



**HAL**  
open science

# Valorisation chimique des sarments et des souches de vigne : vers une solution pour limiter l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie.

Marion Zwingelstein

## ► To cite this version:

Marion Zwingelstein. Valorisation chimique des sarments et des souches de vigne : vers une solution pour limiter l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie.. Chimie analytique. Université Savoie Mont Blanc, 2021. Français. NNT : 2021CHAMA008 . tel-03600771

**HAL Id: tel-03600771**

**<https://theses.hal.science/tel-03600771v1>**

Submitted on 7 Mar 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SAVOIE MONT**

**BLANC**

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 25 Mai 2016

Présentée par

**Marion ZWINGELSTEIN**

Thèse dirigée par **Dr. Grégory CHATEL** et **Pr. Jean-Luc BESOMBES**  
et co-dirigée par **Dr. Christine PIOT** et **Pr. Micheline DRAYE**

préparée au sein du **Laboratoire Environnements Dynamiques et  
Territoires de la Montagne (EDYTEM)**  
dans l'**École Doctorale Sciences et Ingénierie des Systèmes de  
l'Environnement et des Organisations (SISEO)**

## **Valorisation chimique des sarments et des souches de vigne : vers une solution pour limiter l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie**

Thèse soutenue publiquement le **1<sup>er</sup> Mars 2021**  
devant le jury composé de :

**Mme Anne-Sylvie FABIANO-TIXIER**

Maître de Conférences, Université d'Avignon (Rapporteuse)

**Mme Gwenaëlle TROUVÉ**

Professeur des Universités, Université de Haute-Alsace (Rapporteuse)

**Mme Katia GINDRO**

Chef de Groupe de Recherche, Agroscope (Examinatrice)

**M. Eduardo ROBLES**

Maître de Conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour (Examinateur)

**Mme Isabelle AUGEVEN-BOUR**

Ingénieur, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Invitée)

**M. Grégory CHATEL**

Maître de Conférences, Université Savoie Mont Blanc (Directeur de thèse)

**M. Jean-Luc BESOMBES**

Professeur des Universités, Université Savoie Mont Blanc (Co-directeur de thèse)

**Mme Christine PIOT**

Maître de Conférences, Université Savoie Mont Blanc (Co-encadrante de thèse)

**Mme Micheline DRAYE**

Professeur des Universités, Université Savoie Mont Blanc (Co-encadrante de thèse)

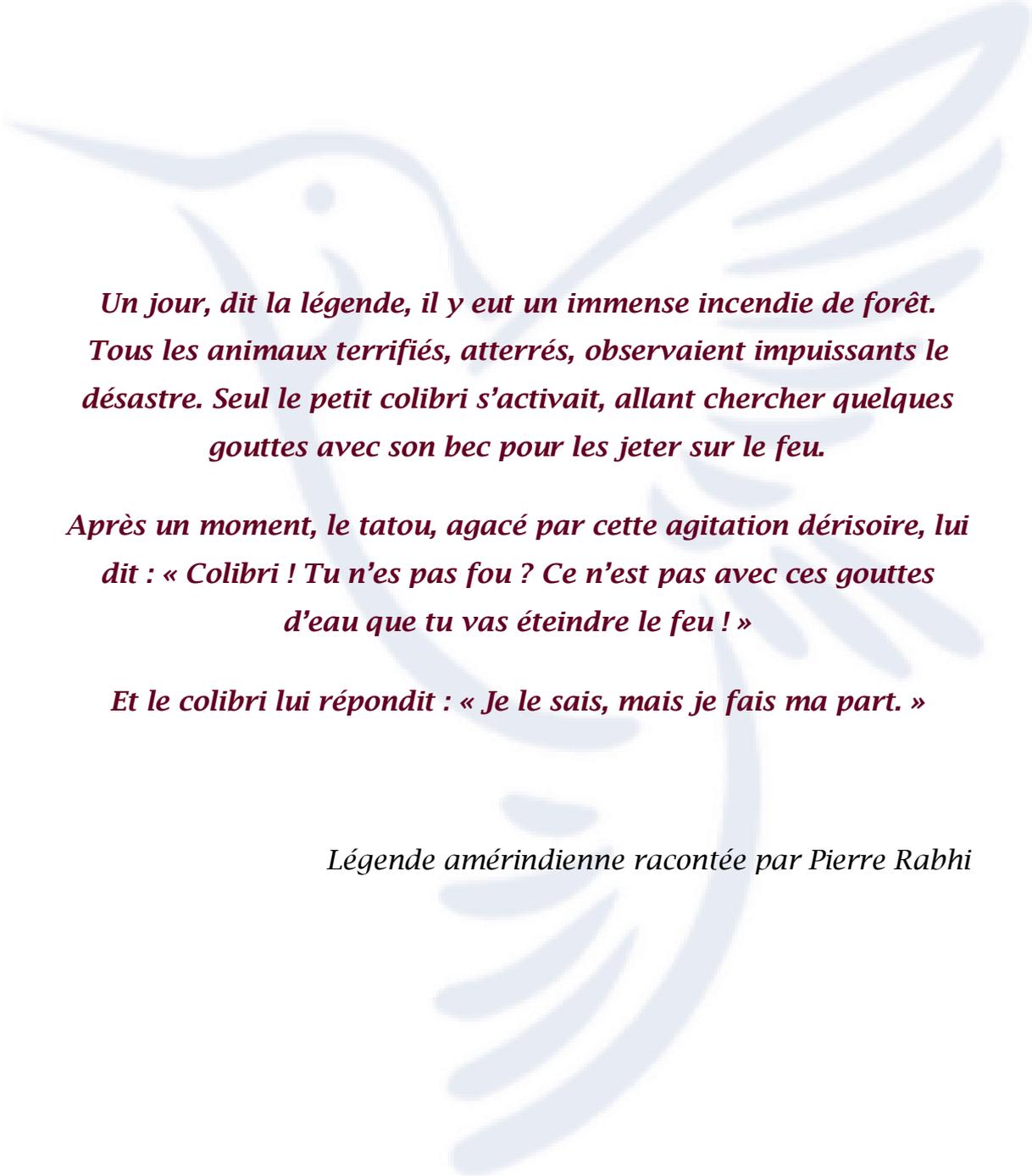




L'allocation doctorale (2017-2020) a été co-financée par l'Agence de la Transition Ecologique (ADEME) et le Conseil Savoie Mont Blanc.

**CONSEIL  
SAVOIE  
MONT  
BLANC**





*Un jour, dit la légende, il y eut un immense incendie de forêt.  
Tous les animaux terrifiés, atterrés, observaient impuissants le  
désastre. Seul le petit colibri s'activait, allant chercher quelques  
gouttes avec son bec pour les jeter sur le feu.*

*Après un moment, le tatou, agacé par cette agitation dérisoire, lui  
dit : « Colibri ! Tu n'es pas fou ? Ce n'est pas avec ces gouttes  
d'eau que tu vas éteindre le feu ! »*

*Et le colibri lui répondit : « Je le sais, mais je fais ma part. »*

*Légende amérindienne racontée par Pierre Rabhi*



## Remerciements

Au cours de la rédaction de ce manuscrit, soyons honnêtes, j'aurai essuyé de nombreuses demi-journées de « page blanche », syndrome certes fréquent chez tout auteur d'ouvrage mais, au combien, frustrant. L'écriture de ces premières pages de remerciements n'en aura pourtant pas fait l'objet car exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui y sont mentionnées est une évidence.

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les personnes ayant accepté d'évaluer ces travaux de thèse : Anne-Sylvie FABIANO-TIXIER et Gwenaëlle TROUVÉ, les deux rapportrices, qui ont l'amabilité d'évaluer la qualité du manuscrit et Katia GINDRO et Eduardo ROBLES, les deux examinateurs, qui ont accepté de juger de la pertinence de ces travaux à l'oral. J'adresse également mes remerciements à Isabelle AUGEVEN-BOUR pour le suivi de l'ADEME. Je tiens particulièrement à les féliciter pour avoir permis de définir une date de soutenance convenant à 9 membres de jury du premier coup ! Finalement, je remercie l'ensemble de ces personnes pour avoir accepté d'évaluer un travail aux thématiques très hétérogènes.

En second lieu, j'adresse mes remerciements à l'équipe encadrante de ces travaux de thèse : Christine PIOT et Micheline DRAYE pour leur co-encadrement et Grégory CHATEL et Jean-Luc BESOMBES pour leur co-direction, tous membres du Laboratoire EDYTEM (ex LCME, ne l'oublions pas). Je tiens plus particulièrement à remercier Christine et Grégory, créateurs du projet VITIVALO et qui ont eu confiance en moi (ou pas toujours ☺) au cours de ces un peu plus de 3 années de collaboration. Merci pour leur « jeunesse » et leur envie de se battre pour les choses en lesquelles ils croient, face à l'archaïsme de certains rouages du monde de la recherche. Un merci particulier pour m'avoir impliquée dans la plupart des tournages (« on fait des films avec Marion » ...) et des réunions du projet VITIVALO, me permettant d'avoir une vue de son ensemble, même si ça manquait souvent d'apéro, vu la thématique, à mon goût. En parlant d'apéro, merci à Jean-Luc et Micheline pour leur « bouteille » et d'avoir partagé leurs précieuses connaissances « d'anciens » et leur rigueur. Merci à tous les 4 d'avoir été là quand j'en avais besoin.

Il faut le reconnaître, être encadrée par 4 personnes, n'aura pas toujours été facile en ce qui me concerne, tant les avis divergeaient et tant j'avais à cœur, parfois, de me faire entendre, moi petite doctorante, parmi ces grands. Au bout de ce chemin et malgré mon caractère, j'aurai tout de même appris, au moins un peu je l'espère, à être plus diplomate et à composer avec les personnalités de chacun. Ce multiple encadrement m'aura aussi permis d'avoir en main différents points de vue, et de faire mon chemin en fonction de celui qui me convient le mieux. Il aura ainsi été une aventure aussi bien personnelle que professionnelle.

Concernant toujours le projet VITIVALO, je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des professionnels viticoles et des acteurs du territoire des Pays de Savoie qui ont

œuvré à son avancement et, sans qui, ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles. Un merci particulier à Philippe GRISARD (viticulteur à Cruet), André QUENARD (viticulteur à Chignin), David VULLIEN (pépiniériste viticole à Fréterives), Matthieu GOURY (viticulteur à Saint-Pierre-d'Albigny) et Florent MICHEZ (chargé de mission pour la Chambre d'Agriculture Savoie Mont-Blanc) pour leur collaboration et leur gentillesse respective. Merci pour leurs nombreuses propositions de « boire un petit coup » mais auxquelles j'ai presque systématiquement répondu « non », à regret (heures de travail ou impératifs obligent). Merci également à Christophe RAUCAZ (pépiniériste viticole à Verrens-Arvey), tout simplement car il est le pépiniériste viticole qui, en toute objectivité bien entendu, a le plus de classe au monde.

Je tiens à remercier toutes les autres personnes qui ont collaboré, de près ou de loin, pour ces travaux de thèse. Un merci particulier à Katia GINGRO et Sylvain SCHNEE de l'Agroscope (ou plus communément « la maison des Axolotls ») pour m'avoir accueillie et encadrée au sein de leurs locaux suisses. J'ai pu renouer avec d'anciens réflexes de biologiste et enrichir mes connaissances. Merci à Betty COTTYN-BOITTE pour sa collaboration et sa disponibilité. Merci également à Isabelle AUGEVEN-BOUR, Michel PETIT-CONIL et Yann ROGAUME pour le suivi du pilotage de cette thèse. Je remercie les différents stagiaires qui ont participé à ces travaux : Xavier GOEPFERT et David BERTHIER, Océane CALEN, Katia LANNUZEL et Antoine BELLOIR. Merci également à Mathieu PIN, Benjamin GOLLY, Philippe FANGET et Yaël BOURGEOIS à qui le projet VITVALO et ces travaux de thèse doivent beaucoup.

Je souhaite ensuite remercier tous les membres du laboratoire, plus particulièrement ceux de l'ex LCME : Nath et Vio, les deux Catherine et Liliane du labo toujours pleines de bonne humeur, de taquineries et de dislexie (« chedule » et « rloboos »), Philippe, le Mc Gyver du labo, et Anne pour sa gentillesse, les deux toujours là pour aider. Merci à Manu, Marion C, Romain, Benjamin, Bernard, Sylvie, Laurent, Laurence... Un merci particulier à notre voisin de bureau, David, pour sa tolérance au bruit. J'espère secrètement qu'il nous remercie de l'avoir préparé aux nuisances auditives de la paternité. Merci à lui pour son écoute, pour les quelques activités extra-labo et pour oublier de temps en temps ses clés, ce qui lui vaut de nous payer des coups à boire. Je dis « nous » car comment ne pas remercier ma chère co-laboratrice, co-bureautrice, second membre de l'ETHAnOL (Escadron des Thésardes pour l'Animation et l'Organisation du Laboratoire), mon double maléfique, je veux bien sûr parler de : Claire ! Sans qu'elle ne soit réduite à cette seule démonimation, cette « petite chose trop mignonne » m'aura supportée sans relâche durant ces dures années de labeur. Merci pour ton soutien, ta gentillesse et ton aide systématiques. Merci pour ta bonne humeur et pour tous ces superbes moments passés, au labo comme en dehors. Je nous ai vues grandir, mûrir, au fil de ces trois années et cela me donne une impression de fraternité. Dans la même idée, merci à notre autre camarade de bureau arrivé trop tardivement, Fabrice, ce copain gay qu'on aura jamais eu puisqu'il ne l'est pas. Merci de... d'être simplement toi en fait ! Les gens qui te connaissent sauront que cela se suffit à soi-même. Toujours de bonne humeur et partant pour une série de discussions

perchées. Merci pour tous les bibelots *hand-made* que tu nous as offert et d'avoir toujours accepté, sans broncher (ou presque) qu'on passe nos nerfs féminins sur toi.

Parmi les caramarades de galère, je remercie les membres du CHILL (on s'en fout de la signification de l'acronyme, EThAnOL est mieux de toute façon ☺) : Imed (Mimi), Tony (Toto) et Thibault (Titi). Sans eux, les premiers instants de la thèse n'auraient pas été aussi amusants et aussi machiavéliques. Merci à eux pour l'idée de tenir un Livre d'Or de toutes les perles des doctorants et autres membres du labo. Merci pour leur soutien, leur recul, leurs conseils et leur franchise de grands frères. Merci pour toutes les activités hors-labo et les franches parties de rigolade ! Le LCME ne pourrait également pas fonctionner sans... Mathieu ! Toujours là pour aider les doctorants en peine de manips et toujours été partant pour tout ce qu'on lui propose hors labo donc merci pour à lui pour sa présence. Je remercie Yaël pour sa bonne humeur, son débit de paroles incroyable et tous ces superbes moments passés sur le terrain par -5 °C comme par 20 °C. Merci à Flo, parti trop tôt du labo, pour sa beaufitude et ses échanges qui n'en demeurent pas moins bienveillants. Merci à Jean et Marie pour ces repas partagés. Merci aussi à Alex et autres nouvelles doctorantes du LCME/EDYTEM pour les quelques moments passés ensemble et leur tenacité.

Un très grand merci à tous mes amis chers, proches ou s'éloignant physiquement avec les années et les différents chemins pris, mais toujours présents dans mon cœur. Les Chambériens : notamment Baptiste et ses nombreuses zouz, Yannis et son caractère bien trempé et les membres des différentes colocs' de Thibault, Baptiste et Claire avec qui j'ai passé de merveilleux moments. Et les Alsaciens : Nadège, Clotilde, Juju, Joé et la TEAM CB03 (Céline, Elise, Xavier, Jojo, Vincent, Marina) pour les moments passés au pays. Je remercie particulièrement et affectueusement Cyrille d'avoir fait un bout de chemin avec moi et sans qui, mon aventure de thésarde n'aurait sûrement pas vu le jour. Je te souhaite sincèrement de trouver ta voie et de t'épanouir comme tu l'entends. Pour arrêter de *regarder nos petites histoires passer à côté de la grande*.

Mes derniers remerciements vont aux membres de ma famille et à ceux que je considère comme tels. Merci à ma famille de sang pour leur soutien moral et financier et pour m'avoir toujours accueillie chez moi, en Alsace. Merci à ma famille d'adoption briançonnaise pour leur gentillesse et leurs encouragements. Un très grand merci à Thibault pour son soutien infaillible, pour le meilleur et le pire, et dont la présence adoucit chaque jour un peu plus ce monde de brutes. Et aussi pour être « drôle, même s'il ne le fait pas exprès ».

Ces quelques pages ne pourraient se terminer sans que je ne remercie Piyouyou pour son affection presque systématique et inconditionnelle. Merci, notamment, d'avoir respecté mon sommeil quand j'en avais, parfois un peu trop, besoin. Sans cette petite boule de poils, j'aurais eu beaucoup moins de choses à raconter le midi aux repas du LCME (et en général finalement).



# SOMMAIRE GENERAL

LISTES DES ACRONYMES, DES ABREVIATIONS ET LEXIQUE.....	1
INTRODUCTION GENERALE : DU « DECHET » A LA RESSOURCE.....	5
CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	9
PARTIE 1 - La vigne et ses coproduits .....	13
PARTIE 2 - Brûlage à l'air libre des coproduits de la vigne : une pratique émettrice de pollution atmosphérique gazeuse et particulaire ?.....	19
PARTIE 3 - Sarments et souches de vigne : une biomasse d'intérêt pour la chimie.....	41
PARTIE 4 - De l'interdiction du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie aux objectifs des travaux de thèse.....	70
CHAPITRE II - POLLUTION ATMOSPHERIQUE EMISE PAR LE BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES .....	77
INTRODUCTION .....	79
PARTIE 1 - Inventaire des gisements des coproduits viticoles générés en Pays de Savoie : estimation de l'étendue de la pratique du brûlage à l'air libre .....	80
PARTIE 2 - Quantification des principaux polluants émis par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles.....	85
PARTIE 3 - Caractérisation chimique des émissions particulières .....	102
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	120
CHAPITRE III - VALORISATION CHIMIQUE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE .....	123
INTRODUCTION .....	127
PARTIE 1 - Teneurs en ( <i>E</i> )-resvératrol et ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine des sarments et des souches de vigne des Pays de Savoie : premières études exploratoires.....	128
PARTIE 2 - Optimisation du procédé d'extraction dans le but d'estimer les teneurs en ( <i>E</i> )-resvératrol et en ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine de sarments et de souches de vigne de cépages méconnus.....	136
PARTIE 3 - Vers une valorisation holistique des sarments et des souches de vigne....	159
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	172
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....	175
SECTION EXPERIMENTALE.....	181
PARTIE 1 - Pollution atmosphérique émise par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles .....	183
PARTIE 2 - Valorisation chimique des sarments et des souches de vigne .....	194
TABLE DES FIGURES .....	205
TABLE DES TABLEAUX .....	209
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	211
ANNEXES .....	237
ANNEXES DU CHAPITRE II .....	237
ANNEXES DU CHAPITRE III.....	245
COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES NATIONALES ET INTERNATIONALES.....	250



# LISTES DES ACRONYMES, DES ABREVIATIONS ET LEXIQUE

---

## ACRONYMES ET ABREVIATIONS

**AASQA** : Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air

**ACDV** : Association Chimie Du Végétal

**ACV** : Analyse de Cycle de Vie

**ADEME** : Agence de la Transition Ecologique (anciennement : Agence de l'Environnement et de Maîtrise de l'Energie)

**AMS** : spectromètre de masse d'aérosol (*Aerosol Mass Spectrometer*)

**ANOVA** : analyse de la variance (*ANalysis Of VAriance*)

**APEX** : APrès EXtraction

**ASE** : extraction accélérée sous pression (*Accelerated Solvent Extraction*)

**AURA** : Auvergne-Rhône-Alpes

**AVEX** : AVant EXtraction

**BC** : carbone suie (*Black Carbon*)

**BrC** : carbone brun (*Brown Carbon*)

**BTEX** : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes

**CD** : Colonne de Dilution

**CMR** : Cancérogène Mutagène et Reprotoxique

**COSV** : Composé Organique Semi-Volatil

**COV** : Composé Organique Volatil

**COVNM** : Composé Organique Volatil Non Méthanique

**CPI** : indice de préférence carbone (*Carbon Index Preference*)

**DAD** : détecteur à barrettes de diodes (*Diode Array Detector*)

**EB** : extrait brut

**EC** : carbone élémentaire (*Elemental Carbon*)

**EDYTEM** : laboratoire Environnements, DYnamiques et TErritoires de la Montagne

**EEA** : Agence européenne de l'environnement (*European Environment Agency*)

**EMEP** : programme européen de suivi et d'évaluation (*European Monitoring and Evaluation Programme*)

**ES** : Extraction Silencieuse

**ETPV** : Ecart de Tri de Pépinières Viticoles

**EUSAAR** : *European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*

**FE** : Facteur d'Emissions

**FFPV** : Fédération Française de la Pépinière Viticole

**FREDON** : Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles

**GC** : chromatographie gazeuse (*Gas Chromatography*)

**GES** : Gaz à Effet de Serre

**GIEC** : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**Gt** : gigatonne (10<sup>12</sup> kg)

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**HPLC** : chromatographie en phase liquide à haute performance (*High Performance Liquid Chromatography*)

**HVS** : préleveur haut débit (*High Volume Sampler*)

**ICH** : conseil International d'harmonisation (*International Council for Harmonisation*)

**IFV** : Institut Français de la Vigne et du Vin

**IGE** : Institut de Géosciences Environnement

**INERIS** : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques

**LC** : chromatographie liquide (*Liquid Chromatography*)

**LD** : Limite de Détection

**LQ** : Limite de Quantification

**LT** : Ligne de Transfert

**MCE** : efficacité de combustion modifiée (*Modified Combustion Efficiency*)

**MethHAP** : HAP méthylé

**MIC** : concentration minimale d'inhibition  
(*Minimal Inhibitory Concentration*)

**MM** : Masse Moléculaire

**MS** : spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry*)

**Mt** : mégatonne (10<sup>9</sup> kg)

**NOx** : oxydes d'azote

**OC** : carbone organique (*Organic Carbon*)

**OM** : matière organique (*Organic Matter*)

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**ONU** : Organisation des Nations Unies

**PCAET** : Plan Climat-Air-Energie Territorial

**PDA** : gélose de culture à base de pomme de terre et de dextrose (*Potato Dextrose Agar*)

**PDB** : milieu de culture liquide à base de pomme de terre et de dextrose (*Potato Dextrose Broth*)

**pH** : Potentiel Hydrogène

**PLQA** : Plan Local d'amélioration de la Qualité de l'Air

**PM<sub>15</sub>/PM<sub>10</sub>/PM<sub>4</sub>/PM<sub>2.5</sub>/ PM<sub>1</sub>/PM<sub>0.1</sub>** : particules fines (*Particulate Matter*) ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 15 µm, 10 µm, 4 µm, 2,5 µm, 1 µm et 0,1 µm respectivement

