 a, A	2,17 ± 0,87 a, A	141,34 ± 27,81 ab, A	102,18 ± 17,62 a, AB	91,29 ± 36,39 a, A
	B5	2,60 ± 0,97 a, A	92,92 ± 13,12 a, AB	2,27 ± 0,86 a, A	160,80 ± 26,99 ab, A	106,63 ± 15,76 a, AB	88,73 ± 34,96 a, A
	B6	3,00 ± 0,95 a, A	92,77 ± 14,63 a, A	2,49 ± 0,77 a, A	152,51 ± 28,21 ab, A	101,71 ± 13,73 a, A	93,17 ± 37,14 a, A
	B7	2,72 ± 1,19 a, A	86,32 ± 19,22 a, A	2,47 ± 1,11 a, A	168,13 ± 36,60 bc, B	108,92 ± 22,40 a, AB	96,47 ± 39,19 a, A
	B8	2,85 ± 1,13 a, A	98,26 ± 22,60 a, A	2,47 ±0,93 a, A	179,62 ± 36,66 c, A	117,94 ± 20,88 a, A	100,30 ± 50,10 a, A

Les lettres différentes signifient que le test de Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle (lettres en minuscules); et entre les parcelles (lettres en majuscules) au seuil de 5% ; n = 30 par date de prélèvement et pour chaque parcelle.

Afin de synthétiser l'information issue des données de la compression destructive des pépins, des AFD sont réalisées sur l'ensemble des paramètres significatifs (Figures 95 et 96). La première carte factorielle (Figure 95) présente les pépins appartenant à une date de prélèvement.

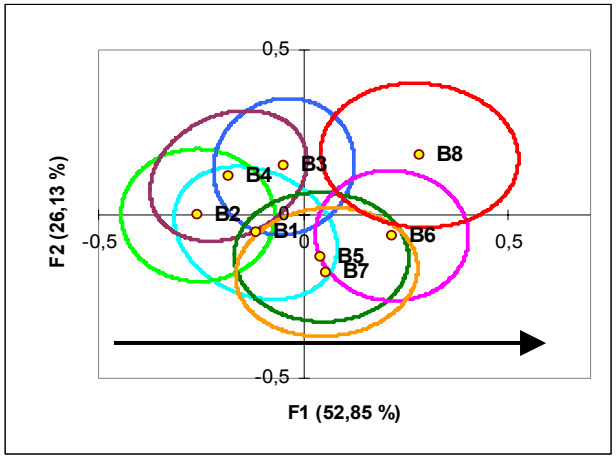


Figure 95 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements selon les propriétés mécaniques des pépins, millésime 2008, toutes parcelles comprises.

Le premier facteur souligne l'évolution de la texture des pépins au cours de la maturation. Ce facteur est corrélé principalement aux paramètres Gradmax (R = 0,56) et W40% (R = 0,59) (Tableau 99). Toutefois les ellipses des dates de prélèvements se chevauchent. Les dates de prélèvements ne sont pas discriminées. En effet les pépins présentent sensiblement les mêmes propriétés mécaniques déterminées. La taille des ellipses nous renseigne sur l'hétérogénéité des propriétés mécaniques des pépins au sein d'un groupe (une date, 5 parcelles). Plus l'ellipse est grande, plus les pépins sont hétérogènes. Cette observation traduit la grande hétérogénéité au sein d'un même groupe de pépins. Comme les groupes de pépins proviennent de 5 parcelles différentes, cette hétérogénéité prend en compte l'effet parcelle ainsi que la variabilité au sein d'une même parcelle. Il est également intéressant d'affiner la sensibilité de ces résultats en s'intéressant à un seul groupe d'individus (une seule parcelle). Toutefois, l'effet maturation n'est pas mis en évidence (résultats non montrés).

Tableau 99 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive des pépins et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les dates de prélèvements pour le millésime 2008.

	Fmax	W40%	N°Pic	Nsr	Gradmax
Facteur F1	0,42	0,59	-0,43	-0,50	0,56
Facteur F2	0,56	0,24	-0,60	-0,64	-0,39

La Figure 96 présente la carte factorielle discriminant les parcelles. Selon le facteur 1 les pépins de la parcelle 3 se différencient de ceux des parcelles 1 et 4. Cette séparation est basée essentiellement sur les paramètres Longueur (R = 0,58) ; Gradmax (R = 0,54) et N°pic (R = 0,49 (Tableau 100).

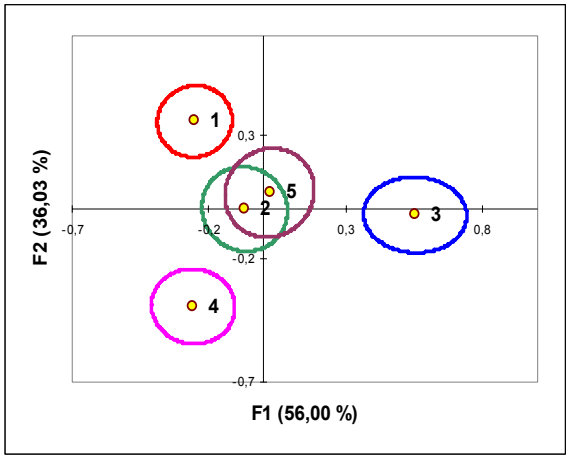


Figure 96 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les parcelles selon les propriétés mécaniques des pépins, millésime 2008, toutes dates de prélèvements comprises. avec 1, 2, 3, 4 et 5 respectivement Parcelle1, Parcelle2, Parcelle3, Parcelle4 et Parcelle5.

Le facteur 2 illustre les différences entre la parcelle 1 et la parcelle 4 selon les paramètres Gradinit (R = 0,73) et Wfrac (R = -0,52) (Tableau 100). En effet, les pépins de la parcelle 1 sont les moins durs et nécessitent donc moins d'énergie pour l'obtention de la première fracture. Les ellipses de la parcelle 2 et la parcelle 5 se chevauchent. Les deux parcelles présentent sensiblement les mêmes propriétés mécaniques des pépins au cours de la maturation du millésime 2008.

Tableau 100 : Coefficients de corrélation entre les paramètres de compression destructive et les coordonnées factorielles sur les deux premiers facteurs de l'AFD réalisés pour discriminer les parcelles pour le millésime 2008.

	Ffrac	F40%	Wfrac	W40%	Wmax	N°Pic	Longueur	Nsr	Gradmax	Gradinit
Facteur F1	0,26	-0,43	0,12	0,32	-0,32	0,49	0,58	0,45	0,54	0,46
Facteur F2	-0,25	0,23	-0,52	-0,21	0,15	-0,13	-0,21	0,02	0,28	0,73

Pour le millésime 2008, la compression destructive ne souligne pas d'évolution significative des propriétés mécaniques des pépins au cours de maturation du raisin. Toutefois cette mesure discrimine certaines parcelles.

I.3.4. Comparaison de deux millésimes 2007 et 2008

Les données de la compression destructive des pépins enregistrées pour les deux millésimes sont regroupées dans une même base de données. L'analyse de variance appliquée à ces données permet d'analyser l'effet millésime. Le modèle suivant est appliqué : paramètre = millésime + date + parcelle + millésime x date + millésime x parcelle (Tableau 101). L'effet millésime est significatif au seuil de 1% pour tous les paramètres (10 au total). L'effet millésime n'est pas associé à l'effet date. L'effet millésime est associé à l'effet parcelle dans le cas des paramètres Fmax, F40%, Longueur et Gradfrac.

Tableau 101 : Probabilités associées aux analyses de variance à trois facteurs (millésime, date et parcelle) sur les paramètres de compression destructive des pépins (3 dates de prélèvements, 4 parcelles, 2 millésimes).

Paramètre	Millésime	Date	Parcelle	Millésime x date	Millésime x parcelle
Ffrac	<0,001	ns*	ns	ns	ns
Fmax	<0,001	<0,05	ns	ns	<0,01
F40%	<0,001	ns	<0,01	ns	<0,01
Wfrac	<0,001	ns	<0,001	ns	ns
W40%	<0,01	<0,001	ns	ns	ns
N°Pic	<0,001	<0,05	ns	ns	ns
Longueur	<0,001	<0,001	ns	ns	<0,05
Nsr	<0,001	ns	ns	ns	ns
Gradinit	<0,001	<0,01	<0,001	ns	ns
Gradfrac	<0,001	ns	ns	ns	<0,05

* : non significatif

L'effet millésime marque significativement les propriétés mécaniques des pépins. D'après les résultats (Tableaux 94a, 94b et 98a, 98b), les valeurs des paramètres mécaniques sont plus importantes en 2008 qu'en 2007. À titre d'exemple Ffrac présente des valeurs de l'ordre de (56 ± 11 N, en moyenne) en 2008 contre (45 ± 12 N, en moyenne) en 2007. Les pépins en 2008 s'affichent comme étant plus durs et plus fermes.

Concernant les données des propriétés mécaniques des pépins, le plan des 2 facteurs principaux de l'AFD représente environ 98,5% de la variabilité totale (Figure 97). Le premier plan factoriel, rend compte de la structure la plus importante du jeu de données, l'opposition entre les deux millésimes. Ces différences sont construites principalement à l'aide des paramètres N°Pic (R = 0,72), Nsr (R = 0,72), Wfrac (R = -0,69) et Ffrac (R = -0,43) (Tableau 102). Ainsi, les pépins du millésime 2008 se trouvent être plus durs que ceux du millésime 2007.

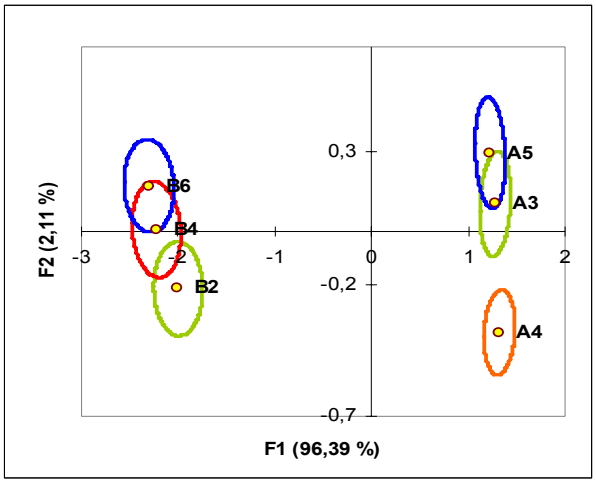


Figure 97 : Premier plan factoriel de l'AFD discriminant les dates de prélèvements et les millésimes selon les propriétés mécaniques des pépins déterminées par compression destructive.

Les dates de prélèvements du millésime 2008 suivent un ordre chronologique selon le deuxième facteur malgré un chevauchement partiel des ellipses d'inertie.

Tableau 102 : Corrélation des paramètres de compression destructive des pépins aux coordonnées factorielles sur les deux facteurs de l'AFD réalisés pendant la maturation des baies au cours de deux millésimes 2007 et 2008.

	Ffrac	Fmax	F40%	Wfrac	W40%	N°Pic	Longueur	Nsr	Gradinit	Gradfrac
Facteur F1	-0,43	-0,25	-0,19	-0,69	-0,11	0,72	0,14	0,72	-0,33	0,35
Facteur F2	0,28	0,12	-0,09	0,11	0,40	0,13	0,68	0,03	0,39	0,34

D'une année à l'autre, les propriétés mécaniques des pépins obtenues par la méthode de compression destructive sont ainsi différentes. En 2008, les pépins sont plus durs, augmentant ici l'énergie nécessaire pour comprimer les pépins.

II. Liens entre les propriétés mécaniques et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin

Dans le but de déterminer la nature des liens pouvant exister entre les propriétés mécaniques du raisin et la capacité des baies à diffuser les composés phénoliques, nous avons employé la méthode statistique des régressions linéaires simples et multiples afin de prendre en compte les contributions conjointes des différentes variables explicatives des phénomènes observées.

Le coefficient de corrélation utilisé lorsqu'il s'agit de traiter de variables quantitatives continues est le coefficient de Pearson (r). Cet outil statistique est le coefficient de corrélation le plus communément utilisé. Sa valeur est comprise entre -1 et 1, et il mesure le niveau de relation linéaire entre deux variables.

La robustesse du modèle de régression multiple est jugée par la valeur du coefficient de détermination ajusté du modèle (R^2aj) et par l'analyse de la variance du modèle (à l'aide de la probabilité associée au test de Fisher, $p > F$). En effet, l'analyse de la variance du modèle permet d'évaluer le pouvoir explicatif des variables explicatives. Plus la probabilité (associée au test de Fisher) est faible, plus le pouvoir explicatif du modèle est important. Le seuil de signification a été fixé à $\alpha = 0,05$, ce qui veut dire que le modèle est significatif pour une probabilité associée au test de Fisher inférieure à 0,05.

II.1. Modélisation de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules

II.1.1. Régression linéaire simple

L'approche statistique des régressions linéaires simples consiste à modéliser les différentes variables (coefficients de diffusion, maximums extractibles et taux d'extraction) caractérisant l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des caractéristiques texturales de la baie déterminées par double compression et pénétrométrie. La totalité des mesures réalisées sur les 2 millésimes 2007 et 2008 et mettant en jeu 65 observations, est donc analysée. L'ensemble des coefficients de Pearson (r) ainsi calculés est présenté dans le Tableau 103. Un total de 65 points étant utilisé ici, ces coefficients sont significatifs au seuil de 5% lorsque leur valeur est supérieure en valeur absolue à 0,24 (O'Mahoney, 1986).

Tableau 103 : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques. Les corrélations significatives sont en gras et rouge; p< 0,05 ; n= 65.

		Paramètres de double compression								Paramètres de pénétrométrie		
		F1	**F2**	**Grad1**	**Grad2**	**W1**	**W2**	**cohésion**	**gommeux**	**F**	**Grad**	**W**
Paramètres double compression	**F1**									**-0,29**	**0,49**	**-0,65**
	F2	**1,00**								**-0,32**	**0,47**	**-0,67**
	Grad1	**0,93**	**0,92**							-0,22	**0,45**	**-0,52**
	Grad2	**0,78**	**0,75**	**0,84**						0,08	**0,46**	-0,22
	W1	**0,92**	**0,94**	**0,79**	**0,51**					**-0,54**	**0,37**	**-0,83**
	W2	**0,88**	**0,90**	**0,74**	**0,41**	**0,99**				**-0,60**	**0,33**	**-0,86**
	cohésion	**0,68**	**0,72**	**0,57**	0,13	**0,88**	**0,93**			**-0,70**	0,20	**-0,87**
	gommeux	**0,91**	**0,93**	**0,81**	**0,48**	**0,99**	**0,99**	**0,92**		**-0,55**	**0,37**	**-0,84**
Paramètres pénétrométrie	**F**	**-0,29**	**-0,32**	-0,22	0,08	**-0,54**	**-0,60**	**-0,70**	**-0,55**			
	Grad	**0,49**	**0,47**	**0,45**	**0,46**	**0,37**	**0,33**	0,20	**0,37**	**0,28**		
	W	**-0,65**	**-0,67**	**-0,52**	-0,22	**-0,83**	**-0,86**	**-0,87**	**-0,84**	**0,84**	**-0,26**	
Taux de diffusion	**Diff AT 3h**	**-0,45**	**-0,44**	**-0,42**	**-0,41**	**-0,39**	**-0,36**	**-0,27**	**-0,38**	0,12	**-0,34**	**0,35**
	Diff A520 3h	-0,01	0,01	-0,03	-0,20	0,10	0,14	0,20	0,12	-0,17	0,01	-0,13
	Diff PT 3h	0,02	0,03	0,00	-0,14	0,11	0,12	0,11	0,10	-0,04	-0,13	0,02
Maximum extractible	**ATmax**	**0,55**	**0,58**	**0,49**	0,16	**0,71**	**0,74**	**0,75**	**0,72**	**-0,56**	0,11	**-0,69**
	A520max	**0,54**	**0,56**	**0,47**	**0,28**	**0,58**	**0,58**	**0,55**	**0,59**	-0,24	0,22	**-0,44**
	PTmax	**0,57**	**0,59**	**0,50**	0,24	**0,68**	**0,70**	**0,64**	**0,67**	**-0,48**	0,11	**-0,62**
Taux d'extraction en (%)	**AT libres**	-0,15	-0,16	-0,17	-0,08	-0,17	-0,19	-0,21	-0,20	0,08	-0,24	0,18
	Formes monoglucosides	-0,16	-0,16	-0,20	-0,11	-0,15	-0,17	-0,20	-0,19	0,04	**-0,25**	0,15
	Formes acétylglucosides	0,22	0,23	0,16	0,07	**0,31**	**0,31**	**0,29**	**0,29**	**-0,36**	0,07	**-0,39**
	Formes coumaroylglucosides	**-0,31**	**-0,33**	**-0,28**	-0,11	**-0,40**	**-0,42**	**-0,43**	**-0,41**	**0,28**	-0,22	**0,41**
	Cyanidine	**-0,45**	**-0,46**	**-0,36**	-0,12	**-0,58**	**-0,61**	**-0,63**	**-0,59**	**0,48**	**-0,30**	**0,64**
	Delphinidine	**-0,31**	**-0,31**	**-0,29**	-0,14	**-0,35**	**-0,36**	**-0,36**	**-0,37**	0,17	**-0,26**	**0,32**
	Malvidine	0,13	0,14	0,00	-0,06	**0,24**	**0,25**	0,22	0,20	**-0,35**	-0,14	**-0,31**
	Péonidine	-0,15	-0,15	-0,18	-0,11	-0,14	-0,15	-0,18	-0,17	0,08	-0,18	0,15
	Pétunidine	**0,26**	**0,27**	0,20	0,13	**0,29**	**0,28**	0,22	**0,27**	-0,17	-0,04	-0,22

L'étude des corrélations entre les paramètres mécaniques déterminés par double compression et par pénétrométrie rappelle tout d'abord la convergence des propriétés texturales de la pellicule et de la baie. Ainsi les paramètres de pénétrométrie (F et W) sont corrélés négativement aux différents paramètres de la double compression. A titre d'exemple (r = - 0,83) entre W et W1 et (r = - 0,70) entre F et cohésion. Le paramètre Grad est par ailleurs corrélé positivement à tous les paramètres de la double compression à l'exception du paramètre cohésion (r > 0,33) (Tableau 103).

D'après les coefficients de Pearson, il existe aussi des corrélations significatives entre les données instrumentales déterminées par double compression et pénétrométrie et les variables liées à l'extractibilité.

Alors qu'aucune corrélation significative existe entre les taux de diffusion des phénols totaux, l'intensité colorante (Diff PT 3h et Diff A520 3h) et les paramètres de double compression et pénétrométrie, il semble que le taux de diffusion initial relatif à 3h de macération des anthocyanes totales (Diff AT 3h) soit en lien avec la texture de la baie (r est supérieur en valeur absolue à 0,27). Les propriétés mécaniques de la baie semblent aussi impliquées dans le processus d'extraction des certaines anthocyanes des pellicules. Une diminution de la dureté de la baie déterminée par double compression augmente le taux d'extraction des formes coumaroylglucosides ainsi que celui de la cyanidine et la delphinidine (r < - 0,28) (Tableau 103).

La régression linéaire simple testée ici apporte un type d'information relativement partiel et dans un contexte de caractérisation globale des liens pouvant exister entre la texture du raisin et de l'extractibilité des composés phénoliques, l'analyse par régression multiple va permettre de compléter cette première étape de l'étude.

II.1.2. Régression linéaire multiple

L'approche statistique des régressions linéaires multiples consiste à modéliser les différentes variables caractérisant l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des caractéristiques texturales de la baie déterminées par double compression et pénétrométrie. L'objectif ici n'est pas seulement de discuter l'implication des variables dans les différents modèles mais aussi de distinguer parmi les caractéristiques mécaniques de la

baie (11 variables), celles exprimant le mieux la variance observée de l'extractibilité des composés phénoliques. Il sera également possible d'estimer si oui ou non et dans quelle mesure, l'extractibilité des composés phénoliques peut être considérée grâce aux propriétés mécaniques de la baie. Le Tableau 104 présente les variables explicatives ayant la plus forte contribution aux modèles mais également des modèles simplifiés.

Seul le taux de diffusion de l'intensité de la couleur (Diff A520 3h) n'a pas pu être modélisé (F>0,05). Concernant la modélisation de Diff PT 3h et Diff AT 3h en fonction des propriétés mécaniques de la baie, seulement 18 et 15% de la variance de ces variables a pu être modélisée respectivement. En revanche, des régressions pertinentes ont pu être calculées et exprimee 46, 66 et 41% respectivement pour les maximums extractibles en PT, AT et A520. La représentation graphique des valeurs estimées par double compression et pénétrométrie en fonction des valeurs mesurées par spectrophotométrie est présentée en Figure 98. Il semble que les paramètres qui contribuent le plus à expliquer la variabilité de ces variables soient les paramètres de la pénétrométrie (F, Grad et W) (Tableau 104).

Les coefficients de corrélation des régressions linéaires multiples sont compris entre 0,09 et 0,19 pour les taux d'extraction des différentes formes anthocyaniques à l'exception de la cyanidine ($R^2aj = 0,47$) : les modèles sont donc moins performants que ceux obtenus pour les maximums extractibles. Par ailleurs les modèles correspondant aux taux d'extraction des anthocyanes sont médiocres ; il serait donc intéressant d'appliquer des régressions non linéaires.