**PPA** : Plan de Protection de l'Atmosphère

**PTFE** : PolyTétraFluoroEthylène

**rpm** : Rotation Par Minute

**RSM** : méthodologie de surface de réponse  
(*Response Surface Methodology*)

**SAU** : Surface Agricole Utilisée

**SPBPV** : Syndicat des Producteurs des Bois et des Plants de Vigne

**ta** : température ambiante

**TPC** : polyphénols totaux (*Total Polyphenols Content*)

**TSP** : particules totales en suspension (*Total Suspended Particles*)

**UAE** : extraction sonochimique (*Ultrasound Assisted Extraction*)

**US** : ultrasons

**US-EPA** : Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (*United States Environmental Protection Agency*)

**UV** : ultraviolet

**ZP** : Zone Primaire

**ZS** : Zone Secondaire

## ABREVIATIONS DES MOLECULES CHIMIQUES

**1+3MethFla** : 1+3-Méthylfluoranthènes (MethHAP)

**1MethFlu** : 1-Méthylfluorène (MethHAP)

**1MethPhe** : 1-Méthylphénanthrène (MethHAP)

**1MethPyr** : 1-Méthylpyrène (MethHAP)

**2MethAnt** : 2-Méthylantracène (MethHAP)

**2-MethFla** : 2-Méthylfluoranthène (MethHAP)

**2MethNa** : 2-Méthylnaphtalène (MethHAP)

**2MethPhe** : 2-Méthylphénanthrène (MethHAP)

**3MethChr** : 3-Méthylchrysène (MethHAP)

**3MethPhe** : 3-Méthylphénanthrène (MethHAP)

**4/9MethPhe** : 4/9-Méthylphénanthrène (MethHAP)

**4MethPyr** : 4-Méthylpyrène (MethHAP)

**7+8MethFla** : 7+8-Méthylfluoranthènes (MethHAP)

**Ace** : Acénaphène (HAP)

**AcSy** : Acide Syringique (méthoxyphénol)

**Acy** : Acénaphylène (HAP)

**Ant** : Anthracène (HAP)

**BaA** : Benzo[a]anthracène (HAP)

**BaP** : Benzo[a]pyrène (HAP)

**BbF** : Benzo[b]fluoranthène (HAP)

**BeP** : Benzo[e]pyrène (HAP)

**BghiP** : Benzo[ghi]pérylène (HAP)

**BkF** : Benzo[k]fluoranthène (HAP)

**BSTFA** : N,0-Bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetimide

**C<sub>11</sub>-C<sub>40</sub>** : alcanes linéaires de 11 à 40 atomes de carbone

**Chr** : Chrysène (HAP)

**Cor** : Coronène (HAP)

**DbahA** : Dibenzo[a,h]anthracène (HAP)

**Fla** : Fluoranthène (HAP)

**Fle** : Fluorène (HAP)

**G** : Galactosan (monosaccharide anhydre)

**IP** : Indéno[1,2,3-cd]pyrène (HAP)

**L** : Lévo-glucosan (monosaccharide anhydre)

**M** : Mannosan (monosaccharide anhydre)

**MethChr/MethBaA** :  
Méthylchrysène/Méthylbenzo[a]anthracène  
(MethHAP)

**Na** : Naphtalène (HAP)

**Phe** : Phénanthrène (HAP)

**Pyr** : Pyrène (HAP)

**Ret** : Rétène (MethHAP)

**Rsv** : (*E*)-resvératrol

**Tri** : Triphénylène (HAP)

**Vf** : (*E*)- $\epsilon$ -viniférine

### SYMBOLES ET UNITES

$a_{ii}$  : coefficient quadratique du facteur  $i$

$a_{ij}$  : coefficient d'interaction entre le facteur  $i$   
et le facteur  $j$

$a_0$  : terme constant

$C_n$  : alcane à  $n$  atomes de carbone

$C_p$  : capacité calorifique massique

$D_A$  : coefficient de diffusion du composé A

$d$  : durée

$F_D$  : facteur de dilution

$F_{OM/OC}$  : ratio entre l'OM et l'OC

$F_{prélèv.}$  : facteur de prélèvement

$f_{analyseurs}$  : débit des analyseurs

$f_{CD}$  : débit dans la CD

$f_{HVS}$  : débit du HVS

$f_{LT}$  : débit dans la LT

$f_{ZP}$  : débit dans la ZP

$J_A$  : diffusion du composé A

$K_A$  : constant d'équilibre d'extraction ou  
coefficient de partage du composé A

$m$  : masse

$N$  : nombre de réplicats

$P_{ac}$  : puissance acoustique

$p$  : valeur-p

$r_A$  : rayon du composé A

$T$  : température

$t$  : temps

$v$  : volume

$X_i$  : niveau du facteur  $i$   $a_i$  : coefficient du  
facteur  $i$

$x$  : nombre de points expérimentaux

$\pm \alpha$  : points axiaux

$\epsilon$  : constante diélectrique

$\eta$  : viscosité

### LEXIQUE

**Amendement** : incorporation de substance dans un sol pour en améliorer la constitution physico-chimique

**Angiospermes** : plantes à ovules enclos et à graines enfermées dans des fruits (dont la vigne)

**Ascomycète** : division d'organismes caractérisés par la formation de spores et représentant une grande partie du règne des champignons (Fungi)

**Biotrophe** : se dit d'un organisme qui colonise les tissus vivants de son hôte dont il dépend pour se nourrir

**Chicotage** : opération (manuelle ou mécanisée) de nettoyage des vignes-mères de porte-greffes pour éliminer vrilles et entre-cœurs indésirables

**Ecart de tri de pépinières viticoles** : jeunes plants de vigne non viables et donc écartés des plants commercialisés par les pépinières viticoles

**Greffon** : fragment végétal portant un ou plusieurs bourgeons, qui sera soudé, par la greffe, au porte-greffe. Le greffon donnera la partie aérienne du plant et appartient à une variété sélectionnée pour la qualité de ses fruits

**Gymnospermes** : plantes à ovule nu, porté par une feuille fertile (principalement des conifères)

**Nécrotrophe** : se dit d'un organisme qui colonise les tissus vivants de son hôte mais se nourrit des tissus morts, tués par son ses sécrétions

**Oomycète** : classe d'organismes eucaryotes filamenteux, faussement qualifiés de champignons en raison de similitudes morphologiques

**Phytoalexine** : composé chimique synthétisé *de novo* par les végétaux en réponse à un stress

**Phytoanticipine** : composé chimique faisant partie du système de défense constitutif des végétaux

**Porte-greffe** : partie majoritairement souterraine d'un pied de vigne présentant en particulier une bonne adaptation au sol de culture et la résistante à un parasite : le phylloxéra

**Sporulation** : reproduction par des spores

**Vignes-mères** : vignes certifiées dont sont issus les sarments à greffons (vignes-mères de greffons) ou les sarments à porte-greffes (vignes-mères de porte-greffes)

**Vitiviniculture** : ensemble des activités issues de la viticulture (culture de la vigne) et des activités issues de la vinification (transformation des raisins en vin)

**Zoospores** : types de spores caractérisées par la présence de flagelles et produites par certains organismes pour se reproduire

## INTRODUCTION GENERALE : DU « DECHET » A LA RESSOURCE

---

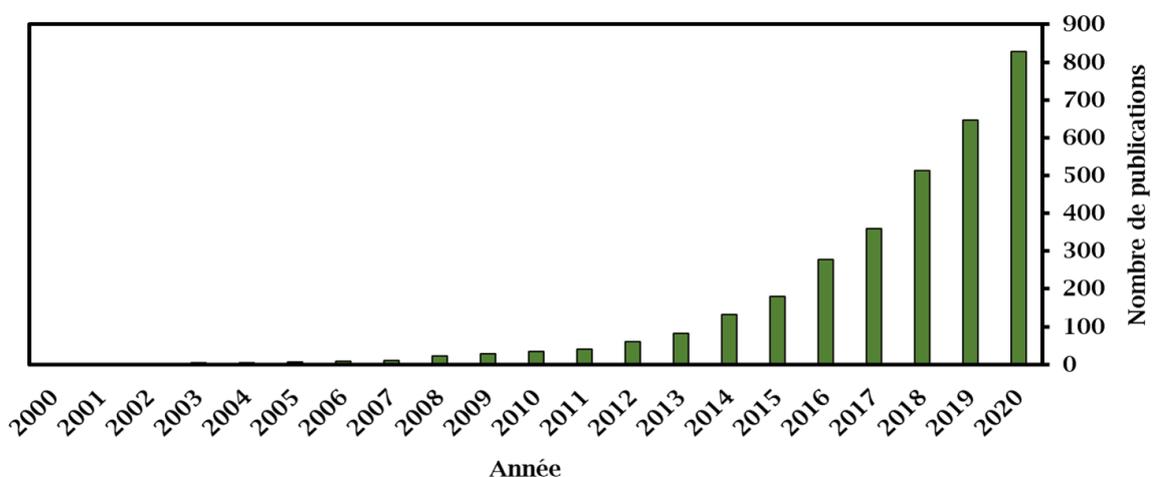
D'ici une trentaine d'années, la Terre devrait compter près de 9,7 milliards d'êtres humains et, à l'horizon 2100, la population mondiale est estimée à 11,2 milliards d'individus (ONU, 2020). Afin d'assurer suffisamment de ressources alimentaires pour nourrir l'ensemble de la population mondiale, une augmentation de la production agricole est indispensable (World Resources Institute, 2018).

La France est le premier producteur au niveau européen de cheptels, de production et de surface agricoles. La surface agricole utilisée (SAU) regroupe les terres arables (grandes cultures, cultures maraîchères, prairies artificielles...), les cultures pérennes (vignes, vergers...), les surfaces toujours en herbe (prairies permanentes, alpages) et inclue les surfaces en jachère. Avec ses 29 millions d'hectares, la SAU française représente à elle seule près de 52 % du territoire national (Dronne, 2018). Au niveau mondial, près de 50 % de la surface des terres végétalisées seraient utilisés comme surfaces agricoles (World Resources Institute, 2018). Dans la majorité des cas, l'exploitation de ces surfaces agricoles génère des coproduits agricoles et/ou agro-alimentaires. Les coproduits agricoles résultent des résidus directs de culture : pailles de céréales, cannes de maïs, pailles d'oléagineux, coproduits issus de l'entretien de la vigne et des vergers, etc. ; tandis que les coproduits agro-alimentaires sont issus de la transformation de la production végétale et fruitière : pulpes de betteraves, marcs de raisins, marcs de pommes, drêches, etc. A elle seule, l'agriculture française produit annuellement près de 150 Mt de biomasse lignocellulosique résiduelle, hors coproduits agro-alimentaires, et non utilisables comme produits alimentaires (FranceAgriMer, 2016). Au niveau mondial, près de 4 Gt de résidus seraient générées par le secteur agricole (Lal, 2005; Bentsen et al., 2014). Du fait de l'évolution démographique, la production de cette biomasse devrait continuer à croître les prochaines années.

Hormis leur utilisation traditionnelle comme fourrage pour le bétail ou comme amendement pour les terres cultivées, la solution la plus simple et la plus économique pour éliminer les coproduits agricoles est leur brûlage en plein air après récolte (Ahmed et al., 2015). Il est difficile d'estimer la proportion réellement brûlée, tant les pratiques diffèrent d'un pays ou d'une région à l'autre et entre les types de cultures. Selon certaines données, ce seraient près de 240 Mt annuelles de résidus agricoles qui seraient brûlées à l'air libre au niveau planétaire, soient environ 6 % de la production mondiale de résidus agricoles (Lal, 2005; Bentsen et al., 2014; Andreae, 2019). Mais selon d'autres travaux, cette proportion pourrait atteindre les 50 % (Mohammed et al., 2018). D'après une récente étude, les coproduits agricoles représenteraient 23 % de l'ensemble de la biomasse brûlée sur Terre (Yadav et Devi, 2019).

Pourtant, d'un point de vue sanitaire et environnemental, la combustion de biomasse n'est pas un acte anodin. Tous types de combustions confondus, elle serait responsable d'au moins 5 % des décès mondiaux, principalement du fait de l'inhalation de particules fines (PM

pour *Particulate Matter*) causant des troubles respiratoires, cardiovasculaires et inflammatoires (Huttunen et al., 2012; Adams et al., 2015; Lelieveld et al., 2015; Sigsgaard et al., 2015). Des gaz à effet de serre, tels que du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou du méthane (CH<sub>4</sub>), et d'autres composés néfastes pour l'environnement sont également émis (Levine et al., 1995). 6 % à 9 % des émissions mondiales de PM et 18 % des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> seraient attribuables à la combustion de biomasse (Sigsgaard et al., 2015; Yadav et Devi, 2019). Aussi, cette pratique est de plus en plus réglementée. En France, par exemple, les circulaires du 18 Novembre 2011 et du 11 Février 2014, mises en place dans le cadre de l'application de la loi du 3 Août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'Environnement, interdisent le brûlage à l'air libre des déchets verts par les particuliers. L'interdiction de la combustion des résidus agricoles fait l'objet d'une réglementation plus locale, qui dépend de la qualité de l'air du territoire considéré et des politiques qui y sont engagées. Toutefois, étant donné l'évolution des mesures environnementales, une interdiction totale de la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits agricoles est envisageable. Que faire, alors, de toute cette biomasse résiduelle ? La Directive Européenne 2009/28/CE invite, notamment, les politiques à mettre en place des mesures permettant la valorisation de la biomasse en général, y compris des coproduits agricoles. Ainsi, il convient d'envisager dorénavant comme une ressource, ce qui était jusqu'alors considéré comme un déchet.



**Figure 1.** Nombres annuels de publications scientifiques portant sur la thématique de la valorisation chimique de la biomasse (résultats au 09 Décembre 2020 de la recherche conceptualisée par mots clés « biomass, valorization » sur SciFinder)

L'utilisation de la biomasse, hors usage alimentaire, n'est pas une idée nouvelle : son emploi comme combustible ou comme base de fabrication du papier depuis des millénaires en sont quelques exemples. Cependant, le début du XXI<sup>ème</sup> siècle a vu apparaître un intérêt croissant de la communauté scientifique, et en particulier des chimistes, pour ce gisement (**Figure 1**). Cet engouement peut s'expliquer par la mise en place du Protocole de Kyoto, de nouvelles problématiques environnementales et une demande grandissante des populations pour des composés plus naturels (Ajala, 2009). En particulier, les coproduits agricoles peuvent

être convertis en biocarburants et leurs fibres être incorporées dans la composition de matériaux dits bio-sourcés (Ntalos et Grigoriou, 2002; Lal, 2005). C'est également une source naturelle de composés plus ou moins complexes tels que des sucres, des phénols, des furfurals, des protéines, des huiles, etc., ou de solvants utilisés industriellement (Clark et Deswarte, 2014). D'autres travaux ont montré que cette biomasse pouvait être convertie en bio-adsorbants pour dépolluer des effluents de rejets industriels (Sancey, 2011). Cette liste, non exhaustive, laisse entrevoir le potentiel qu'offrent les coproduits agricoles, en termes de valorisation chimique.

Ces travaux de thèse se positionnent sur les deux thématiques scientifiques abordées dans les paragraphes précédents, à savoir : l'impact de la combustion d'une biomasse agricole sur la qualité de l'air et la valorisation chimique de cette biomasse. Plus précisément, ces travaux s'inscrivent dans le cadre du projet VITIVALO, projet de recherche créé en 2017 au sein de l'Université Savoie Mont Blanc suite à l'interdiction du brûlage à l'air libre des coproduits agricoles, dont viticoles, sur le territoire des Pays de Savoie en France. Cette interdiction a fait émerger une forte demande de la part des professionnels viticoles pour davantage de clarté concernant l'impact du brûlage à l'air libre de leurs coproduits sur la qualité de l'air. D'autre part, l'absence d'alternatives à cette pratique a conduit à une réflexion sur les différentes voies de valorisation possibles de la biomasse résiduelle.

Le **CHAPITRE I** de ce manuscrit présente les connaissances actuelles concernant les émissions gazeuses et particulaires issues de la combustion à l'air libre de la biomasse. Plus particulièrement, il précise les impacts sanitaires et environnementaux de cette pratique et souligne le manque de données concernant les émissions issues du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en particulier. Dans un second temps, les perspectives de valorisation de ces résidus, notamment comme source de deux composés à haute valeur ajoutée, le (*E*)-resvératrol (Rsv) et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf), sont présentées. Cette partie met également en évidence différents paramètres à prendre en considération pour déterminer précisément les teneurs de ces deux composés dans les coproduits viticoles.

Le **CHAPITRE II** montre une première estimation des émissions issues du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, un inventaire des gisements de la biomasse viticole concernée par cette pratique sur le territoire est présenté. Dans un second temps, les différents polluants atmosphériques émis ont été quantifiés et les émissions particulaires caractérisées chimiquement grâce à des échantillonnages des fumées émises par la combustion à l'air libre de sarments, de souches de vigne et d'écarts de tri de pépinières viticoles.

Le **CHAPITRE III** est consacré à l'étude de l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de différents coproduits viticoles des Pays de Savoie. Plusieurs facteurs, impactant les teneurs et les masses de ces deux composés extraites à partir de sarments et de souches de vigne de cépages savoyards, ont été investigués. Entre autres, les effets d'une méthode d'activation

non-conventionnelle, à savoir les ultrasons, sur l'extraction du Rsv et de la Vf ont été étudiés. Une estimation du gisement des deux composés mobilisable sur le territoire des Pays de Savoie est également présentée. Enfin, une perspective de valorisation des extraits bruts des coproduits viticoles, en tant que produits antifongiques, a été explorée.

Une conclusion générale récapitule les résultats marquants de ces travaux et dresse les perspectives de développement ou de complément qu'ouvrent cette thèse.

## CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>PARTIE 1 - La vigne et ses coproduits .....</b>	<b>13</b>
A. Histoire de la vigne en France.....	13
B. Coproduits générés par la culture et la production de la vigne.....	14
B.1. Coproduits issus de la viticulture.....	14
B.1.1. Sarments .....	14
B.1.2. Souches .....	14
B.2. Coproduits issus de la production des plants de vigne .....	15
B.3. Nomenclature utilisée dans ces travaux.....	17
C. Devenir des coproduits issus de la culture et de la production de la vigne .....	18
<b>PARTIE 2 - Brûlage à l'air libre des coproduits de la vigne : une pratique émettrice de pollution atmosphérique gazeuse et particulaire ?.....</b>	<b>19</b>
A. Combustion de biomasse.....	19
A.1. Principe.....	19
A.2. Emissions gazeuses .....	21
A.2.1. Formation des gaz majoritaires (CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> ).....	21
A.2.2. Autres composés gazeux .....	22
A.3. Emissions particulières .....	23
A.3.1. Terminologies .....	23
A.3.2. Formation des particules fines .....	24
A.3.3. Composition chimique des particules fines.....	25
A.3.3.1. Composition chimique globale.....	25
A.3.3.2. Spéciation de la matière organique .....	27
A.4. Combustion de biomasse : une pratique polluante ?.....	32
A.4.1. Impacts globaux des composés émis par la combustion de biomasse.....	32
A.4.1.1. Effets sanitaires .....	32
A.4.1.2. Effets environnementaux.....	33
B. Quantification des polluants émis par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles .....	36
B.1. Méthodologies d'estimation des émissions de combustion à l'air libre de biomasse .....	36
B.1.1. Détermination des facteurs d'émissions .....	36
B.1.1.1. Conditions environnementales .....	36
B.1.1.2. Effet de la dilution et du refroidissement .....	37
B.1.2. Estimation des gisements de biomasse brûlée.....	38
B.2. Emissions de combustion à l'air libre des coproduits viticoles .....	39
B.2.1. De l'absence de données.....	39
B.2.2. ... aux premières estimations .....	40
B.2.3. ... nécessitant d'être complétées .....	40
<b>PARTIE 3 - Sarments et souches de vigne : une biomasse d'intérêt pour la chimie.....</b>	<b>41</b>
A. Composition des sarments et voies de valorisation potentielles .....	42

A.1.	Constitution globale .....	42
A.1.1.	Polymères constitutifs .....	42
A.1.2.	Voies de valorisation potentielles des polymères constitutifs .....	43
A.2.	Polyphénols de la vigne .....	44
A.2.1.	Origine biologique .....	44
A.2.1.	Classification des polyphénols .....	45
A.2.1.1.	Flavonoïdes .....	45
A.2.1.2.	Tanins.....	46
A.2.1.3.	Non-flavonoïdes : acides phénoliques et stilbènes .....	46
A.2.2.	Voies de valorisation potentielles des polyphénols .....	47
B.	Extraction de deux polyphénols d'intérêt à partir des sarments : le ( <i>E</i> )-resvératrol et la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine.....	48
B.1.	( <i>E</i> )-resvératrol et ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine .....	48
B.1.1.	Découverte.....	48
B.1.2.	Variabilité biologique.....	49
B.1.3.	Voies de valorisation du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine et sources d'obtention.....	49
B.2.	Extraction.....	50
B.2.1.	Extraction solide-liquide : aspects théoriques.....	50
B.2.1.1.	Principe.....	50
B.2.1.2.	Paramètres influençant l'efficacité d'extraction .....	53
B.2.1.2.1.	Composition du solvant.....	53
B.2.1.2.2.	Température du milieu.....	54
B.2.1.2.1.	Granulométrie du solide .....	54
B.2.1.2.2.	Ratio solvant/solide .....	54
B.2.1.	Paramètres d'extraction du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments .....	57
B.2.1.1.	Solvants.....	57
B.2.1.1.	Ratio solvant/broyat.....	58
B.2.1.2.	Température.....	58
B.2.1.3.	Granulométrie du broyat.....	59
B.2.1.4.	Lumière et pH .....	59
B.2.1.5.	Durée d'extraction .....	60
B.2.2.	Procédés d'extraction non-conventionnels du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments : l'exemple des ultrasons .....	60
B.2.2.1.	Vous avez dit « non-conventionnelle » ?.....	60
B.2.2.1.	Extraction ultrasonore .....	63
B.2.2.1.1.	Principe de la sonochimie.....	63
B.2.2.1.1.	Exemples issus de la littérature .....	64
B.2.2.2.	Autres procédés d'extraction non-conventionnels .....	65
B.3.	Des connaissances à renforcer .....	65
B.3.1.	Conditions optimales d'extraction.....	65

B.3.2.	Paramètres indépendants du procédé d'extraction .....	66
B.3.3.	Informations disponibles concernant les « souches de vigne » .....	67
C.	Propriétés antifongiques des stilbènes comme perspective de valorisation.....	68
C.1.	Problématiques liées à la valorisation des stilbènes dans le domaine de la santé 68	
C.2.	De la vigne pour soigner... la vigne.....	69
<b>PARTIE 4 - De l'interdiction du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie aux objectifs des travaux de thèse.....</b>		<b>70</b>
A.	Présentation du cas d'étude .....	70
A.1.	Vignoble des Pays de Savoie .....	70
A.2.	Filière de la pépinière viticole.....	71
B.	Interdiction du brûlage à l'air libre en Pays de Savoie .....	72
B.1.	Réglementation nationale.....	72
B.2.	Réglementation en Haute-Savoie.....	72
B.1.	Réglementation en Savoie.....	72
C.	Du projet VITIVALO à la thèse.....	73
C.1.	Présentation du projet VITIVALO .....	73
C.2.	Objectifs des travaux de thèse .....	74



## CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### PARTIE 1 - LA VIGNE ET SES COPRODUITS

#### A. Histoire de la vigne en France

« *Un bon manuscrit c'est comme un bon vin, on se régale de cépages* »

*Anonyme*

La France est mondialement reconnue pour son vin et ses vignes de raisins à cuve. Des collines sous-vosgiennes d'Alsace, aux côtes maritimes du Languedoc-Roussillon et de la Provence, en passant par les vastes étendues de la Vallée de La Loire et de la Champagne, l'espèce *Vitis vinifera L.* à laquelle appartient la majorité des 788 000 ha de vignes françaises a su s'adapter à un territoire aux paysages et aux climats variés. Pourtant, l'histoire de la domestication de la vigne sauvage (*Vitis sylvestris*) et de la maîtrise du processus de vinification débuta tardivement en France par rapport aux restes des bassins de production. Alors que l'Égypte et la Grèce cultivaient leurs propres vignes et vinifiaient le raisin depuis 3000 et 2500 ans avant J.-C. respectivement, il faut attendre 600 ans avant J.-C. pour que les enseignements en la matière des Phocéens (fondateurs de la future Marseille) arrivent sur la côte méditerranéenne française (Ribéreau-Gayon, 1989). La viticulture resta d'abord cantonnée à la bordure maritime et c'est la venue de Rome qui entraîna sa propagation dans la Gaule intérieure durant le premier siècle avant notre ère. Les Gaulois furent alors séduits par ce nouveau breuvage qu'est le vin et lui prêtèrent des vertus de communication aussi bien avec les autres Hommes qu'avec le divin. Cette propagation s'accéléra avec le développement de cépages résistants aux conditions climatiques plus rudes du Nord de la Gaule. Entre autres, les Allobroges (peuple gaulois dont le territoire était situé entre l'Isère, le Rhône et les Alpes du Nord) "inventèrent" l'allobrogica, une variété de vigne résistante au froid. Jusqu'alors transporté en amphore, le vin se conservait mal et l'invention du tonneau vint pallier ce problème et permit même au liquide de se bonifier avec l'âge. D'abord limitées aux religieux et paysans, la viticulture et la vinification se répandirent rapidement au sein de la classe des nobles durant le Moyen-Age où la vigne devint signe de richesse. A partir du XVII<sup>ème</sup> siècle, l'intérêt de la Science pour la *vitiviculture* grandit considérablement car elle était alors considérée comme « le plus beau fleuron de l'agriculture française » (Ribéreau-Gayon, 1989). Ce soutien scientifique explique le développement constant de cépages et de méthodes culturelles s'adaptant à la diversité pédologique et climatique du territoire français. L'apparition du chemin de fer et la politique de libre-échange de Napoléon III au XIX<sup>ème</sup> siècle permirent aux vins français de s'exporter et de rayonner à travers le monde. Il aura fallu près de 2000 ans pour que la vigne et les vins français trouvent et affirment leur identité. Actuellement, la France compte plus de 200 cépages et sa production de vin annuelle s'élevait

en 2019 à 4,5 milliards de litres, correspondant à 17 % de la production mondiale (CNIV, 2019). Le pays est le premier exportateur mondial de vin en valeur de chiffre d'affaires, avec 13 milliards d'euros à l'export. En France, la viticulture représente 15 % de la production viticole en valeur de chiffre d'affaires. Pour assurer sa qualité, le vignoble français doit être régulièrement entretenu. En effet, la vigne est une liane à croissance rapide, qui est taillée pour améliorer sa productivité fructifère et comme toute plante, elle est aussi sujette aux maladies. Sa culture génère ainsi en permanence des coproduits ligneux. En été, un léger entretien permet d'éclaircir le vignoble et d'assurer la maturation du raisin tandis qu'en hiver, une taille drastique est effectuée pour améliorer la productivité des plants.