L'interprétation des variables de l'extractibilité des composés phénoliques soumises à la variation simultanée des 11 paramètres mécaniques s'avère difficilement interprétable. L'approche globale testée ici est une contrainte supplémentaire. Il a été considéré ici à la fois les données propres aux deux millésimes 2007 et 2008. L'attention portée ici plus particulièrement à l'ensemble des données de 2007 et 2008 peut introduire un biais du fait que les deux millésimes seraient différents. Au final, pour une analyse plus fine et détaillée, l'observation des liens pouvant exister entre les variables de l'extractibilité des composés phénoliques et des propriétés texturales de la baie pour chaque millésime est nécessaire, voire encore meilleure.

Tableau 104 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies (n = 65) (millésimes 2007 et 2008). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2, le R^2ajusté (R^2aj) et l'analyse de variance (test de Fisher, au seuil de 5%).

Modèles	R^2	R^2aj	Test F
Diff PT 3h = 0,59 - 0,24 F2 + 0,25 Grad1 - 0,09 Grad2 + 0,07 W1 - 1,01 cohésion + 0,23 gommeux + 0,39 W.	0,26	0,18	< 0,01
PT max = 25,50 - 28,81 F1 + 21,70 Grad1 + 16,99 W1 - 24,48 W2 - 59,02 cohésion + 34,11 gommeux + 98,59 F - 48,78 Grad - 76,00 W.	0,59	0,46	< 0,01
Diff AT 3h = 0,46 - 0,06 F1 - 0,06 Grad1 + 0,02 Grad2 - 0,08 W1 + 0,15 W2 - 0,54 cohésion + 0,12 gommeux - 0,20 F + 0,44 W.	0,27	0,15	<0,05
AT max = 4,93 - 7,02 cohésion - 3,93 F1 + 7,63 Grad1 + 2,34 W2 + 42,91 F - 21,74 Grad - 34,53 W.	0,70	0,66	<0,001
Diff A520 3h : néant	-	-	-
A520 max = -10,64+ 14,59 F2 - 11,18 W1 + 20,34 W2 + 24,77 cohésion - 24,06 gommeux + 30,43 F - 12,99 Grad - 22,79 W.	0,48	0,41	<0,001
AT libres * = 92,61 + 10,60 W1 - 23,12 W2 + 493,97 F - 331,85 Grad - 401,74 W.	0,18	0,11	<0,05
Formes monoglucosides * = 163,48 - 134,54 F1 + 143,95 F2 - 143,68 cohésion + 543,90 F - 337,67 Grad - 479,94 W.	0,21	0,13	<0,05
Formes acétylglucosides* = 241,10 - 97,25 F1 + 64,35 W1 - 116,44 W2 - 313,22 cohésion + 186,97 gommeux - 93,14 W.	0,20	0,12	<0,05
Formes coumaroylglucosides* = 81,69 - 51,70 F1 + 69,96 W1 - 150,92 W2 + 115,98 gommeux + 501,02 F - 311,29 Grad - 385,12 W.	0,28	0,12	<0,01
Delphinidine * = 118,15 - 9,32 W2 - 56,23 cohésion + 8,51 gommeux + 387,23 F - 274,16 Grad - 327,81 W.	0,21	0,13	<0,05
Cyanidine* = 301,34 - 252,37 F1 + 119,29 F2 + 84,14 W1 - 218,01 W2 - 573,73 cohésion + 377,09 gommeux + 694,07 F - 442,31 Grad - 467,68 W.	0,54	0,47	<0,01
Petudine * = 100,29 - 134,21 F1 + 150,53 F2 - 83,42 cohésion +455,36 F - 272,85 Grad - 384,32 W.	0,20	0,12	<0,05
Peonidine * = 112,26 - 66,66 cohésion + 476,71 F - 309,48 Grad - 384,54 W.	0,14	0,09	<0,05
Malvidine* = 241,99 - 128,10 F1 + 136,31 F2 + 18,35 Grad1 - 25,68 Grad2 + 9,75 W1 - 234,85 cohésion + 274,18 F - 194,42 Grad - 359,00 W.	0,30	0,19	<0,05

* : taux d'extraction en (%).

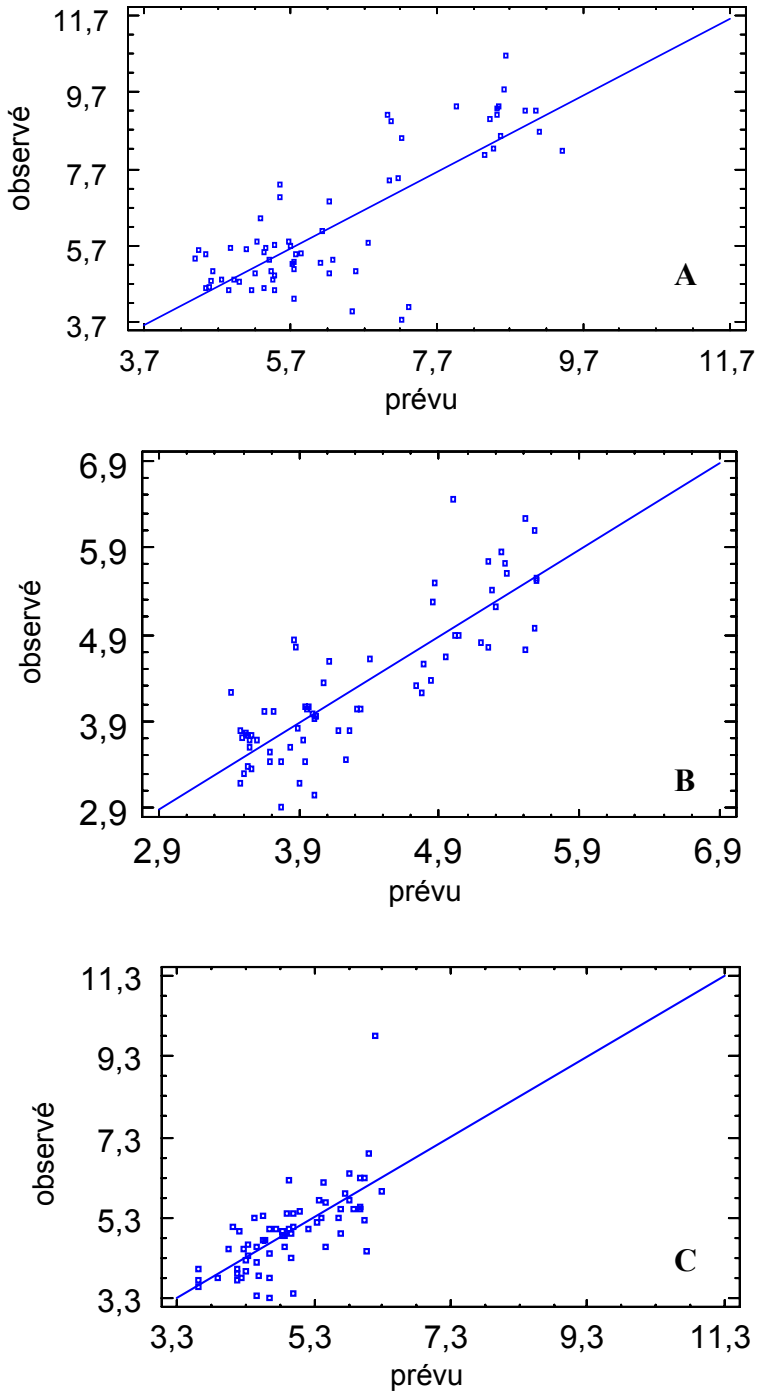


Figure 98 : Représentation graphique des maximums extractibles dans des solutions modèles mesurés par spectrophotométrie pour l'ensemble de deux millésimes 2007 et 2008 en fonction des maximums extractibles estimés par double compression et pénétrométrie (A : PT max, B : AT max, C : A520 max), n = 65.

Pour la suite des analyses, pour chaque millésime, les variables de l'extractibilité des composés phénoliques majeurs des pellicules sont estimées par régression linéaire multiple à partir des paramètres mécaniques de la baie déterminés par double compression et pénétrométrie. Les Tableaux 105 et 106 présentent les variables explicatives ayant la plus forte contribution aux modèles mais également des modèles simplifiés respectivement pour les millésimes 2007 et 2008.

Pour le millésime 2007, les taux de diffusion initiaux relatifs à 3 h de macération des anthocyanes totales et de la couleur (Diff AT 3h et Diff A520 3h) ainsi que la quantité maximale extraite de l'intensité colorante (A520) et le taux d'extraction des anthocyanes sous formes coumaroylglucosides et celui de la delphinidine n'ont pas pu être modélisés (Test F > 0,05) (Tableau 105). Pour le reste des variables, les coefficients de corrélation des régressions linéaires multiples sont compris entre 0,13 et 0,52 : les modèles sont donc médiocres jusqu'a corrects. **Pour le millésime 2008**, en plus du maximum extractible en anthocyanes (AT max), les taux d'extraction des différentes formes anthocyaniques à l'exception de la cyanidine n'ont pas pu être modélisés (Test F > 0,05). Aucun des 11 paramètres de la texture n'a pu exprimer d'une manière significative la variance de ces variables (Tableau 106). Pour le reste des variables, le R^2aj est compris entre 0,18 et 0,41.

D'une manière générale, la qualité des modèles est médiocre jusqu'à correcte, R^2aj variant de 0,16 à 0,52. Il semble donc que l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et plus particulièrement des anthocyanes soit peu influencée par les propriétés mécaniques de la baie du raisin déterminées par double compression et pénétrométrie. Toutefois les modèles calculés ici intègrent des parcelles qui différent les unes des autres par le type de sol. Cette étape de modélisation confirme aussi l'influence de l'effet parcelle et de son environnement sur la nature des liens pouvant exister entre l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les propriétés mécaniques de la baie. Le crédit accordé aux conclusions de cette étape de modélisation est donc forcement moindre. Pour cela, en vue de faible nombre d'observations disponible pour chaque parcelle (n= 5 et 8 respectivement pour les millésimes 2007 et 2008), seulement les coefficients de corrélation (coefficients de

Pearson) permettant de mettre en relation l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et la texture de la baie du raisin sont calculés pour chaque parcelle et pour chaque millésime. Les tableaux des corrélations obtenus se trouvent en Annexe 4 (Tableaux 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a et 5b ; Annexe 4).

Tableau 105 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies (n = 25, millésime 2007). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2, le R^2ajusté (R^2aj) et l'analyse de variance (test de Fisher, au seuil de 5%).

Modèles	R^2	R^2aj	Test F
Diff PT 3h = 0,17 + 0,39 Grad2 – 1,71 F2 + 0,61 W1 + 1,13 gommeux –0,89 F.	0,62	0,52	< 0,01
PTmax = 3,94 – 135,95 F2 + 14,13 Grad1 + 48,18 Grad2 + 41,02 W1 + 69,50 gommeux – 49,58 Grad.	0,59	0,46	< 0,01
Diff AT 3h : néant	-	-	>0,05
ATmax = - 11,52 + 12,49 cohésion – 14,07 F1 + 14,24 F2 + 6,54 Grad1 + 102,51 F – 44,32 Grad – 95,57 W.	0,52	0,32	<0,05
Diff A520 3h : néant	-	-	>0,05
A520max : néant	-	-	>0,05
AT libres * = 73,32 – 67,84 Grad1 + 84,58 gommeux – 185,073 Grad.	0,33	0,24	<0,05
Formes monoglucosides* = -555,94 + 342,54 F2 – 824,99 F1 – 297,22 Grad1 + 697,20 W1 – 1516,88 W2 + 871,671 cohésion + 1548,37 gommeux – 232,05 Grad + 302,36 W.	0,61	0,37	<0,05
Formes acétylglucosides* = 18,30 + 67,98 F2 – 69,36 W2.	0,23	0,16	<0,05
Formes coumaroylglucosides* : néant	-	-	>0,05
Delphinidine* : néant	-	-	>0,05
Cyanidine* = -536,80 – 97,70 F1 – 348,44 Grad1 + 241,50 Grad2 + 673,54 cohésion + 257,86 gommeux + 323,84 grad + 349,22 W.	0,63	0,48	< 0,01
Pétunidine* = 16,44 + 246 W2 – 181,98 Grad1 + 68,30 W1 + 371,68 gommeux – 299,23 Grad.	0,42	0,27	<0,05
Péonidine* = -495,29 + 659,40 gommeux – 635,23 F1 + 371,41 F2 + 402,23 W1 –790,33 w2 + 697,29 cohésion + 466,80 W.	0,58	0,41	<0,05
Malvidine* = 118,28 – 141,41 Grad.	0,17	0,13	<0,05

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 106 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules en fonction des propriétés mécaniques des baies (n = 40, millésime 2008). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2, le R^2ajusté (R^2aj) et l'analyse de variance (test de Fisher, au seuil de 5%).

Modèles	R^2	R^2aj	Test F
Diff PT 1h = 1,27 + 0,40 F – 1,59 F1 + 0,88 F2 + 0,25 Grad2 – 2,86 cohésion + 1,32 gommeux	0,31	0,19	<0,05
Diff PT 3h = 0,50 – 0,45 W2 + 1,57 F – 0,72 Grad – 0,08 Grad2 + 0,34 W1- 1,09 cohésion + 0,63 gommeux.	0,53	0,35	<0,01
PTmax = 16,46 + 16,69 F – 12,57 W – 9,93 F1 + 3,88 Grad2 – 32,93 cohésion + 14,52 gommeux.	0,31	0,18	<0,05
Diff AT 1h = 1,82 + 0,99 F – 2,29 F1 + 0,88 F2 + 0,27 Grad1 + 0,36 Grad2 + 0,28 W1- 4,49 cohésion + 1,84 gommeux.	0,38	0,22	<0,05
Diff AT 3h = 0,60 + 1,07 F – 0,38 Grad – 0,42 W – 1,12 F1 + 0,70 F2 + 0,35 Grad1 + 0,10 Grad2 + 0,02 W1 + 0,38 W2 – 1,36 cohésion + 0,17 gommeux.	0,54	0,36	<0,01
ATmax : néant	-	-	>0,05
Diff A520 1h = 1,75 – 2,15 F1 + 1,14 F2 + 0,93 Grad1 – 0,10 Grad2 + 0,48 W1 – 0,58 W2 – 3,90 cohésion – 1,45 gommeux.	0,53	0,41	< 0,001
Diff A520 3h = 0,43 – 0,57 F1 + 0,38 F2 + 0,40 Grad1 – 0,10 Grad2 + 0,13 W1 – 0,12 W2 – 0,72 cohésion + 0,16 gommeux.	0,42	0,27	<0,05
A520max = 2,31 + 4,48 F1 + 1,17 F2 – 1,68 Grad1 – 6,83 W1 + 7,55 W2 – 5,40 cohésion – 0,87 gommeux.	0,36	0,22	<0,05
AT libres* : néant	-	-	>0,05
Formes monoglucosides* : néant	-	-	>0,05
Formes acétylglucosides * : néant	-	-	>0,05
Formes coumaroylglucosides* : néant	-	-	>0,05
Delphinidine* : néant	-	-	>0,05
Cyanidine* = 192,75 – 51,63 F1 + 40,10 W1 – 159, 42 cohésion.	0,19	0,13	< 0,05
Pétunidine* : néant	-	-	>0,05
Péonidine* : néant	-	-	>0,05
Malvidine* : néant	-	-	>0,05

* : taux d'extraction en (%).

On remarque que, pour toutes les parcelles et pour les deux millésimes, **les taux d'extraction des différentes formes d'anthocyanes** des pellicules sont très **faiblement corrélés** avec les **propriétés mécaniques** de la baie déterminées par double compression et par pénétrométrie (Tableaux 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a et 5b ; Annexe 4).

Pour la parcelle 1 et pour le millésime 2007, une corrélation négative et significative a été déterminée entre le taux d'extraction de la **cyanidine** et la force nécessaire à la rupture de la pellicule de la baie (**F**) (r = -0,89). Une corrélation négative et significative a été aussi trouvée entre le taux d'extraction des formes coumaroylglucosides et le paramètre cohésion déterminée par double compression (r = -0,99) (Tableau 1a, Annexe 4). **Durant le millésime 2008**, une corrélation significative et positive a été discernée entre les taux d'extraction de la **delphinidine** et la pétunidine et le paramètre **F** déterminé par pénétrométrie (r > 0,72). La variable taux d'extraction de la **cyanidine** est la mieux corrélée à l'énergie nécessaire pour la rupture de la pellicule de la baie (**W**) (r = 0,78) (Tableau 1b, Annexe 4).

Pour la parcelle 2 et pour le millésime 2007, une corrélation positive et significative a été déterminée entre le taux d'extraction de la **cyanidine** et essentiellement les paramètres de la double compression (**F1, F2, Grad2, W1, W2 et gommeux) (r > 0,94**). Une corrélation positive et significative entre le taux d'extraction de la **péonidine** et les paramètres **F2, W2 et gommeux** (**r > 0,89**) a été aussi mise en évidence (Tableau 2a, Annexe 4). **Durant le millésime 2008**, **aucune corrélation significative** n'a pu être déterminée entre les taux d'extraction des différentes formes anthocyaniques (9 variables au total) et les 11 paramètres mécaniques de la baie (Tableau 2b, Annexe 4).

Pour la parcelle 3, et pour les deux millésimes étudiés, aucune corrélation significative n'a pu être déterminée entre les taux d'extraction des différentes formes anthocyaniques et les paramètres mécaniques de la baie, seul le taux d'extraction de la **malvidine** déterminé lors du millésime 2007 est corrélé au paramètre **F (r = -0,91)** (Tableaux 3a et 3b, Annexe 4).

Pour la parcelle 4, alors qu'**aucune corrélation significative** n'a pu être obtenue lors du **millésime 2007** entre les taux d'extraction des formes anthocyaniques et les paramètres de la double compression et de la pénétrométrie, des coefficients de corrélation positifs et significatifs ont été notés pour le **millième 2008** entre les taux d'extraction des anthocyanes (**AT libres, formes monoglucosides, formes acétylglucosides, pétunidine, péonidine et malvidine**) et les données instrumentales **(F1, F2 et W1) (r > 0,71)** (Tableaux 4a et 4b, Annexe 4).

Pour la parcelle 5 et pour les deux millésimes étudiés, aucune corrélation significative n'a pu être déterminée entre les taux d'extraction des différentes formes anthocyaniques et les paramètres mécaniques de la baie, seul le taux d'extraction de la **cyanidine** déterminé lors du millésime 2007 est corrélé négativement au paramètre **Grad (r = -0,93**) (Tableaux 5a et 5b, Annexe 4).

Des différences entre les parcelles existent au niveau des corrélations déterminées entre les taux d'extraction des formes anthocyaniques et les données instrumentales ainsi qu'entre millésimes pour chaque parcelle. Toutefois il convient d'être prudent quant aux interprétations. En effet, une forte corrélation entre 2 variables ne signifie pas forcément un lien de « cause à effet ». Inversement, 2 variables ayant un lien réel de causalité dans le processus mis en jeu peuvent présenter un coefficient de corrélation proche de 0 parce que la relation n'est pas linéaire ou parce qu'elle est complexe et nécessite la prise en compte d'autres variables.

Certaines corrélations significatives ont été calculées entre les différents taux de diffusion des composés phénoliques et de la couleur des pellicules et les paramètres mécaniques de la baie. Toutefois ces coefficients dépendent de la parcelle ainsi que de millésime.

Pour la parcelle 1 et pour le millésime 2007, seule une corrélation positive et significative a été déterminée entre le taux de diffusion des polyphénols totaux (Diff PT 3h) et les paramètres de la double compression (F1, F2, W1, W2, gommeux) (r > 0,91) (Tableau 1a,

Annexe 4). **Pour le millésime 2008**, une corrélation significative et positive a été trouvée pour (Diff PT 1h), (Diff PT 3h) et (Diff AT 3h) et le paramètre cohésion (r > 0,75). La variable (Diff A520 3h) est corrélée au paramètre Grad2 (r = -0,74) (Tableau 1b, Annexe 4).

Pour la parcelle 2, et pour les deux millésimes étudiés, aucune corrélation significative n'a pu être déterminée entre les taux de diffusion des PT, AT et A520 et les paramètres mécaniques de la baie, seul le paramètre taux de diffusion de PT **(Diff PT 1h)** calculé pour le millésime 2008 est corrélé au paramètre **cohésion (r = 0,77)** (Tableaux 2a et 2b, Annexe 4**).**

Pour la parcelle 3 et pour le millésime 2007, une seule corrélation positive et significative a été déterminée entre **(Diff PT 3h) et W2 (r = 0,92)** (Tableau 3a, Annexe 4). Aussi une corrélation négative et significative entre **(Diff A520 3h) et W2 (r = -0,72)** est trouvée **pour le millésime 2008** (Tableau 3b, Annexe 4).

Pour la parcelle 4, et pour le millésime 2007, seul le taux de diffusion des PT est corrélé positivement et significativement au paramètre Grad (r = 0,96) (Tableau 4a, Annexe 4). En 2008, les taux de diffusion des PT (Diff PT 1h) ainsi que celui des AT (Diff AT 1 h) sont négativement corrélés aux paramètres de la double compression (F1, F2 et W1) (r < -0,71). Le paramètre (Diff A520 1h) est aussi corrélé négativement aux paramètres (F1, F2, Grad1, Grad2 et gommeux) (r < -0,72) et corrélé positivement au paramètre W (r = 0,73) (Tableau 4b, Annexe 4).

Pour la parcelle 5, pour le millésime 2007, le taux de diffusion des AT (Diff AT 3h) est corrélé positivement au paramètre gommeux (r = 0,88) et le paramètre (Diff A520 3h) est positivement corrélé aux variables (W1 et W2) (r > 0,88) (Tableau 5a, Annexe 4). **Pour le millésime 2008,** les taux de diffusion des PT, AT et de la couleur déterminés après 1 heure d'extraction (Diff PT 1h, Diff AT 1h et Diff A520 1h) sont négativement corrélés aux paramètres (Grad1, W2 et gommeux) (r < -0,71) (Tableau 5b, Annexe 4).

Les taux de diffusion des composés phénoliques des pellicules ainsi que ceux de l'intensité de la couleur sont très faiblement corrélés avec les propriétés mécaniques de la baie déterminées par double compression et par pénétrométrie.

En ce qui concerne les maximums extractibles des PT, AT et de l'intensité colorante, aucune corrélation significative avec les propriétés mécaniques de la baie n'a pu être déterminée pour les parcelles 2 et 5 et ceci pour les deux millésimes 2007 et 2008 (Tableaux 2a, 2b, 5a, 5b ; Annexe 4). Par contre quelques corrélations sont notées pour les autres parcelles. Pour la parcelle 1, le maximum extractible en polyphénols totaux en 2007 est corrélé négativement au paramètre F de la pénétrométrie (r = -0,97). Pour la parcelle 3, en 2007, le maximum extractible en PT est corrélé au Grad2 (r = 0,92) et le maximum extractible en couleur est corrélé au paramètre cohésion (r = 0,94). Pour la parcelle 4, les maximums extractibles en AT et en couleur en 2007 sont corrélés négativement au paramètre W (r <-0,92). En 2008, le maximum extractible en PT est corrélé au paramètre gommeux (r <-0,72).

Compte tenu de la diversité des résultats obtenus pour chaque parcelle, il est très difficile à ce stade de l'étude de déterminer comment les propriétés mécaniques des baies déterminées par double compression et pénétrométrie influencent l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules du raisin Cabernet Franc. Les corrélations obtenues ne sont sûrement pas extrapolables à d'autres parcelles mais ouvrent la voie vers la nécessité d'intégrer l'effet terroir sous toutes ses composantes (sol, climat, pratiques…) lorsqu'on apporte des éléments de compréhension aux phénomènes que l'on aperçoit.

II.2. Modélisation de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins

Une démarche identique à celle des composés phénoliques de pellicules est appliquée. Toutefois l'étape où les données de deux millésimes sont groupées dans une même base de données dans le but d'une approche globale des liens pouvant exister entre les paramètres ne sera pas présentée ici, les variables de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins n'ayant pas été établies dans les mêmes conditions d'un millésime à l'autre. En effet la macération en 2008 a duré seulement 3 jours contre 7 jours pour 2007 et étant donné

l'équilibre non atteint dans les deux cas de figure, les différentes variables ne sont pas comparables d'un millésime à l'autre.

Des régressions linéaires multiples ont été utilisées pour modéliser les différentes variables (vitesses de diffusion, maximums extractibles et taux d'extraction) caractérisant l'extractibilité des composés phénoliques des pépins en fonction des caractéristiques texturales des pépins de la baie déterminées par compression destructive. Les Tableaux 107 et 108 présentent les variables explicatives ayant la plus forte contribution aux modèles mais également des modèles simplifiés respectivement pour les millésimes 2007 et 2008.

Les taux d'extraction des trois monomères (C, EC et CEG) n'ont pas pu être modélisés à partir des paramètres mécaniques des pépins. Seul la variance du taux d'extraction de la catéchine (C) en 2008 a pu être estimée à partir de la texture des pépins. Toutefois le (R^2aj) est de 0,21 donc la qualité du modelé est médiocre (Tableau 108).

La qualité du modèle concernant le taux d'extraction des polyphénols totaux (PT) des extraits de pépins est relativement fiable pour les deux millésimes 2007 et 2008 (Tableaux 107 et 108). L'analyse de variance de deux modèles (test F) est correcte (<0,05) mais les deux modèles ne représentent que entre 24 et 35% de la variance du taux d'extraction des (PT) (R^2aj = 0,35 et 0,24 respectivement pour les millésimes 2007 et 2008). **Le modèle d'expression du taux d'extraction des (PT) en fonction des propriétés mécaniques des pépins n'est pas approprié.**

Les **modèles concernant** l**a vitesse relative initiale (b) et le maximum extractible (PT max)** dans les solutions modèles en fonction des propriétés mécaniques des pépins sont, quant à eux, **de bonne qualité pour le millésime 2007**. Le coefficient de détermination ajusté est compris entre 0,62 et 0,65 et les analyses de variance sont de bonne qualité (<0,05). En revanche le diagnostic de régression de ces deux paramètres (b et PT max) pour **le millésime 2008 n'est pas significatif** ce qui confère **un pouvoir prédictif moins important aux variables mécaniques des pépins.**

En conclusion de la modélisation de l'extractibilité des composés phénoliques des extraits de pépins en fonction des propriétés mécaniques**, les différents taux déterminés ne peuvent pas être correctement exprimés et la qualité des modèles n'est pas satisfaisante** ce qui suggére que l'extraction des composés phénoliques des pépins puisse être influencée par d'autres facteurs tout comme pour les composés phénoliques provenant des pellicules. **La modélisation ici concerne 5 parcelles différentes ce qui a probablement conféré aux modèles déterminés une robustesse moins importante.** Pour cela **les coefficients de corrélation** (coefficients de Pearson) permettant de mettre en relation l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et la texture de la baie du raisin sont calculés **pour chaque parcelle et pour chaque millésime.** Les tableaux des corrélations obtenus se trouvent en Annexe 5 (Tableaux 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b ; Annexe 5).

Tableau 107 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques en fonction des propriétés mécaniques des pépins (n = 20, millésime 2007). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2, le R^2ajusté (R^2aj) et l'analyse de variance (test de Fisher, au seuil de 5%).

Modèles	R^2	R^2aj	Test F
PT* = -11,55 + 2,96 F40% - 5,71 W40% + 84,88 N°pic – 84,23 Nsr + 0,47 Gradfrac.	0,52	0,35	<0,05
C* : néant	-	-	>0,05
EC * : néant	-	-	>0,05
ECG * : néant	-	-	>0,05
PT max = 13,11 + 0,39 Ffrac + 1,42 Fmax – 0,75 F40% - 2,00 Wfrac – 0,45 W40% + 6,53 N°pic – 0,41 Longueur – 7,08 Nsr – 0,03 Gradinit + 0,10 Gradfrac.	0,82	0,62	<0,05
b = 9,70 + 2,20 Ffrac + 7,49 Fmax – 4,84 F40% - 10,79 Wfrac + 0,21 W40% - 6,94 N°pic – 1,83 Longueur + 15,53 Nsr – 0,99 Gradinit + 0,68 Gradfrac.	0,83	0,65	< 0,05

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 108 : Modélisation des paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques en fonction des propriétés mécaniques des pépins (n = 40, millésime 2008). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2, le R^2ajusté (R^2aj) et l'analyse de variance (test de Fisher, au seuil de 5%).

Modèles	R^2	R^2aj	Test F
PT * = 39,74 + 3,64 Ffrac – 1,83 W40% - 1,19 Wmax + 100,24 N°pic – 2,21 Longueur – 109,70 Nsr – 0,40 Gradmax + 1,41 Gradinit + 0,21 Gradfrac.	0,42	0,24	<0,05
C * = -22,74 + 4,38 Ffrac – 2,77 W40% + 54,43 N°pic –1,91 Longueur – 46, 22 Nsr + 0,80 Gradinit – 0,18 Gradfrac.	0,35	0,21	<0,05
EC * : néant	-	-	>0,05
ECG * : néant	-	-	>0,05
PT max : néant	-	-	>0,05
b : néant	-	-	>0,05

* : taux d'extraction en (%).

Pour la parcelle 1, et pour le **millésime 2007,** une **corrélation positive et significative** a été trouvée pour le **taux d'extraction de la (C)** et les paramètres **Ffrac, Fmax, F40%, W40% et Gradfrac** (r > 0,97). Le taux d'extraction de (EC) est aussi corrélé positivement aux paramètres N°pic et Nsr (r = 0,96). Le **taux d'extraction de (ECG)** est corrélé principalement au paramètre **N°pic** (r = 0,98) (Tableau 1a, Annexe 5). Pour le millésime 2008, une corrélation négative et significative entre le paramètre **Gradfrac** et les **taux d'extraction des trois monomères** est trouvée (r < -0,74) (Tableau 1b, Annexe 5).

Pour la parcelle 2, en **2007,** seul le taux d'extraction de (EC) est corrélé significativement et positivement aux paramètres Fmax et F40% (r > 0,96) (Tableau 2a, Annexe 5). E**n 2008,** seule une corrélation négative et significative a été déterminée entre le taux d'extraction de la catéchine (C) et le paramètre (Gradfrac) (r = -0,73) (Tableau 2b, Annexe 5).

En 2007, pour la parcelle 3, seul le **taux d'extraction de (C)** est corrélé au paramètre **Gradfrac (r = 0,98)** (Tableau 3a, Annexe 5). Pour le millésime 2008, le taux d'extraction des polyphénols totaux (PT) est corrélé au paramètre Gradfrac (r = 0,74) et les **variables vitesse relative initiale (b) et maximum extractible en polyphénols totaux (PT max)** sont corrélés positivement à l'énergie totale nécessaire pour comprimer le pépin à 40% **(W40%) (r > 0,82)** et au paramètre Longueur (r > 0,85) (Tableau 3b, Annexe 5).

Pour la parcelle 4, quelques corrélations significatives et négatives ont été déterminées en 2007. Le taux d'extraction des polyphénols totaux (PT) est corrélé à la force maximale (Fmax) (r = -0,98). Le taux d'extraction de (ECG) est corrélé aux paramètres Ffrac et W40% (r = -0,98). Aussi la vitesse relative initiale (b) est corrélée au paramètre Longueur (r = -0,97) ainsi que le maximum extractible en PT (PT max) est corrélé à la force Ffrac (r = -0,99) (Tableau 4a, Annexe 5). En 2008, le taux d'extraction de (PT) est principalement corrélé au paramètre Longueur (r = -0,72). Une corrélation significative et positive est trouvée entre le taux d'extraction de (C) et les paramètres Longueur et W40% (r < -0,77). Le taux d'extraction de (EC) est corrélé négativement au paramètre Longueur (r = -0,81) et le taux d'extraction de (ECG) est principalement corrélé au paramètre Fmax (r = -0,73) (Tableau 4b, Annexe 5).

Pour la parcelle 5, en 2007 seul le taux d'extraction des PT est corrélé significativement au paramètre Fmax (r = -0,98) (Tableau 5a, Annexe 5). En 2008, le taux d'extraction de (C) est corrélé significativement au nombre des pics N°pic (r = 0,73) (Tableau 5b, Annexe 5).

L'ensemble des tests réalisés sur les différentes parcelles et pour les deux millésimes 2007 et 2008 montrent la complexité des liens pouvant exister entre l'extractibilité des composés phénoliques et les propriétés mécaniques des pépins. Les conclusions relatives à certains paramètres obtenus avec les tests précédents (régression linéaire multiple ; coefficients de Pearson) ne permettent pas de conclure catégoriquement quant à la nature des liens entre l'extractibilité des composés phénoliques et la texture du pépin. Ces observations préliminaires soulignent toutefois l'effet terroir et l'effet millésime. A ce stade de l'étude, aucune conclusion ne peut être avancée dans le cadre d'une approche globale (plusieurs millésimes et parcelles) des liens entre l'extractibilité des composés phénoliques et les propriétés mécaniques des pépins. D'autres types de modélisation tels que les corrélations canoniques ou des régressions type non linéaires doivent être testés.

III. Discussion

Nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques du raisin Cabernet Franc au cours de la maturation par double compression et pénétrométrie sur la baie et par compression destructive sur pépins.

Pendant la maturation, peu de différences mécaniques sont observées au niveau des paramètres mesurés par double compression entre les dates de prélèvements. Robin et *al.* (1997), Letaief (2007), Le Moigne (2008) et Maury et *al.* (2009) sont arrivés aux conclusions similaires sur les cépages Syrah, Pollera et Cabernet Franc respectivement. Les tests pénétrométriques, quant à eux, soulignent essentiellement la différence entre le début et la fin de la maturation qui correspond à une période de 4 semaines entre les deux dates. En effet, la pénétrométrie, contrairement à la compression prend en considération aussi bien les propriétés viscoélastiques de la pulpe de la baie que celles de la pellicule. Le fait que la pénétrométrie permette de discriminer d'avantage les baies à plusieurs stades de maturité

démontre probablement qu'au cours de la maturation, les changements significatifs s'opèrent essentiellement au niveau de la pellicule. Nos résultats montrent que l'élasticité de la baie mesurée par le paramètre Grad de la pénétrométrie diminue au cours de la maturation. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Maury et *al*. (2009). Huang et *al.* (2005) ont montré que la rigidité et l'élasticité de la paroi diminuent fortement après véraison et lors de la maturation, alors que l'extensibilité de la pellicule augmente au cours de la maturation, suggérant une dégradation continuelle des parois cellulaires de la pellicule après la véraison.

Les propriétés mécaniques des pépins des raisins sont peu étudiées. Dans notre étude, d'une manière globale, les propriétés mécaniques des pépins n'évoluent pas significativement au cours de la maturation pour toutes les parcelles. Néanmoins, les forces maximales et les forces à la fracture augmentent légèrement au cours de la période de l'étude : les pépins se durcissent tout de même au cours de la maturation. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Letaief et *al.* (2008b) et Torchio et *al.* (2010). Il est connu que la taille des pépins atteint son maximum dés la véraison (Hardie et *al.*, 1996). Durant la maturation le pépin se déshydrate, le tégument externe se plasmolyse et devient dur pour former une coque imperméable. La formation de la coque est associée aux changements des propriétés physiques (imperméabilité) et mécaniques (dureté) des pépins (Marbach et Mayer, 1974 ; Werker, 1980).

Dans cette étude, les mesures de double compression, restent efficaces pour discriminer les parcelles et les millésimes. En outre les propriétés mécaniques des baies déterminées par double compression sont probablement liées aux conditions météorologiques et notamment les précipitations. Le millésime 2007, ayant une pluviométrie importante, même avec des mois de septembre et octobre relativement secs mais frais, présentent des baies plus dures qu'en 2008. En 2007, les baies ont pu être d'avantage gorgées d'eau, agissant ainsi sur la turgescence des baies qui, elles, augmenteraient leur résistance à la compression. La mesure pénétrométrique montre au contraire qu'en 2007, les baies présentent une fermeté de la pellicule moins élevée. Ceci montre la complémentarité des informations recueillies par ces deux types de mesures.

Quelques paramètres mécaniques de la double compression tels que W1 et W2 pourraient différencier le type de parcelle. Pour les deux millésimes étudiés, la parcelle 2 avec un sol majoritairement sableux contenant une faible réserve en eau présente des valeurs de W1 et W2 plus élevées que la parcelle 5 dont le sol est sablo-argileux et ayant un réservoir utile en eau plus élevé. Il semble que la vigne de la parcelle 2 a pu directement absorber l'eau de pluie alors que la parcelle 5, composée d'argile, a pu retenir l'eau de pluie en réserve, pour la livrer le moment voulu. Enfin l'analyse de la compression destructive des pépins montre qu'ils sont plus durs en 2008 qu'en 2007 et montre que des différences entre parcelles existent toutefois ces différences sont difficiles à appréhender.

Chaque technique testée semble apporter des informations complémentaires vis à vis de la variabilité de la texture du raisin. Ainsi les variables de la double compression sont plus sensibles aux variations liées aux parcelles et aux millésimes, alors que les variables de la pénétrométrie sont partiellement plus sensibles aux variations liées à la maturation. La caractérisation de la texture des pépins par compression destructive nous renseigne plutôt sur la grande hétérogénéité ainsi que sur la dureté acquise des pépins dés le début la maturation.

La nature complexe de ces résultats est associée à la diversité des tissus impliqués. Il semble intéressent de réaliser en parallèle des analyses mécaniques, une étude de la structure des tissus (taille et forme, espace intercellulaire), la composition chimique des parois cellulaires ainsi que de l'activité enzymatique au sein du raisin au cours de la maturation. Des coupes histologiques pourraient aussi aider à interpréter les phénomènes observés par analyses mécaniques.

L'objectif de cette partie de travail était aussi de vérifier l'influence des propriétés mécaniques du raisin déterminées par mesures instrumentales simples sur l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules des pépins de la variété Cabernet Franc. Or cette hypothèse n'a pas pu être totalement confortée par l'analyse statistique des données pour laquelle très peu de corrélations linéaires apportées par les propriétés mécaniques ont pu

être mises en évidence. Cette conclusion reste peu satisfaisante du fait qu'elle est considérée dans cette étude comme une des volets cibles.

Dans un premier temps, nous avons modélisé les différentes variables de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules (15 variables en 2007 et 18 variables en 2008) et des pépins (6 variables) en fonction des propriétés mécaniques du raisin déterminées par double compression et pénétrométrie sur baie et par compression destructive sur pépin.

Quand les deux millésimes sont pris en compte, les 11 paramètres de la texture de la baie déterminés par pénétrométrie et double compression présentent des corrélations significatives avec les variables traduisant l'extractibilité des composés phénoliques des anthocyanes. Des modèles de qualité satisfaisante ont pu expliquer jusqu'à 66% de la variabilité de certaines variables tels que le maximum extractible en anthocyanes totales déterminé en solution hydroalcoolique.

Quelques variables ont pu être modélisées tels que le coefficient de diffusion des composés phénoliques totaux de la pellicule (Diff PT 3h) et le maximum extractible en PT des pépins (PT max) en 2007. Cependant quand toutes les parcelles sont prises en compte, certaines corrélations sont perdues. Pour cela les coefficients de corrélation entre les différents résultats obtenus sont considérés pour chaque parcelle. Cette étape de l'étude a montré diverses corrélations lorsqu'il s'agit d'une seule parcelle mais aucune n'a pu être généralisée. On peut remarquer qu'un nombre limité d'observations pour chaque parcelle (n = 5 et 8 respectivement pour les millésimes 2007 et 2008) aboutissait à des corrélations locales qui peuvent être instables d'un millésime à l'autre. En effet une faible variation de la valeur d'un paramètre au cours d'une autre mesure peut avoir des répercussions sur les coefficients de corrélation. D'où la nécessité d'augmenter le nombre d'observations qui pourrait aboutir à une plus grande robustesse des résultats et une plus grande stabilité des observations.

L'ensemble de ces résultats devait en effet être confronté avec des données ou informations complémentaires tels que l'impact réel du ramollissement de la baie sur l'extractibilité des composés phénoliques, l'effet de la turgescence des cellules ou la mesure de l'alimentation hydrique de la vigne au cours de la maturation. Il faut constater que les références

disponibles sur ce sujet ne sont pas encore assez nombreuses. On discerne aussi des conclusions contradictoires voir approximatives sur ce sujet.

Alors qu'en 1994, Amrani et Glories ont associé la fragilité des parois cellulaires évaluée par le teneur en pectines à l'extraction des tanins pelliculaires et non à celle des anthocyanes, Vicens (2007) a conclu que l'extractibilité des composés phénoliques majeurs des pellicules (tanins et anthocyanes) ne semble pas être conditionnée par la dégradation des parois cellulaires.

Oretega-Regules et *al.* (2006) ont élaboré une relation empirique par analyse de régression multiple entre le pourcentage d'extraction des anthocyanes totales et les différents composés des parois cellulaires de la pellicule. Le modèle explique 78% de la variance du pourcentage d'extraction des anthocyanes. Ce modèle basé sur 18 observations (4 variétés différentes dont une provenant de 3 parcelles différentes, triplicata) intègre 13 variables dont la concentration des parois cellulaires en polyphénols totaux. L'implication de chaque variable est discutée. Bien que les auteurs constatent qu'une forte extractibilité des anthocyanes serait corrélée avec de faibles concentrations des parois cellulaires des pellicules en galactose, rhamnose et xylose, une augmentation de la concentration des parois cellulaires en polyphénols totaux conduirait inévitablement à une augmentation du paramètre (EI%) diminuant l'extractibilité des anthocyanes totales. La perte partielle des polysaccharides des parois cellulaires de la baie serait compensée par l'incorporation des protéines structurales ainsi que des composés phénoliques. Une augmentation en phénols présents va induire une perte de l'extensibilité des cellules et donc des tissus plus résistants et fermes. Ce modèle établi par Oretega-Regules et *al.* (2006) ne peut pas être extrapolé à différents stades de maturité du raisin. En effet, il est admis que durant la maturation des baies, les composés phénoliques s'accumulent dans les pellicules des baies induisant donc une augmentation de la quantité extraite en phénols. Finalement l'approche citée précédemment a été limitée à l'étude des différentes variétés présentant à la base des différences des structures tissulaires et non pas des différences de stade de maturité des raisins, ce qui peut restreindre l'interprétation des résultats.

On discerne aussi des conclusions contradictoires par rapport à l'impact du ramollissement de la baie sur l'extractibilité des composés phénoliques du raisin. Rio Segade et *al.* (2008a)

ont montré que le ramollissement de la baie, et notamment la résistance de la pellicule à la pénétration conduisait à une extraction plus importante des composés phénoliques alors que Rolle et *al.* (2009) ont démontré l'inverse. Rio Segade et *al.* (2011) ont proposé que la mesure de l'épaisseur de la pellicule de la baie puisse renseigner sur l'extractibilité des anthocyanes au cours de la maturation. Ces auteurs ont conclu que les baies présentant de pellicules de faible épaisseur permettent une meilleure extraction des anthocyanes totales que celles présentant des pellicules plus épaisses. Ces observations tant sur un plan qualitatif que quantitatif sont difficilement généralisables en raison des différentes approches analytiques utilisées ainsi que des différents cépages étudiés. D'autres avancées dans ce domaine restent néanmoins largement nécessaires.