## **B. Coproduits générés par la culture et la production de la vigne**

### **B.1. Coproduits issus de la viticulture**

#### **B.1.1. Sarments**

Recouvrant presque 3 % de la SAU française, la culture de la vigne génère ainsi des quantités conséquentes de biomasse (CNIV, 2019). La production de grappes de raisin en viticulture nécessite l'élimination de la plupart des rameaux de bois d'un an, appelés sarments, (**Figure 2**) sur lesquels poussent ces grappes de raisin. Leur taille est effectuée en hiver, lorsque la sève est redescendue dans le plant qui est alors en repos végétatif. Cette taille a pour but de donner de la vigueur aux quelques sarments restant sur le plant pour améliorer leur productivité et la qualité de leurs futurs fruits.



*Figure 2. Sarments fraîchement taillés par les viticulteurs des Pays de Savoie (photographie de Marion Zwingelstein).*

#### **B.1.2. Souches**

La vigne est sujette aux maladies telles que le mildiou, l'oïdium, la pourriture grise ou la flavescence dorée, pour les plus connues (Winkler et al., 1974). Il arrive alors que certains plants dépérissent et les souches de vigne (également appelées ceps, **Figure 3**) portant les sarments doivent être arrachées et remplacées. Un renouvellement de la vigne (de l'ordre de

2,5 % à 4 % de la surface viticole) peut également être opéré pour améliorer le rendement de production, en remplaçant les « vieilles » souches de vigne, d'une trentaine d'années, par des plus jeunes ayant un meilleur rendement (Plan National Dégérissement du Vignoble, 2020). Les souches de vigne arrachées par les viticulteurs sont donc généralement des bois de plusieurs années.



**Figure 3.** Souches de vigne fraîchement arrachées par les viticulteurs des Pays de Savoie (photographie de Marion Zwingelstein).

## B.2. Coproduits issus de la production des plants de vigne

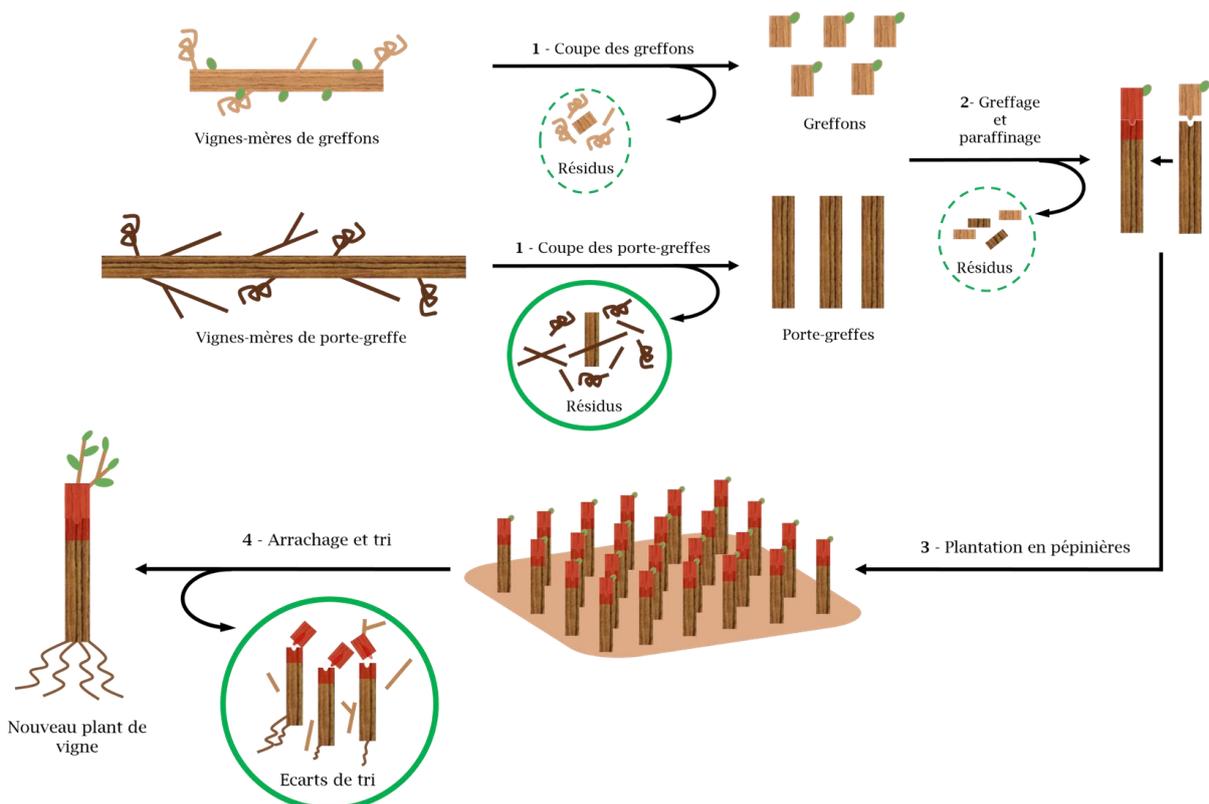
Méconnue, la filière de la pépinière viticole française représente pourtant 200 millions d'euros de chiffre d'affaires annuel dont 19 millions d'euros d'exportations (FFPV, 2019). Pour comprendre le processus de production des plants de vigne, il faut remonter l'histoire de la viticulture française jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle. A cette époque, un puceron importé des Etats-Unis, appelé phylloxera, détruit la quasi-totalité du vignoble français en s'attaquant aux racines des plants de vigne. Il fallut une quinzaine d'années pour trouver un moyen de lutte contre ce pathogène : le greffage des vignes françaises sur des vignes américaines, résistantes au phylloxera. De nos jours, le processus de production d'un plant de vigne repose toujours sur ce principe : l'assemblage d'un *greffon* (le futur cépage) et d'un *porte-greffe* avec la possibilité d'adapter le porte-greffe en fonction des contraintes climatiques, de la pédologie de la zone de plantation et de la pression parasitaire. En effet, il existe en France près de 30 variétés de porte-greffes issues de croisement entre vignes américaines et européennes combinant ainsi résistance aux maladies, en particulier au phylloxera, et adaptabilité aux conditions de culture (Plantgrape, 2019).

Les différentes étapes de production des plants de vigne sont décrites ci-après, de façon simplifiée (**Figure 4**) :

- **Etape 1 (hiver).** Les greffons et les porte-greffes sont préalablement taillés dans les ateliers des pépinières viticoles à partir de *vignes-mères* de greffons et *vignes-mères* de porte-greffes respectivement. La taille des porte-greffes et leur chicotage engendrent une quantité importante de déchets. Le chicotage est le passage des rameaux de porte-

greffes dans une machine qui enlève les vrilles, les yeux et les petites branches afin d'obtenir un rameau « propre » ;

- **Etape 2 (printemps).** Les greffons et les porte-greffes sont ensuite assemblés dans les ateliers des pépinières viticoles par greffage et la tête du futur plant est paraffinée par trempage pour protéger la greffe des intempéries et des maladies ;
- **Etape 3 (début d'été).** La mise en culture en pépinières de plein air de ces nouveaux plants leur permet de se développer. Durant cette phase, les deux parties greffées fusionnent, les bourgeons du greffon et le système racinaire du porte-greffe se développent ;
- **Etape 4 (automne).** L'ensemble des plants est prélevé des pépinières lors de la période d'arrachage. Ils sont alors apportés aux ateliers où ils sont triés pour écarter les plants défectueux, appelés écarts de tri (**Figure 5**). Les plants homologués sont ensuite vendus aux viticulteurs, qui les utilisent pour remplacer les souches de vigne arrachées ou pour démarrer la culture d'une nouvelle parcelle viticole.



**Figure 4.** Représentation schématique des étapes de production d'un plant de vigne en pépinière viticole. Entourés en vert, les coproduits majoritaires, en trait plein ceux qui constituent les quantités les plus importantes, en pointillés les plus faibles quantités.

D'après une étude menée par le Syndicat des Producteurs de Bois et de Plants de Vigne (SPBPV) du Vaucluse, les coproduits majoritaires sont constitués des résidus de la coupe des porte-greffes et des écarts de tri (SPBPV du Vaucluse, 2001). Tout comme les sarments, ce sont des bois d'un an. Pour les écarts de tri, de la terre apportée des pépinières lors de l'arrachage

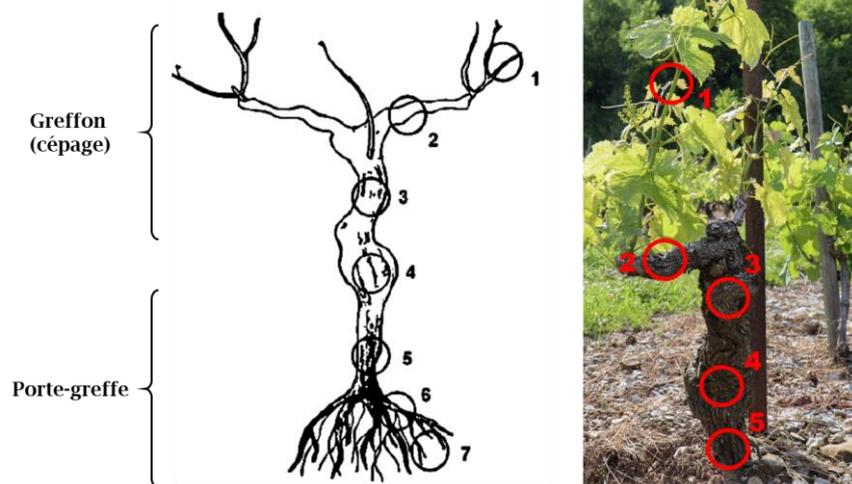
des plants et de la paraffine, une cire composée d’alcane et d’hormones pour protéger et stimuler la greffe, s’ajoutent à la biomasse lignocellulosique.



**Figure 5.** Coproduits de pépinières viticoles des Pays de Savoie : écarts de tri avec des restes de paraffine (photographie de Marion Zwingelstein).

### B.3. Nomenclature utilisée dans ces travaux

Dans la littérature portant sur les thématiques scientifiques abordées dans ce manuscrit, les termes employés pour définir les différentes parties d’un plant de vigne ne sont pas systématiquement bien définis. Selon le domaine de recherche, les auteurs n’utilisent pas tous la même terminologie pour définir un sarment, employant en anglais aussi bien *vine shoots* ou *grapevine shoots* que *grape canes* et *vine canes* (Lulakis et Petsas, 1995; Delgado de la Torre et al., 2012; Lambert et al., 2013; Farhadi et al., 2016). Des travaux définissent également les sarments comme « *branches from dormant pruning of vines* » ou tout simplement *vine branches* (Alves et al., 2019).



**Figure 6.** Différentes parties d’un plant de vigne 1) *sarment*, 2) *bras ou charpente*, 3) *tronc supérieur*, 4) *zone de greffage*, 5) *tronc inférieur*, 6) *racines*, 7) *radicelles*. De 3) à 6), ce qui est considéré comme étant la « *souche de vigne* » ou « *cep* » (schéma d’après Gabaston et al. (2019) et photographie de l’Université Savoie Mont Blanc – Service Communication).

La nomenclature employée par Gabaston et al. (2019) sert de référence pour les terminologies employées dans ce manuscrit. Le terme « sarment » désigne bien la partie **1** de la **Figure 6** et le terme « souche de vigne » fait ici référence aux parties **3**, voire **2**, à **6**. La **Figure 6** met également en évidence que les souches de vigne arrachées par les viticulteurs consistent en une association de vigne à greffon (le cépage) et de vigne à porte-greffe. La zone de greffage (partie **4** de la **Figure 6**) des deux vignes est généralement visible grâce à un bourrelet de recouvrement caractéristique de la cicatrisation du nouveau plant.

### **C. Devenir des coproduits issus de la culture et de la production de la vigne**

D'après l'Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV), la viticulture en France génère des quantités importantes de résidus lignocellulosiques : en moyenne près de 1,4 Mt de sarments taillés et 8 Mt de souches de vigne arrachées par an (IFV, 2017). Le SPBPV du Vaucluse a évalué à 43000 m<sup>3</sup> le volume de coproduits générés par les pépinières viticoles en région Provence-Alpes-Côte d'Azur, soient 3400 t (SPBPV du Vaucluse, 2001). Pour ces résidus, il n'y a cependant pas d'étude similaire ayant été menée sur l'ensemble du territoire français ou sur d'autres bassins de production des plants de vigne.

Pour évacuer la biomasse viticole, différentes filières sont mises en place à l'échelle locale. La Chambre d'Agriculture de Gironde préconise un retour au sol des sarments pour entretenir la fertilité des parcelles (Chambre d'Agriculture de Gironde, 2008). En Bourgogne, la société Vitis Valorem collecte une partie des sarments pour les transformer en matériel viticole tandis qu'en Champagne, c'est la société Ecocep qui utilise des souches de vigne générées sur le territoire à des fins similaires (Ecocep, 2020; Vitis Valorem, 2020). Concernant le devenir des résidus de pépinières viticoles, les filières de valorisation desdits coproduits sont encore plus sporadiques. Il n'y a, à notre connaissance, qu'une seule étude qui a été menée sur cette thématique. En effet, en partenariat avec la Chambre d'Agriculture du Vaucluse, le SPBPV du Vaucluse a étudié la faisabilité de la valorisation thermique des coproduits de pépinières viticoles (Chambre d'Agriculture du Vaucluse et SPBPV Vaucluse, 2015). Cette étude a cependant mis en évidence le manque de rentabilité de la filière en raison des frais liés au broyage et au transport des résidus jusqu'à leur plateforme de stockage.

Une autre alternative est celle du brûlage à l'air libre. Tolérée mais pas explicitement autorisée, cette pratique fait encore partie intégrante des traditions viticoles en France. Il est difficile de connaître exactement son étendue. Une étude d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (AURA) a estimé que 30 % à 50 % de la production de sarments dans le Rhône seraient valorisables car initialement brûlés à l'air libre (Atmo AURA, 2011). Dans les pays voisins, tels que le Portugal, il semblerait que cette pratique soit également répandue (Alves et al., 2019). Concernant la filière de la pépinière viticole, les travaux de la Chambre d'Agriculture et du SPBPV du Vaucluse cités précédemment ont été menés en raison de « *la problématique du brûlage à l'air libre des déchets des pépinières viticoles [...] de plus en plus prégnante compte*

*tenu de l'urbanisation et de l'évolution réglementaire* », traduisant la nécessité de mettre un terme à cette pratique (Chambre d'Agriculture du Vaucluse et SPBPV du Vaucluse, 2015).

De plus en plus de départements français mettent effectivement fin au brûlage à l'air libre des coproduits agricoles, dont viticoles, notamment pour préserver la qualité de l'air de leur territoire.

## **PARTIE 2 - BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS DE LA VIGNE : UNE PRATIQUE EMETTRICE DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE GAZEUSE ET PARTICULAIRE ?**

Le brûlage à l'air libre des coproduits agricoles, et de la biomasse en général, est une pratique courante qui s'avère bien souvent être la solution la plus économique et la plus simple pour éliminer ces résidus (Ahmed et al., 2015; Beuchelt et al., 2015). Pourtant, la combustion de biomasse n'est pas un acte anodin. Ce chapitre détaille d'abord les différents polluants émis par cette pratique et leurs conséquences aux niveaux sanitaire et environnemental. Les méthodologies de quantification des émissions issues de combustion des coproduits viticoles, ainsi que les données disponibles concernant cette pratique, sont ensuite discutées.

### **A. Combustion de biomasse**

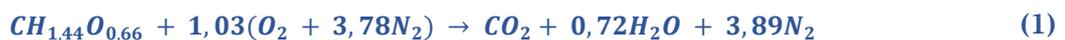
#### **A.1. Principe**

Le processus de combustion est une réaction d'oxydo-réduction, c'est-à-dire qu'il requiert un combustible qui, sous l'action d'une énergie d'activation, est oxydé par un comburant. L'absence d'un de ces trois éléments entraîne la fin de la réaction. La combustion est une réaction exothermique puisque la mise en contact de ces trois éléments, nommée « triangle du feu », entraîne, en plus de la formation de produits d'oxydo-réduction, un dégagement de chaleur. La combustion de la biomasse végétale n'échappe pas à la règle : la matière lignocellulosique, le dioxygène de l'air et une flamme ou une source de chaleur font office de combustible, de comburant et d'énergie d'activation respectivement. Toute réaction de combustion est divisée en trois grandes étapes : la phase d'allumage ou de séchage du combustible, la phase de combustion vive ou homogène et la phase de combustion lente ou hétérogène (Lobert et Warnatz, 1993; Brandelet, 2016). Dans le cas de la combustion de biomasse, ces différentes phases se déroulent de la manière suivante :

- **Phase d'allumage et de séchage du combustible.** La matière lignocellulosique étant un combustible relativement humide (jusqu'à 60 % d'eau), la présence de chaleur lors de l'allumage provoque d'abord un changement d'état de l'eau qu'elle contient. L'évaporation de l'eau étant une réaction endothermique, elle nécessite de l'énergie et absorbe ainsi une partie de la chaleur produite, diminuant la température au sein du foyer. Le matériau ne se dégrade donc pas durant cette étape mais les composés volatils de la biomasse commencent à être libérés ;

- **Phase de combustion vive ou homogène.** Après évaporation totale de l'eau contenue dans le combustible, la dégradation thermique de celui-ci commence à s'effectuer par fragmentation de ses composants (hémicellulose, cellulose et lignine). Ces composés se transforment en gaz qui réagissent ensuite avec le dioxygène de l'air formant ainsi les flammes. Ce phénomène donne son nom à cette étape : la phase de flammes ou flamboyante (*flaming fire*). A ce stade, si la température et l'apport de dioxygène sont suffisants, la réaction devient exothermique et le feu s'autoalimente ;
- **Phase de combustion lente ou hétérogène.** Lorsque l'ensemble des composés volatils a été libéré et a réagi avec le dioxygène de l'air, ce dernier peut enfin atteindre directement la structure du matériau pour oxyder le carbone fixe. C'est également l'étape de combustion du charbon avec l'apparition de braises rougeoyantes donnant le nom de « feu couvant » (*smoldering fire*) à cette étape.

Les étapes décrites précédemment se déroulent simultanément au sein d'un foyer. Tandis que la surface du matériau a fini de sécher, son cœur (ou l'amas de matériaux) est encore humide. La suite de la combustion de la surface génère de la chaleur qui permet au cœur de sécher et de poursuivre également sa combustion (Rabot-Querci, 2006). Dans le cas idéal d'une combustion de biomasse, les réactifs sont présents en quantités stœchiométriques et l'énergie d'activation (une flamme ou de la chaleur) est suffisante tout au long de la réaction pour permettre à la matière organique composant la biomasse d'être totalement oxydée par le dioxygène. Le brûlage de biomasse émet alors majoritairement du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, de l'eau H<sub>2</sub>O sous forme de vapeur et du diazote N<sub>2</sub> et cette combustion neutre peut être représentée selon l'équation chimique suivante :



Avec  $CH_{1,44}O_{0,66}$  représentant la formule moyenne simplifiée de la composition globale de la biomasse et  $O_2 + 3,78N_2$  la formule moyenne simplifiée de la composition de l'air (Nussbaumer, 2003; Rogaume, 2009 ; ADEME, 2013).

D'après plusieurs études ayant évalué la composition élémentaire moyenne d'une cinquantaine de résidus différents, la biomasse lignocellulosique est en effet composée majoritairement de carbone (50 %), d'oxygène (42 %) et d'hydrogène (6 %), constituant à eux trois 98 % de sa masse totale (Werther et al., 2000; Vassilev et al., 2010). Ces proportions sont toutefois très variables d'un résidu à un autre (Rosa et al., 2018). La biomasse contient également en très faibles proportions des composés azotés, soufrés et chlorés ainsi que des minéraux, des métaux et des sels (Rabot-Querci, 2006; Lackner et al., 2013). Dans la réalité, une combustion complète (dite « de qualité » ou encore « efficace »), générant uniquement du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau et du diazote, est impossible du fait de la composition réelle du combustible (qui ne se résume pas uniquement à du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène) et de nombreux facteurs qui viennent altérer la réaction de combustion. Ainsi, en

plus des produits principaux, d'autres composés sont formés, tels que du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NOx), des composés organiques volatils, des liquides condensables, etc. (Van Loo et Koppenjan, 2012). Au regard des différentes étapes du processus de combustion décrites précédemment, la qualité de combustion dépend du taux d'humidité de la biomasse, de la teneur en dioxygène présent dans l'environnement du foyer, du vent et de la turbulence qu'il génère, de la température et de l'humidité relative de l'air ambiant (Lobert et Warnatz, 1993; Van Loo et Koppejan, 2012). Toutes ces conditions sont relativement maîtrisables dans un foyer fermé mais difficilement contrôlables à l'air libre, faisant des combustions à l'air libre des pratiques émettrices d'une grande variété de composés gazeux et particulaires (Lemieux et al., 2004; Akagi et al., 2011; Williams et al., 2012). D'autre part, la biomasse est également composée d'une part minérale (non représentée par l'équation (1)), qui entraîne la formation des cendres lors de sa combustion.

## A.2. Emissions gazeuses

### A.2.1. Formation des gaz majoritaires (CO<sub>2</sub>, CO, NOx)

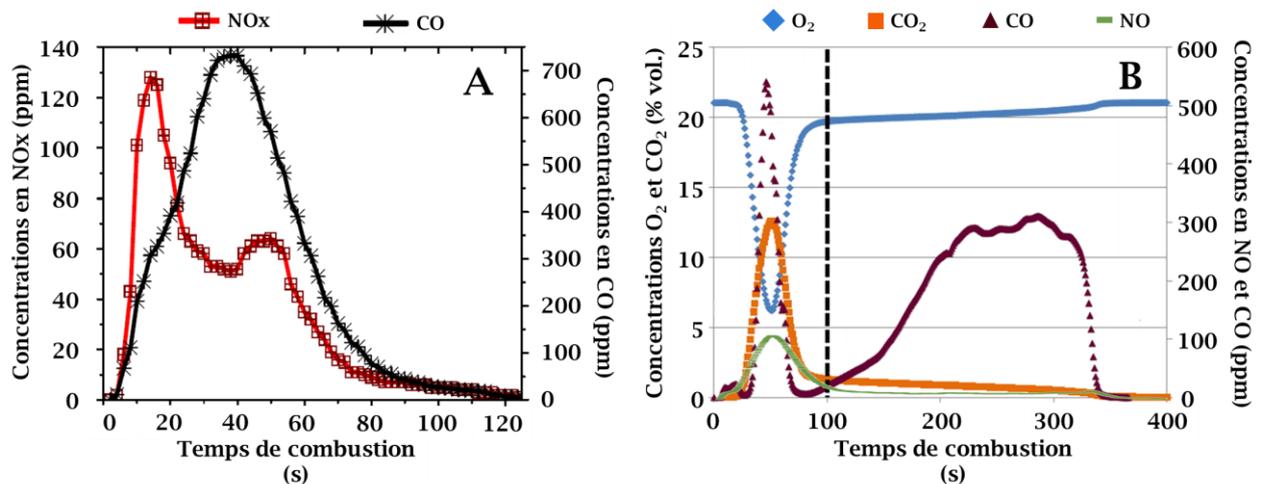
Produit majoritaire d'une combustion complète, le CO<sub>2</sub> a un profil d'émission similaire à l'évolution de la température du foyer : plus la combustion est de qualité, avec un apport de chaleur suffisant tout au long du brûlage pour que le feu s'autoalimente, plus le CO<sub>2</sub> est le gaz majoritairement émis (Delmas et al., 1995). A l'inverse, une température trop basse dans le foyer induit une oxydation incomplète du combustible. C'est la raison pour laquelle le monoxyde de carbone CO, résultant de cette oxydation incomplète, est majoritairement émit au cours de la phase de combustion lente, là où l'apport de chaleur est critique (Shah et al., 2018). L'humidité du combustible joue également un rôle important dans la qualité de la combustion car l'évaporation de l'eau, réaction endothermique, absorbe une partie de la chaleur générée et entraîne la formation de produits de combustion incomplète, dont le CO (Guerrero et al., 2019). Le CO<sub>2</sub> et le CO représentent plus de 95 % du carbone émis lors de la combustion de biomasse et servent donc de base pour estimer l'efficacité d'une combustion (MCE pour *Modified Combustion Efficiency*) (Ward, 1990; Ward et Radke, 1993; Christian et al., 2003). La MCE représente le ratio molaire entre l'émission de CO<sub>2</sub> et la somme des émissions de CO<sub>2</sub> et CO et se calcule selon l'équation suivante (Ward et Radke, 1993) :

$$MCE = \frac{\Delta CO_2}{\Delta CO_2 + \Delta CO} \quad (2)$$

Avec  $\Delta CO_2$  et  $\Delta CO$  représentant les concentrations molaires de CO<sub>2</sub> et CO respectivement mesurées dans le panache de fumée et corrigées par les concentrations ambiantes. Une MCE inférieure à 0,8 correspond généralement à une combustion lente alors qu'une MCE proche de 1 correspond à une combustion vive (Yokelson et al., 1997; Reid et al., 2005).