Il apparaît assez clairement que la nature des relations pouvant exister entre les propriétés mécaniques de la baie et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin est liée d'une part, à l'effet parcellaire et d'autre part à l'effet millésime. Une approche réduisant l'hétérogénéité des échantillons telle que des millésimes similaires ou des natures de sol identiques pourrait être un moyen de répondre à des hypothèses fonctionnelles et de proposer des mécanismes expliquant les disruptions observées.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif initial s'inscrit dans une meilleure compréhension de l'évolution des composés phénoliques au cours de la maturation, et de la contribution des propriétés mécaniques de la baie et de leurs modifications au cours de la maturation à l'extractibilité de ces composés d'intérêt organoleptique.

La démarche adoptée a été dans un premier temps de suivre l'évolution des composés phénoliques majeurs de raisin Cabernet Franc (*Vitis vinifera L.*) issus de différentes parcelles du Val de Loire, ainsi que leur extractibilité au cours de la maturation pour les millésimes 2007 et 2008.

Les évolutions relevées montrent que l'accumulation des composés phénoliques est fortement liée à l'origine de la parcelle. Aussi le profil anthocyanique de chaque parcelle présente très peu des variations durant la maturation pour les deux millésimes étudiés. Les concentrations de chaque forme anthocyanique ont des valeurs similaires d'une date de prélèvement à l'autre. Pour le millésime 2007, l'évolution des taux de diffusion des polyphénols totaux, des anthocyanes totales et de l'intensité colorante des pellicules extraites dans des solutions hydroalcooliques modèles n'a pas été marquée au cours du dernier mois de la maturation du raisin. Les quantités maximales extraites ne présentent pas globalement des différences entre le début et la fin de la période de l'étude. Pour le millésime 2008, les pellicules à la fin de la maturation présentent des taux de diffusion plus élevés que ceux notés en début de maturation. Néanmoins, pour le millésime 2008 ; la maturité n'a pas d'impact sur les quantités maximales extraites des polyphénols totaux, des anthocyanes totales et de l'intensité de la couleur du milieu d'extraction. En ce qui concerne le taux d'extraction des anthocyanes des extraits des pellicules, les valeurs vont de 57 à 75 % en moyenne pour le millésime 2007 et de 69 à 76 % pour le millésime 2008 selon le type de la parcelle. A la vue de l'ensemble de ces résultats, il semblerait que l'évolution du taux d'extraction des anthocyanes au cours de la maturation est propre à chaque parcelle et à chaque millésime. Il s'avère donc difficile d'établir un profil général en ce qui concerne l'évolution de l'extractibilité des anthocyanes libres des raisins.

Concernant les polyphénols totaux présents initialement dans les pépins, les analyses ont permis de mettre en évidence une légère diminution de leur teneur au cours de la maturation du millésime 2007 et plutôt une stabilisation lors de 2008. Toutefois une diminution continue mais faible des unités monomériques des tanins de pépins est notée pour les deux millésimes. Le maximum extractible en polyphénols totaux des pépins diminue pendant la maturation du millésime 2007 et n'évolue pas significativement pendant la période de l'étude du millésime 2008. Néanmoins, globalement, pour les deux millésimes, on ne note pas d'évolution significative de la vitesse relative initiale des polyphénols totaux durant la maturation. En ce qui concerne le taux d'extraction des polyphénols totaux des extraits de pépins, les valeurs varient de 31 à 58 % en moyenne pour le millésime 2007 et de 44 à 57 % pour le millésime 2008 selon le type de la parcelle. Pour le millésime 2007, même si les parcelles affichent des comportements différents vis à vis des taux d'extraction des polyphénols totaux des extraits de pépins, elles permettent néanmoins un aperçu global de l'évolution de ce dernier paramètre au cours de la maturation. On observe une certaine diminution non régulière au cours du dernier mois de maturité du raisin. Pour le millésime 2008, les taux d'extraction des polyphénols totaux des pépins évoluent peu au cours de la période étudiée. Toutefois cette diminution est marquée à l'approche des vendanges. Concernant les différents monomères, pour le millésime 2007, on observe une sélectivité d'extraction en fonction du type de monomère ; l'épicatéchine-3-*0*-gallate est moins extraite que la catéchine et l'extractibilité de ces composés n'est que peu modifiée au cours de la période étudiée et n'évolue pas de façon vraiment significative. La sélectivité d'extraction en fonction du type de monomère est moins marquée pour le millésime 2008. L'étude de l'extractibilité des monomères des extraits des pépins montre que le taux d'extraction de ces derniers diminue significativement à l'approche des vendanges.

L'ensemble de ces observations traduit la complexité du phénomène de l'extractibilité des composés phénoliques dans les extraits des pépins et des pellicules, surtout dans le cas où les échantillons de raisin proviennent de plusieurs parcelles et des millésimes différents.
Par la suite, en vue de comprendre ce qui pouvait conditionner l'extractibilité de ces composés, le travail a porté sur l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques du raisin

Cabernet Franc au cours de la maturation par double compression et pénétrometrie sur baie et par compression destructive sur pépins.

Pendant la maturation, peu de différences mécaniques sont observées au niveau des paramètres mesurés par double compression entre les dates de prélèvements. Les tests pénétrométriques, quant à eux, soulignent essentiellement la différence entre le début et la fin de la maturation qui correspond à une période de 4 semaines entre les deux dates. Nos résultats montrent que l'élasticité de la baie mesurée par pénétrométrie diminue au cours de la maturation. Dans notre étude, d'une manière globale, les propriétés mécaniques des pépins n'évoluent pas significativement au cours de la maturation pour toutes les parcelles. Néanmoins, les forces maximales et les forces à la fracture augmentent légèrement au cours de la période de l'étude : les pépins se durcissent tout de même au cours de la maturation.

Dans cette étude, les mesures de double compression, étaient efficaces pour différencier les parcelles et les millésimes. En outre les propriétés mécaniques des baies déterminées par double compression sont probablement liées aux conditions météorologiques et notamment les précipitations. L'analyse de la compression destructive des pépins montre qu'ils sont plus durs en 2008 qu'en 2007 et montre que des différences entre parcelles existent bien qu'un lien de causalité direct avec le type de sol n'ait pas pu être établi. Chaque technique testée semble apporter des informations complémentaires vis à vis de la variabilité de la texture du raisin.

Une des originalités de ce travail était de vérifier l'influence des propriétés mécaniques du raisin déterminées par mesures instrumentales simples sur l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et des pépins de la variété Cabernet Franc. En effet l'hypothèse a été émise sur un éventuel impact des propriétés de structure de la baie sur sa capacité à libérer ses composés phénoliques. Il a été mis en évidence un certain nombre de corrélations entre les propriétés mécaniques de la baie et l'extractibilité des composés phénoliques. En effet, quand les deux millésimes sont pris en compte, les 11 paramètres de la texture de la baie déterminés par pénétrometrie et double compression présentent des corrélations significatives avec les variables traduisant l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules aussi des modèles de qualité satisfaisante ont pu expliquer jusqu'à 66 % de la variabilité de certaines variables tels que le maximum extractible en anthocyanes totales

déterminé en solution hydroalcoolique. Cependant quand ils s'agit d'une analyse plus détaillée, l'observation des liens pouvant exister entre les variables de l'extractibilité des composés phénoliques et les propriétés texturales de la baie pour chaque millésime s'avère limitée. Aussi, lorsqu'il s'agit d'une seule parcelle, diverses corrélations ont été générées mais aucune n'a pu être généralisée. Il apparaît assez clairement que la nature des relations pouvant exister entre les propriétés mécaniques de la baie et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin est liée d'une part, à l'effet parcellaire et d'autre part à l'effet millésime. Une approche réduisant l'hétérogénéité des échantillons telle que des millésimes similaires ou des natures de sol identiques pourrait être un moyen de répondre à des hypothèses fonctionnelles et de proposer des mécanismes expliquant les disruptions observées.

Ce travail est une première approche sur la contribution des propriétés mécaniques de la baie et de leurs modifications au cours de la maturation à l'extractibilité de ces composés d'intérêt organoleptique. Cette approche, encore à ce jour peu exploitée, permet d'inscrire ce travail au sein des recommandations actuellement souhaitées en matière de recherche sur la qualité du raisin et son aptitude à la transformation. Le premier bilan établi ici ouvre la voie à des multiples perspectives de recherche, en terme de maîtrise de l'évolution et de l'extractibilité des composés phénoliques du raisin mais également en terme de compréhension de l'évolution de la diversité des tissus impliqués. Parmi les pistes à explorer, certaines pourraient concerner directement les méthodologies employées dans ce travail, notamment pour l'évaluation et l'extractibilité des composés phénoliques du raisin. En effet, à l'issu de l'analyse de nos résultats, certaines questions ont été posées à propos de l'influence des solutions hydroalcooliques employées au cours des macérations sur l'intégrité des pellicules et des pépins et de leurs impacts réels sur l'extractibilité des composés phénoliques, indépendamment des propriétés intrinsèques des baies à les libérer ou à les rendre disponibles. Plusieurs solutions pourraient être envisagées pour répondre à ces questions. Une macération sur plusieurs jours en solution aqueuse (ou en solution neutre) des raisins aurait pu permettre de minimiser les effets liés à la composition du milieu d'extraction ainsi que de mieux faire le lien entre l'évolution de l'extractibilité des composés phénoliques des raisins et les propriétés mécaniques des baies. Une autre

approche, qui tendrait à se rapprocher des conditions réelles et standard de vinification serait de rajouter à intervalle régulier de l'éthanol dans une solution aqueuse. Cela permettrait ainsi de simuler une fermentation alcoolique tout en s'affranchissant des aléas liés à la transformation par les levures et aurait pu également minimiser l'effet solvant immédiat en début de macération qu'a joué l'éthanol à hauteur de 12 % (v/v) sur l'extraction des composés phénoliques dans notre étude. Cependant, la considération du choix du mode d'optimisation des méthodologies d'évaluation de l'extractibilité de ces composés reste toutefois liée aux objectifs des travaux associés aux expérimentations et nous le constatons, les possibilités restent encore nombreuses.

Une autre approche en termes d'amélioration ou d'optimisation de ce travail, pourrait concerner l'étude des propriétés mécaniques de la baie par de nouvelles applications telles que la traction des pellicules et la traction associée au détachement du pédicelle. Il serait également intéressant d'associer, à ces mesures à l'échelle macroscopique, des mesures à l'échelle microscopique, telles que l'analyse de la structure des tissus et de leur évolution (taille et forme, espace intercellulaire), de la composition chimique des parois cellulaires ainsi que de l'activité enzymatique au sein du raisin au cours de la maturation. Ainsi, une meilleure compréhension des phénomènes, impliqués dans l'évolution des raisins à l'échelle des constituants de la baie, pourrait faciliter et permettre une meilleure interprétation des phénomènes observés par analyses mécaniques au cours de la maturation.

Références Bibliographiques

Abbal P., Boulet J. C. et 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, 231-237.

Adams D. O. et Scholz R. C., 2008. Tannins – the problem of extraction. Proceedings of the 13th Australian Wine Industry Technical conference, Australian Society for Viticulture and Oenology: Adelaide. pp. 160–164.

AFNOR. 2002. Analyse sensorielle. *ISO 5492 1992***,** 380.

Ali Z. M., Chin L.H. et Lazan H., 2004. A comparative study on wall degrading enzymes, pectin modifications and softening during ripening of selected tropical fruits. *Plant Science*, 167, 317–327.

Amendola D., De Faveri D. M. et Spigno G., 2010. Grape marc phenolics: extraction kinetics and stability of extracts. *Journal of Food Engineering,* 97, 384-392.

Amrani Joutei K. et Glories Y., 1994. Étude en conditions modèles de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et des pépins de raisins rouges. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,* 28, 303-317.

Amrani Joutei K. et Glories Y., 1995a. Étude de la localisation et de l'extractibilité des tanins et des anthocyanes de la pellicule de raisin. In Oenologie 95, 5ème Symposium. In Oenologie 95; Lavoisier: Paris, 1995; pp 115−118.

Amrani Joutei K. et Glories Y., 1995b. Tanins et anthocyanes : localisation dans la baie de raisin et mode d'extraction. *Revue Française d'œnologie*, 153. Article technique.

Amrani Joutei K., Bouya D., Saucier C. et Glories Y., 2006. Influence de l'éthylène sur les maturités phénolique et cellulaire des raisins au cours de la vinification. *Agricultures*, 15, 371-374.

Aron P. M. et Kennedy J. A. 2007. Compositional investigation of phenolic polymers isolated from *Vitis vinifera* L. Cv. Pinot noir during fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 55, 5670-5680.

Asselin C. et 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, 415-420.

Aubert S. et Poux C., 1969. Extraction des composés phénoliques du raisin. II. Taux de passage dans les vins. *Annales de Technologie Agricole*, 18, 111-127.

Barbeau G., Morlat R. et Asselin C., 1998. Relations entre précocité de la vigne et composition des baies de divers cépages du Val de Loire. *Progrès Agricole et Viticole, 115*, 106-112.

Barnavon L., Doco T., Terrier N., Ageorges A., Romieu C. et Pellerin P., 2000. Analysis of cell wall neutral sugar composition, B-galactosidase activity and a related cDNA clone throughout the development of *Vitis vinifera* grape berries. *Plant Physiology and Biochemistry*, 38, 289-300.

Batisse C., Buret M. et Coulomb P. J., 1996. Biochemical differences in cell wall of cherry fruit between soft and crisp varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44**,** 453–457.

Bautista Ortin A. B., Fernandez Fernandez J. I., Lopez Roca J. M. et Gomez Plaza E., 2006. The effect of grape ripening stage on red wine color. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin,* 40, 15-24.

Bogs J., Jaffe F. W., Takos A. M., Walker A. R. et Robinson S. P., 2007. The grapevine transcription factor VvMYBPA1 regulates proanthocyanidin synthesis during fruit development. *Plant Physiology,* 143, 1347-1361.

Borie B., Jeandet P., Parize A., Bessis R. et Adrian M., 2004. Resveratrol and stilbene synthesis mRNA production in grapevine leaves treated with biotic and abiotic phytoalexin elicitors. *American Journal of Enology and Viticulture,* 55, 60-64.

Boss P. K., Davies C. et Robinson S. P., 1996. Anthocyanin composition and anthocyanin pathway gene expression in grapevine sports differing in berry skin colour. *Australian Journal of Grape and Wine Research,* 2, 163-170.

Bottois N., Cadot Y. et Barbeau G., 2006. Mise en évidence de l'effet des pratiques dans la caractérisation du lien au terroir. *VI Congrès international des terroirs viticoles*. Bourdeaux-Montpellier, 2-7 juillet 2006.

Boulton R., 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *American Journal of Enology and Viticulture,* 52, 67-87.

Boulton R., 2003. Red Wines, *in* Lea, A. G. H., and Piggott, J. R., editors, Fermented beverage production: New York London, Kluwer Academic/Plenum, p. 107-137.

Bourles E., 2010. Aptitude variétale des pommes à la transformation : recherche d'indicateurs biochimiques de l'évolution de la texture et de marqueurs d'intérêt nutritionnel. Thèse de doctorat, Université d'Angers, France. 229p.

Bourne M. C., 1968. Texture profile of ripening pears. *Journal of Food science*, 33, 223-226.

Bourne M. C., 2002. Food texture and viscosity: concept and measurement. New York academic Press.

Braidot E., Zancani M., Petrussa E., Peresson C., Bertolini A., Patui S., Macri F. et Vianello A., 2008. Transport and accumulation of flavonoids in grapevine (*Vitis vinifera L.*). *Plant Signaling & Behavior*, 3, 626-632.

Brossaud F., 1999. Composition en flavonoïdes des baies et des vins de *Vitis Vinifera* Var. Cabernet Franc. Thèse de doctorat, Université de Montpellier, 344p.

Brossaud F., Cheynier V. et Noble A., 2001. Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 33-39.

Cacace J. E. et Mazza G., 2003. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *Journal of food engineering*, 59, 379-389.

Cadot Y., Castello M. T. et 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.

Cadot Y., Chevalier M., Castello M. T. et Moutounet M., 2008. Le potentiel phénolique du Cabernet Franc. France : INRA Angers. 56p.

Cadot Y., Neau F. et Barbeau G., 2004. Détermination du degré de maturité des baies de raisin blanc (*Vitis vinifera l. cv* Chenin) par des mesures physiques. Congrès zonage viticole GESCO, Cape Town, Afrique du Sud, 15-19 novembre 2004.

Cagnasso E., Caudana E., Rolle L. et Gerbi V., 2003. Contributo allo studio de la maturità fenolica in uve piemontesi. *Quaderni della Scuola di Specializzazione in Scienze Viticole ed Enologiche*, 43, 244-248.

Calo A., Tomasi D., Crespan M. et Costacurta A., 1996. Relationship between environmental factors and the dinamics of growth and composition of the grapewine. *Acta Horticulturae,* 427, 217-231.

Canals R., Llaudy M., Valls J., Canals J. et Zamora F., 2005. Influence of ethanol concentration on the extraction of color and phenolic compounds from the skins and seeds of Tempranillo grapes at different stages of ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 53, 4019-4025.

Carpita N. et Gibeaut D., 1993. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of the walls during growth. *Plant Journal,* 3, 1–30.

Cayla L., Cottereau P. et Renard R., 2002. Estimation de la maturité polyphénolique des raisins rouges par la méthode I.T.V. standard. *Revue Française d'œnologie*, 193,10-16.

Chardonnet C., Gomez H. et Doneche B., 1994. Evolution of cell wall polysides during grape berry growth and ripening. *Vitis*, 33, 69-74.

Cheynier V., 2006. Flavonoids in wine. Dans Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and applications; Andersen Ø. M. et Markham K. R., Eds.; CRC Press, Taylor and Friends Group: Boca Raton FL; pp 263-318.

Cheynier V., Prieur C., Guyot S., Rigaud J. et Moutounet M., 1997. The structure of tannins in grapes and wines and their interactions with the proteins. *ACS Symposium Series*, 661, 81-93.

Cheynier V., Rigaud J., Souquet J., Barillère J. et Moutounet M., 1990. Must browning in relation to the behavior of phenolic compounds during oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 41, 346-349.

Chira K., 2009. Structures moléculaires et perception tannique des raisins et des vins (Cabernet Sauvignon, Merlot) du Bordelais. Thèse de doctorat, Université de Victor Segalen Bordeaux 2, France. 228p.

Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A. C. P., Tavares R. M., Sousa M. J., Agasse A., Delrot S. et Gerós H., 2007. Biochemical Changes throughout Grape Berry Development and Fruit and Wine Quality. *Food*, 1, 1-22.

Conn S., Zhang W. et Franco C., 2003. Anthocyanic vacuolar inclusions (AVIs) selectivity bind acylated anthocyanins in *Vitis vinifera* L. (grapevine) suspension culture. *Biotechnology Letters*, 25, 853-839.

Coombe B. G., 1992. Research on development and ripening of the grape berry. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 101-110.

Cortell J. M., Halbleib M., Gallagher A. V., Righetti T. et Kennedy J. A., 2005. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir) and wine proanthocyanidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*,53, 5798-5808.

Cortell J. M., Halbleib M., Gallagher A.V., Righetti T. et Kennedy J. A., 2007. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. Cv. Pinot noir) anthocyanins. 1. anthocyanin concentration and composition in fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 55, 6575-6584.

Darné G., 1991. Recherche sur la composition en anthocyanes des grappes et des feuilles de vignes. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux.

Department of Viticulture and Oenology University of Stellenbosch., 1996. Firmness meter for grape berries: How firm are our table grapes really? *Deciduous Fruit Grower*, 46, 379-383.

Diakou P. et Carde J. P., 2001. In situ fixation of grape berries. *Protoplasma*, 218, 225-235.

Dixon R. A., Xie D. Y. et Sharma S. B., 2005. Proanthocyanidins - a final frontier in flavonoid research? *New Phytologist*, 165, 9-28.

Doco T., Williams P., Paully M., O'Niell M. A. et Pellerin P., 2003. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part II. Structural characterization of the xyloglucan polysaccharides. *Carbohydrate Polymers,* 53, 253-261.

Downey M. O., 2004. Biosynthesis of flavonoids in grapevines (*Vitis vinifera L.*). Thèse de doctorat, Université d'Adélaïde, Australie. 277p.

Downey M. O., Dokoozlian N. K. et Krstic M. P., 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: a review of recent research. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57, 257-268.

Downey M. O., Harvey J. S. et Robinson S. P., 2003. Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grape berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera L.*). *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 9, 110-121.

Downey M. O., Harvey J. S. et 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.

Du Plessis B. W., 2008. Cellular factors that affect table grape berry firmness. Thèse. Stellenbosh University, Afrique de Sud. 85 p.

Duprat F., Grotte M., Loonis D. et 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.

Dupuch V., 1998. Maturité phénolique et dates de récolte : les apports de la méthode « CASV». Journée technique Cinquantenaire ITV France. Composés phénoliques Gaillac, 8 juillet 1998.

Esteban M. A., Villanueva M. J. et Lissarrague 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.

Flanzy C., 1998. Oenologie. Fondements scientifiques et technologiques. Paris, Lavoisier Tec & Doc. 1310 p.

Fournand D. et Moutounet M., 2008. La maturité phénolique du raisin : Un concept en cours de maturation. Article technique. *Revue Française d'œnologie*, 219, 1-5.

Fournand D., Vicens A., Sidhoum L., Souquet J. M., Moutounet M. et Cheynier V., 2006. Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 54, 7331-7338.

Friedman H. H., Whitney J. E. et Szczesniak A. S., 1963. The Texturometer - a new instrument for objective texture measurement. *Journal of Food science*, 28, 390-396.

Gagné S., Saucier C. et Gény L., 2006. Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 54, 9465-9471.

Geny L., Saucier C., Bracco S., Daviaud F. et Glories Y., 2003. Composition and cellular localization of tannins in grape seeds during maturation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 8051–8054.

Glories Y. et Augustin M., 1993. Maturité phénolique du raisin, conséquences technologiques: application aux millésimes 1991 et 1992. Proc. Colloque "Journée technique du CIVB" 21 Janvier 1993, Bordeaux, 56-61.

Glories Y., 2001. Caractérisation du potentiel phénoliques : adaptation de la vinification. *Progrès Agricole et Viticole*, 118, 347-350.

Gomez C., 2009. Etude des mécanismes de stockage des anthocyanes dans la baie de raisin. Caractérisation fonctionnelle des gènes impliqués dans ces mécanismes. Thèse de doctorat. Université Montpellier SUPAGRO. 194p.

Gonzalez Manzano S., Rivas Gonzalo J. C. et Santos Buelga C., 2004. Extraction of flavan-3-ols grape seed and skin into wine using simulated maceration. *Analytica Chimica Acta*, 513, 283-289.

Gonzalez-Neves G., Gil G. et Ferrer M., 2002. Effect of different vineyard treatments on the phenolic contents in Tannat (*Vitis vinifera L.*) grapes and their respective wines. *Food Science and Technology International,* 8, 315-317.

Gonzalez-Neves G., Gil G., Ferrer M., Charamelo D., Balado J., Bochicchio R., Gatto G. et Tessore A., 2010. Prediction of the colour and polyphenolic composition of the young red wines from the phenolic potential of the grapes. *International Journal of Food Science & Technology,* 45, 1843-1851.

Gonzelez Nevez G., 2005. Etude de la composition polyphénolique des raisins et des vins des cépages Merlot, Cabernet-Sauvignon et Tannat provenant de vignes conduits en lyre et en Espalier dans le sud de l'Uruguay. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier, France, 279p.

Grotte M., Cadot Y., Poussier A., Loonis D., Pietri E., Duprat F., et 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, 87-98.

Guidoni S., Ferrandino A. et Novello V., 2008. Effects of seasonal and agronomical practices on skin anthocyanin profile of Nebbiolo Grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 59, 22-29.

Hanlin R. L., Hrmova M., Harbertson J. F. et Downey M. O., 2010. Review: Condensed tannin and grape cell wall interactions and their impact on tannin extractability into wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 16, 173-188.

Hardie W. J., Brien T. P. et Jaudzems V. S., 1996. Morphology, anatomy and development of the pericarp after anthesis in grape, *Vitis vinifera* L. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2, 97–142.

Harker F. R., Redgwell R. J., Hallett I. C., Murray S. H. et Carter G., 1997. Texture of fresh fruit. *Horticultural Reviews*, 20, 121–224.

Hazak J. C., Harbertson J. F., Adams D. O., Lin C. H. et Ro B. H., 2005. The phenolic components of grape berries in relation to wine composition. *Acta Horticulturae,* 689, 189–196.

Hiroyuki M., Yuda E. et Nakagawa S., 1979. Physiological studies on the ripening of Delaware grapes. I. Effects of number of leaves and changes in polysaccharides or organic acids on sugar accumulation in the berries. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 48, 9–18.

Hrazdina G., Parsons G. F. et Mattick L. R., 1984. Physiological and biochemical during development and maturation of grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 35, 220-227.

Huang X. M. et Huang H. B., 2001. Early post-veraison growth in grapes: evidence for a two-step mode of berry enlargement. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 7, 132–136.

Huang X. M., Huang H. B. et Wang H. C., 2005. Cell walls of loosening skin in post-veraison grape berries lose structural polysaccharides and calcium while accumulate structural proteins. *Scientia Horticulturae*, 104, 249–263.

Jackson D. I. et Lombard P. B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality- A review. *American Journal of Enology and Viticulture*, 44, 409-430.

Jourjon F., 1990. Influence du sol, du climat et de l'alimentation en eau sur le développement de la vigne, la constitution du raisin et la typicité des vins rouges de la moyenne vallée de la Loire. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France. 186p.

Kader A. A., 1992. Postharvest technology of horticultural crops. Ed. Oakland, Florida, 296 p.

Keller M. et 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*, 341-349.

Kennedy J. A. et Peyrot des Gachons C., 2003. Phenolic extraction during red wine production. *Practical Winery and Vineyard,* July/August, 38-46.

Kennedy J. A., 2002. Understanding of grape berry development. http://www.practicalwinery.com/JulyAugust02/julaug02p14.htm

Kennedy J. A., 2008. Grape and wine phenolics: Observations and recent finding. *Ciencia e Investigacion Agraria*, 35, 107-120.

Kennedy J. A., Troup G. J., Pilbrow J. R., Hutton D. R., Hewitt D., Hunter C. R., Ristic R., Iland P. G. et Jones G. P., 2000. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. Cv. Shiraz. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 6, 244-254.

Khan N., 2006. Mise en évidence de la stabilisation de la couleur par différents tannins de pépins de raisin. *Revue des œnologues*, 118, 33-36.

Kontoudakis N., Esteruelas M., Fort F., Canals J. M., De Freitas V. et Zamora F., 2011. Influence of the heterogeneity of grape phenolic maturity on wine composition and quality. *Food chemistry,* 124, 767-774.

Koyama K., Goto Yamammoto N. et Hashizume K., 2007. Influence of maceration temperature in red wine vinification on extraction of phenolics from berry skins and seeds of grape (*Vitis vinifera). Bioscience Biotechnology & Biochemistry*, 7, 958-965.

Krasnow M., Matthews M. A. et Shackel K. A., 2008. Evidence for substantial maintenance of membrane integrity and cell viability in normally developing grape (*Vitis vinifera L.)* berries throughout development. *Journal of Experimental Botany,* 59, 849-859.

Langcake P. et Pryce R. J., 1976. The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the vitaceae as a response to infection or injury. *Physiological Plant Pathology*, 9, 77-86.

Le Moigne M., 2008. Recherche de mesures innovantes pour suivre la qualité du raisin de Cabernet Franc pendant sa maturation. Thèse de doctorat, Université d'Angers, France. 254p.

Le Moigne M., Maury C., Bertrand D. et Jourjon F., 2008. Sensory and instrumental characterisation of Cabernet Franc grapes according to ripening stages and growing location. *Food Quality and Preference*, 19, 220-331.

Lecas M. et Brillouet J. M., 1994. Cell wall composition of grape berry skins. *Phytochemistry*, 35, 1241-1243.

Lee C. Y. et Bourne M. C., 1980. Changes in grape firmness during maturation. *Journal of Texture Studies*, 11, 163-171.

Letaief H., 2007. Application of chemical-physical and mechanical tests for the definition of wine grape quality. Thèse de doctorat, Universita degli studi di torino, Italie. 150p.

Letaief H., Rolle L. et Gerbi V., 2008b. Mechanical behavior of wine grapes under compression tests. *American Journal of Enology and Viticulture,* 59, 323-329.

Letaief H., Rolle L., Zeppa G. et Gerbi V., 2008a. Assessment of the grape skin hardness by puncture test. *Journal of the science of food and Agriculture,* 88, 1567-1575.

Liao H., Cai Y. et Haslam E., 1992. Polyphenol interactions. Anthocyanins : copigmentation and color changes in red wines. *Journal of the Science of food and Agriculture*, 59, 299-305.

Malien-Aubert C., Dangles O. et Amiot M. J., 2002. Influence of procyanidins on the color stability of oenin solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3299-3305.

Marbach I. et Mayer A. M., 1974. Permeability of seed coats to water as related to drying conditions and metabolism of phenolics. *Plant Physiology*, 54, 817-820.

Matthews M. A. et Anderson M. M., 1988. Fruit Ripening in *Vitis vinifera* L.: Responses to Seasonal Water Deficits. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39, 313-320.

Mattivi F., Prast A., Nicolini, G. et Valenti L., 2002. Validazione di un nuovo metodo per la misura del potenziale polifenolico delle uve rosse e discussione del suo campo di applicazione. *Riista di Viticoltura e Enologia*, 56, 2-3, 55-74.

Maury C., Madetia E., Le Moigne M., Mehinagic E., Siret R. et Jourjon F., 2009. Development of a mechanical texture test to evaluate the ripening process of Cabernet Franc. *Journal of Textures studies*, 40, 511-535.

Mazza G. et Miniati E. 1993. Grapes. Dans anthocyanins in fruits, vegetables and grains; CRC Press, Taylor and Friends Group: Boca Raton FL; p 149-199.

Mazza G., Fukumoto L., Delaquis P., Girard B. et 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.

McLaughlin N. B. et Pitt R. E., 1984. Failure characteristics of apple tissue under cyclic loading. *Transactions of the ASAE*, 27, 311-320.

McQueen-Mason S. J., Durachko D. M. et Cosgrove D. J., 1992. Two endogenous proteins that induce cell wall extension in plants. *Plant Cell*, 4, 1425-1433.

Mercurio M. D., Dambergs R. G., Herderich M. J. et Smith P. A., 2007. High throughput analysis of red wine and grape phenolics-adaptation and validation of methyl cellulose precipitable tannin assay and modified Somers colour assay to a rapid 96 well plate format. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55, 4651–4657.

Morlat R., Jacquet A. et 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.

Moskowitz A. H. et Hrazdina G., 1981. Vacuolar contents of fruit subepidermal cells from Vitis species. *Plant Physiology*. 68, 686-692.

Nii N. et Coombe B. G., 1983. Structure and development of the berry and pedicel of grape. *Acta Horticulturae*, 139, 129–140.

Nunan K. J., Sims I. M., Bacic A., Robinson S. P. et Fincher G. B., 1998. Changes in cell wall composition during ripening of grape berries. *Plant Physiology,* 118, 783-792.

Nunan K. J., Sims I. M., Bacic A., Robinson S. P. et Fincher G. B., 1997. Isolation and characterization of cell walls from mesocarp of mature grape berries (*Vitis vinifera*). *Planta*, 203, 93-100.

O'Mahony M., 1986. Sensory Evaluation of Food: Statistical Methods and Procedure. New York: Marcel Dekker. 487 p.

O'Neil M.A. et Pellerin P., 2001. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I. Tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohydrate Polymers,* 45, 315–323.

Ollat N., Diakou-Verdin P., Carde J. P., Barrieu F., Gaudillère J. P. et Moing A., 2002. Grape berry development : a review. *Journal international des Sciences de la Vigne et du Vin,* 36, 109-131.

Oretega-Regules A., Romero-Cascales I., Ros-Garcia J. M., Lopez-Roca J. M. et Gomez-Plaza E., 2006. A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. *Analytica Chimica Acta*, 563, 26–32.

Ortega-Regules A., Ros-Garcia J. M., Bautista-Ortin A. B., Lopez-Roca J. M. et Gomez-Plaza E., 2008. Changes in skin cell wall composition during the maturation of four premium wine grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* 88, 420-428.

Pastor del Rio J. et Kennedy J. A., 2006. Development of proanthocyanidins in *Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir grapes and extraction into wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57, 125-131.

Peyrot des Gachons C. et Kennedy J. A., 2003. Direct method for determining seed and skin proanthocyanidin extraction in red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 51, 5877-5881.

Priilaid D. A., 2007. The Placebo of Place: Terroir Effects in the Blind and Sighted Quality Assessments of South African Varietal Wines. *Journal of Wine Research,* 18, 87 – 106.

Ribereau-Gayon P., 1974. Chemistry of red wine color, *in* Webb, A. D., and American Chemical Society. Division of Agricultural and Food Chemistry., editors, Chemistry of winemaking: Washington, American Chemical Society, p. 50-87.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. et Dubourdieu D., 1998. Traité d'œnologie. 2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements Eds.; Dunod, Paris.

Rio Segade S., Rolle L., Gerbi V. et Orriols I., 2008a. Phenolic ripeness assessment of grape skin by texture analysis. *Journal of Food Composition and Analysis,* 21, 644-649.

Rio Segade S., Soto Vazquez E. et Diaz Losada E., 2008b. Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis*, 21, 599-607

Rio Segade S., Giacosa S., Gerbi V. et Rolle L., 2011. Berry skin thickness as main texture parameter to predict anthocyanin extractability in winegrapes. *LWT-Food Science and Technology*. 44, 392-398.

Robin J. P., Abbal P. et 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 , 127-138.

Roby G. et Matthews M. A., 2004. Relative proportions of seed, skin and flesh, in ripe berries from Cabernet Sauvignon grapevines grown in a vineyard either well irrigated or under water deficit. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 74-82.

Roby G., Harbertson J. F., Adams D. A. et Matthews M. A., 2004. Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition: Anthocyanins and tannins. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10, 100-107.

Roggero J. P., Coen S. et Ragonnet B., 1986. High performance liquid chromatography survey on changes 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-Divore C., Archier P. et Coen S., 1988. Composition anthocyanique des cépages. II. Essai de classification sur trois ans par analyse en composantes principales et par analyse factorielle discriminante, *Revue Française d'Oenologie.* 112, 41–48.

Rolle L., Torchio F., Zeppa G. et Gerbi V., 2008. Anthocyanin extractability assessment of grape skins by texture analysis. *Journal International de la Vigne et du Vin*, 42, 157-162.

Rolle L., Torchio F., Zeppa G. et Gerbi V., 2009. Relationship between skin break force and anthocyanin extractability at different ripening stages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 60, 93-97.

Romero-Cascales I., Fernandez-Fernandez J. L., Lopez-Roca J. M. et Gomez-Plaza E., 2005. The maceration process during winemaking extraction of anthocyanins from grape skins into wine. *European Food Research and Technology*, 221, 163-167.

Romeyer F. M., Macheix J. J., Goiffon J. P., Reminiac C. C. et Sapis J.C., 1983. The browning capacity of grapes. 3. Changes and importance of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters during development and maturation of the fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 31, 346-349.

Rosli H. G., Civello P. M. et Martínez G. A., 2004. Changes in cell wall composition of three *Fragaria* x *ananassa* cultivars with different softening rate during ripening. *Plant Physiology and Biochemistry*, 42, 823–831.

Roudot A. C., 2002. Rhéologie et analyse de texture des aliments. Paris : Lavoisier.

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.

Sacchi K. L., Bisson L. F. et Adams D. O., 2005. A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56, 197-202.

Saint-Criq N., Vivas N. et Glories Y., 1998. Maturité phénolique : définition et contrôle. *Revue Française d'Œnologie,* 173, 22-25.

Sajnin C., Gamba G., Gerschenson L. N. et Rojas A. M., 2003. Textural, histological and biochemical changes in cucumber (Cucumis sativus L) due to immersion and variations in turgor pressure. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* 83, 731-740.

Salas E., Fulcrand H., Meudec E. et Cheynier V., 2003. Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 51, 7951-7961.

Sato I., Yamane H., Hirakawa N., Otobe K. et Yamada M., 1997. Varietal differences in the texture of grape berries measured by penetration tests. *Vitis,* 36, 7-10.

Shackel K. A., Greve C., Labavitch J. M. et Ahmadi H., 1991. Cell turgor changes associated with ripening in tomato pericarp tissue. *Plant Physiology*, 97, 814-816.

Silacci M. C. et Morrison J. C., 1990. Changes in pectin content of Cabernet Sauvignon grape berries during maturation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 41, 111-115.

Simeonov E., Tsibranska I., Minchev A., 1999. Solid–liquid extraction from plants experimental kinetics and modelling. *Chemical Engineering Journal,* 73, 255–259.

Singleton V. L. et Draper D. E., 1964. The Transfer of Polyphenolic Compounds from Grape Seeds into Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 15, 34-40.

Singleton 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.

Somers T. C. et Evans M.E., 1977. Spectral evaluation of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO2, 'chemical age'. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 279–287.

Souquet J. M., Cheynier V., Broussaud F. et Moutounet M., 1996. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*, 43, 509-512.

Spayd S. E., Tarara J. M., Mee D. L. et Ferguson J.C., 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera cv.* Merlot berries. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 171-182.

Sun B. S., Pinto T., Leandro M. C., Ricardo-Da-Silva J. M. et Spranger M. I., 1999. Transfer of Catechins and Proanthocyanidins From Solid Parts of the Grape Cluster Into Wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 179-184.

Szczesniak A. S., 2002. Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13, 215-225.

Thomas T. R., Shackel K. A. et Matthews M. A., 2008. Mesocarp cell turgor in *Vitis vinifera* L. berries throughout development and its relation to firmness, growth, and the onset of ripening. *Planta,* 228, 1067-1076.

Thorngate J. H. et Singleton V. L., 1994. Localization of procyanidins in grape seeds. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45, 256-262.

Tong C., Krueger D., Vickers Z., Bedford D., Luby J., El-Shiekh A., Shackel K. et Ahmadi H., 1999. Comparison of softening-related changes during storage of 'Honeycrisp' apple, its parents, and 'Delicious'. *Journal of the American Society for Horticultural Sciences,* 124, 407-415.

Torchio F., Cagnasso E., Gerbi V. et Rolle L., 2010. Mechanical properties, phenolic composition and extractability indices of Barbera grapes of different soluble solids contents from several growing areas. *Analytica Chimica Acta,* 660, 183-189.

Tu K., De Baerdemaeker J., Deltour R. et De Barssy T., 1996. Monitoring post-harvest quality of Granny Smith apple under simulated shelf life conditions: destructive, non-destructive and analytical measurements. *International Journal of Food Science and Technology,* **31**, 267–276.

Vargas A., Perez J., Zoffoli J. P. et Perez A., 2001. Comparación de variables de textura en la mediación de firmeza de bayas de uva Thompson seedless. *Ciencia E Investigacion Agraria,* 28, 37-42.

Vasserot Y., Caillet S. et Maujean A., 1997. Study of anthocyanin adsorption by yeast lees. Effect of some physicochemical parameters. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48, 433-437.

Vicens A., 2007. Etude de l'extractibilité des composes phénoliques et des polysaccharides pariétaux de la pellicule de raisin pendant la maturation – Impact sur leur extractibilité en milieu hydroalcoolique. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, 194p.

Vicens A., Fournand D., Williams P., Sidhoum L., Moutounet M. et T. Doco. 2009. Changes in Polysaccharide and Protein Composition of Cell Walls in Grape Berry Skin (Cv. Shiraz) during Ripening and Over-Ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 2955-2960.

Vicente A. R., Saladié M., Rose J. K. C. et Labavitch J. M. 2007. a Review : The linkage between cell wall metabolism and fruit softening : looking to the future. *Journal of the science of food and Agriculture,* 87, 1435-1448.

Vidal S., Williams P., O'Neill M. A. et Pellerin P., 2001. Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 45, 315-323.

Vinsonneau E. et Anneraud C., 2008. Estimation de la maturité : des outils simples de mise en œuvre. *Matevi*, 36, 1-11.

Wada H., Matthews M. A. et Shackel K. A., 2009. Seasonal pattern of apoplastic solute accumulation and loss of cell turgor during ripening of *Vitis vinifera* fruit under field conditions. *Journal of experimental Botany*, 60, 1773-1781.

Waldron K. W., Parker M. L. et Smith A. C., 2003. Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2, 101-119.

Waldron K. W., Smith A. C., Parr A. J., Ng A. et Parker M. L., 1997. New approaches to understanding and controlling cell separation in relation to fruit and vegetable texture. *Trends Food Sciences technologies,* 8, 213-221.

Waterhouse A. L. et Lamuela-Raventos R. M., 1994. The occurrence of piceid, a stilbene glucoside in grape berries, *Phytochemistry,* 37, 571-573.

Waterhouse A. L., 2002. Wine phenolics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 957, 21-36.

Werker E., 1980. Seed dormancy as explained by the anatomy of embryo envelopes. *Israel Journal of Botany*, 29, 22-44.

Yakushiji H., Sakurai N. et Morinaga K., 2001. Changes in cell-wall polysaccharides from the mesocarp of grape berries during *veraison*. *Physiologia Plantarum*, 111,188-195.

Yokotsuka K. et Singleton V., 1997. Disappeareance of anthocyanins as grape juice is prepared and oxidized with PPO and PPO substrates. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48, 13-25.

Zeppa G., Rolle L., Gerbi V. et Guidoni S., 2001. Anthocyanin composition of four autochthonous *Vitis vinifera* grapevine varieties from the Piedmont. *Italian Journal of Food Science*, 13, 405-412.

Zhang D. P., Li M. et Wang Y., 1997. Ultrastructural changes in the mesocarp cells of grape berry during its development. *Acta Botanica Sinica*, 39, 389-396.

Zhang H., Conn S. et Franco C., 2007. Characterization of anthocyanins transport and storage in *Vitis vinifera* L. cv Gamay Fréaux cell suspension cultures. *Journal of Biotechnology*, 131, 208-213.

Zimman A., Joslin W. S., Lyon M. L., Meier J. et Waterhouse A. L., 2002. Maceration variables affecting phenolic composition in commercial-scale Cabernet Sauvignon winemaking trials. *American Journal of Enology and Viticulture,* 53, 93-98.