Compte tenu de la présence d'azote dans la composition élémentaire de la matière lignocellulosique (0,1-3,4 %) et dans l'air, la combustion de biomasse est une source d'émission d'oxydes d'azote, nommés NOx, incluant le monoxyde (NO) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) (Nussbaumer, 2010; Vassilev et al., 2010; Van Loo et Koppejan, 2012). Les NOx peuvent être produits selon trois modes de formation au cours de la combustion de biomasse : les NOx thermiques et précoces (*thermal NOx* et *prompt NOx*) apparaissent à hautes températures après réaction de l'azote présent dans l'air avec des radicaux oxygénés ou des hydrocarbures, tandis que les NOx issus du combustible (*fuel NOx*) résultent d'une succession de réactions chimiques qui transforment l'azote présent initialement dans la biomasse. Du fait des relativement basses températures atteintes lors de la combustion de biomasse, les NOx thermiques et précoces représentent une minorité des NOx émis par cette pratique. Au cours de la combustion de biomasse, un pic d'émission de ces composés azotés est rapidement observé lors de la phase de flammes (Dennis et al., 2002; Piednoir, 2018). Leur émission se poursuit durant la phase de formation du charbon et, si cette phase dure longtemps, des quantités importantes de NOx peuvent encore être émises (Shah et al., 2018).

La **Figure 7** illustre les différents profils d'émission de ces gaz lors de combustions en foyer fermé de résidus agricoles et de granulés de pin.



**Figure 7.** Profils temporels d'émission de différents gaz obtenus en réacteurs de laboratoire pour A) la combustion de résidus agricoles broyés (d'après Shah et al. (2018)) et pour B) la combustion de granulés de pin (d'après Piednoir (2018)). En B), la barre verticale noire représente la limite entre les phases de flammes et de charbon. Les concentrations en gaz (ppm) en ordonnée ne sont pas à l'échelle et ne sont donc pas affichées.

### A.2.2. Autres composés gazeux

Les émissions gazeuses issues de la combustion de biomasse ne se limitent pas uniquement au CO<sub>2</sub>, CO et NOx. Par exemple, les faibles quantités de soufre (0,01-0,60 %) présentes dans la matière lignocellulosique peuvent entraîner la formation d'oxydes de soufre (SOx, principalement du SO<sub>2</sub>) au cours du brûlage (Vassilev et al., 2010; Van Loo et Koppejan, 2012). La combustion de biomasse émet aussi du méthane (CH<sub>4</sub>) et du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O)

et contribue pour environ 5 % des émissions mondiales de ces gaz (Tian et al., 2016). Des composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV), dont certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sont également émis en phase gazeuse, en particulier lors d'une combustion partielle de la matière organique (Rogaume et al., 2009; Andreae, 2019). Comme le suggère leur dénomination, les COV et les COSV sont des molécules se caractérisant par leur volatilité plus ou moins importante. La combustion de biomasse émet une grande variété de ces composés tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), l'acétone, le chloroforme, des alcanes etc., (Wang et al., 2014) qui se retrouvent en phase gazeuse. Les HAP quant à eux, sont émis à la fois sous forme gazeuse et sous forme particulaire. Ils feront ainsi l'objet de davantage de description ultérieurement (**CHAPITRE I, PARTIE 2**, paragraphe **A.3.3.2**).

## **A.3. Emissions particulaires**

### **A.3.1. Terminologies**

Hormis les espèces gazeuses, la combustion de biomasse, et en particulier sa combustion incomplète, génère de la matière particulaire ou PM d'après la terminologie anglaise *Particulate Matter*. La notion de PM est directement liée à celle d'aérosol faisant référence à une suspension dans l'air de fines particules solides ou liquides. Contrairement aux hydrométéores (neige, pluie, etc.), les aérosols peuvent être transportés sur des milliers de kilomètres en raison de leur taux de chute très faible. Les aérosols primaires, émis à partir de sources naturelles ou anthropiques se distinguent des aérosols secondaires qui se forment par réactions physico-chimiques dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux et d'un noyau de condensation. La combustion de biomasse fait partie des nombreuses sources d'émissions d'aérosols primaires et secondaires et est aussi bien d'origine anthropique (chauffage au bois, feux de jardins, etc.) que naturelle (feux tropicaux, de savannes, etc.).

Les particules sont composées d'un mélange complexe de molécules organiques et inorganiques et sont définies selon la limite supérieure de leur diamètre aérodynamique. Elles peuvent ainsi être classées en quatre catégories (Seinfeld et Pandis, 2016) :

- **Particules grossières** :  $PM_{10-2,5}$ . Ces particules incluent celles ayant un diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  ( $PM_{10}$ ) et 2,5  $\mu\text{m}$  ( $PM_{2,5}$ ) ;
- **Particules fines** :  $PM_{2,5}$ . Elles prennent en compte toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 2,5  $\mu\text{m}$  (dont les  $PM_1$  et les  $PM_{0,1}$ ) ;
- **Particules ultrafines** :  $PM_1$ . Elles prennent en compte toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  (dont les  $PM_{0,1}$ ) ;
- **Nanoparticules** :  $PM_{0,1}$ . Elles prennent en compte toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ .

Selon les auteurs, il arrive que les  $PM_1$  soient considérées comme des particules fines et les  $PM_{0,1}$  comme des particules ultrafines (Nussbaumer, 2010; Poláčik et al., 2018). D'après l'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA), l'ensemble des PM est appelé TSP pour *Total*

*Suspended Particles*. L'EEA et l'Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis (US-EPA) définissent les suies et les fumées émises par la combustion de biomasse comme des agglomérats de particules microscopiques, combinées avec des gaz dans le cas des fumées. Ces agglomérats sont suffisamment importants pour être visibles à l'œil nu.

### A.3.2. Formation des particules fines

L'apparition des PM lors de la combustion est un phénomène complexe, dont la **Figure 8A** donne uniquement une représentation simplifiée. Bien qu'il demeure des incertitudes, certains auteurs expliquent de manière détaillée les différents mécanismes conduisant à la formation de la matière particulaire, en particulier lors du processus de combustion de biomasse (Bidleman, 1988; Seinfeld et Pandis, 1998; Nussbaumer, 2010, 2016).

Trois modes différents, représentés sur la **Figure 8B**, conduisent à la formation des PM :

- **Mode nucléation ( $\emptyset \leq 0,08 \mu\text{m}$ )**. Les particules émises primaires résultent de la conversion gaz-particule d'espèces gazeuses dont la pression de vapeur saturante devient suffisamment élevée pour permettre leur condensation. Ces composés volatils comprennent aussi bien des minéraux et des métaux que des molécules organiques (COV). Le temps de vie des particules primaires est très court et elles vont rapidement former des particules de taille plus importante (mode accumulation). Le mode nucléation peut se diviser en deux sous-modes, le mode **ultrafin** pour les particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 3 nm et 10 nm et le mode **aitken** pour celles dont le diamètre aérodynamique est compris entre 10 nm et 100 nm (Wiedensohler et Covert, 1996) ;
- **Mode accumulation ( $0,08 \mu\text{m} \leq \emptyset \leq 1 \mu\text{m}$ )**. La formation de particules de taille plus importante résulte de la coagulation des particules du mode nucléation et de la nucléation hétérogène de composés gazeux (Rosendahl, 2013). Le mode accumulation est particulièrement exacerbé dans le cas d'une combustion incomplète où la température et les échanges air/biomasse sont insuffisants.

L'ensemble de ces particules subit des transformations tout au long de leur transfert dans le panache et de leur refroidissement lors de la dilution des fumées avec l'air ambiant. La distribution de la taille des PM émises lors de la combustion de bûches de bois en foyer fermé et ouvert montre que la majorité massique est constituée de  $\text{PM}_{10}$  tandis que la majorité numérique est composée de  $\text{PM}_{0,1}$  (Rogaume et al., 2009). Bien que certains travaux suggèrent la formation de particules grossières durant le brûlage de résidus agricoles en chambre de combustion (Keshtkar et Ashbaugh, 2007), la plupart des études portant sur la combustion de biomasse, notamment à l'air libre, s'accordent sur le fait que cette pratique émet majoritairement des particules de petites tailles, souvent inférieures à  $1 \mu\text{m}$  (Reid et al., 2005; Rissler et al., 2006; H. Zhang et al., 2011; Poláčik et al., 2018; Chen et al., 2019).

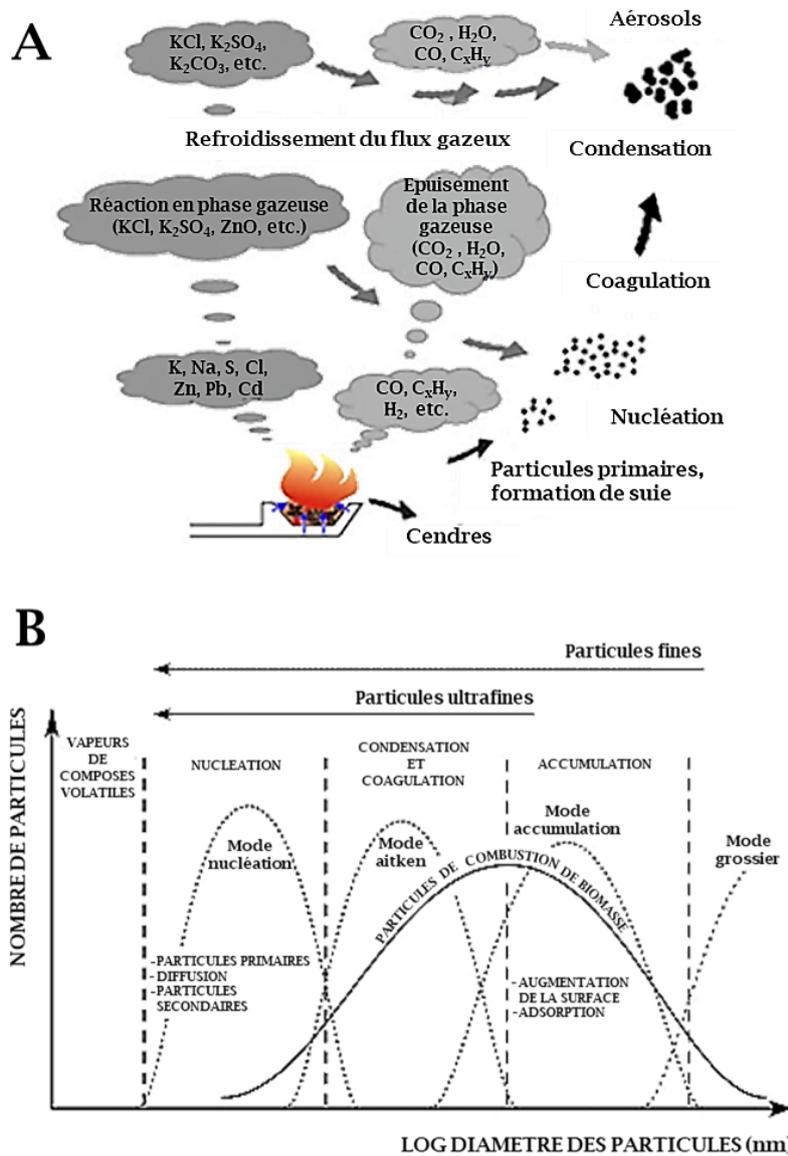


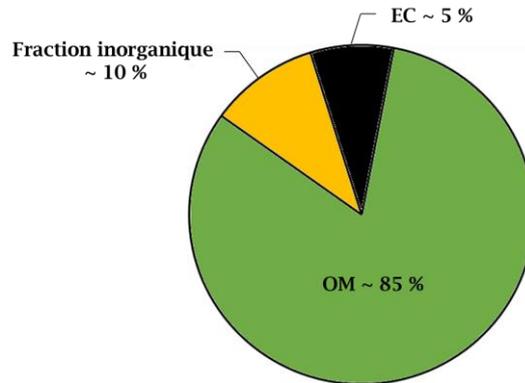
Figure 8. Mécanismes de formation des particules issues de la combustion A) d'après Obernberger et al. (2007) et B) d'après Poláčik et al. (2018).

### A.3.3. Composition chimique des particules fines

#### A.3.3.1. Composition chimique globale

La taille et la composition des PM issues de combustion de biomasse varient en fonction de nombreux facteurs inhérents aux résidus brûlés, notamment d'après leur constitution et leur humidité (Christian et al., 2003; Guerrero et al., 2019). Les conditions dans lesquelles sont réalisées le brûlage, telles que les conditions météorologiques dans le cas du brûlage à l'air libre ou le type d'appareil utilisé dans le cas d'une combustion en foyer, peuvent aussi altérer considérablement l'efficacité de combustion (Urbanski et al., 2009; Ozgen et al., 2014). De manière générale, les PM émises lors du brûlage de biomasse se composent d'une large fraction carbonée comprenant le carbone élémentaire (EC pour *Elemental Carbon*) et la matière

organique (OM pour *Organic Matter*) (**Figure 9**). L'OM compte pour environ 80 % de la masse des PM émises lors de la combustion de biomasse mais cette proportion peut atteindre 90 %, notamment dans le cas de feux tropicaux (Andreae et Crutzen, 1997; Reid et al., 2005b). L'estimation de l'OM peut se faire soit par mesure directe au moyen d'un spectromètre de masse d'aérosol (AMS pour *Aerosol Mass Spectrometer*), soit par mesure thermo-optique du carbone organique (OC pour *Organic Carbon*) des PM collectées sur filtre et auquel est appliqué un facteur de conversion  $F_{OM/OC}$ .



**Figure 9.** Composition chimique globale moyenne des PM (pourcentages massiques) issues de combustions de diverses biomasses, d'après les résultats répertoriés dans la revue de Reid et al. (2005).

Ce facteur correspond au ratio entre l'OM et l'OC et permet de rendre compte du degré de fonctionnalisation en hétéroatomes de l'OM (Pang et al., 2006). La littérature rapporte de nombreux facteurs de conversion  $F_{OM/OC}$  qui varient en fonction des sources d'émissions et des méthodes de détermination utilisées. Pour la combustion de biomasse, un facteur de conversion de 1,6-1,7 (**Tableau 1**), calculé à partir de mesures AMS, est classiquement utilisé (Aiken et al., 2008). Une autre méthode, permettant d'estimer la proportion massique de l'OM au sein des PM, consiste à soustraire de la masse des PM la part d'EC et de composés inorganiques, ou de ne soustraire que l'EC et de considérer que la fraction inorganique ne représente généralement pas plus de 10 % de la masse des PM (Reid et al., 2005; Bhattarai et al., 2018; Jayarathne et al., 2018).

**Tableau 1.** Facteurs de conversion  $F_{OM/OC}$  pour la combustion de biomasse.

Type de combustion	$F_{OM/OC}$	Référence
Combustion à l'air libre de différentes biomasses (revue)	1,4-1,8	Reid et al. (2005)
Combustion à l'air libre de bois de pin de d'herbacées	1,6-1,7	Aiken et al. (2008)
Combustion à l'air libre de bois de pin et d'herbacées	1,2-1,5	Bhattarai et al. (2018)
Combustion à l'air libre de tourbières	1,3	Jayarathne et al. (2018)

Des études, ayant utilisé cette méthode, proposent des valeurs de l'ordre de 1,2-1,8 pour la combustion de diverses biomasses (**Tableau 1**). L'EC représente généralement 5 % à 9 % de la masse totale des PM issues de combustion de biomasse (Reid et al., 2005; Akagi et al., 2011; Andreae, 2019). Sa composition, proche de celle du graphite lui donne sa couleur noire et lui vaut d'être également appelé *black carbon* (BC) ou carbone suie (Seinfeld et Pandis, 1998). Contrairement à l'OC, sa composition évolue très peu après émission. Les proportions respectives d'OC et d'EC dépendent de la source d'émission des PM. Pour la combustion de biomasse, le ratio OC/EC est typiquement de l'ordre de 10-20 tandis que pour les émissions directes véhiculaires il est inférieur à 1 (McDow et al., 1996).

Le reste de la masse des PM est essentiellement constituée d'espèces ioniques inorganiques et de métaux. La fraction ionique représente entre 5 % et 25 % de la masse des PM issues de combustion de biomasse et les espèces majoritaires sont le potassium, le sulfate, le chlore et l'ammonium (Zhang et al., 2017; Alves et al., 2019; Chen et al., 2019). La part élevée de potassium, exprimée par les ratios  $K^+/OC$  ou  $K^+/EC$ , des PM issues de combustion de biomasse est parfois exploitée pour les distinguer des PM émises lors de combustion d'énergies fossiles (Echalar et al., 1995; Zhang et al., 2017). Bien qu'à l'état de traces, des métaux comme le fer, le zinc et le cuivre sont couramment identifiés au sein des PM issues de combustion de biomasse (Turn et al., 1997; Jayarathne et al., 2018).

#### **A.3.3.2. Spéciation de la matière organique**

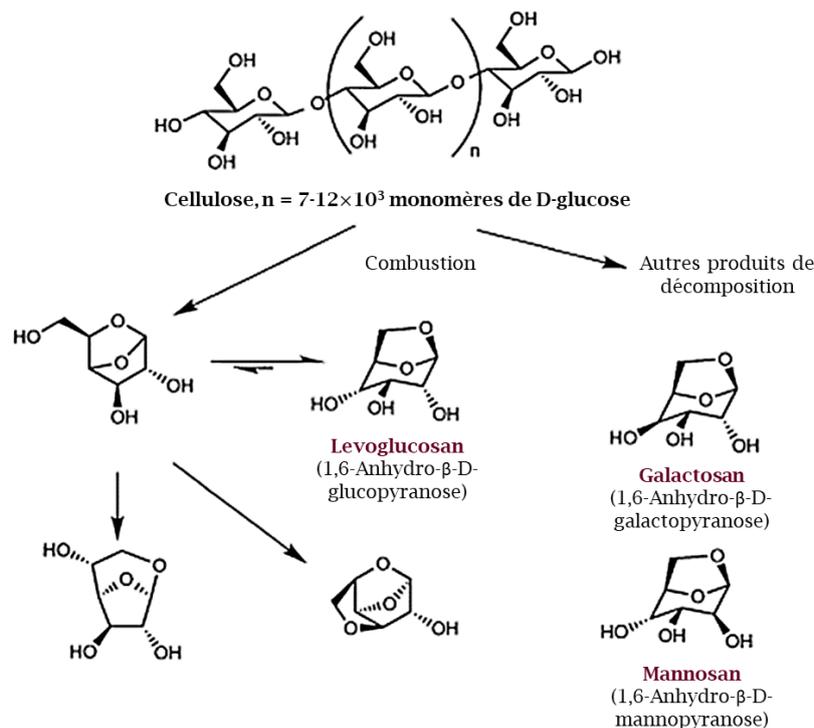
L'OM des PM issues de combustion de biomasse est constituée d'une grande variété de composés et certaines familles de molécules se distinguent par leur occurrence et leur prépondérance pour cette source d'émission. Entre autres, les monosaccharides anhydres, les méthoxyphénols, les alcanes et les HAP sont particulièrement étudiés (Oros et Simoneit, 2001a, 2001b; Oros et al., 2006; Jimenez et al., 2007; Gonçalves et al., 2011; Zhang et al., 2017; Andreae, 2019). En effet, l'état actuel des connaissances montre qu'un certain nombre de ces composés permettent de distinguer la combustion de biomasse des autres sources d'émission de PM au sein d'un aérosol ambiant, voire même de différencier les types de combustions de biomasse, grâce à des méthodologies de déconvolution des sources (Oros et Simoneit, 2001a, 2001b; Simoneit, 2002; Oros et al., 2006). Certains de ces indicateurs ont été évoqués précédemment (OC/EC,  $K^+/OC$ ,  $K^+/EC$ ). D'autres sont présentés de manière non exhaustive dans les paragraphes suivants, d'après des exemples de la littérature.

##### **- Monosaccharides anhydres**

La biomasse étant composée pour plus de moitié de cellulose et d'hémicellulose, la dégradation thermique de ces polymères génère des sous-produits caractéristiques, appelés monosaccharides anhydres (**Figure 10**). Historiquement, trois composés sont étudiés : le lévoglucosan (1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose), le mannosan (1,6-anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose) et le galactosan (1,6-anhydro- $\beta$ -D-galactopyranose). Ces composés se

retrouvent exclusivement en phase particulaire du fait de leur faible pression de vapeur saturante (Simoneit et al., 1999).

Les émissions particulaires de monosaccharides anhydres étant propres aux combustions de biomasse, ces composés peuvent servir de traceurs de ce type de source d'émission de PM au sein d'un aérosol ambiant. Le lévoglucosan (L) est particulièrement étudié en raison de sa prédominance par rapport aux deux autres monosaccharides anhydres. D'après la littérature, sa contribution peut effectivement atteindre 30 % de la masse des PM issues de combustion de biomasse (Schauer, 1998; Hedberg et al., 2006). Le ratio L/OC ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$ ) est ainsi couramment utilisé comme traceur des émissions particulaires issues de combustion de biomasse (Puxbaum et al., 2007). Ce ratio peut varier entre  $36 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  et  $273 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  pour de la combustion de bois en foyer ouvert (Fine et al., 2001, 2002; Schmidl et al., 2008b). Dans le cas de brûlages à l'air libre, la littérature rapporte des ratios L/OC moyens de  $36 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  pour la combustion de feuilles,  $46 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  pour la combustion de branches de feuillus et  $113 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  pour la combustion de paille de riz et de blé (Hays et al., 2005; Schmidl et al., 2008a; Alves et al., 2019).



**Figure 10.** Produits majoritaires générés lors de la dégradation thermique de la cellulose (d'après Simoneit (2002)).

Des études ont mis en évidence la possibilité de différencier les émissions particulaires provenant de combustions en foyer ouvert de bois dur<sup>1</sup> de celles de bois tendres<sup>2</sup> à partir du

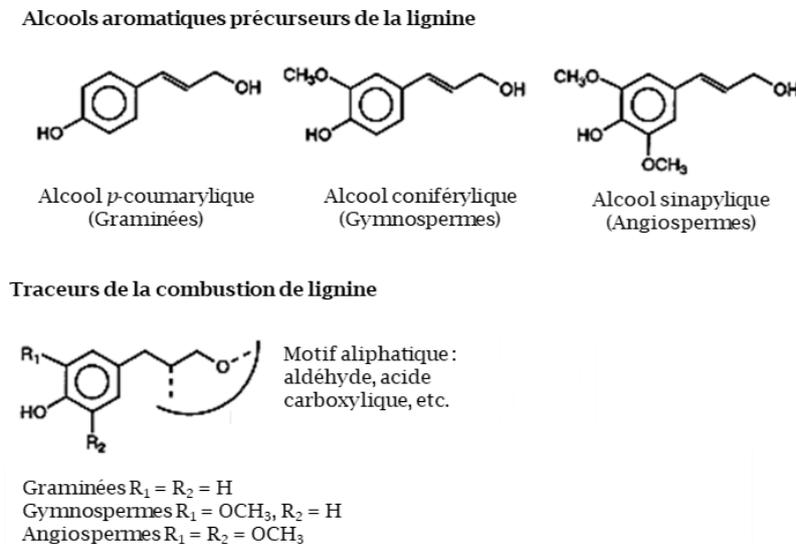
<sup>1</sup> Bois durs : généralement issus d'arbres feuillus (division botanique des Angiospermes).