Annexes

Annexe 1

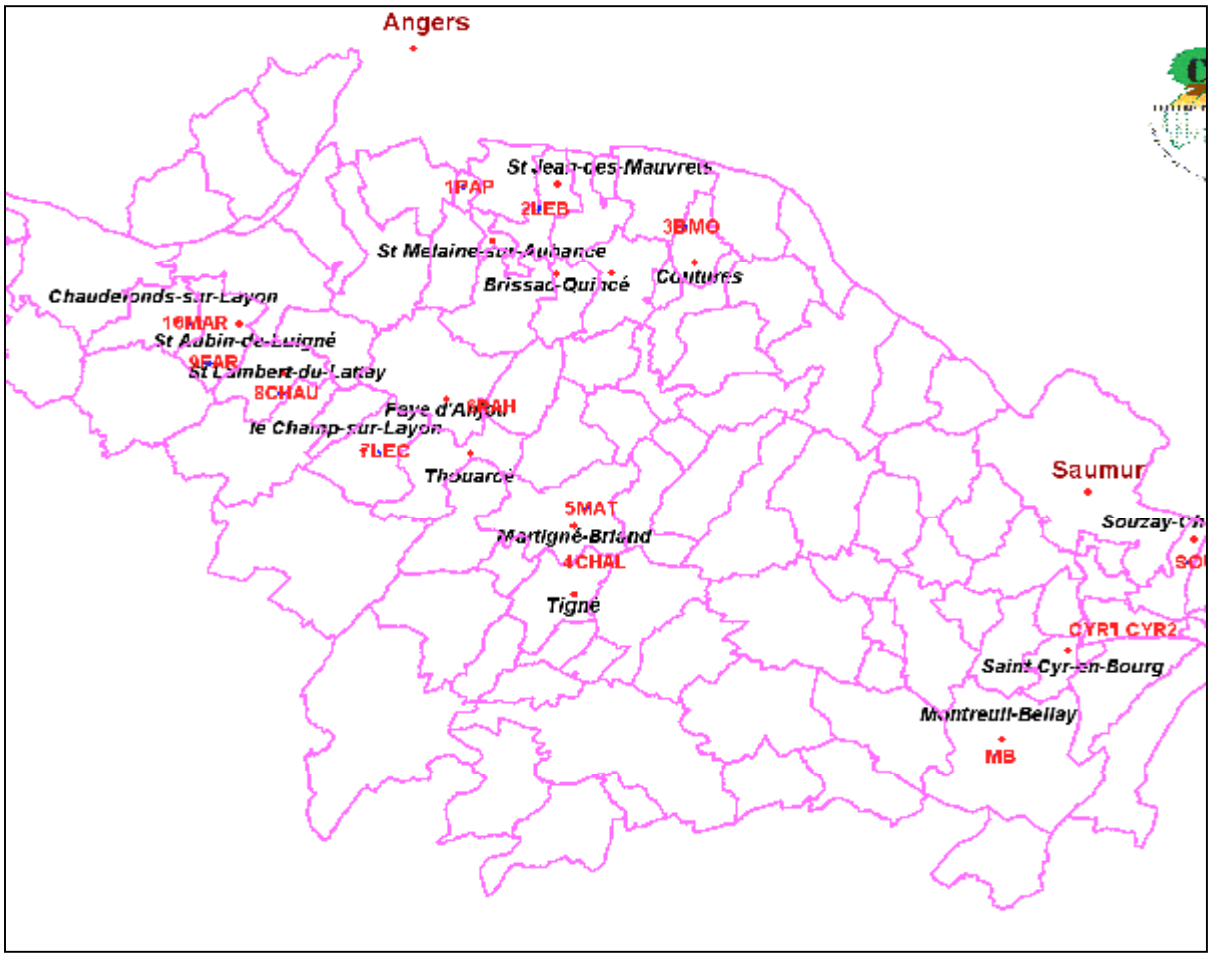


Figure 1 : Localisation des parcelles composant le réseau Anjou-Saumur.

Annexe 2

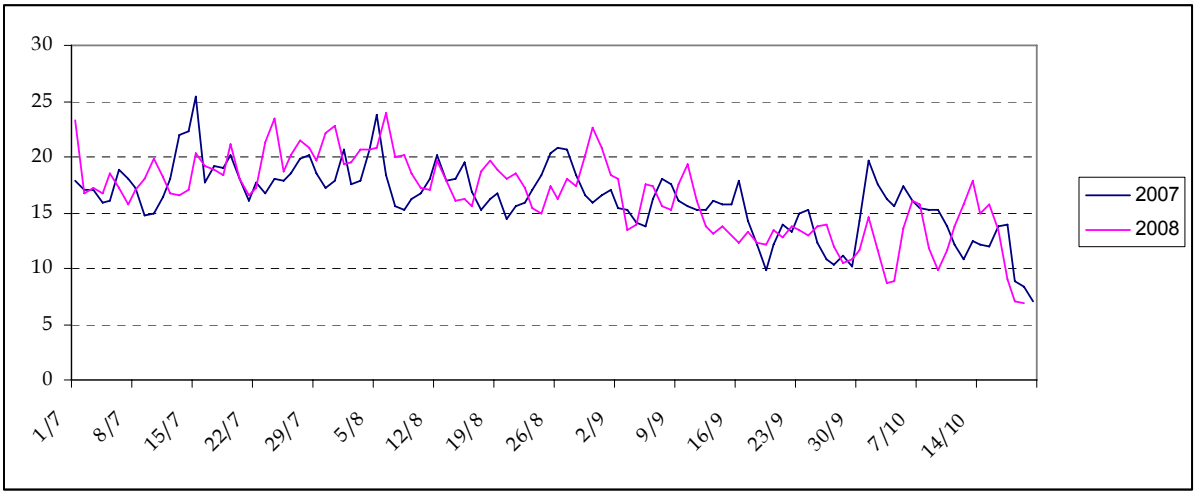


Figure 1 : Evolution des températures moyennes en (°C) à la station météorologique de Savigny en Veron pour les parcelles (1 et 2) (Source : Météo France).

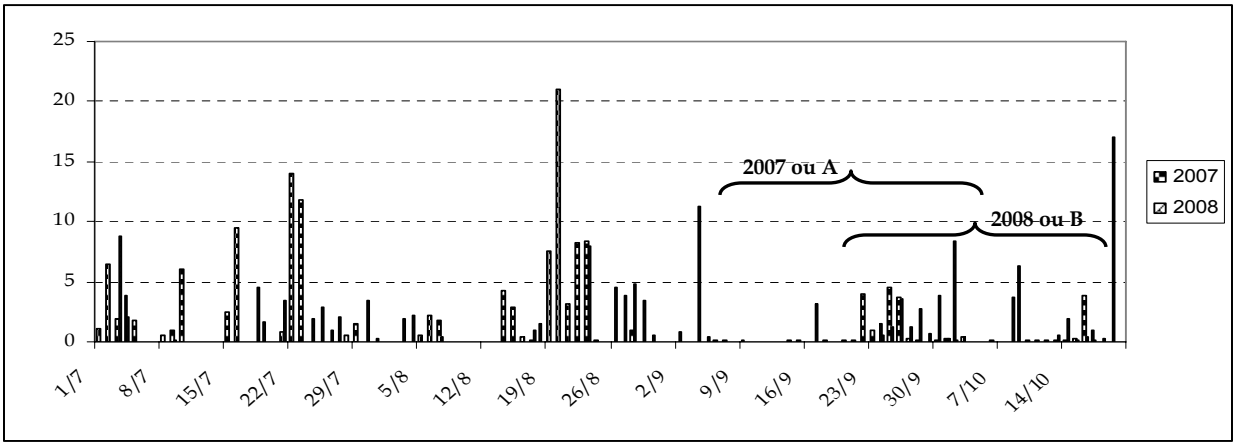


Figure 2 : Evolution des précipitation (en mm) à la station météorologique de Savigny en Veron pour les parcelles (1 et 2) (Source : Météo France).

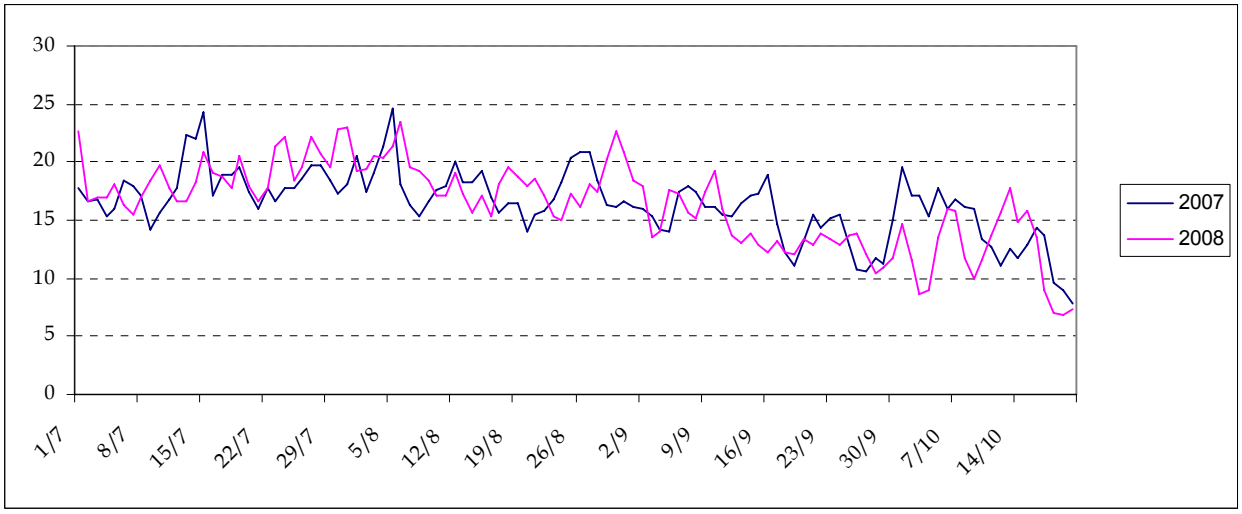


Figure 3 : Evolution des températures moyennes en (°C) à la station météorologique de Montreuil Bellay pour la parcelle 3 (Source : Météo France).

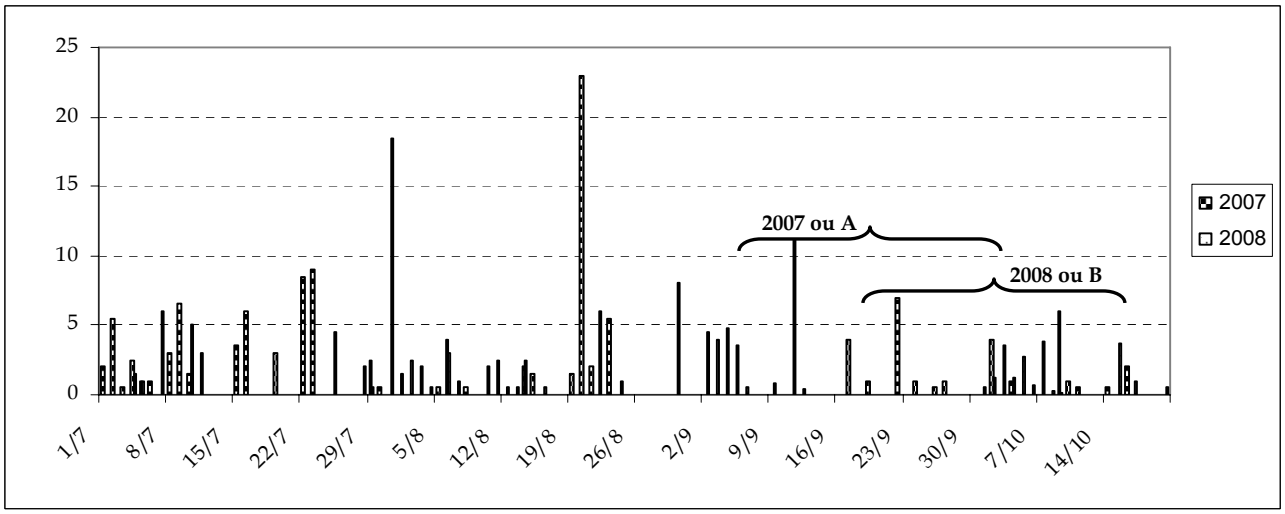


Figure 4 : Evolution des précipitation (en mm) à la station météorologique de Montreuil Bellay pour la parcelle 3 (Source : Météo France).

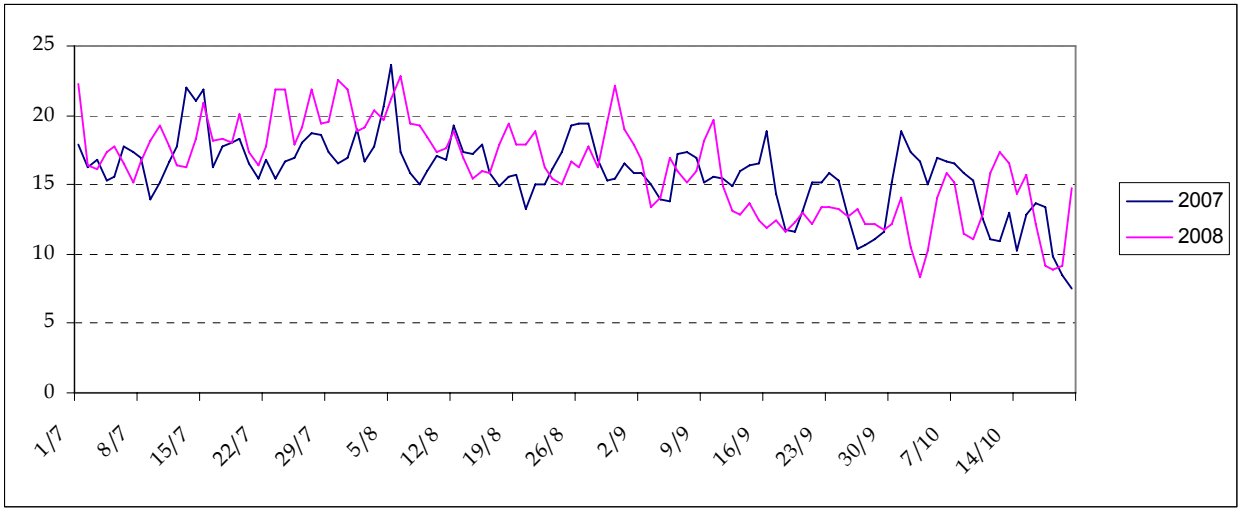


Figure 5 : Evolution des températures moyennes en (°C) à la station météorologique de Brissac pour les parcelles 4 et 5 (Source : Météo France).

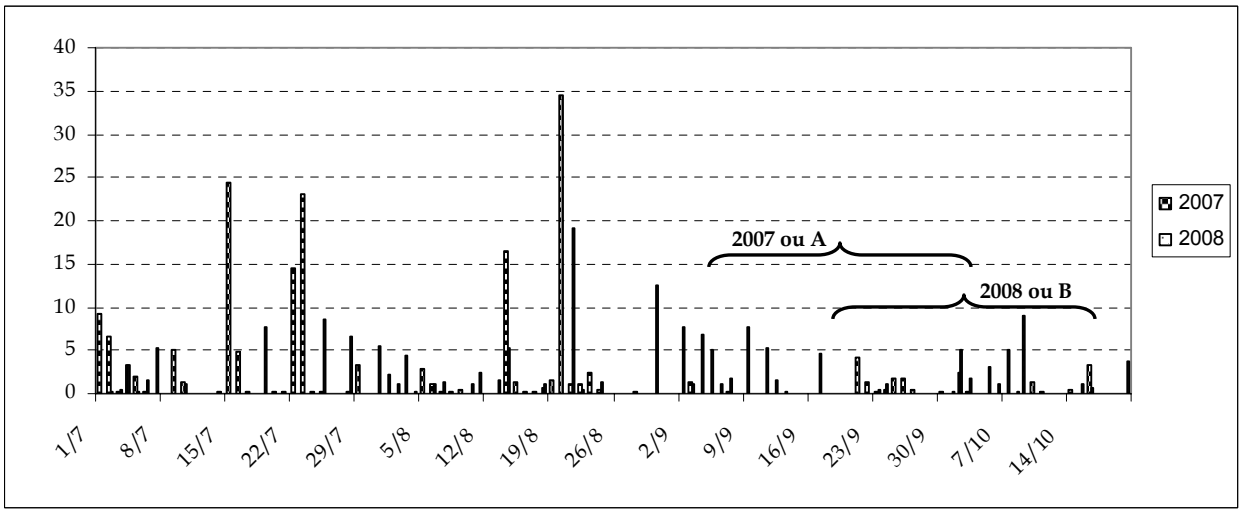


Figure 6 : Evolution des précipitation (en mm) à la station météorologique de Brissac pour les parcelles 4 et 5 (Source : Météo France).

Annexe 3

Tableau 1A : Caractéristiques de maturité des raisins de Cabernet Franc en 2007.

Parcelle	Date	Poids d'une baie (g)	Poids pellicule/baie (g)	Poids pépin/baie (g)	n° pépins/ baie	Solides solubles (g/L)
1	A1	1,34 ± 0,04 b*	0,21 ± 0,03 a	0,06 ± 0,00 ab	1,65 ± 0,05 b	nd
	A2	1,26 ± 0,02 a	0,26 ± 0,09 a	0,05 ± 0,00 a	1,42 ± 0,04 a	219,2
	A3	1,56 ± 0,02 c	0,31 ± 0,01 a	0,07 ± 0,00 b	1,73 ± 0,11 b	216
	A4	1,31 ± 0,03 ab	0,25 ± 0,01 a	0,06 ± 0,00 ab	1,37 ± 0,08 a	220,3
	A5	1,27 ± 0,02 a	0,27 ± 0,00 a	0,06 ± 0,00 ab	1,59 ± 0,06 b	234,4
2	A1	1,71 ± 0,05 c	0,26 ± 0,01 a	0,07 ± 0,00 b	1,54 ± 0,05 bc	nd
	A2	1,43 ± 0,04 a	0,30 ± 0,03 a	0,05 ± 0,01 a	1,36 ± 0,16 ab	213,8
	A3	1,82 ± 0,08 c	0,29 ± 0,05 a	0,06 ± 0,00 ab	1,41 ± 0,08 ab	216
	A4	1,57 ± 0,08 b	0,26 ± 0,01 a	0,05 ±0,00 a	1,32 ± 0,05 a	210,6
	A5	1,60 ± 0,05 b	0,31 ± 0,02 a	0,06 ± 0,00 ab	1,59 ± 0,04 c	224,6
3	A1	1,45 ± 0,05 a	0,25 ± 0,03 a	0,07 ± 0,00 a	1,65 ± 0,05 b	nd
	A2	1,51 ± 0,08 a	0,29 ± 0,08 a	0,06 ± 0,00 a	1,53 ± 0,04 ab	199,8
	A3	1,45 ± 0,10 a	0,28 ± 0,01 a	0,06 ± 0,01 a	1,45 ± 0,12 a	208,4
	A4	1,38 ± 0,06 a	0,22 ± 0,04 a	0,05 ± 0,00 a	1,42 ± 0,07 a	220,3
	A5	1,47 ± 0,01 a	0,28 ± 0,01 a	0,06 ± 0,00 a	1,61 ± 0,02 b	236,5
4	A1	1,52 ± 0,01 bc	0,34 ± 0,07 a	0,07 ± 0,01 b	1,30 ± 0,04 a	nd
	A2	1,56 ± 0,01 c	0,30 ± 0,03 a	0,05 ± 0,00 a	1,25 ± 0,03 a	203,0
	A3	1,45 ± 0,06 ab	0,25 ± 0,05 a	0,05 ± 0,00 a	1,34 ± 0,03 a	221,4
	A4	1,36 ± 0,06 a	0,23 ± 0,04 a	0,05 ± 0,00 a	1,21 ± 0,05 a	220,3
	A5	1,44 ± 0,06 ab	0,30 ± 0,00 a	0,05 ± 0,00 a	1,31 ± 0,12 a	224,6
5	A1	1,35 ± 0,05 b	0,30 ± 0,03 b	0,06 ± 0,01 a	1,35 ± 0,03 a	nd
	A2	1,33 ± 0,02 b	0,32 ± 0,02 b	0,06 ± 0,01 a	1,41 ± 0,14 a	209,5
	A3	1,36 ±0,03 b	0,25 ± 0,05 ab	0,05 ± 0,00 a	1,35 ± 0,06 a	197,6
	A4	1,22 ± 0,04 a	0,20 ± 0,05 a	0,05 ± 0,00 a	1,21 ± 0,06 a	225,7
	A5	1,54 ± 0,07 c	0,32 ± 0,02 b	0,06 ± 0,00 a	1,43 ± 0,28 a	230,0

* : Les lettres différentes signifient que le test Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5% ; n = 50 par date de prélèvement pour chaque parcelle.

Tableau 1B : Caractéristiques de maturité des raisins de Cabernet Franc en 2008.