<sup>2</sup> Bois tendres : généralement issus de conifères (division botanique des Gymnospermes) et de bouleau (division botanique des Angiospermes).

ratio lévoglucosan/mannosan (L/M), avec effectivement des différences notables : 15-31 pour les premiers et 3,6-4,7 pour les seconds (Fine et al., 2001, 2002; Schmidl et al., 2008b). Pour de la combustion à l'air libre, ce même ratio est de l'ordre de 4,3-8,8 pour des branches et des feuilles de feuillus et de l'ordre de 26,6-41,6 pour des résidus agricoles (Sheesley et al., 2003; Schmidl et al., 2008a; Engling et al., 2009; Alves et al., 2019).

#### - Méthoxyphénols

De manière analogue à la cellulose, la dégradation thermique de la lignine entraîne la formation de méthoxyphénols (**Figure 11**). En raison de la faible masse moléculaire de ces composés, et de leur semi-volatilité, ils sont à la fois présents dans la phase particulaire et dans la phase gazeuse des émissions (Rogge et al., 1998; Simpson et al., 2005). La famille des méthoxyphénols regroupe de très nombreuses molécules et sa contribution à la masse des PM dépend des composés analysés. En effet, certains motifs sont plus ou moins spécifiques à l'origine botanique du résidu brûlé (Sarkanen, 1971; Baillères et al., 1995). Par exemple, l'acide syringique, dérivé de l'alcool sinapylique (**Figure 11**), est systématiquement absent des émissions particulaires de combustion de conifères (gymnospermes) alors qu'il est présent dans les émissions de combustion de la plupart des angiospermes (Simoneit, 2002).

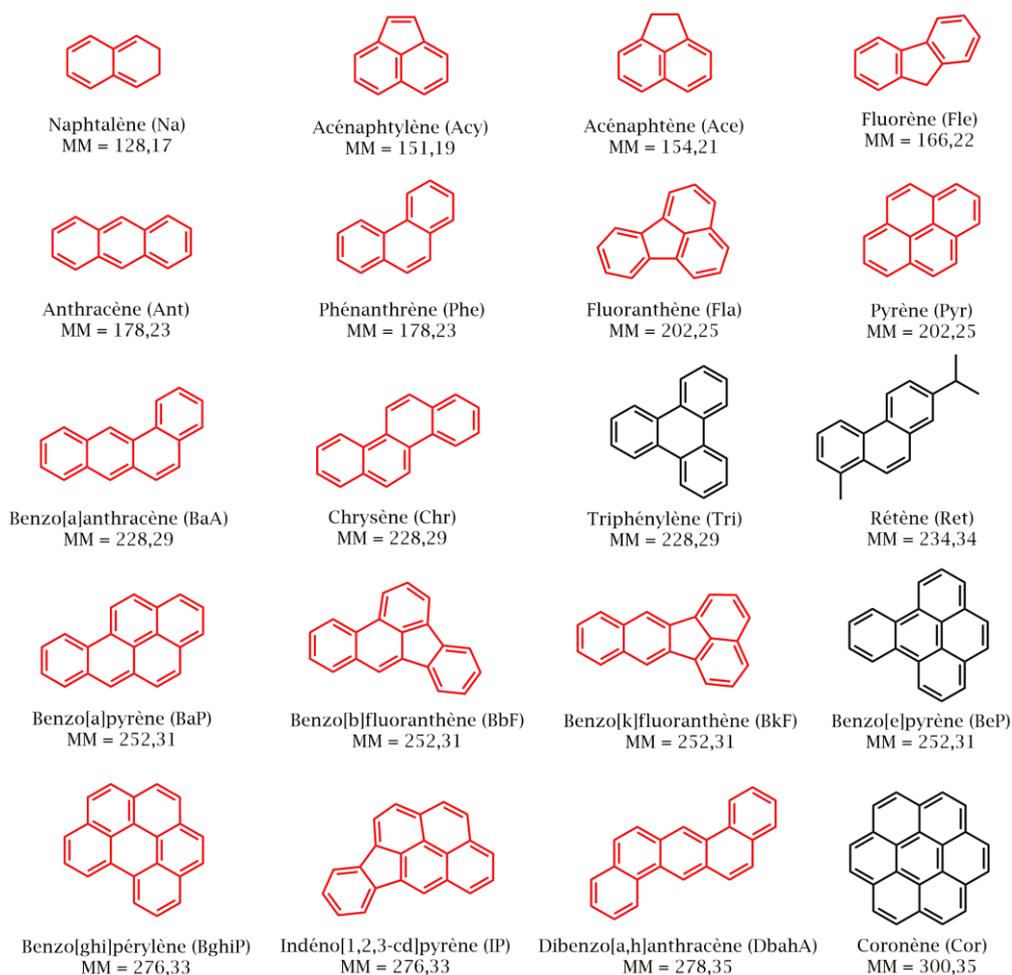


**Figure 11.** Produits majoritaires générés lors de la dégradation thermique de la lignine (d'après Simoneit (2002)).

De même, selon plusieurs études, la part de syringaldéhyde (également dérivé de l'alcool sinapylique) varie de 1,6 % de la masse des PM issues de la combustion en foyer ouvert de bois dur à moins de 0,3 % pour de la combustion en foyer ouvert de bois tendre ou de la combustion à l'air libre de résidus agricoles (Fine et al., 2001, 2002; Hays et al., 2005; Jimenez et al., 2007; Alves et al., 2019). Certains de ces travaux ont d'ailleurs proposé le ratio Lévoglucosan/syringaldéhyde pour permettre de différencier la biomasse brûlée.

- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques**

Des composés apolaires sont également présents dans les PM émises lors de la combustion de biomasse, en proportions moindres par rapport aux monosaccharides anhydres et aux méthoxyphénols. Les PM se composent d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont la structure est caractérisée par un ensemble d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques condensés (**Figure 12**), leur conférant ainsi des pressions de vapeur saturante variables en fonction de leur masse moléculaire. Globalement les plus « légers » (deux cycles) se retrouvent en phase gazeuse tandis que les plus « lourds » (cinq cycles) sont exclusivement présents en phase particulaire (Ravindra et al., 2008). Les intermédiaires sont semi-volatils et leur partition gaz-particules dépend de nombreux paramètres tels que la température, l'humidité, la composition de la matière organique de ces dernières, etc. (Offenberg et Baker, 2002; El Haddad et al., 2011). Les HAP sont également les précurseurs de la formation du carbone graphitique de la suie (Obaidullah et al., 2012).



**Figure 12. Structures chimiques et abréviations de divers HAP classés selon leurs masses moléculaires (MM), en rouge les seize HAP classés prioritaires par l'US-EPA.**

Parmi le millier de HAP susceptibles d'exister et la centaine de congénères identifiés, l'US-EPA recommande d'en surveiller seize (**Figure 12**) en raison d'effets cancérogènes avérés de certains, tels que le benzo[a]pyrène (Baek et al., 1991; Grimmer et al., 1991). Parmi ces seize composés, quatre font l'objet de dispositions en matière de limitation d'émissions atmosphériques au niveau européen : le benzo[a]pyrène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène. La contribution des HAP à la masse des PM dépend du nombre de composés analysés. En ne considérant que les congénères en commun (BaA, Chr, Ret, BeP, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) entre différents travaux, la famille des HAP représente 0,01-0,03 % de la masse des PM émises lors de combustions à l'air libre de résidus agricoles et cette contribution s'élève à 0,1-0,4 % pour des combustions de bois en foyer ouvert (Fine et al., 2001, 2002, 2004; Hays et al., 2005; Alves et al., 2019). Le profil d'émission, représentant la part relative de chaque congénère, est caractéristique du combustible brûlé. Le rétène (**Figure 12**), par exemple, représente 30 % à 60 % de la masse des HAP émis dans le cas de combustion en foyer ouvert de bois tendre et de combustion à l'air libre de déchets verts ou de paille de riz (Fine et al., 2001, 2002, 2004; Hays et al., 2005; Piot, 2011; Alves et al., 2019). Sa contribution peut ne pas excéder 5 % pour la combustion en foyer ouvert de bois dur et la combustion à l'air libre de paille de blé ou de branches de feuillus. Les ratios entre les différents congénères permettent également d'identifier les sources d'émission des HAP particuliers. Entre autres, le ratio BghiP/BaP est de l'ordre de 0,2 pour la combustion à l'air libre de biomasse et de 1,2-2,2 pour les émissions de véhicules (Hays et al., 2002; Gonçalves et al., 2011; Alves et al., 2019).

#### - *Alcanes linéaires*

La combustion de biomasse émet d'autres hydrocarbures que les HAP et, notamment, des alcanes linéaires (*n*-alcanes) constitués de 10 à 40 atomes de carbones (C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>) résultant de l'altération thermique des cires végétales. De même que pour les HAP, leur contribution à la masse des PM varie en fonction du nombre de composés analysés. D'après la littérature, les alcanes C<sub>18</sub>-C<sub>27</sub> représentent 0,03-0,07 % de la masse des PM émises lors de diverses combustions de biomasse (Fine et al., 2001, 2002, 2004; Hays et al., 2005). Néanmoins, certains travaux montrent que le C<sub>29</sub> est particulièrement présent pour la combustion à l'air libre de déchets verts (Oros et al., 2006; Piot, 2011). L'étude de cette famille de composés a permis de mettre en évidence des profils d'émission propres au type de combustible. Par exemple, le profil d'émission des alcanes présente une distribution centrée autour des C<sub>21</sub>-C<sub>22</sub> pour les PM émises lors des combustions à l'air libre et en foyer ouvert de diverses essences de bois (Fine et al., 2001; Oros et Simoneit, 2001a, 2001b; Fine et al., 2002, 2004). Une distribution centrée autour du C<sub>27</sub> ou du C<sub>29</sub> est plutôt caractéristique de la combustion à l'air libre de déchets verts (Oros et al., 2006; Piot, 2011).

Deux outils permettent de distinguer les sources d'émissions d'alcanes linéaires au sein d'un aérosol ambiant : l'indice de préférence carbone (CPI pour *Carbon Preference Index*) et

l'indice WAX dont les formules sont présentés ci-après (Standley et Simoneit, 1987; Simoneit et al., 1990) :

$$CPI = \frac{\sum[C_{13}-C_{35}]}{\sum[C_{12}-C_{34}]} \quad (3)$$

$$WAX C_n = [C_n] - \frac{[C_{n-1}] + [C_{n+1}]}{2} \quad (4)$$

Avec  $[C_n]$  représentant la concentration en alcane à  $n$  atomes de carbone. Le CPI traduit la prédominance des alcanes impairs par rapport aux alcanes pairs. Pour la combustion de biomasse, le CPI est généralement compris entre 2 et 4, tandis que pour la combustion d'énergie fossile, il est inférieur à 1 (Standley et Simoneit, 1987; Oros et Simoneit, 2001a; Fernandes et Brooks, 2003; Viana et al., 2008). Analogiquement, l'indice WAX traduit la prédominance des alcanes impairs, issus essentiellement de sources d'émission biogéniques (résidus de cires végétales).

## A.4. Combustion de biomasse : une pratique polluante ?

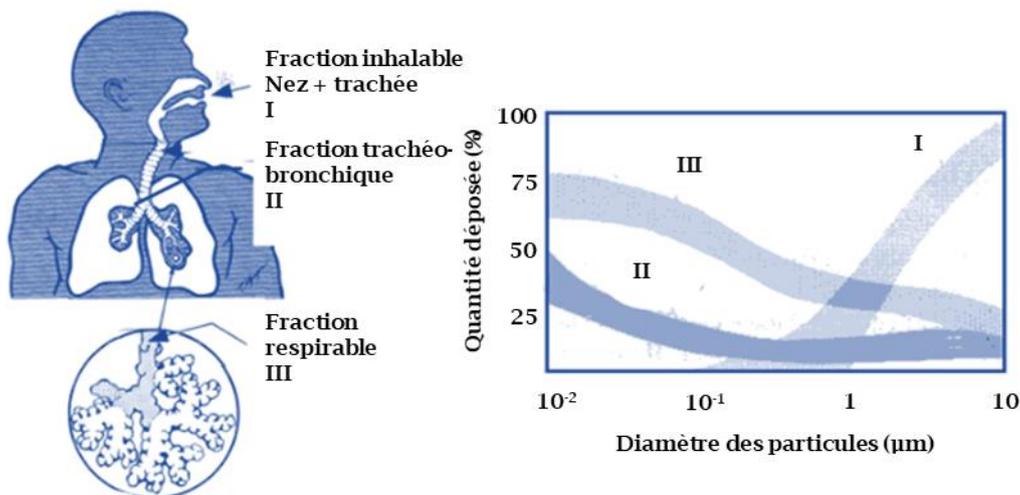
### A.4.1. Impacts globaux des composés émis par la combustion de biomasse

#### A.4.1.1. Effets sanitaires

Les effets sanitaires de la combustion de biomasse sont souvent associés aux émissions de PM qu'elle occasionne. L'importance des effets de l'exposition aux PM sur la santé a été mis en évidence à la fin des années 1940 (Schreck et Mountin, 1949). L'accumulation de PM dans l'air peut entraîner une baisse de la visibilité dans l'atmosphère (phénomène de *smog*) et intervient également dans la production d'ozone troposphérique (Naik et al., 2007; Green et al., 2012). Lorsqu'elles sont inhalées, les PM pénètrent plus ou moins profondément dans le système respiratoire selon leur taille (**Figure 13**). Les  $PM_{10}$  sont arrêtées par les voies respiratoires supérieures alors que le  $PM_{2,5}$  peuvent atteindre les poumons et les  $PM_1$  les bronchioles. Dans les voies respiratoires profondes, les nombreuses substances composant les particules sont susceptibles de diffuser vers les capillaires sanguins et d'être distribuées dans l'organisme, *via* la circulation sanguine. Bien qu'encore mal compris, ces échanges mènent à des troubles respiratoires, notamment de l'asthme, cardiovasculaires et inflammatoires (Huttunen et al., 2012; Adams et al., 2015). Les PM sont composées de HAP, connus pour être mutagènes, génotoxiques et cancérigènes (Oanh et al., 2002; Yu, 2002; Pedersen et al., 2004). Les effets de ces molécules sont d'autant plus marqués qu'elles sont majoritairement présentes dans les  $PM_{2,5}$ , atteignant le système respiratoire profond (Cecinato et al., 1999). Les résultats de certains travaux suggèrent que les PM issues de la combustion de biomasse sont plus toxiques et cancérigènes que les PM émises par un moteur diesel en raison de fortes teneurs en HAP (Klippel et Nussbaumer, 2007). D'autre part, les émissions d'EC participent à la formation de nuages bruns comme en Asie où ces amas de polluants

impactent la santé des populations (Ramanathan et Carmichael, 2008). Bien qu'à l'état de traces, des métaux sont aussi contenus dans les PM de combustion de biomasse, tels que du zinc, du cuivre, du manganèse ou du fer (Turn et al., 1997; Adams et al., 2015). L'exposition à certains de ces métaux est un facteur favorisant le développement de maladies neurodégénératives (Charlet et al., 2012; Kozłowski et al., 2012). Les combustions de biomasse mal ventilées peuvent également occasionner des intoxications au monoxyde de carbone (CO). En effet, l'inhalation de fortes concentrations de CO peut rapidement entraîner le coma, voire la mort, par manque d'oxygénation de l'organisme provoquée par la fixation du composé sur l'hémoglobine du sang (Bascom et al., 1996). D'autres composés gazeux, tels que des COV et des NOx, sont également émis lors du brûlage de biomasse. Une exposition prolongée à des concentrations ambiantes de NO<sub>2</sub>, peut augmenter le risque d'infections respiratoires (Chen et al., 2007). Les NOx et les COV sont aussi les principaux précurseurs de la formation de l'ozone (O<sub>3</sub>) troposphérique. Dans la troposphère (couche atmosphérique située entre 0 km et 15 km d'altitude) l'ozone est à l'origine de la formation de smog photochimique, provoquant notamment des troubles respiratoires (Chen et al., 2007; Seinfeld et Pandis, 2016).

Au niveau mondial, 5 % à 10 % des décès liés à la pollution de l'air extérieur seraient attribuables aux émissions de combustion de biomasse (Lelieveld et al., 2015; Sigsgaard et al., 2015).



**Figure 13.** Niveaux de déposition des PM dans le système respiratoire humain en fonction de leur taille (d'après Bliefert et Perraud (1997)).

#### A.4.1.2. Effets environnementaux

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est l'espèce majoritairement formée lors de la combustion de biomasse. Le CO<sub>2</sub> est le gaz à effet de serre (GES) le plus émis dans l'atmosphère par l'Homme (Figure 14). La problématique des GES repose sur leur capacité à absorber et renvoyer vers le sol les infrarouges qui sont émis par la croûte terrestre, entraînant ainsi le réchauffement de l'atmosphère. En l'absence totale d'effet de serre, la température sur Terre n'excéderait pas -21 °C au lieu des 14 °C moyens actuels (Lacis et al., 2010). Cependant, et bien

que naturellement émis, entre autres par la dégradation de la matière organique, la concentration atmosphérique de CO<sub>2</sub> ne cesse d'augmenter depuis la révolution industrielle des années 1750 avec l'accroissement des activités anthropiques telles que le transport, le brûlage d'énergie fossile et de biomasse pour le chauffage, la déforestation, etc. (Forster et al., 2007). Le CO<sub>2</sub> participe aussi à l'acidification des océans entraînant la détérioration de ses écosystèmes (Doney et al., 2009; Anderson et al., 2016). D'autres émissions gazeuses de combustion de biomasse, telles que le CO, les COV et les NOx, participent au phénomène des pluies acides en réagissant avec les radicaux hydroxyles présents dans l'atmosphère pour former des composés acides qui dégradent les forêts, les cultures et la vie aquatique par acidification de l'eau et des sols (Calvert et Stockwell, 1983; Elsom, 1987; Cooper et Alley, 1994; Seinfeld et Pandis, 2016). La formation d'ozone troposphérique, favorisée par de fortes concentrations en COV, en NOx et en PM, peut également être nuisible à la végétation en réduisant ses capacités photosynthétiques et sa croissance (Felzer et al., 2007). Les PM jouent un rôle important dans la dynamique de l'atmosphère puisque l'OM la refroidit par dispersion du rayonnement solaire alors que l'EC entraîne le phénomène inverse (Liou et al., 1996; Turn et al., 1997; Menon et al., 2002). La fraction ionique des PM favorise quant à elle la diminution du rayonnement solaire atteignant la Terre (Rau, 1989; Penner et al., 1992). Ainsi, les effets des PM sont variables en fonction de leur concentration et de leur composition.

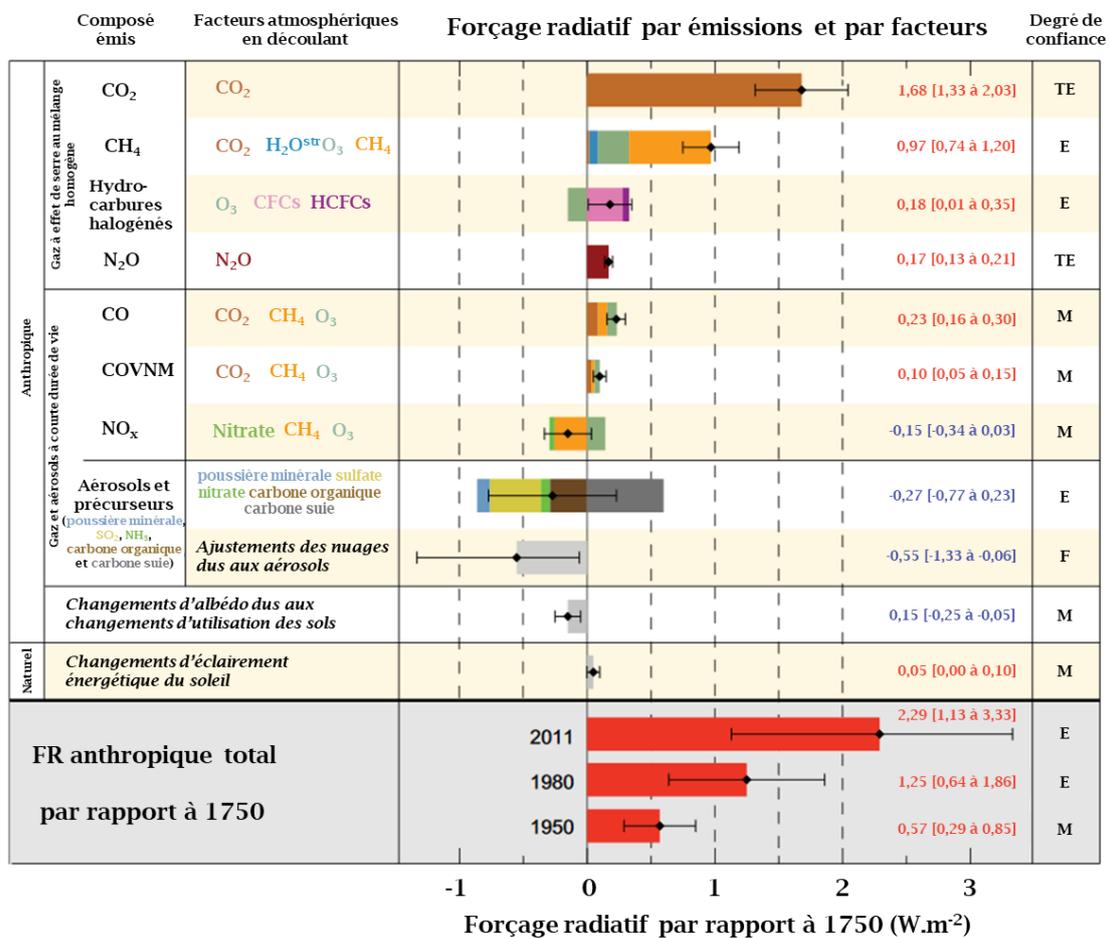
*« Tout est poison et rien n'est sans poison ; la dose seule fait que quelque chose n'est pas un poison »*

*Paracelse (XVI<sup>ème</sup> siècle)*

Etymologiquement, le verbe polluer vient du latin : *polluere* signifiant "salir, souiller" avec au départ une connotation environnementale. L'article L220-2 du Code de l'Environnement donne une définition juridique de ce qu'est une pollution atmosphérique : *« l'introduction par l'Homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives »*. Les effets décrits dans les paragraphes précédents ont montré le caractère délétère des composés (CO<sub>2</sub>, CO, NOx, COV, PM) émis par la combustion de biomasse qui, selon la définition juridique, peuvent ainsi être qualifiés de « polluants ». Ces composés sont présents naturellement dans l'atmosphère mais c'est leur accumulation, notamment du fait des activités humaines, qui mène aux préjudices décrits précédemment. La **Figure 14**, issue du rapport 2013 du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), permet d'illustrer l'effet des émissions atmosphériques, toutes sources confondues, sur le réchauffement climatique grâce au bilan du forçage radiatif (IPCC, 2013). Le forçage radiatif peut être défini comme la différence entre l'énergie radiative reçue et l'énergie radiative émise

par la Terre. Un bilan positif signifie donc que l’atmosphère se réchauffe. La **Figure 14** montre ainsi que depuis les années 1750, le forçage radiatif ne cesse d’augmenter positivement en raison de la croissance des activités anthropiques.

La combustion de biomasse n’est assurément pas la seule pratique responsable de l’émission de polluants dans l’atmosphère. Cependant, il a été estimé qu’au niveau mondial, elle contribuerait à hauteur de 12 % des émissions de PM, dont 6-9 % de PM<sub>2,5</sub>, à 18 % des émissions de CO<sub>2</sub>, à 9 % des émissions de CO et à 4 % des émissions de NOx (Sigsgaard et al., 2015; Yadav et Devi, 2019). La combustion de biomasse, et notamment le chauffage résidentiel, serait également l’une des sources principales d’émissions de HAP avec des contributions variant entre 10 % et 50 % selon le pays et la période considérés (Mandalakis et al., 2005).



**Figure 14.** Bilan du forçage radiatif exprimé en W.m<sup>2</sup> de 2011 par rapport à 1750 de différents constituants de l’atmosphère (d’après IPCC (2013)).

Pour dresser des bilans tels que ceux présentés par le GIEC ou pour déterminer la contribution des diverses sources aux émissions totales, la communauté scientifique s’appuie sur des données non seulement qualitatives, mais aussi quantitatives pour connaître la part réelle des composés émis par une pratique. Ces données, comprenant entre autres les facteurs d’émissions, jouent ainsi un rôle majeur dans la prise de décisions concernant la mise en place

de mesures de protection environnementales, et notamment, la limitation de pratiques dites « polluantes ».

Les paragraphes suivants sont consacrés à la quantification des émissions de combustion à l'air libre de biomasse et, en particulier, à la combustion de résidus agricoles. En effet, 23 % de l'ensemble de la biomasse brûlée au niveau mondial seraient constitués de résidus agricoles, brûlés intentionnellement (Yadav et Devi, 2019).

## **B. Quantification des polluants émis par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles**

### **B.1. Méthodologies d'estimation des émissions de combustion à l'air libre de biomasse**

#### **B.1.1. Détermination des facteurs d'émissions**

Dans le cas de la combustion, le facteur d'émissions (FE) représente le ratio entre la masse de polluant émis et la masse sèche de combustible brûlé et s'exprime généralement en  $\text{g.kg}^{-1}$ . Les FE sont déterminés expérimentalement grâce aux prélèvements des émissions gazeuses et/ou particulaires.

##### **B.1.1.1. Conditions environnementales**

Toute perturbation de la réaction de combustion, telle que décrite par l'équation (1), la rend incomplète. De surcroît, l'efficacité de combustion ( $0 \leq \text{MCE} \leq 1$ , équation (2)) diminue et la formation de produits de combustion incomplète, tels que le CO, augmente. Les conditions climatiques (température et humidité ambiantes, présence de vent, etc.) et les caractéristiques du combustible (composition, humidité, etc.) sont donc des facteurs déterminants de la qualité d'une combustion et de ses émissions (Ward, 1990; Urbanski, 2013). Le  $\text{CO}_2$  et les NOx sont produits majoritairement durant la phase de flamme (MCE proche de 1) tandis que les émissions de CO et de PM augmentent lorsque la MCE diminue (McMeeking et al., 2009; Burling et al., 2010; Urbanski, 2013). Pour caractériser les émissions d'une pratique, il est donc essentiel que les conditions d'expérimentations soient représentatives des conditions réelles de brûlage. Dans le cas de combustions à l'air libre, les conditions de brûlage sont rarement contrôlées. Les mesures en laboratoire simulant la combustion à l'air libre sont faciles à mettre en œuvre et offrent la possibilité d'analyser un nombre plus important de composés. Cependant, des travaux mettent en évidence des disparités importantes entre les résultats obtenus en laboratoire et ceux issus des mesures de terrain (Yokelson et al., 2013; Aurell et al., 2015). Pour exemple, le **Tableau 2** montre que les FE des  $\text{PM}_{2,5}$  émises lors de la combustion à l'air libre de paille de blé ou de cannes de maïs peuvent varier de  $2,5 \text{ g.kg}^{-1}$  à  $7,6 \text{ g.kg}^{-1}$  et de  $2,7 \text{ g.kg}^{-1}$  à  $11,7 \text{ g.kg}^{-1}$  respectivement (Li et al., 2007; Rosa et al., 2018).

**Tableau 2. Facteurs d'émissions (FE) exprimés en g.kg<sup>-1</sup> de polluants émis lors de la combustion de différents résidus agricoles brûlés à l'air libre.**

FE (g.kg <sup>-1</sup> )				Conditions expérimentales	Référence
PM	CO <sub>2</sub>	CO	NO <sub>x</sub>		
<b>Paille de blé</b>					
7,6 ± 4,1 <sup>a</sup>	1470 ± 46	60 ± 23	3,3 ± 1,7	Terrain à 5-10 m (distance) et 2,5 m (hauteur) du feu	Li et al. (2007)
2,5 ± 0,4 <sup>a</sup>	1813 ± 103	29 ± 2	-	Laboratoire dans une chambre de combustion simulant le brûlage à l'air libre	Rosa et al. (2018)
<b>Cannes de maïs</b>					
11,7 ± 1,0 <sup>a</sup>	1350 ± 16	53 ± 4	4,3 ± 1,8	Terrain à 5-10 m (distance) et 2,5 m (hauteur) du feu	Li et al. (2007)
2,7 ± 0,3 <sup>a</sup>	1748 ± 81	35 ± 2	-	Laboratoire : chambre de combustion simulant le brûlage à l'air libre	Rosa et al. (2018)
<b>Sarments de vigne</b>					
8,8 ± 5,1 <sup>b</sup>	1653 ± 18	51 ± 7	-	Terrain à 5 m (distance) et 1,2 m (hauteur) du feu	Alves et al. (2019)
<sup>a</sup> PM <sub>2,5</sub> , <sup>b</sup> PM <sub>10</sub> .					

Les valeurs les plus faibles sont systématiquement issues des expérimentations menées en laboratoire qui sous-estimeraient les émissions de brûlage à l'air libre par rapport à des mesures réalisées sur le terrain.

#### B.1.1.2. Effet de la dilution et du refroidissement

Certaines études ont recours à des systèmes de dilution des émissions issues de combustion et qui ont pour objectif de simuler la dilution des panaches de fumées dans l'atmosphère (Hildemann et al., 1989; Hays et al., 2005; Ozgen et al., 2014; Vicente et Alves, 2018). La **Figure 15**, tirée du rapport de Nussbaumer (2010), schématise l'impact de la dilution et du refroidissement sur les émissions de PM<sub>10</sub> d'un feu de cheminée. Une nette augmentation des émissions particulaires mesurées après refroidissement et dilution est observable par rapport à celles prélevées en sortie de foyer dans des conditions de températures encore élevées. Cette variation résulte de plusieurs phénomènes qui modifient les propriétés physico-chimiques des particules. Pour des émissions riches en composés organiques telles que les émissions de biomasse, les phénomènes de condensation et d'adsorption, résultant du refroidissement des fumées, sont d'autant plus importants. En effet, plusieurs travaux ont montré que, par rapport à des prélèvements à l'émission, les FE des PM de combustion de biomasse en foyer peuvent être quatre fois plus élevés lorsque les fumées sont diluées dix fois avec de l'air ambiant (Nussbaumer, 2010; Ozgen et al., 2014). Des réactions d'oxydation, des

phénomènes d'évaporation et de désorption interviennent également dans la transformation des particules pour des taux de dilution élevés (typiquement  $> 100$ ) (Nussbaumer et al., 2008; Nussbaumer, 2010). Ainsi, l'échantillonnage des fumées à l'émission et à températures élevées, occasionné par exemple par certaines méthodologies de prélèvement de feu de cheminée (Nussbaumer (2010)), n'est pas représentatif des émissions réelles d'une combustion de biomasse à l'air libre et des prélèvements sur le terrain sont plus pertinents pour caractériser cette pratique. D'autre part, l'utilisation d'un système de refroidissement et de dilution permet, notamment, de connaître précidément le taux de dilution et ainsi de comparer les résultats obtenus avec d'autres études ayant eu recours à une méthodologie similaire (England et al., 2000; Yang et al., 2016). En effet, de nombreux travaux réalisés à partir d'échantillonnages sur le terrain ne spécifient pas le taux de dilution des fumées prélevées, rendant la comparaison avec d'autres résultats délicate (Li et al., 2007; Alves et al., 2011, 2019).

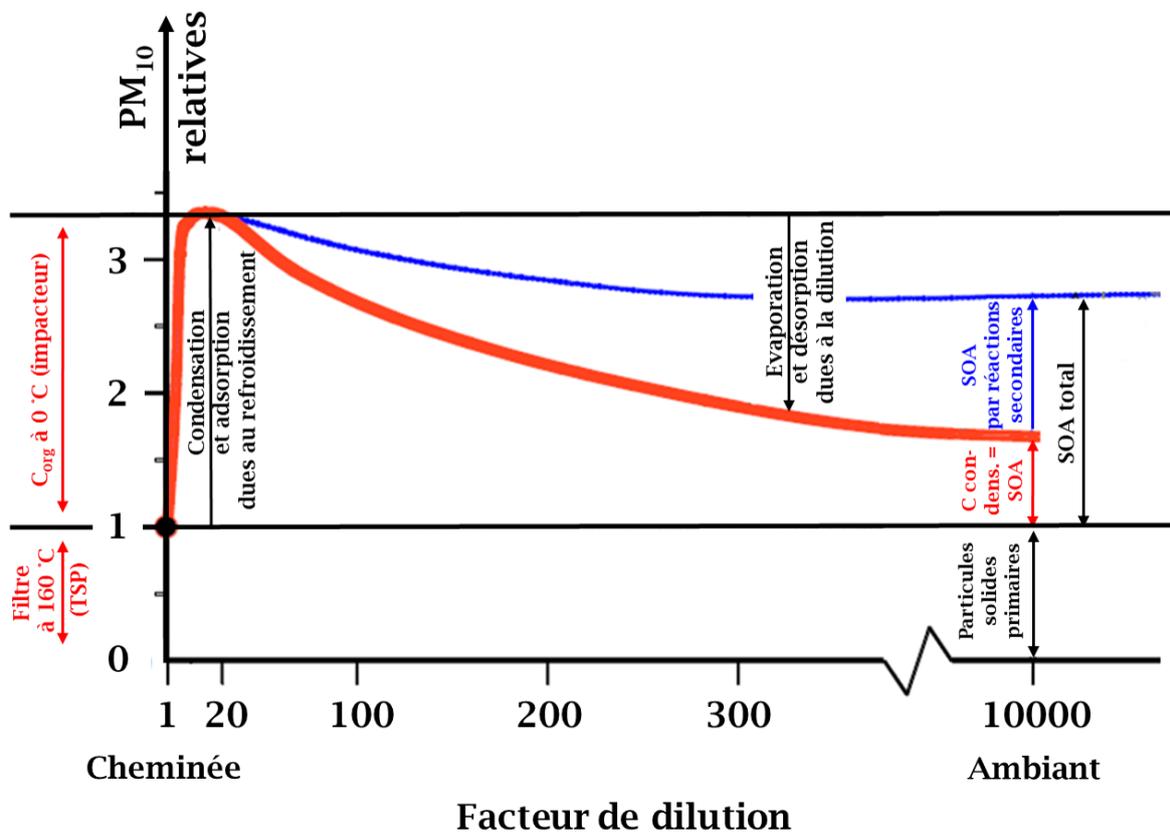


Figure 15. Evolution des émissions de  $PM_{10}$  d'un feu de cheminée (d'après Nussbaumer (2010)).

### B.1.2. Estimation des gisements de biomasse brûlée

Grâce aux FE, il est possible d'estimer les émissions issues de la combustion à l'air libre d'un gisement de biomasse, à conditions de connaître la masse de résidus brûlée. Deux démarches peuvent être utilisées pour estimer cette masse. La démarche dite « descendante » est basée sur des observations aériennes (satellites ou aéroportées), faisant généralement intervenir de la télédétection, et permet d'estimer la surface de biomasse brûlée (Seiler et

Crutzen, 1980; Korontzi et al., 2006; Roy et al., 2008). La démarche dite « ascendante » repose sur des estimations directes des gisements de biomasse brûlée, notamment *via* des enquêtes de terrain (Jenkins et al., 1992). La première méthode est particulièrement adaptée aux feux naturels qui surviennent sur de grandes étendues (feux de savanes, feux tropicaux) mais se prête peu aux petits feux comme les brûlages sporadiques de certains coproduits agricoles ou les feux de jardins en raison d'un manque de précision des méthodologies actuelles.

De nombreux travaux donnent des estimations des émissions gazeuses et particulaires issues de combustion de coproduits agricoles à diverses échelles (Akagi et al., 2011; Atmo AURA, 2011; Andreae, 2019). La plupart du temps, les FE utilisés pour ces inventaires sont des valeurs moyennes des données disponibles dans la littérature mais ces valeurs peuvent parfois s'avérer erronées comme le montrent les paragraphes suivants.

## **B.2. Emissions de combustion à l'air libre des coproduits viticoles**

### **B.2.1. De l'absence de données...**

Il a été précédemment évoqué que le brûlage à l'air libre semble être une pratique courante dans le milieu viticole français (**CHAPITRE I, PARTIE 1, paragraphe B.3**). Pourtant, les travaux d'Alves et al. (2019), publiés pendant cette thèse, sont les seuls à avoir estimé les FE associés à ce type de combustion (**Tableau 2**) alors que les émissions de combustion d'autres coproduits agricoles, tels que les cannes de maïs, la paille de riz ou la paille de blé sont couramment étudiées (Hays et al., 2005; Li et al., 2007; Cao et al., 2008; Hayashi et al., 2014; Li et al., 2017; Zhang et al., 2017; Rosa et al., 2018). Une hypothèse à cette hétérogénéité du nombre de données disponibles pourrait être que les différentes pratiques de brûlage n'ont pas la même « ampleur ». Le maïs, le riz et le blé sont des cultures annuelles, ce qui signifie qu'après la récolte des céréales, les agriculteurs peuvent brûler les résidus de culture à même la parcelle et sur l'intégralité de sa surface. Cela génère des feux très étendus, d'autant plus qu'il s'agit des trois céréales les plus cultivées dans le monde, représentant une surface totale de 576 millions d'hectares cultivés (Ritchie et Roser, 2013). En comparaison, la vigne ne représente que 7,4 millions d'hectares cultivés. D'autre part, c'est une culture pérenne, ce qui signifie que le brûlage de ses résidus, les sarments en l'occurrence, ne peut pas s'opérer sur l'intégralité de la surface de la parcelle, conduisant à des feux plus localisés.

Bien que l'étude d'Alves et al. (2019) soit la première à donner des valeurs de FE pour le brûlage à l'air libre de sarments, plusieurs projets antérieurs à ces travaux ont tout de même recensé ou estimé les émissions de combustion à l'air libre de ces coproduits (Atmo AURA, 2011; ADEME, 2016a). Les FE « cultures de vigne » utilisés pour ces études sont issus du guide d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques 2009 du programme EMEP/EEA et se sont avérés mal interprétés (EMEP/EEA, 2009). Le terme *vine crops* employé dans ce guide ne correspond vraisemblablement pas à « culture de vigne » mais plutôt à un terme anglophone générique qualifiant les résidus de type rameaux ou issus de plante grimpante. L'une des

publications utilisées par l'EMEP/EEA pour inventorier ces FE, consiste elle-même en une revue bibliographique de FE disponibles dans la littérature et ne mentionne pas de « coproduits viticoles » (Lemieux et al., 2004).

D'autre part, il n'y a, à notre connaissance, aucune donnée de disponible concernant les émissions de combustion à l'air libre des souches de vigne et des coproduits de pépinières viticoles.

### **B.2.2. ... aux premières estimations ...**

Les travaux d'Alves et al. (2019) ont déterminé les FE de combustion à l'air libre de sarments et caractérisé chimiquement les PM<sub>10</sub> émises par ce brûlage. Les sarments ont été laissés à sécher un à deux mois en plein air avant d'être brûlés en Mars 2017 sur une parcelle de vigne au Portugal. Les fumées ont été échantillonnées sans système de contrôle du taux de dilution, en plaçant les préleveurs à une distance de 5 m du feu. Entre autres, les FE des PM<sub>10</sub>, du CO<sub>2</sub> et du CO ont été estimés à 9 g.kg<sup>-1</sup>, 1653 g.kg<sup>-1</sup> et 51 g.kg<sup>-1</sup> respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les FE de combustion à l'air libre de paille de blé (Li et al., 2007). Le FE PM<sub>10</sub> des travaux d'Alves et al. (2019) est quatre fois supérieur à celui issu du guide d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques 2009 du programme EMEP/EEA et faussement utilisé jusqu'à présent pour estimer les émissions de combustion à l'air libre de sarments (EMEP/EEA, 2009).

Les travaux d'Alves et al. (2019) précisent également que ce brûlage se caractérise par une MCE supérieure à 0,95. Au regard des données disponibles dans la littérature concernant les MCE de différents types de combustion à l'air libre de biomasse (0,89-0,92), cette valeur est élevée (Urbanski, 2013; Andreae, 2019). Les auteurs ont également caractérisé la composition chimique des PM<sub>10</sub> émises par le brûlage à l'air libre de sarments. Entre autres, la part de l'EC a été estimée à 4 % de la masse des PM<sub>10</sub> et le ratio OC/EC à 8. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes de combustion de résidus agricoles référencées par la revue d'Andreae (2019). De même, les ratios L/OC (39 mg.g<sup>-1</sup>) et L/M (8,8) déterminées par Alves et al. (2019) sont du même ordre de grandeur que les valeurs de cette revue.

### **B.2.3. ... nécessitant d'être complétées**

Les travaux d'Alves et al. (2019) ont permis de donner une première estimation des FE de combustion à l'air libre de sarments. Les valeurs sont globalement cohérentes avec les FE de brûlage à l'air libre de résidus agricoles (Andreae, 2019). Toutefois, la littérature met en évidence une variabilité importante des FE en fonction des méthodologies de prélèvement, nécessitant l'apport de données supplémentaires. D'autre part, le GIEC a défini trois niveaux de complexité méthodologique, appelés « Tiers » afin de comptabiliser les émissions polluantes (IPCC, 2013). Le Tier 1 est la méthode d'estimation la plus simple et se base sur des FE internationaux. Les Tiers 2 et 3 sont plus complexes et plus précises car elles sont basées, notamment, sur l'utilisation de FE spécifiques au territoire concerné, tenant compte de ses

spécificités. Des travaux complémentaires à ceux d'Alves et al. (2019) permettraient de compléter la base de données des FE et ainsi de sélectionner le FE de brûlage à l'air libre de sarments approprié à la région considérée. En effet, les conditions météorologiques du Portugal, caractéristiques d'un climat océanique, diffèrent du climat continental, voire montagnard, de certaines grandes régions viticoles françaises telles que la Champagne, l'Alsace, la Savoie ou le Beaujolais (Climate-Data, 2020). L'étude d'Alves et al. (2019) n'est donc représentative que d'une partie des régions viticoles. De plus, les émissions de combustion des souches de vigne et des coproduits de pépinières viticoles n'ont, à ce jour, pas été étudiées alors que ces résidus sont aussi concernés par la pratique du brûlage à l'air libre.

L'une des premières raisons qui conduit les agriculteurs à brûler leurs résidus agricoles est qu'il s'agit du moyen le plus économique de les éliminer (Ahmed et al., 2015; Beuchelt et al., 2015). Pourtant, les coproduits agricoles sont riches en composés à haute valeur ajoutée, dont la valorisation pourrait permettre de rentabiliser la collecte de la biomasse (Grade et al., 2019). Le chapitre suivant est consacré à l'étude bibliographique de la valorisation des coproduits de la vigne et, en particulier, dans le domaine de la chimie, comme potentielle alternative à leur brûlage à l'air libre.

### **PARTIE 3 - SARMENTS ET SOUCHES DE VIGNE : UNE BIOMASSE D'INTERET POUR LA CHIMIE**

Dans le domaine de la valorisation chimique de la biomasse, les sarments ont été largement étudiés alors que les souches de vigne, telles que définies dans ce manuscrit, n'ont pas fait l'objet d'investigation (Goufo et al., 2020). En effet, la plupart des travaux ont étudié de manière individuelle les différents organes de la vigne et se sont essentiellement concentrés sur les racines, plutôt que sur la souche de vigne dans son intégralité (Németh et al., 2017a, 2017b; Gabaston et al., 2018; Aja et al., 2019; Gabaston et al., 2019). D'autre part, aucune mention n'est faite de la valorisation des coproduits de pépinières viticoles dans le domaine de la chimie.

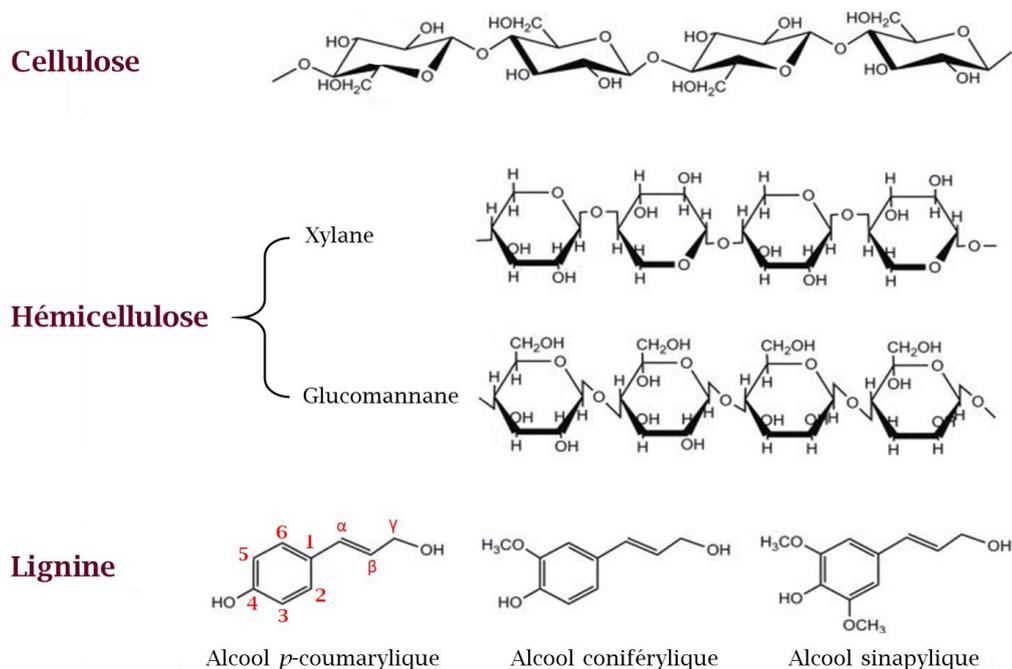
Ainsi, le travail bibliographique présenté dans ce chapitre est majoritairement consacré à la valorisation des sarments. Des compléments d'information sont apportés par les travaux portant sur la valorisation des coproduits vinicoles résultant de la transformation du raisin en vin (processus de vinification), lorsque disponibles et nécessaires, pour comparaison. Ces résidus comportent les tiges des grappes de raisin, le marc de raisin ou les lies de vin. Ce chapitre présente d'abord les perspectives de valorisation des sarments et, plus particulièrement, pour l'obtention de deux composés d'intérêt, le (*E*)-resvératrol et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine. Les techniques d'extraction de ces deux molécules à partir des sarments et les connaissances associées à l'emploi de ces méthodes sont ensuite décrites. Enfin, une perspective de valorisation des sarments de vigne comme source de composés antifongiques est abordée.

## A. Composition des sarments et voies de valorisation potentielles

### A.1. Constitution globale

#### A.1.1. Polymères constitutifs

Comme toute biomasse lignocellulosique, la vigne est constituée de trois macromolécules principales : la cellulose, l'hémicellulose (les deux formant l'holocellulose) et la lignine (**Figure 16**). La cellulose est le polymère le plus abondant sur Terre et est constituée d'un enchainement de monosaccharides, de type D-glucose, tandis que l'hémicellulose est composée d'une succession de monosaccharides de structures variables (D-glucose, D-xylose, D-galactose, etc.) (Hon, 1994). La lignine est un polymère composé d'unités aromatiques. Sa structure est complexe et n'est, à ce jour, pas totalement résolue.



**Figure 16.** Structures de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (d'après Zhang et al. (2011)).

Elle est synthétisée à partir de trois précurseurs principaux, appelés monolignols : l'alcool sinapylique, l'alcool coniférylique et l'alcool *p*-coumarylique qui se différencient par leur degré de méthylation (**Figure 16**). Au sein de la lignine, ils sont polymérisés et forment des unités S, G et H respectivement, qui sont reliées entre elles majoritairement par des liaisons  $\beta$ -O-4. Il a d'ailleurs été mentionné précédemment que les motifs de la lignine sont plus ou moins variés en fonction de l'origine botanique des plantes (**CHAPITRE I, PARTIE 2**, paragraphe **A.3.3.2**). Par exemple, la lignine des conifères est très pauvre en motif S et riche en motif G (**Figure 16**) tandis que la répartition des deux motifs dans la lignine des

angiospermes est plus ou moins équilibrée (Wagner et al., 2015). Les proportions en cellulose, en hémicellulose et en lignine peuvent ainsi varier selon l'origine botanique de la plante. Les angiospermes, tels que la vigne, contiennent généralement de 38 % à 51 % de cellulose, de 17 % à 31 % d'hémicellulose et de 21 % à 31 % de lignine (David, 2019). La composition des sarments est connue (**Tableau 3**). D'après la littérature, leurs proportions moyennes en cellulose, en hémicellulose et en lignine sont estimées à 33,8 %, 21,7 % et 24,4 % respectivement (Ntalos et Grigoriou, 2002; Bustos et al., 2004; Jiménez et al., 2006; Max et al., 2010; Dávila et al., 2016). La composition des souches de vigne et des coproduits de pépinières viticoles n'est, à notre connaissance, pas été documentée. Cependant, il faut rappeler que les coproduits de pépinières viticoles sont des rameaux de vigne âgés d'un an, de même que les sarments (**CHAPITRE I, PARTIE 1, paragraphe B.2**). Certains de ces coproduits, à savoir les écarts de tri, sont toutefois recouverts de paraffine et possèdent des racines. Les souches de vigne sont, quant à elles, des sarments ayant vieilli plusieurs années. Le vieillissement d'une plante entraîne la lignification de ses tissus, supposant ainsi que le bois des souches de vigne contient davantage de lignine que le bois des sarments (Meinzer et al., 2011).