Parcelle	Date	poids d'une baie (g)	Poids pellicule/baie (g)	Poids pépin/baie (g)	Solides solubles (g/L)	Acidité Totale en g.H2SO4/l	pH	HR des pépins (%)
1	B1	1,37 ± 0,05 ab*	0,26 ± 0,02 a	0,07 ± 0,00 a	187	8,0	2,9	71,49
	B2	1,42 ± 0,05 b	0,26 ± 0,02 a	0,07 ± 0,01 a	190,4	8,0	3,0	68,28
	B3	1,34 ± 0,04 ab	0,25 ± 0,07 a	0,07 ± 0,00 a	200,6	7,5	3,0	67,71
	B4	1,36 ± 0,07 ab	0,19 ± 0,01 a	0,06 ± 0,01 a	200,6	6,9	3,0	68,12
	B5	1,34 ± 0,03 ab	0,22 ± 0,04 a	0,06 ± 0,01 a	207,4	7,0	3,0	63,13
	B6	1,34 ± 0,06 ab	0,20 ± 0,01 a	0,06 ± 0,01 a	204	6,2	3,0	57,52
	B7	1,25 ± 0,04 a	0,26 ± 0,06 a	0,06 ± 0,00 a	210,8	7,0	3,1	64,17
	B8	1,29 ± 0,01 a	0,27 ± 0,04 a	0,06 ± 0,00 a	207,4	7,2	3,0	58,83
2	B1	1,76 ± 0,08 d	0,34 ± 0,05 a	0,09 ± 0,00 b	190,4	7,6	3,0	75,43
	B2	1,58 ± 0,05 ab	0,29 ± 0,01 a	0,07 ± 0,01 a	187	7,7	3,0	71,03
	B3	1,63 ± 0,00 bc	0,31 ± 0,07 a	0,07 ± 0,00 a	198,9	7,7	3,0	73,87
	B4	1,66 ± 0,05 c	0,26 ± 0,05 a	0,08 ± 0,00 a	204	7,0	3,0	74,27
	B5	1,63 ± 0,01 bc	0,27 ± 0,04 a	0,08 ± 0,00 a	205,7	7,0	3,0	70,29
	B6	1,61 ± 0,00 bc	0,24 ± 0,01 a	0,07 ± 0,00 a	204	6,3	3,1	64,02
	B7	1,51 ± 0,04 a	0,24 ± 0,03 a	0,06 ± 0,01 a	210,8	6,9	3,0	59,67
	B8	1,53 ± 0,03 ab	0,27 ± 0,05 a	0,07 ± 0,01 a	224,4	6,9	3,1	62,27
3	B1	1,58 ± 0,05 a	0,28 ± 0,05 a	0,08 ± 0,01 a	197,2	7,6	3,0	68,43
	B2	1,70 ± 0,09 a	0,29 ± 0,02 a	0,09 ± 0,01 a	197,2	7,7	3,0	67,93
	B3	1,65 ± 0,10 a	0,29 ± 0,04 a	0,08 ± 0,01 a	205,7	8,0	3,0	64,60
	B4	1,56 ± 0,04 a	0,29 ± 0,07 a	0,08 ± 0,01 a	217,6	7,0	3,0	63,29
	B5	1,57 ± 0,07 a	0,24 ± 0,02 a	0,07 ± 0,01 a	212,5	7,0	3,0	65,55
	B6	1,60 ± 0,04 a	0,31 ± 0,04 a	0,08 ± 0,01 a	217,6	6,3	3,1	59,83
	B7	1,52 ± 0,05 a	0,27 ± 0,02 a	0,08 ± 0,00 a	221	7,1	3,0	61,41
	B8	1,54 ± 0,00 a	0,26 ± 0,04 a	0,07 ± 0,01 a	221	6,4	3,1	64,20
4	B1	1,51 ± 0,06 a	0,31 ± 0,03 a	0,07 ± 0,01 a	180,2	9,2	2,9	79,53
	B2	1,50 ± 0,02 a	0,25 ± 0,02 a	0,06 ± 0,00 a	187	9,2	2,9	77,44
	B3	1,54 ± 0,08 a	0,32 ± 0,07 a	0,07 ± 0,00 a	190,4	8,6	3,0	74,47
	B4	1,53 ± 0,06 a	0,31 ± 0,07 a	0,07 ± 0,01 a	198,9	8,2	3,0	70,71
	B5	1,43 ± 0,02 a	0,25 ± 0,04 a	0,06 ± 0,00 a	202,3	7,9	3,0	68,01
	B6	1,41 ± 0,13 a	0,27 ± 0,04 a	0,06 ± 0,01 a	200,6	7,0	3,1	68,45
	B7	1,45 ± 0,08 a	0,27 ±0,03 a	0,07 ± 0,01 a	207,4	8,2	3,0	67,12
	B8	1,49 ± 0,04 a	0,31 ± 0,09 a	0,06 ± 0,00 a	204	8,1	3,0	67,62
5	B1	1,30 ± 0,02 ab	0,31 ± 0,06 a	0,06 ± 0,00 a	195,5	8,1	3,0	66,58
	B2	1,34 ± 0,07 ab	0,26 ± 0,04 a	0,06 ± 0,00 a	200,6	7,7	3,0	66,33
	B3	1,39 ± 0,01 b	0,27 ± 0,02 a	0,07 ± 0,00 a	207,4	7,9	3,0	60,66
	B4	1,29 ± 0,11 a	0,26 ± 0,04 a	0,06 ± 0,00 a	214,2	7,6	3,0	61,75
	B5	1,24 ± 0,03 a	0,22 ± 0,03 a	0,05 ± 0,00 a	209,1	7,7	3,0	60,44
	B6	1,31 ± 0,06 a	0,26 ± 0,04 a	0,06 ± 0,01 a	214,2	6,9	3,1	57,23
	B7	1,25 ± 0,02a	0,23 ± 0,01 a	0,05 ± 0,00 a	224,4	6,8	3,1	59,29
	B8	1,30 ± 0,02 a	0,26 ± 0,07 a	0,06 ± 0,00 a	209,1	7,2	3,1	59,02

*: Les lettres différentes signifient que le test Newman-Keuls montre une différence significative entre les dates de prélèvements, pour chaque parcelle au seuil de 5% ; n = 50 par date de prélèvement pour chaque parcelle.

Annexe 4

Tableau 1a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 1, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 5$.

2007	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine *	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	**0,94**	0,18	-0,52	-0,66	0,45	-0,49	0,54	0,55	0,23	0,65	0,15	0,46	0,55	0,54	0,68
F2	**0,94**	0,22	-0,50	-0,65	0,43	-0,46	0,56	0,58	0,25	0,66	0,18	0,49	0,58	0,56	0,70
Grad1	0,81	-0,29	-0,39	-0,48	0,86	-0,65	0,10	0,10	0,04	0,11	-0,10	0,00	0,07	0,06	0,25
Grad2	0,81	0,13	-0,49	-0,82	0,39	-0,72	0,56	0,55	0,36	0,66	0,18	0,43	0,50	0,53	0,72
W1	**0,91**	0,35	-0,52	-0,57	0,26	-0,28	0,62	0,65	0,22	0,76	0,21	0,57	0,66	0,64	0,74
W2	**0,98**	0,23	-0,45	-0,50	0,48	-0,28	0,51	0,54	0,16	0,57	0,17	0,47	0,56	0,52	0,62
cohésion	-0,39	-0,56	0,46	0,58	0,42	0,18	-0,72	-0,72	-0,35	**-0,99**	-0,29	-0,67	-0,71	-0,76	-0,81
gommeux	**0,94**	-0,04	-0,38	-0,51	0,75	-0,50	0,32	0,33	0,13	0,29	0,06	0,24	0,33	0,29	0,44
F	0,08	**-0,97**	-0,36	0,36	0,76	-0,20	-0,83	-0,84	-0,69	-0,55	-0,81	**-0,89**	-0,85	-0,86	-0,72
Grad	0,12	-0,81	-0,12	0,02	0,81	-0,51	-0,58	-0,60	-0,30	-0,57	-0,48	-0,67	-0,65	-0,65	-0,48
W	0,07	-0,24	-0,61	0,64	-0,13	0,66	-0,41	-0,37	-0,79	0,20	-0,64	-0,34	-0,29	-0,32	-0,37

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 1b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 1, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 8$.

2008	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes* acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	-0,60	-0,70	-0,33	-0,60	-0,70	-0,44	**-0,74**	-0,50	-0,31	-0,46	-0,47	-0,48	-0,22	-0,12	-0,37	-0,23	-0,41	-0,54
F2	-0,32	-0,54	-0,22	-0,33	-0,54	-0,30	-0,59	-0,31	-0,30	-0,35	-0,36	-0,36	-0,15	-0,02	-0,36	-0,12	-0,35	-0,41
Grad1	0,02	-0,21	-0,15	-0,03	-0,22	-0,18	-0,43	-0,20	-0,21	-0,23	-0,26	-0,17	-0,07	0,05	-0,31	-0,03	-0,24	-0,29
Grad2	**0,75**	**0,84**	0,26	0,69	**0,81**	0,38	0,60	0,37	0,25	0,39	0,37	0,51	0,23	0,12	0,28	0,23	0,38	0,45
W1	0,23	0,09	-0,06	0,16	0,07	-0,04	-0,34	-0,13	-0,03	-0,01	-0,05	0,09	0,11	0,22	-0,11	0,16	-0,03	-0,07
W2	-0,04	0,03	0,30	-0,07	0,04	0,30	-0,30	0,06	0,34	0,58	0,56	0,52	0,65	**0,79**	0,66	**0,72**	0,57	0,47
cohésion	-0,11	-0,27	0,32	-0,11	-0,26	0,24	-0,33	0,08	0,12	0,28	0,27	0,20	0,48	0,57	0,32	0,48	0,30	0,18
gommeux	-0,24	-0,62	-0,50	-0,29	-0,15	-0,49	-0,59	-0,59	0,22	0,30	0,34	0,03	0,14	0,21	0,05	0,25	0,32	0,31
F	-0,43	-0,60	-0,23	-0,43	-0,60	-0,31	-0,66	-0,35	-0,23	-0,30	-0,31	-0,33	-0,11	0,04	-0,28	-0,07	-0,31	-0,38
Grad	-0,43	-0,60	-0,24	-0,43	-0,59	-0,32	-0,67	-0,35	-0,22	-0,30	-0,30	-0,33	-0,11	0,05	-0,28	-0,07	-0,31	-0,37
W	-0,62	-0,56	-0,22	-0,59	-0,54	-0,32	-0,70	-0,47	-0,13	-0,27	-0,29	-0,29	-0,03	0,08	-0,10	-0,03	-0,20	-0,39

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 2a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 2, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 5$.

2007	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine *	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	-0,64	-0,01	-0,75	0,04	-0,78	0,72	0,62	0,68	0,50	0,20	0,52	**0,97**	0,64	0,88	0,48
F2	-0,65	-0,05	-0,76	0,01	-0,78	0,68	0,64	0,71	0,50	0,20	0,54	**0,97**	0,66	**0,89**	0,49
Grad1	-0,48	-0,13	-0,58	-0,02	-0,54	0,37	0,75	0,81	0,56	0,31	0,68	0,78	0,79	0,86	0,61
Grad2	-0,68	-0,06	-0,73	0,01	-0,73	0,63	0,58	0,63	0,50	0,21	0,44	**0,97**	0,56	0,80	0,47
W1	-0,60	0,07	-0,74	0,09	-0,80	0,80	0,58	0,64	0,47	0,18	0,48	**0,96**	0,60	0,86	0,44
W2	-0,66	-0,07	-0,82	-0,04	-0,85	0,74	0,60	0,68	0,42	0,10	0,52	**0,98**	0,65	**0,92**	0,42
cohésion	0,29	-0,39	0,35	-0,38	0,46	-0,71	-0,36	-0,34	-0,45	-0,29	-0,24	-0,62	-0,27	-0,45	-0,35
gommeux	-0,65	-0,17	-0,78	-0,10	-0,76	0,58	0,64	0,72	0,44	0,14	0,56	**0,94**	0,70	**0,91**	0,47
F	-0,17	0,17	-0,44	0,01	-0,63	0,80	-0,16	-0,09	-0,28	-0,40	-0,10	0,30	-0,04	0,30	-0,30
Grad	-0,18	0,18	-0,18	0,08	-0,29	0,46	-0,33	-0,35	-0,20	-0,23	-0,39	0,17	-0,39	-0,12	-0,31
W	-0,08	0,05	-0,48	-0,08	-0,65	0,71	0,04	0,17	-0,25	-0,40	0,19	0,27	0,28	0,52	-0,18

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 2b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 2, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 8$.

2008	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes* acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	-0,65	-0,65	-0,72	-0,63	-0,38	-0,74	-0,82	-0,81	0,25	0,39	0,44	0,05	0,17	0,29	0,08	0,33	0,32	0,45
F2	-0,62	-0,64	-0,70	-0,59	-0,36	-0,72	-0,80	-0,80	0,27	0,39	0,44	0,07	0,18	0,29	0,08	0,33	0,33	0,45
Grad1	-0,42	-0,59	-0,65	-0,46	-0,23	-0,59	-0,62	-0,66	0,40	0,16	0,20	-0,17	-0,01	0,09	-0,09	0,14	0,15	0,18
Grad2	-0,62	-0,65	-0,67	-0,54	-0,30	-0,70	-0,76	-0,82	0,29	0,25	0,30	-0,01	0,03	0,20	0,02	0,25	0,23	0,28
W1	-0,62	-0,60	-0,59	-0,54	-0,26	-0,65	-0,78	-0,74	0,07	0,53	0,58	0,25	0,32	0,45	0,26	0,49	0,49	0,57
W2	-0,40	-0,59	-0,47	-0,37	-0,12	-0,52	-0,67	-0,62	0,03	0,51	0,55	0,25	0,32	0,43	0,27	0,47	0,51	0,51
cohésion	**0,77**	0,17	0,49	0,64	0,45	0,54	0,50	0,50	-0,10	-0,16	-0,20	-0,02	-0,04	-0,12	-0,01	-0,15	-0,02	-0,26
gommeux	-0,24	-0,62	-0,50	-0,29	-0,15	-0,49	-0,59	-0,59	0,22	0,30	0,34	0,03	0,14	0,21	0,05	0,25	0,32	0,31
F	-0,68	-0,28	-0,53	-0,66	-0,55	-0,56	-0,60	-0,56	0,15	0,44	0,48	0,18	0,31	0,30	0,11	0,32	0,25	0,59
Grad	0,19	0,18	0,25	0,18	-0,07	0,24	0,12	0,02	0,24	0,46	0,45	0,46	0,46	0,33	0,24	0,31	0,33	0,57
W	-0,87	-0,37	-0,73	-0,85	-0,44	-0,74	-0,68	-0,49	-0,15	0,10	0,16	-0,17	-0,01	0,08	-0,02	0,12	0,03	0,16

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 3a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 3, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 5$.

2007	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max	AT * libres	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine *	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	0,77	0,78	-0,06	0,58	-0,22	0,69	-0,39	-0,31	-0,12	-0,28	-0,09	0,16	0,03	0,42	-0,42
F2	0,79	0,79	-0,05	0,62	-0,18	0,68	-0,35	-0,23	-0,12	-0,35	-0,01	0,23	0,11	0,47	-0,46
Grad1	0,59	0,85	-0,27	0,59	-0,47	0,71	-0,59	-0,47	-0,30	-0,25	-0,28	0,15	-0,20	0,46	-0,48
Grad2	0,41	**0,92**	-0,51	0,77	-0,60	0,48	-0,37	-0,26	-0,14	-0,28	-0,15	0,23	-0,03	0,60	-0,48
W1	0,78	0,56	0,08	0,52	0,02	0,41	0,05	-0,02	0,26	-0,21	0,16	0,10	0,36	0,31	-0,21
W2	**0,92**	0,68	0,21	0,49	0,06	0,80	-0,41	-0,23	-0,21	-0,40	0,05	0,25	0,13	0,40	-0,48
cohésion	0,85	0,73	0,17	0,45	-0,02	**0,94**	-0,69	-0,37	-0,52	-0,47	-0,07	0,32	-0,08	0,44	-0,62
gommeux	0,85	0,76	0,09	0,51	-0,09	0,84	-0,54	-0,34	-0,32	-0,39	-0,07	0,24	-0,01	0,43	-0,53
F	0,11	0,72	-0,26	0,58	-0,26	0,55	-0,70	0,02	-0,88	-0,76	0,16	0,74	-0,05	0,78	**-0,91**
Grad	0,80	0,70	0,01	0,45	-0,20	0,75	-0,47	-0,45	-0,16	-0,19	-0,21	0,05	-0,10	0,30	-0,35
W	-0,34	0,31	-0,25	0,33	-0,12	0,10	-0,38	0,31	-0,75	-0,65	0,32	0,72	0,05	0,61	-0,70

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 3b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 3, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 8$.

2008	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes* acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	-0,48	-0,22	-0,34	-0,53	-0,35	-0,47	-0,23	-0,54	0,23	-0,05	-0,15	0,48	0,06	0,11	0,07	0,10	-0,06	-0,10
F2	-0,49	-0,23	-0,35	-0,53	-0,36	-0,49	-0,23	-0,55	0,22	-0,06	-0,17	0,46	0,07	0,10	0,06	0,09	-0,07	-0,12
Grad1	-0,13	0,16	-0,02	-0,02	0,15	-0,10	-0,08	-0,12	0,32	0,13	-0,02	0,53	0,48	0,05	0,13	0,05	0,13	0,19
Grad2	-0,15	0,25	-0,07	-0,12	0,11	-0,16	0,13	-0,18	0,11	0,24	0,13	0,56	0,35	0,28	0,33	0,26	0,26	0,22
W1	-0,47	-0,40	-0,31	-0,62	-0,54	-0,43	-0,20	-0,67	0,26	-0,09	-0,18	0,47	-0,12	0,11	0,01	0,09	-0,11	-0,17
W2	-0,51	-0,50	-0,20	-0,64	-0,61	-0,33	-0,24	**-0,72**	0,39	-0,07	-0,18	0,58	0,01	0,12	0,00	0,09	-0,12	-0,12
cohésion	-0,04	-0,31	0,13	-0,06	-0,24	0,12	-0,11	-0,23	0,24	-0,06	-0,12	0,17	0,15	-0,07	-0,12	-0,09	-0,13	-0,01
gommeux	-0,46	-0,40	-0,17	-0,49	-0,45	-0,29	-0,28	-0,59	0,40	-0,06	-0,20	0,56	0,20	0,05	-0,01	0,04	-0,11	-0,07
F	-0,18	0,14	-0,37	-0,10	0,12	-0,40	-0,41	0,07	0,02	-0,20	-0,19	-0,14	-0,21	-0,26	-0,24	-0,18	-0,15	-0,16
Grad	-0,69	-0,04	-0,12	-0,42	-0,02	-0,19	-0,56	0,30	0,34	0,06	0,07	-0,07	0,09	0,07	0,12	0,18	0,07	0,03
W	0,22	0,28	-0,30	0,19	0,23	-0,29	-0,12	-0,02	-0,20	-0,19	-0,19	-0,10	-0,24	-0,31	-0,30	-0,26	-0,14	-0,13

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 4a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 4, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 5$.

2007	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max	AT * libres	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	0,55	0,03	0,81	0,18	0,68	0,12	-0,66	-0,67	-0,46	-0,60	-0,77	-0,58	-0,72	-0,60	-0,64
F2	0,49	0,10	0,86	0,21	0,71	0,16	-0,65	-0,65	-0,51	-0,59	-0,74	-0,58	-0,70	-0,60	-0,63
Grad1	0,55	-0,55	0,23	-0,23	0,16	-0,27	-0,41	-0,47	0,03	-0,39	-0,58	-0,25	-0,48	-0,25	-0,42
Grad2	-0,01	-0,07	0,81	0,17	0,40	0,12	-0,44	-0,41	-0,58	-0,38	-0,44	-0,28	-0,48	-0,36	-0,46
W1	0,57	0,19	0,87	0,26	0,79	0,20	-0,68	-0,69	-0,51	-0,62	-0,78	-0,64	-0,73	-0,65	-0,64
W2	0,70	0,15	0,76	0,18	0,78	0,12	-0,67	-0,69	-0,38	-0,61	-0,81	-0,65	-0,73	-0,63	-0,62
cohésion	0,57	-0,16	-0,54	-0,34	-0,07	-0,34	0,09	0,01	0,62	0,07	-0,08	-0,01	0,08	0,11	0,14
gommeux	0,71	0,00	0,68	0,10	0,68	0,05	-0,66	-0,69	-0,31	-0,60	-0,81	-0,60	-0,72	-0,59	-0,62
F	0,85	-0,05	0,24	-0,14	0,52	-0,18	-0,42	-0,49	0,12	-0,39	-0,64	-0,45	-0,48	-0,37	-0,36
Grad	**0,96**	0,12	0,31	0,12	0,63	0,08	-0,59	-0,65	-0,05	-0,57	-0,77	-0,65	-0,63	-0,57	-0,53
W	0,00	-0,67	-0,44	**-0,92**	-0,38	**-0,93**	0,48	0,42	0,80	0,50	0,26	0,55	0,41	0,60	0,49

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 4b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 4, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 8$.