**Tableau 3.** Constitutions en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles des sarments, exprimées en pourcentages massiques.

Holocellulose		Lignine (%)	Extractibles (%)	Références
Cellulose (%)	Hémicellulose (%)			
-	-	21,1	2,8 <sup>a</sup>	Ntalos et Grigoriou (2002)
34,1	19	27,1	7,1 <sup>b</sup>	Bustos et al. (2004)
	67,1	20,3	4,9 <sup>a</sup> 16,1 <sup>c</sup>	Jiménez et al. (2006)
34,0	19,0	27	-	Max et al. (2010)
33,2	27	26,7	3,1 <sup>d</sup>	Dávila et al. (2016)

<sup>a</sup> éthanol/benzène, <sup>b</sup> solvant non spécifié, <sup>c</sup> eau chaude et <sup>d</sup> éthanol/toluène.

### A.1.2. Voies de valorisation potentielles des polymères constitutifs

De manière générale, les trois polymères constitutifs, et la manière dont ils sont organisés, assurent les propriétés mécaniques (élasticité, résistance à la traction et allongement à la rupture) des fibres végétales (Sauvageon, 2017). Ces propriétés sont exploitées depuis des millénaires pour la fabrication de papier à partir de bois. Des travaux ont montré que les sarments pouvaient être utilisés à cet effet mais également pour l'élaboration de charbons actifs (Corcho-Corral et al., 2005; Jiménez et al., 2006; Ioannidou et Zabaniotou, 2007). En raison de la transition actuelle vers davantage de ressources renouvelables, la biomasse, et notamment les sarments, fait l'objet de nombreuses recherches concernant son utilisation dans le secteur des matériaux composites. En effet, des travaux ont

mis en évidence la possibilité d'incorporer des fibres de sarments pour confectionner des matériaux bio-composites grâce à leur propriétés mécaniques (Ntalos et Grigoriou, 2002; El Achaby et al., 2018; David, 2019; Benito-González et al., 2020). D'ailleurs, des entreprises ont d'ores et déjà mis en avant ces propriétés en commercialisant du matériel viticole, tel que des piquets de vigne ou des agrafes biodégradables, fabriqué à partir de sarments (Elleham, 2004; Bidault, 2015; Vitis Valorem, 2020). D'autre part, la société Ecocep en Champagne a conçu des comportes et des coffrets en bois à base de souches de vigne montrant que leurs fibres sont également valorisables (Ecocep, 2020). A l'instar du reste de la biomasse lignocellulosique, les sarments peuvent être utilisés de manière traditionnelle et directe comme nourriture pour le bétail (Molina-Alcaide et al., 2008) ou comme fertilisant pour le sol (Lulakis et Petsas, 1995; Ozdemir et al., 2008). Leur comportement au feu en fait également de bons candidats pour une utilisation comme combustibles (Mendivil et al., 2013).

La plupart des voies de valorisation citées précédemment sont envisageables essentiellement grâce à la composition structurale (cellulose, hémicellulose et lignine) des sarments, représentant 80 % à 90 % de leur masse. Mais la biomasse en question contient aussi des composés dits « extractibles » car non-structuraux et récupérables par extraction à l'eau (chaude ou froide) ou à l'aide d'un solvant organique. Des données sont disponibles dans la littérature concernant le taux d'extractibles des sarments et le **Tableau 3** en référence certains. Ce taux varie de 2,8 % à 21 % de la masse des sarments en fonction du solvant utilisé (Ntalos et Grigoriou, 2002; Jiménez et al., 2006). Lorsque les sarments sont utilisés directement comme combustibles, fertilisants, matériaux ou nourriture pour le bétail, cette part d'extractibles n'est pas valorisée.

## **A.2. Polyphénols de la vigne**

### **A.2.1. Origine biologique**

La plupart des extractibles participent au métabolisme de la plante, entre autres comme métabolites secondaires, et avec une diversité de motifs propre à chaque organisme. Parmi ceux-ci, la famille des polyphénols regroupe plusieurs milliers de structures, rendant ces composés ubiquitaires dans le règne des plantes et les plus abondants chez la vigne (Larsson et al., 2005; Halbwirth et al., 2019). D'un point de vue chimique, les polyphénols sont caractérisés par la présence dans leur structure d'au moins un cycle aromatique portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles. Chez les plantes, le terme « polyphénols » fait référence aux polyphénols synthétisés par la voie du shikimate et du métabolisme des phénylpropanoïdes (Robards et Antolovich, 1997). En réponse à un stress biotique ou abiotique (stress hydrique, UV, attaques microbiennes, etc.), leur biosynthèse est alors activée par ces voies métaboliques et permet à l'organisme de se défendre (Vogt, 2010). En effet, en raison de l'incapacité des végétaux à se déplacer pour échapper à leurs prédateurs, les polyphénols jouent généralement le rôle de barrière défensive grâce à leurs propriétés

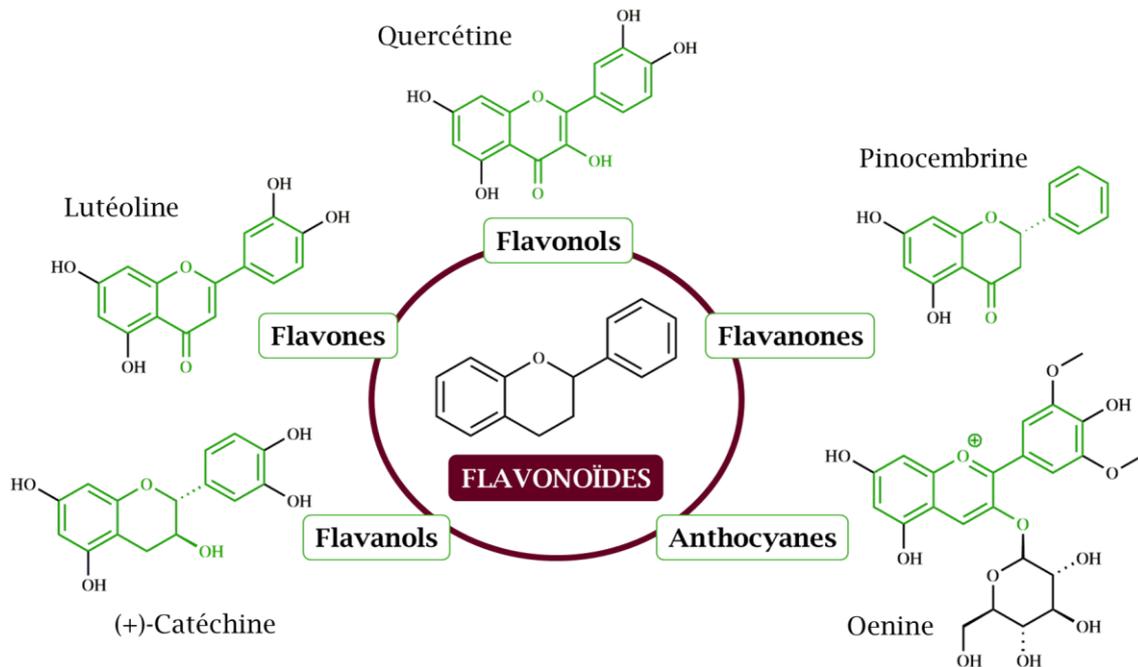
antibiotiques, antinutritionnelles et leur goût désagréable pour les herbivores (Daayf et Lattanzio, 2008).

### A.2.1. Classification des polyphénols

De nombreuses classifications des polyphénols sont possibles selon les auteurs et celles-ci tendent à évoluer au fil des découvertes de nouveaux composés. Cette famille de molécules peut cependant être divisée en deux catégories principales : les flavonoïdes et les non-flavonoïdes, auxquelles s'ajoute une catégorie à part, les tanins (Khanbabae et van Ree, 2001; Amor et al., 2018).

#### A.2.1.1. Flavonoïdes

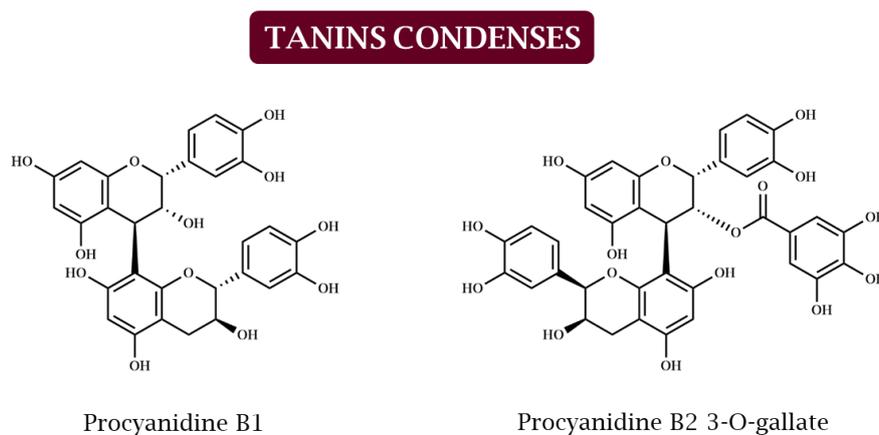
La structure générale de ces composés se caractérise par deux cycles aromatiques que relie trois carbones formant un motif C6-C3-C6 (**Figure 17**). Les flavonoïdes peuvent être subdivisés en diverses sous-classes dont les flavones, flavonols, flavanols, flavanones, flavanonols et les anthocyanes (Panche et al., 2016). Au sein des plantes, ces métabolites secondaires ont des rôles multiples, le plus connus étant de donner aux fleurs leurs pigments, du fait de leurs propriétés colorantes, et attirant les pollinisateurs. Cependant, ils sont présents dans toutes les parties de la plante où ils servent de molécules de signalisation, de protection face aux irradiations UV ou face aux attaques microbiennes, etc. (Takahashi et al., 1991; Dewick, 2009).



**Figure 17.** Structures des différentes sous-familles de flavonoïdes et exemples de composés présents dans la vigne. En vert le motif caractérisant la sous-famille.

### A.2.1.2. Tanins

Alors que les autres polyphénols sont classés d'après leur structure chimique, les tanins forment une catégorie mal définie puisqu'ils sont plutôt caractérisés par leur capacité à complexer les protéines et par leur masse moléculaire élevée (Hassanpour et al., 2011). Cette propriété de complexation permet à la plante qui le biosynthétise de se défendre face aux attaques des herbivores, des oiseaux et des insectes. Les tanins lui donnent un goût astringent désagréable et diminuent la biodisponibilité des protéines qu'elle contient et qui sont essentielles à la nutrition des herbivores (Robbins et al., 1987). Il existe deux sous-classes de tanins : les tanins condensés et les tanins hydrolysables. Les premiers, appelés également proanthocyanidines, sont parfois rangés dans la famille des flavonoïdes car ils sont constitués de plusieurs unités de catéchine, d'épicatéchine et de gallocatéchine (Bravo, 1998). Leur présence dans la vigne a été observée (**Figure 18**) (Wallis et Chen, 2012; Trad et al., 2017). Les tanins hydrolysables, doivent leur nom à leur capacité à libérer de l'acide gallique (gallotanin) ou acide élлагique (éllagitanin) en milieu acide. Néanmoins, cette sous-classe de tanins n'a pas été identifiée chez la vigne (Cebrián-Tarancón et al., 2018). Ces composés ont toutefois été retrouvés dans certains vins, du fait de leur élevage en fût de chêne. En effet, le chêne biosynthétise naturellement des tanins hydrolysables qui se retrouvent alors dans le bois des fûts et sont ensuite dissouts dans le vin durant le processus de vinification.

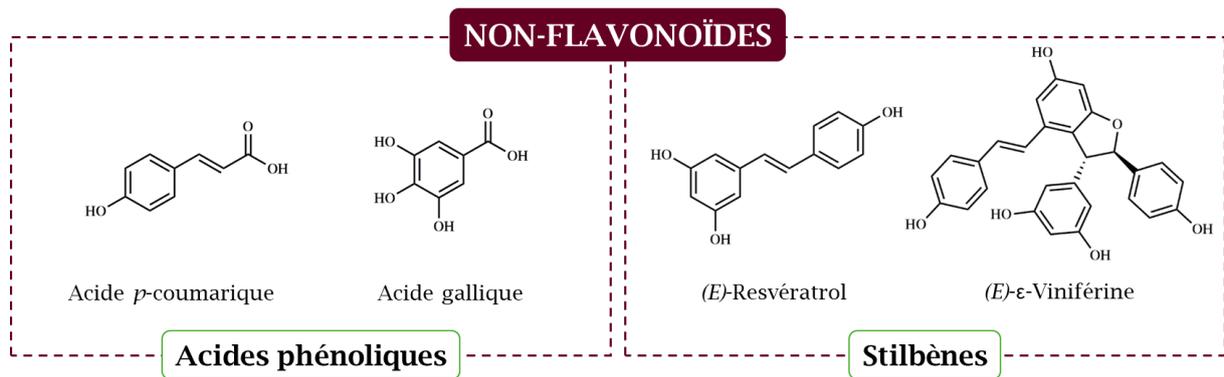


**Figure 18.** Structures de deux tanins condensés présents dans la vigne.

### A.2.1.3. Non-flavonoïdes : acides phénoliques et stilbènes

Les acides phénoliques sont composés d'au moins une fonction carboxylique et une fonction phénol (**Figure 19**). Ils sont généralement générés lors de la dégradation de la lignine ou des polymères constitutifs des membranes cellulaires (Rowe, 1989). Les stilbènes se caractérisent quant à eux par un motif 1,2-diphényléthylène avec pour la plupart d'entre eux plusieurs groupements hydroxyles (**Figure 19**) (Gorham, 1995). Ces composés se retrouvent uniquement chez certaines plantes comme la vigne, la cacahuète, le sorgho ou la renouée du Japon (Yu et al., 2005; Sobolev et al., 2006; Jeandet et al., 2010; Kovářová et al., 2010). Ces plantes ont la particularité d'exprimer la stilbène synthase, l'enzyme impliquée dans la

synthèse du bloc constitutif des stilbènes, le (*E*)-resvératrol, qui est ensuite métabolisé en une multitude de composés stilbénoides (Roubelakis-Angelakis, 2009). Les stilbènes joueraient à la fois le rôle de phytoalexines et de phytoanticipines chez la vigne (Langcake et Pryce, 1976, 1977a; Langcake, 1981; Sotheeswaran et Vinayagar, 1993). Les phytoalexines sont des composés synthétisés *de novo* par la plante pour la protéger, en réponse directe à un stress biotique ou abiotique (Rivière et al., 2012). Ces métabolites viennent ainsi renforcer les défenses de la plante déjà en place, constituées de phytoanticipines. Ces dernières sont des molécules de défense dites « constitutives », c'est-à-dire faisant partie du système de résistance passif de la plante (Benhamou et Rey, 2012).



**Figure 19.** Structures des deux sous-familles des non-flavonoïdes et exemples de composés présents dans la vigne.

### A.2.2. Voies de valorisation potentielles des polyphénols

De plus en plus d'intérêt est porté aux composés phénoliques bio-sourcés en raison de leurs propriétés cardio-protectrice, anti-cancéreuse et antidiabétique mais également en raison d'une demande croissante des sociétés pour davantage de produits naturels (Bravo, 1998; Abbas et al., 2017). Concernant plus spécifiquement la vigne, les propriétés organoleptique, nutritionnelle et antioxydante des polyphénols qu'elle contient sont depuis longtemps reconnues *via* la consommation de raisin et de vin. Les tanins qu'elle sécrète donnent au vin son astringence et ses stilbènes sont à l'origine du *French Paradox*, théorie selon laquelle le régime alimentaire français, riche en matières grasses et vins, protégerait des maladies cardio-vasculaires (Vidavalur et al., 2006). Compte tenu des quantités considérables de sarments générés sur le territoire français et inutilisés (voire détruits), cette biomasse est une piste intéressante pour l'obtention de polyphénols d'intérêt. De nombreuses études montrent effectivement que les sarments de vigne contiennent une grande diversité et des quantités non négligeables de polyphénols, dont les propriétés antioxydantes ont été confirmées (Sánchez-Gómez et al., 2014; Ju et al., 2016; Moreira et al., 2018; Escobar-Avello et al., 2019). D'ailleurs, de récents travaux mentionnent que sur les 183 composés phénoliques identifiés dans les différents organes de la vigne (racines, bois de charpente, sarments, tiges de raisin et feuilles), au moins 49 sont présents dans les sarments (Goufo et al., 2020).

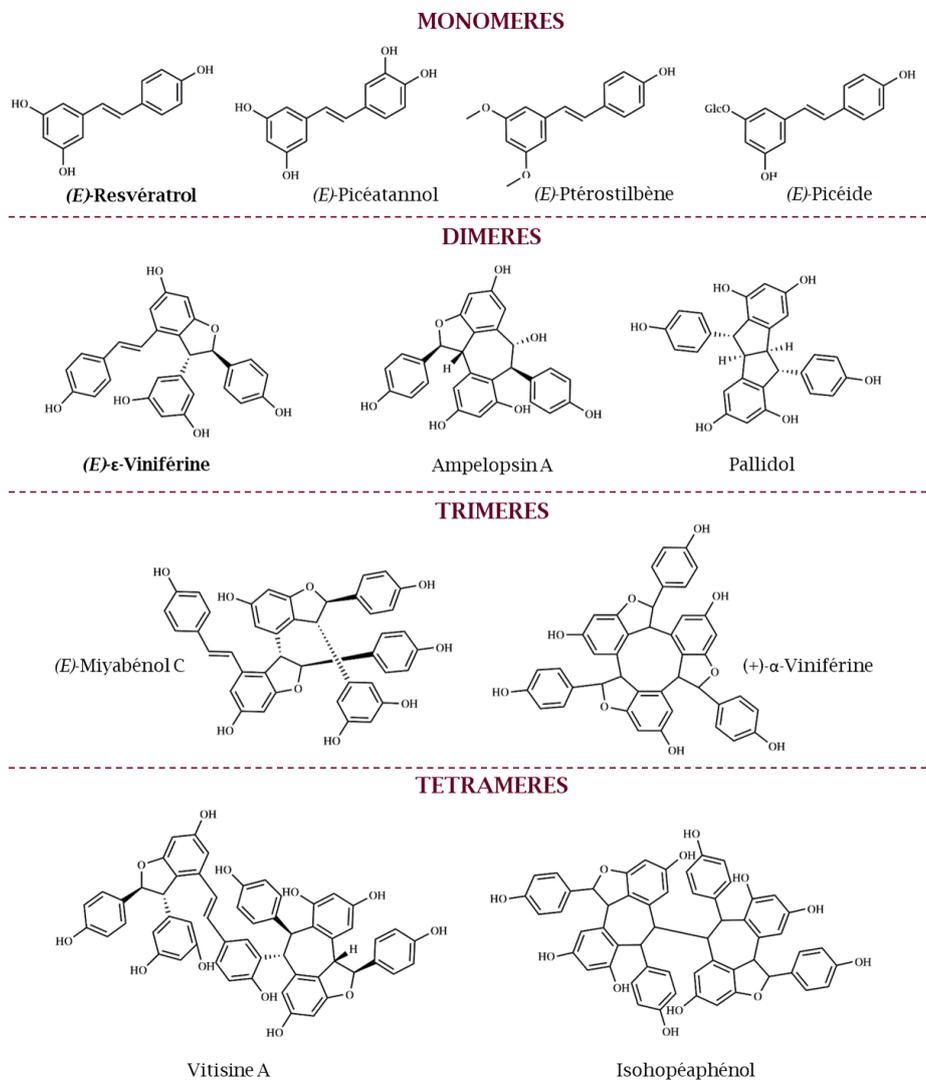
Parmi les polyphénols de la vigne, les stilbènes font l'objet d'une attention particulière en raison de leurs nombreuses propriétés, thérapeutiques notamment.

## B. Extraction de deux polyphénols d'intérêt à partir des sarments : le (*E*)-resvératrol et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine

### B.1. (*E*)-resvératrol et (*E*)- $\epsilon$ -viniférine

#### B.1.1. Découverte

Dans les années 1970 les travaux de Langcake et Pryce (1976) ont montré que des feuilles de vigne infectées par le pathogène responsable de la maladie de la pourriture grise, *Botrytis cinerea*, présentaient une fluorescence (longueur d'onde d'excitation : 336 nm) accrue au niveau de la zone encore saine adjacente à la zone infectée.



**Figure 20.** Structures chimiques de divers stilbènes présents dans la vigne (d'après Chastang (2014)).

Le composé majoritairement responsable de cette fluorescence a été identifié comme étant le (*E*)-resvératrol (Rsv), le monomère constitutif des stilbènes. L'année suivante, les mêmes auteurs mirent en évidence une nouvelle classe de phytoalexines chez la vigne, qu'ils nommèrent viniférines (Langcake et Pryce, 1977b). La (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf), un dimère du Rsv, est à son tour identifiée. Comme évoqué précédemment, les stilbènes font partie du système de défense de la vigne et leurs biosynthèses sont initiées suite à de nombreux stress (**CHAPITRE I, PARTIE 3, paragraphe A.2.1.3**). Cette famille regroupe de nombreux composés, structurés à partir du squelette moléculaire du Rsv (**Figure 20**).

Le Rsv et la Vf purs se présentent sous la forme de solides en conditions ambiantes mais dans la matrice cellulaire, ils sont complexés à d'autres composés modifiant leurs propriétés physico-chimiques. Leur distribution et leur localisation au sein des différentes parties de la vigne ne sont pas totalement élucidées. De récents travaux montrent néanmoins que le Rsv est davantage présent dans les parties aériennes tandis qu'une oligomérisation croissante des stilbènes est observée en descendant vers les organes souterrains (Nèmeth et al., 2017a; Gabaston et al., 2019). Dans les sarments, le Rsv se localise essentiellement dans le phloème, le tissu conducteur qui transporte la sève élaborée et qui se trouve plus ou moins à mi-chemin entre la moelle et l'écorce du bois de vigne (Wang et al., 2010; Houillé et al., 2015a). La Vf serait quant à elle davantage présente dans ces deux dernières parties de la plante.

### **B.1.2. Variabilité biologique**

En tant que matériel biologique, les sarments sont soumis à de nombreux paramètres influençant leur état physiologique et donc la production de leurs métabolites. Les teneurs en Rsv et en Vf sont donc variables d'une biomasse à une autre. Par exemple, certains cépages de vigne, tels que le Pinot Noir et le Gewurztraminer sont connus pour être riches en stilbènes, contrairement à d'autres, tels que le Grenache (Lambert et al., 2013; Rajha et al., 2014; Piñeiro et al., 2017). Les teneurs en Rsv de sarments d'un même cépage peuvent également varier du simple au double entre deux exploitations viticoles (Vergara et al., 2012). En effet, la biosynthèse des stilbènes est affectée par les conditions environnementales de culture, telles que l'exposition aux UV, la pluviométrie, la composition du sol, les pratiques viticoles, la pression fongique, etc. (Keller et al., 2000; Cavaliere et al., 2010; Guerrero et al., 2010; Acuña-Avila et al., 2016; Houillé et al., 2015a; Del-Castillo-Alonso et al., 2016).