2008	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes* acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	**-0,73**	-0,64	-0,07	**-0,71**	-0,63	-0,05	**-0,80**	-0,52	0,14	**0,71**	**0,71**	**0,71**	0,66	0,68	0,68	**0,71**	**0,72**	**0,72**
F2	**-0,74**	-0,64	-0,11	**-0,73**	-0,64	-0,08	**-0,81**	-0,51	0,13	**0,72**	**0,72**	**0,72**	0,67	0,69	0,68	**0,72**	**0,73**	**0,73**
Grad1	-0,64	-0,46	-0,05	-0,63	-0,44	-0,08	**-0,74**	-0,38	0,03	0,56	0,56	0,54	0,53	0,53	0,51	0,55	0,57	0,57
Grad2	-0,57	-0,45	0,04	-0,56	-0,43	0,00	**-0,72**	-0,41	-0,01	0,49	0,49	0,49	0,45	0,46	0,46	0,49	0,51	0,50
W1	**-0,80**	**-0,83**	-0,33	**-0,78**	**-0,83**	-0,24	**-0,84**	-0,66	0,22	**0,73**	**0,73**	**0,74**	0,67	0,71	0,70	**0,73**	**0,73**	**0,75**
W2	-0,63	**-0,81**	**-0,72**	-0,63	**-0,82**	-0,60	-0,67	-0,62	0,11	0,44	0,44	0,44	0,40	0,40	0,38	0,43	0,41	0,48
cohésion	0,16	0,01	-0,65	0,15	-0,02	-0,59	0,20	0,06	-0,13	-0,39	-0,39	-0,39	-0,36	-0,40	-0,43	-0,40	-0,43	-0,36
gommeux	-0,70	**-0,77**	**-0,72**	-0,71	**-0,78**	-0,64	**-0,78**	-0,59	0,01	0,47	0,46	0,46	0,43	0,41	0,38	0,45	0,43	0,51
F	-0,02	0,50	0,48	0,03	0,50	0,52	0,43	0,57	0,58	0,42	0,43	0,38	0,46	0,48	0,48	0,44	0,43	0,38
Grad	-0,64	-0,51	0,05	-0,66	-0,57	0,09	-0,58	-0,21	0,08	0,63	0,61	**0,72**	0,44	0,65	0,67	0,65	0,66	0,60
W	0,38	**0,80**	0,35	0,41	**0,82**	0,33	**0,73**	0,71	0,40	-0,07	-0,05	-0,15	0,06	-0,03	-0,04	-0,06	-0,08	-0,09

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 5a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 5, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 5$.

2007	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 3h	A520max	AT * libres	Formes * monoglucosides	Formes * acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	0,20	0,14	0,72	-0,12	0,61	-0,50	-0,77	-0,74	0,26	-0,52	-0,77	-0,83	-0,80	-0,77	-0,71
F2	0,13	0,19	0,79	-0,06	0,53	-0,47	-0,80	-0,74	0,23	-0,58	-0,78	-0,80	-0,83	-0,80	-0,76
Grad1	-0,51	0,66	0,70	0,58	-0,25	0,14	-0,48	-0,37	-0,05	-0,52	-0,45	-0,19	-0,51	-0,45	-0,57
Grad2	-0,45	0,46	0,48	0,35	0,04	0,15	-0,67	-0,71	0,54	-0,61	-0,75	-0,52	-0,67	-0,63	-0,69
W1	0,83	-0,42	0,24	-0,68	**1,00**	-0,82	-0,38	-0,40	0,14	-0,03	-0,37	-0,74	-0,40	-0,42	-0,22
W2	0,81	-0,22	0,55	-0,51	**0,88**	**-0,92**	-0,39	-0,28	-0,27	-0,06	-0,29	-0,63	-0,43	-0,43	-0,27
cohésion	-0,32	0,55	0,37	0,59	-0,51	0,18	0,17	0,36	-0,71	0,02	0,28	0,43	0,12	0,18	0,04
gommeux	0,02	0,38	**0,88**	0,17	0,27	-0,39	-0,62	-0,47	-0,17	-0,48	-0,55	-0,51	-0,67	-0,62	-0,64
F	0,28	-0,28	0,16	-0,45	0,68	-0,36	-0,61	-0,74	0,74	-0,37	-0,70	-0,81	-0,59	-0,61	-0,49
Grad	0,50	-0,25	0,51	-0,50	0,86	-0,68	-0,72	-0,75	0,42	-0,42	-0,74	**-0,93**	-0,74	-0,74	-0,60
W	-0,44	-0,16	-0,60	0,01	-0,30	0,58	0,08	-0,14	0,77	-0,06	-0,08	0,10	0,15	0,11	0,08

* : taux d'extraction en (%).

Tableau 5b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et les variables mécaniques pour la parcelle 5, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; $n = 8$.

2008	Diff PT 1h	Diff PT 3h	PTmax	Diff AT 1h	Diff AT 3h	ATmax	Diff A520 1h	Diff A520 3h	A520max	AT* libres	Formes * monoglucosides	Formes* acétylglucosides	Formes * coumaroylglucosides	Delphinidine*	Cyanidine*	Pétunidine*	Péonidine*	Malvidine*
F1	-0,53	-0,33	-0,40	-0,60	-0,37	-0,49	-0,51	0,26	0,36	-0,22	-0,22	-0,32	0,04	-0,11	-0,19	-0,12	-0,31	-0,23
F2	-0,49	-0,34	-0,38	-0,58	-0,38	-0,48	-0,50	0,29	0,37	-0,22	-0,23	-0,33	0,03	-0,11	-0,19	-0,13	-0,31	-0,24
Grad1	**-0,77**	-0,27	-0,49	**-0,81**	-0,47	-0,68	**-0,71**	0,04	0,31	-0,28	-0,25	-0,50	-0,03	-0,25	-0,52	-0,23	-0,42	-0,19
Grad2	-0,37	-0,17	-0,33	-0,41	-0,23	-0,48	-0,33	0,30	0,46	-0,27	-0,27	-0,37	-0,03	-0,15	-0,20	-0,18	-0,35	-0,29
W1	-0,66	-0,59	-0,47	**-0,72**	-0,59	-0,37	-0,62	0,03	0,22	-0,06	-0,08	-0,05	0,20	-0,03	-0,11	-0,05	-0,11	-0,04
W2	**-0,73**	-0,68	-0,42	**-0,85**	**-0,75**	-0,30	**-0,81**	-0,15	-0,09	0,02	0,01	-0,02	0,21	-0,06	-0,22	-0,06	-0,02	0,12
cohésion	-0,37	-0,36	-0,03	-0,54	-0,49	0,04	-0,64	-0,26	-0,54	0,20	0,23	0,07	0,17	0,01	-0,21	0,05	0,19	0,35
gommeux	**-0,73**	-0,57	-0,39	**-0,92**	**-0,71**	-0,42	**-0,91**	-0,03	-0,10	-0,07	-0,05	-0,24	0,12	-0,13	-0,36	-0,11	-0,15	0,04
F	-0,33	0,11	-0,49	-0,11	0,02	-0,69	0,17	-0,24	0,61	-0,57	-0,55	-0,58	-0,49	-0,48	-0,53	-0,44	-0,66	-0,56
Grad	-0,69	-0,08	-0,46	-0,58	-0,20	-0,62	-0,41	0,08	0,51	-0,26	-0,24	-0,40	-0,04	-0,14	-0,42	-0,12	-0,41	-0,24
W	0,23	0,35	-0,12	0,40	0,31	-0,30	0,57	-0,25	0,29	-0,47	-0,45	-0,43	-0,59	-0,43	-0,31	-0,40	-0,47	-0,49

* : taux d'extraction en (%).

Annexe 5

Tableau 1a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 1, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; n= 4.

2007	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	0,76	**0,97**	0,18	-0,04	-0,08	-0,33
Fmax	0,42	**0,98**	-0,11	-0,34	0,16	-0,23
F40%	0,48	**0,98**	0,00	-0,24	0,05	-0,34
Wfrac	-0,03	0,29	-0,72	-0,71	0,82	0,85
W40%	0,59	**0,99**	0,07	-0,17	0,00	-0,35
N°Pic	0,43	-0,28	**0,96**	**0,98**	-0,99	-0,82
Longueur	0,72	0,93	0,31	0,07	-0,24	-0,54
Nsr	0,42	-0,21	**0,96**	0,95	-0,99	-0,89
Gradinit	0,86	0,80	0,56	0,36	-0,49	-0,68
Gradfrac	0,71	**0,98**	0,14	-0,08	-0,05	-0,33

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible

Tableau 1b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 1, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; n= 8.

2008	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,13	0,09	0,24	0,14	0,38	0,34
Fmax	-0,02	0,05	0,25	0,19	0,34	0,33
F40%	-0,14	-0,01	0,26	0,20	-0,02	-0,07
Wfrac	-0,24	0,00	0,17	0,09	0,37	0,33
W40%	0,07	0,03	0,13	0,15	0,09	0,16
Wmax	-0,19	-0,05	0,06	0,03	-0,33	-0,32
N°Pic	0,50	0,29	0,05	0,13	-0,01	0,05
Longueur	-0,14	0,03	0,08	-0,01	0,36	0,38
Nsr	0,42	0,34	0,05	0,12	-0,11	-0,08
Gradmax	-0,52	-0,01	-0,24	-0,25	-0,51	-0,48
Gradinit	-0,37	0,10	0,04	0,03	-0,66	-0,68
Gradfrac	-0,46	**-0,74**	**-0,75**	**-0,79**	-0,31	-0,22

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible

Tableau 2a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 2, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 4.

2007	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	0,62	-0,02	0,93	0,87	0,68	0,76
Fmax	0,53	0,07	**0,96**	0,94	0,57	0,67
F40%	0,80	-0,30	**0,98**	0,90	0,46	0,53
Wfrac	0,35	-0,75	-0,06	-0,10	-0,80	-0,83
W40%	0,10	0,52	0,70	0,76	0,69	0,80
N°Pic	-0,39	0,47	-0,41	-0,46	0,68	0,61
Longueur	-0,40	0,85	0,19	0,28	0,68	0,75
Nsr	0,11	-0,01	-0,19	-0,36	0,78	0,67
Gradinit	0,53	0,09	0,88	0,83	0,75	0,83
Gradfrac	0,10	0,50	0,55	0,55	0,89	0,95

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 2b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 2, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 8.

2008	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	0,28	0,37	0,17	0,06	0,42	0,49
Fmax	-0,39	-0,03	-0,17	-0,42	0,19	0,23
F40%	-0,35	0,04	-0,04	-0,42	0,39	0,45
Wfrac	0,30	0,36	0,24	0,20	0,25	0,33
W40%	-0,52	-0,15	-0,15	-0,40	0,05	0,14
Wmax	-0,46	-0,01	0,02	-0,30	0,01	0,01
N°Pic	0,07	0,12	0,12	-0,18	0,31	0,32
Longueur	-0,59	-0,69	-0,58	-0,44	-0,05	0,05
Nsr	0,14	0,21	0,14	-0,19	0,44	0,44
Gradmax	-0,56	-0,67	-0,55	-0,62	0,11	0,12
Gradinit	-0,19	0,14	-0,03	-0,31	0,37	0,35
Gradfrac	-0,66	**-0,73**	-0,58	-0,39	-0,50	-0,56

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 3a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 3, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 4.

2007	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,53	0,92	-0,44	-0,63	-0,07	0,36
Fmax	-0,38	0,74	-0,33	-0,53	-0,03	0,59
F40%	-0,07	0,62	-0,70	-0,84	-0,45	0,20
Wfrac	-0,21	0,76	-0,75	-0,88	-0,44	0,03
W40%	-0,14	0,34	-0,05	-0,21	0,09	0,77
N°Pic	0,75	-0,52	-0,27	-0,21	-0,48	0,09
Longueur	-0,57	0,68	0,10	-0,12	0,37	0,87
Nsr	0,94	-0,63	-0,49	-0,37	-0,74	-0,32
Gradinit	-0,51	0,79	-0,19	-0,41	0,12	0,68
Gradfrac	-0,82	**0,98**	-0,07	-0,29	0,32	0,56

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 3b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 3, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 8.

2008	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	0,12	-0,18	-0,14	-0,05	0,55	0,35
Fmax	-0,14	-0,46	-0,46	-0,44	0,50	0,34
F40%	0,37	0,43	0,31	0,18	-0,03	-0,03
Wfrac	-0,49	-0,50	-0,57	-0,49	0,22	0,11
W40%	-0,36	-0,65	-0,60	-0,62	**0,83**	**0,82**
Wmax	-0,16	-0,09	-0,17	-0,25	-0,24	-0,14
N°Pic	0,31	-0,09	0,01	-0,13	0,31	0,22
Longueur	-0,39	-0,60	-0,55	-0,54	**0,90**	**0,85**
Nsr	0,39	0,01	0,09	-0,05	0,28	0,18
Gradmax	-0,15	0,08	-0,07	-0,17	0,49	0,58
Gradinit	0,20	0,12	0,14	0,09	0,63	0,65
Gradfrac	**0,74**	0,47	0,58	0,50	-0,33	-0,32

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 4a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 4, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 4.

2007	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,77	-0,22	-0,59	**-0,98**	-0,83	**-0,99**
Fmax	**-0,98**	0,18	-0,18	-0,87	-0,46	-0,86
F40%	-0,89	-0,05	-0,33	-0,79	-0,52	-0,81
Wfrac	-0,84	0,39	-0,05	-0,88	-0,42	-0,84
W40%	-0,83	-0,13	-0,51	**-0,98**	-0,76	**-0,99**
N°Pic	0,34	-0,86	-0,64	0,18	-0,34	0,09
Longueur	-0,49	-0,53	-0,84	-0,88	**-0,97**	-0,92
Nsr	-0,06	-0,68	-0,55	-0,05	-0,35	-0,13
Gradinit	-0,39	-0,68	-0,80	-0,58	-0,77	-0,65
Gradfrac	-0,11	-0,73	-0,65	-0,17	-0,47	-0,25

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 4b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 4, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; p< 0,05 ; n= 8.

2008	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,26	-0,46	-0,51	-0,58	-0,04	0,07
Fmax	-0,51	-0,65	-0,69	**-0,73**	0,03	0,13
F40%	-0,19	-0,49	-0,33	-0,39	-0,47	-0,41
Wfrac	-0,15	-0,37	-0,41	-0,50	-0,08	0,02
W40%	-0,49	**-0,78**	-0,59	-0,60	-0,22	-0,18
Wmax	-0,01	-0,19	0,03	-0,04	-0,32	-0,27
N°Pic	0,47	0,59	0,58	0,69	0,41	0,30
Longueur	**-0,72**	**-0,77**	**-0,81**	**-0,76**	0,12	0,11
Nsr	0,49	0,69	0,56	0,63	0,25	0,18
Gradmax	-0,66	-0,70	-0,60	-0,48	0,10	0,07
Gradinit	-0,63	-0,57	-0,60	-0,59	-0,18	-0,12
Gradfrac	-0,35	-0,27	-0,57	-0,59	0,24	0,30

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 5a : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 5, millésime 2007. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; n= 4.

2007	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,58	-0,41	0,05	-0,68	-0,39	-0,41
Fmax	**-0,98**	-0,56	-0,55	-0,57	-0,91	-0,92
F40%	0,12	0,54	-0,14	0,82	-0,13	-0,10
Wfrac	-0,03	0,19	0,68	-0,20	0,14	0,12
W40%	-0,54	-0,51	0,00	-0,78	-0,32	-0,35
N°Pic	0,16	-0,35	0,36	-0,66	0,40	0,37
Longueur	-0,91	-0,82	-0,71	-0,79	-0,80	-0,82
Nsr	0,22	-0,29	0,41	-0,61	0,45	0,43
Gradinit	-0,93	-0,71	-0,56	-0,75	-0,81	-0,82
Gradfrac	-0,53	-0,45	0,05	-0,73	-0,32	-0,35

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Tableau 5b : Corrélations (Pearson) entre les paramètres de l'extractibilité des composés phénoliques des pépins et les variables mécaniques pour la parcelle 5, millésime 2008. Les corrélations significatives sont en gras et rouge ; $p < 0,05$; n= 8.

2008	PT *	C *	EC *	ECG *	b**	PT max***
Ffrac	-0,36	0,10	-0,35	-0,33	0,38	0,32
Fmax	-0,34	-0,09	-0,02	-0,15	0,30	0,17
F40%	-0,62	-0,39	0,06	-0,19	0,07	-0,12
Wfrac	-0,47	0,01	-0,44	-0,50	0,56	0,46
W40%	-0,06	0,31	-0,34	-0,20	0,42	0,44
Wmax	-0,38	-0,23	-0,05	-0,29	0,23	0,07
N°Pic	0,33	**0,73**	-0,35	0,20	0,06	0,30
Longueur	-0,35	0,06	-0,10	-0,13	0,24	0,15
Nsr	0,37	0,69	-0,34	0,25	-0,14	0,14
Gradmax	0,09	0,14	-0,17	-0,02	0,13	0,21
Gradinit	0,46	0,36	-0,06	0,17	0,00	0,15
Gradfrac	0,00	-0,09	0,39	0,45	-0,29	-0,26

* : taux d'extraction en (%), ** : vitesse relative initiale, *** : maximum extractible.

Annexe 6

ddl	α = 0.05	α = 0.01	ddl	α = 0.05	α = 0.01
1	0.997	1.0000	52	0.268	0.348
2	0.950	0.990	54	0.263	0.341
3	0.878	0.959	56	0.259	0.336
4	0.811	0.917	58	0.254	0.330
5	0.755	0.875	60	0.250	0.325
6	0.707	0.834	62	0.246	0.320
7	0.666	0.798	64	0.242	0.315
8	0.632	0.765	66	0.239	0.310
9	0.602	0.735	68	0.235	0.306
10	0.576	0.708	70	0.232	0.302
11	0.553	0.684	72	0.229	0.298
12	0.532	0.661	74	0.226	0.294
13	0.514	0.641	76	0.223	0.290
14	0.497	0.623	78	0.220	0.286
15	0.482	0.606	80	0.217	0.283
16	0.468	0.590	82	0.215	0.280
17	0.456	0.575	84	0.212	0.276
18	0.444	0.561	86	0.210	0.273
19	0.433	0.549	88	0.207	0.270
20	0.423	0.537	90	0.205	0.267
21	0.413	0.526	92	0.203	0.264
22	0.404	0.515	94	0.201	0.262
23	0.396	0.506	96	0.199	0.259
24	0.388	0.496	98	0.197	0.256
25	0.381	0.487	100	0.195	0.254
26	0.374	0.479	105	0.190	0.248
27	0.367	0.471	110	0.186	0.242
28	0.361	0.463	115	0.182	0.237
29	0.355	0.456	120	0.178	0.232
30	0.349	0.449	125	0.174	0.228
31	0.344	0.442	130	0.171	0.223
32	0.339	0.436	135	0.168	0.219
33	0.334	0.430	140	0.165	0.215
34	0.329	0.424	145	0.162	0.212
35	0.325	0.418	150	0.159	0.208
36	0.320	0.413	160	0.154	0.202
37	0.316	0.408	170	0.150	0.196
38	0.312	0.403	180	0.145	0.190
39	0.308	0.398	190	0.142	0.185
40	0.304	0.393	200	0.138	0.181
41	0.301	0.389	250	0.124	0.162
42	0.297	0.384	300	0.113	0.148
43	0.294	0.380	350	0.105	0.137
44	0.291	0.376	400	0.098	0.128
45	0.288	0.372	450	0.092	0.121
46	0.285	0.368	500	0.088	0.115
47	0.282	0.365	600	0.080	0.105
48	0.279	0.361	700	0.074	0.097
49	0.276	0.358	800	0.069	0.091
50	0.273	0.354	900	0.065	0.086
			1000	0.062	0.081

Tableau 1 : Table de Pearson (d'après O'Mahoney, 1986) avec ddl = n-2 et n = nombre d'observations.

ETUDE DE L'EVOLUTION ET DE L'EXTRACTIBILITE DES COMPOSES PHENOLIQUES DU RAISIN EN MILIEU HYDROALCOOLIQUE PENDANT LA MATURATION – LIEN AVEC LES PROPRIETES MECANIQUES DE LA BAIE

Résumé : La maîtrise de la qualité du raisin, en particulier de sa composition phénolique et de leur potentiel d'extraction, est un enjeu important pour les professionnels de la filière vitivinicole. Dans ce contexte, le principal objectif de ce travail est d'évaluer la contribution des propriétés mécaniques de la baie de raisin à l'extractibilité des composés phénoliques. La démarche adoptée a été de suivre l'évolution des composés phénoliques majeurs de raisins de Cabernet Franc issus de différentes parcelles, ainsi que leur extractibilité au cours de la maturation de deux millésimes 2007 et 2008. Une deuxième approche a porté sur l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des raisins au cours de la maturation par double compression et pénétrométrie sur baie et par compression destructive sur pépins et un lien avec l'extractibilité des composés phénoliques a été recherché. L'approche expérimentale et statistique suivie dans cette étude n'a pas permis d'aboutir à une vision globale mais diverses corrélations ont été générées. La nature des liens pouvant exister semble dépendante du millésime et difficilement extrapolable d'une parcelle à l'autre. L'ensemble de nos résultats montre que l'évolution et l'extractibilité des composés phénoliques ainsi que l'évolution des propriétés mécaniques du raisin sont essentiellement liées au millésime et dans une moindre mesure au type de sol.

Mots-clé : Raisin, composés phénoliques, maturation, extractibilité, mesures mécaniques.

STUDY OF THE EVOLUTION AND THE EXTRACTABILITY OF PHENOLS COMPOUNDS IN MODEL SOLUTION DURING MATURATION- RELATIONSHIP WITH MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPES

Summary : Wine professionals are interested in the quality of the grape, in particular of its phenolic composition and their potential of extraction. In this context, the main objective here is to evaluate the contribution of the mechanical properties of grapes to the extractability of the phenolic compounds. The first step was to follow the evolution of major phenolic of Cabernet Franc grapes, belonging to different vineyards as well as their extractability during the maturation over two vintages. A second approach related to the study of the evolution of the mechanical properties of the grapes during maturation by TPA and puncture tests on whole berry and by destructive compression on seeds was proposed. However the experimental and statistical approach followed in this study proved limited and did not allow to lead to a comprehensive view although having been able to highlight during the maturation of the correlations when the analyses were carried out on grapes coming from the same vineyard or the same vintage. Indeed various correlations were generated but none could be widespread. The nature of the bonds being able to exist seems dependent on the vintage and hardly being able to be extrapolated from one vineyard to another. Our results show that the evolution and the extractability of the phenolic compounds as well as the mechanical properties of the grape are above all related on the vintage and to a lesser level to the vineyard.

Keywords: Grape, phenolic compounds, ripening, extractability, mechanical properties.