### **B.1.3. Voies de valorisation du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine et sources d'obtention**

Le Rsv et la Vf possèdent de nombreuses propriétés ayant un intérêt pour une démarche de valorisation. Il a notamment été démontré qu'ils peuvent agir comme antioxydants, anticancéreux, anti-inflammatoires, cardio- et hépato-protecteurs, antifongiques, conservateurs dans le vin, etc. (Billard et al., 2002; Privat et al., 2002; Romain et al., 2012; Schnee et al., 2013a; Guerrero et al., 2016a; Raposo et al., 2016; Sawda et al., 2017; Shaito et

al., 2020). L'utilisation du Rsv et de la Vf pour l'élaboration de nouveaux traitements thérapeutiques est encore à l'état de tests précliniques mais certains de leurs effets sont d'ores et déjà exploités. En effet, les deux molécules sont utilisées comme ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, sous forme purifiée ou d'extrait enrichi, pour la formulation de cosmétiques ou comme compléments alimentaires (Rombi, 1999; Vercauteren et Salmi, 2012). Au niveau industriel, le Rsv peut être obtenu par extraction des rhizomes de Renouée du Japon, de la peau et de la pulpe des raisins ou par synthèse chimique tandis que la Vf est, à notre connaissance, majoritairement synthétisée à partir de Rsv (Farina et al., 2006; Singh et al., 2015; Chen et al., 2016; Lindgren et al., 2016). Les biotechnologies telles que la culture de cellules de vigne ou la fermentation enzymatique sont également des procédés de production de stilbènes prometteurs (Chastang, 2014; Tisserant et al., 2016). Les sociétés Caudalie et Actichem produisent également des extraits enrichis en stilbènes, obtenus à partir de sarments, pour l'élaboration de produits cosmétiques et d'ingrédients naturels (Izard et Fourneron, 2001; Vercauteren et Salmi, 2012).

De nombreuses méthodes pour extraire le Rsv et la Vf à partir des sarments ont été étudiées compte tenu du potentiel de cette biomasse. Les deux stilbènes peuvent ainsi représenter à eux seuls jusqu'à 6 % de la masse des sarments, soit un tiers de la masse d'extractibles (Jiménez et al., 2006; Houillé et al., 2015b; Soum et al., 2015; Piñeiro et al., 2017). Les méthodes d'extraction pour obtenir le Rsv et la Vf à partir des sarments peuvent être scindées en deux catégories : les techniques dites « conventionnelles » et les techniques dites « non-conventionnelles » ou « émergentes ». Dans les deux cas, l'extraction du Rsv et de la Vf s'effectue à partir d'un broyat plus ou moins grossier de sarments, dont la granulométrie varie de quelques centièmes de millimètres à quelques centimètres. L'extraction conventionnelle désigne les extractions ayant recours à une macération du broyat dans un solvant avec ou sans agitation, sous pression atmosphérique et à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant. Cette technique sert également de base pour étudier l'influence des divers paramètres d'extraction tels que le solvant, la température, le ratio solvant/broyat, etc., sur l'efficacité d'extraction des composés d'intérêt. L'extraction non-conventionnelle fait quant à elle référence à l'emploi de technologies d'activation comme les ultrasons ou les micro-ondes qui peuvent, dans certains cas, repousser les limites rencontrées en extraction conventionnelle.

## **B.2. Extraction**

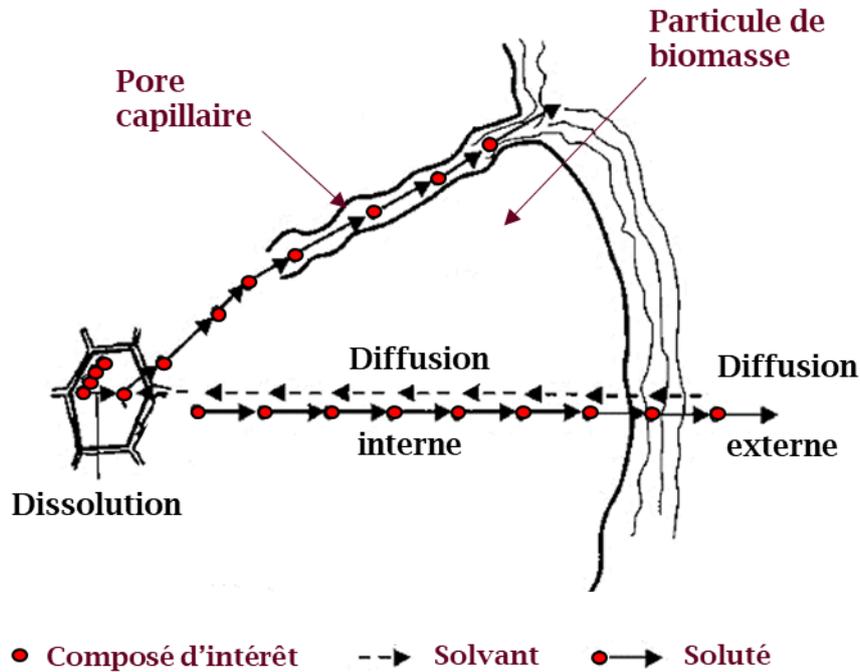
### **B.2.1. Extraction solide-liquide : aspects théoriques**

#### **B.2.1.1. Principe**

La méthode classique pour extraire le Rsv et la Vf des sarments est l'extraction solide-liquide dite « conventionnelle ». Cette méthode repose sur la dissolution d'un composé d'intérêt, en l'occurrence le Rsv ou la Vf, dans une phase liquide afin de le séparer d'un solide ou d'un mélange de solides, en l'occurrence le broyat de sarments (Varzakas et Tzia, 2014). Les

principales étapes de l'extraction solide-liquide d'un composé, nommé composé A pour l'exemple, se décomposent de la manière suivante (**Figure 21**) :

1. Diffusion du solvant au travers de la structure poreuse de la matrice solide ;
2. Dissolution du composé A à extraire dans le solvant : formation du soluté ;
3. Diffusion du soluté de l'intérieur vers la surface de la matrice solide ;
4. Migration du soluté de la surface externe du matériau solide vers le solvant environnant : formation de l'extrait par dilution du soluté.



**Figure 21.** Schéma des principales étapes du processus d'extraction solide-liquide d'un composé d'intérêt à partir d'un broyat de biomasse (d'après Aguilera (2003)).

Au cours de l'étape 2 de ce processus, le solvant dissout une certaine quantité de composé A et cette quantité dépend de l'affinité de ce dernier pour les deux milieux considérés. La capacité du solvant à dissoudre le composé A se traduit par la relation suivante (Cacace et Mazza, 2003) :

$$K_A = \frac{x_{A_{\text{solvant}}}}{x_{A_{\text{solide}}}} \quad (5)$$

Avec  $K_A$  représentant la constante d'équilibre, ou coefficient de partage de A,  $x_{A_{\text{solvant}}}$  la fraction massique du composé A dissout dans le solvant et  $x_{A_{\text{solide}}}$  la fraction massique de A dans le solide.

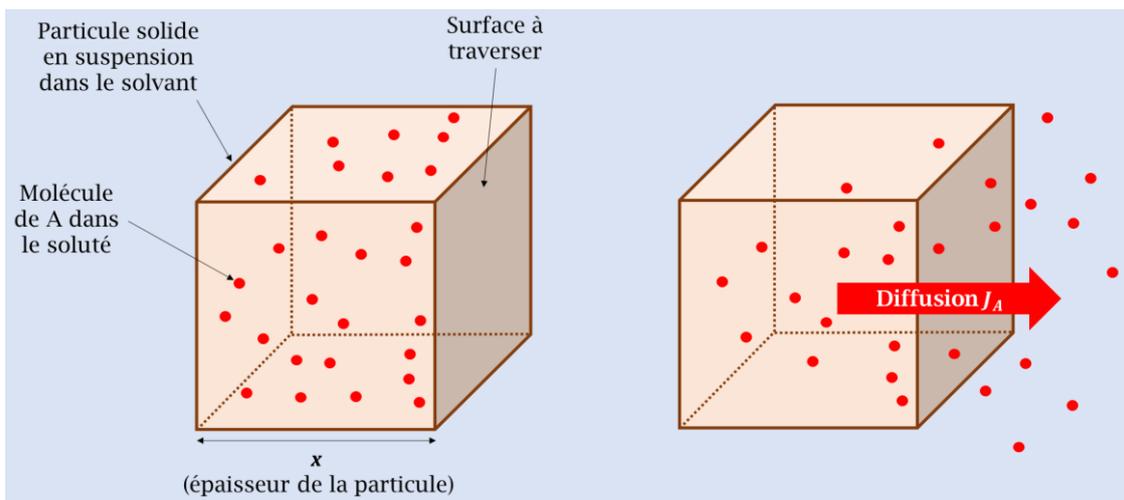
L'équation (5) montre que plus  $K_A$  est grand et plus le composé A est dissout dans le solvant. La valeur de  $K_A$  est ainsi dictée par le choix du solvant et de la température

d'extraction. L'équation (5) montre quelle quantité du composé A est extraite du solide mais pas la vitesse avec laquelle s'effectue cette opération.

Pour les extractions de biomasse, c'est l'étape 3 de la Figure 21, décrivant la diffusion du soluté de l'intérieur du solide vers sa surface, qui est généralement l'étape limitante pour atteindre la constante d'équilibre  $K_A$ . L'étape 3 est détaillée sur la Figure 22. La diffusion du composé A, également appelée flux molaire, peut être définie comme la quantité du composé A qui traverse une surface par unité de temps. Ce phénomène est décrit par la première loi de Fick (Fick, 1855).

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (6)$$

Avec  $J_A$  représentant la diffusion du composé A exprimée en  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ,  $D_A$  le coefficient de diffusion de A exprimé en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $\frac{\partial C_A}{\partial x}$  le gradient de concentration de A entre les deux milieux variant avec la distance  $x$  et exprimé en  $\text{mol.m}^{-4}$ . Le signe négatif donne un flux positif étant donné que le gradient de concentration s'effectue de la concentration la plus élevée vers la concentration la plus faible (gradient négatif).



**Figure 22.** Représentation schématique de l'étape de diffusion du soluté de l'intérieur vers l'extérieur d'une particule solide.

Cette loi est valable pour des états stationnaires, c'est-à-dire lorsque la concentration ne varie plus avec le temps. Pour un état non-stationnaire, tel qu'à l'état initial du processus d'extraction, la variation de la concentration de A en fonction de la distance  $x$  varie également en fonction du temps  $t$ . La seconde loi de Fick illustre cette dépendance *via* l'introduction de dérivées secondes à l'équation (6) (Fick, 1855) :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (7)$$

Le coefficient de diffusion, ou diffusivité,  $D_A$ , peut être prédit à partir de l'équation de Stokes-Einstein (Edward, 1970):

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta r_A} \quad (8)$$

Avec  $k$  représentant la constante de Boltzmann exprimée en  $\text{kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ,  $T$  la température absolue exprimée en K,  $\eta$  la viscosité du solvant exprimée en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $r_A$  le rayon du composé A exprimé en m. Les coefficients de diffusion pour l'extraction de composés à partir de biomasse sont typiquement de l'ordre de  $9,3.10^{-12}$  à  $7,2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  (Schwartzenberg et Chao, 1982). La prédiction du coefficient de diffusion  $D_A$ , grâce à l'équation (8), reste théorique et ne montre pas sa dépendance aux conditions expérimentales et, notamment, à la géométrie et à la microstructure du solide extrait (Tzia et Liadakis, 2003). De ce fait, le coefficient de diffusion est souvent déterminé empiriquement grâce aux lois de Fick (équations (6) et (7)) et est alors qualifié de coefficient de diffusion « apparent » (Karacabey et Mazza, 2008). Le terme « apparent » fait référence au fait qu'il reflète les conditions expérimentales dans lesquelles il a été déterminé.

Les équations (5) à (8) mettent en évidence que quatre paramètres principaux influencent la qualité (quantité de matière et vitesse d'extraction) d'une extraction solide-liquide : le solvant, la température, la granulométrie du solide et la ratio solvant/broyat (Shi et al., 2016).

### **B.2.1.2. Paramètres influençant l'efficacité d'extraction**

#### **B.2.1.2.1. Composition du solvant**

La composition du solvant intervient à la fois sur la quantité de composé extrait de la matrice solide (équation (5)) et sur la vitesse à laquelle s'effectue l'extraction (équations (6) à (8)). La quantité de composé dissout dépend de sa solubilité dans le solvant d'extraction. Les paramètres de solubilité, établis par Hildebrand et Scott (1951) et Hansen (1967), permettent de choisir un solvant approprié afin de solubiliser le composé d'intérêt. Les propriétés de solubilité sont liées aux forces de cohésion des molécules, à savoir, les forces de dispersion de London, les forces de polarité de Keesom et les forces de liaison hydrogène qui forment ensemble un espace tridimensionnel, appelé volume de solubilité. Si le volume de solubilité d'un solvant est compris dans celui du composé à extraire, il est alors capable de le dissoudre. Le solvant ne doit pas réagir avec le composé à extraire et doit aussi posséder une viscosité  $\eta$  faible pour assurer une diffusion efficace et rapide du soluté (Shi et al., 2016). Dans l'idéal, le solvant choisi génère une altération de la composition structurale du solide afin d'y pénétrer plus facilement. D'un point de vue opérationnel, le solvant idéal doit être peu coûteux et non dangereux (non explosif et non inflammable). Enfin, il doit être non toxique pour l'Homme et l'environnement et, en accord avec les douze principes de la Chimie Verte, sa réutilisation doit être possible pour des extractions successives (Anastas et Warner, 1998).

### B.2.1.2.2. Température du milieu

La température intervient aussi bien sur la constante d'équilibre  $K_A$  (équation (5)) que sur le coefficient de diffusion  $D_A$  (équation (8)). De manière générale, l'élévation de la température entraîne une meilleure solubilité du composé dans le solvant car elle modifie les forces de cohésion moléculaires mentionnées précédemment (Hildebrand et Scott, 1951). Dans certains cas, elle favorise aussi la déstructuration de la biomasse en permettant la liquéfaction des composés structuraux, libérant ainsi les composés d'intérêt (Poletto, 2017). De plus, l'augmentation de la température réduit la viscosité du solvant favorisant sa diffusion au sein de la matrice (Shi et al., 2016). La température doit cependant être adaptée au point d'ébullition du solvant et, surtout, à la thermostabilité du composé à extraire.

### B.2.1.2.1. Granulométrie du solide

La taille des particules du solide à extraire joue aussi un rôle crucial dans la vitesse d'extraction. Selon les équations de Fick (6) et (7), plus le solide est fin (avec  $x$  petit) et plus la diffusion sera rapide. Etant donné que l'étape limitante est celle de la migration du soluté vers l'extérieur du solide à travers ses pores, le soluté migre d'autant plus rapidement que le volume des particules à traverser est petit. Les particules de plus petites tailles possèdent également une surface de contact avec le solvant plus grande mais peuvent s'agglomérer et ainsi diminuer la pénétration du solvant dans la matrice (Meireles, 2008).

### B.2.1.2.2. Ratio solvant/solide

Les équations de Fick (6) et (7) montrent que l'une des forces motrices de la diffusion est le gradient de concentration du composé A,  $\frac{\partial C_A}{\partial x}$ , entre les deux milieux espacés d'une distance  $x$ . Plus le ratio solvant/solide, et donc le gradient de concentration, est important, et plus la diffusion est rapide (Shi et al., 2016). Néanmoins, un volume de solvant plus élevé nécessite davantage de traitement en aval du processus d'extraction. La sélection d'un ratio solvant/solide approprié, combinant efficacité d'extraction et faibles impacts financier et environnemental, est donc préférable.

**Tableau 4. Différentes conditions d'extraction conventionnelle du Rsv et de la Vf à partir de sarments et masses extraites associées.**

Entrée	Cépage des sarments	Conditions de préparation des sarments	Conditions d'extraction	Masses extraites (mg.kg <sup>-1</sup> )		Référence
				Rsv	Vf	
1	Pinot Noir	Séchés (45 °C) 48 h Broyés < 1 mm	Éthanol/eau 70:30 (v/v) 8 mL.g <sup>-1</sup> 30 min, ta <sup>a</sup> (3 fois)	3450	1300	Rayne et al. (2008)
2	Pinot Noir	Séchés Broyés ~ 0,26 mm	Éthanol/eau 80:20 (v/v) 125 mL.g <sup>-1</sup> 30 min, 60 °C, agitation	3850	1250	Karacabey et Mazza (2008)
3	Horoz karasi	Séchés (40 °C) jusqu'à masse constante Broyés < 1 mm	Éthanol/eau 60:40 (v/v) 20 mL.g <sup>-1</sup> 30 min, 80 °C, agitation	0,0394	-	Çetin et al. (2011)
4	Pinot Noir	Coupés en morceaux et séchés (40 °C) 5 jours Broyés < 0,75 µm	Acétone/eau 60:40 (v/v) 50 mL.g <sup>-1</sup> Une nuit, ta	1526	3737	Lambert et al. (2013)
5	Airen	Séchés (ta) 72 h jusqu'à 6,5 % d'humidité Broyés < 0,42 mm	Eau 5 mL.g <sup>-1</sup> 60 min, 100 °C	29	-	Sánchez-Gómez et al. (2014)
6	Cabernet Franc	Coupés en sections de 10 cm et stockés 10 semaines à 20 °C Broyés < 1 mm et lyophilisés	Éthanol/eau 60:40 (v/v) 20 mL.g <sup>-1</sup> 30 min, 83 °C, 1400 rpm <sup>b</sup>	6384	-	Houillé et al. (2015b)
7	Cabernet Moravia	Séchés (ta) 2.5 mois et lyophilisés Broyés < 1 mm	Soxhlet, méthanol 67 mL.g <sup>-1</sup> 10 cycles, 2-3 h, reflux	5170,5	1822,8	Soural et al. (2015)
8	Gewurztraminer	Coupés en petits morceaux et séchés (40 °C) jusqu'à masse constante Broyés	Acétone/eau 60:40 (v/v) 50 mL.g <sup>-1</sup> Une nuit, ta	317	2810,44	Guerrero et al. (2016)
9	Tinta Roriz	Séchés (50 °C) 24 h Broyés < 1 mm	Éthanol/eau 50:50 (v/v) 40 mL.g <sup>-1</sup> 2 h, 55 °C, 100 rpm	1330	-	Moreira et al. (2018)
10	Pool of Grenache, Mencia et Albarino	Stockés (ta, dans l'obscurité) Broyés < 2 mm	Soxhlet, éthanol/eau 50:50 (v/v) 20 mL.g <sup>-1</sup> 45 cycles, 3 h, reflux	1875	1855	Rodríguez-Cabo et al. (2018)
11	Cabernet Moravia	Séchés (ta) 4 mois Broyés < 0,5 mm Humidifiés avec de l'eau (11,2 %)	Soxhlet, éthanol 46 mL.g <sup>-1</sup> 8 h, reflux	2310	1560	Zachová et al. (2018)
12	Loureiro	Séchés (ta) Broyés < 8 mm	Éthanol/eau 60 :40 (v/v) 40 mL.g <sup>-1</sup> 60 min, 60 °C	146	-	Jesus et al. (2019)

<sup>a</sup> ta : température ambiante, <sup>b</sup> rpm : rotation par minute.



### B.2.1. Paramètres d'extraction du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments

L'extraction du Rsv et de la Vf à partir des sarments obéit aux principes de diffusion. De manière générale, les travaux portant sur l'extraction des deux stilbènes à partir des sarments de vigne n'abordent pas ces considérations physiques et mathématiques et étudient uniquement l'impact direct de chaque paramètre sur les masses extraites. Le **Tableau 4** inventorie les masses de Rsv et de Vf extraites à partir des sarments en conditions d'extraction conventionnelles d'après les informations disponibles dans la littérature. La masse de Rsv ou de Vf extraite à partir de sarments (en masse sèche) est exprimée en  $\text{mg}(\text{Rsv})\cdot\text{kg}^{-1}$  ou  $\text{mg}(\text{Vf})\cdot\text{kg}^{-1}$ .

#### B.2.1.1. Solvants

L'une des premières études ayant proposé l'utilisation des sarments comme source de Rsv et de Vf date de 2008 (Rayne et al., 2008). Ces travaux montrent l'impact de divers solvants d'extraction tels que différents alcools, l'acétone, l'éther diéthylique, l'acétonitrile, des mélanges, etc., sur les quantités de Rsv et de Vf extraites à partir d'un broyat de sarments de Pinot Noir. Les solvants ont ensuite été classés selon leur constante diélectrique  $\epsilon$ , représentant leur capacité à séparer les charges et donc, dans le cas présent, à séparer les composés de la matrice cellulaire à laquelle ils sont associés naturellement. Les auteurs montrent que, pour une extraction de 30 min à température ambiante, le mélange éthanol/eau 80:20 (v/v) est le plus efficace avec des masses atteignant  $3450 \text{ mg}(\text{Rsv})\cdot\text{kg}^{-1}$  et  $1300 \text{ mg}(\text{Vf})\cdot\text{kg}^{-1}$  (**Tableau 4 entrée 1**). Cette performance serait due aux capacités conjointes du solvant à dissocier les polyphénols de leur matrice ( $36 < \epsilon < 42$ ) et à former avec eux des liaisons hydrogènes, favorisant ainsi leur extraction. D'autres travaux, plus récents, ont porté sur la détermination des paramètres de solubilité, de Hildebrand et Scott (1951) et de Hansen (1967), du Rsv et de différents solvants d'extraction (Al balkhi et al., 2016). Les résultats ont montré que l'éthanol et le méthanol font partie des solvants les plus efficaces pour solubiliser le Rsv (Al balkhi et al., 2016). Les alcools sont aussi connus pour modifier la perméabilité des membranes cellulaires, conduisant à leur déstructuration et favorisant ainsi la pénétration du solvant dans la matrice (Patra et al., 2006; Ingólfsson et Andersen, 2011). L'eau est souvent considérée comme le solvant le plus « vert » qui soit mais les polyphénols sont généralement peu solubles dans ce solvant du fait de leur structure aromatique. En revanche, un léger ajout d'eau à l'éthanol favorise leur extraction par rapport à l'alcool pur (Rayne et al., 2008). En effet, l'eau permettrait d'affaiblir les liaisons hydrogènes qui s'établissent entre les polyphénols et les protéines de la matrice, augmentant ainsi la basicité du milieu et donc l'ionisation des composés d'intérêt (Conway et Barradas, 1966; Sabir et al., 1974). Bien que, d'après les travaux de Rayne et al. (2008), le diméthylformamide et le mélange diméthylsulfoxyde/acétone 54:46 (v/v) donnent des résultats similaires, l'utilisation d'alcool est favorisée dans la plupart des études portant sur l'extraction du Rsv et de Vf à partir des sarments de vigne (**Tableau 4**).

Outre son efficacité, cette prédominance résulte probablement de sa toxicité moindre et de son prix attractif.

#### **B.2.1.1. Ratio solvant/broyat**

En raison de l'impact environnemental et des coûts engendrés par le recours à de grands volumes de solvant, évaluer le volume minimum requis pour une efficacité d'extraction optimale est nécessaire. Selon les principes de diffusion (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **B.2.1**), l'augmentation du ratio solvant/broyat, appelé parfois « hydromodule » et exprimé en volume de solvant par masse de broyat ( $\text{mL.g}^{-1}$ ), améliore la diffusion au sein d'une extraction solide-liquide (Cacace et Mazza, 2003). Pour une extraction de composés phénoliques à partir de marc de raisin, il a en effet été démontré que l'augmentation de ce ratio de  $1 \text{ mL.g}^{-1}$  à  $5 \text{ mL.g}^{-1}$  entraîne une augmentation des masses de polyphénols totaux (TPC pour *Total Polyphenols Content*) extraites de 60 % (Pinelo et al., 2005). Il existe très peu de travaux ayant testé ce facteur pour l'extraction du Rsv et de la Vf à partir des sarments. L'un d'entre eux montre qu'une augmentation du ratio solvant/broyat de  $36,8 \text{ mL.g}^{-1}$  à  $103,6 \text{ mL.g}^{-1}$  n'a aucune influence mais aucun ratio plus faible n'a été étudié (Karacabey et Mazza, 2008).

#### **B.2.1.2. Température**

La température a un rôle prépondérant dans les procédés d'extraction puisque son augmentation améliore généralement la diffusion et la solubilité des composés à extraire de la matrice, à condition que ces derniers ne soient pas thermosensibles. Des analyses thermogravimétriques sous flux de  $\text{N}_2$  et de  $\text{O}_2$  révèlent que le Rsv est stable jusqu'à  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'état solide (Silva et al., 2017). Une des limites évidentes des systèmes conventionnels à pression ambiante est la température d'ébullition du solvant qui fixe la valeur maximale de la température d'extraction. Pour un mélange éthanol/eau en proportions diverses, le maximum se situe donc entre  $78 \text{ }^\circ\text{C}$  (température d'ébullition de l'éthanol 100 %) et  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (température d'ébullition de l'eau 100 %). Alors qu'augmenter la température d'extraction de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  entraîne une augmentation de la masse de Rsv extraite de 24 %, une élévation de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  permettrait une hausse de 130 % (Romero-Pérez et al., 2001; Karacabey et Mazza, 2008). Les résultats d'études portant sur l'extraction du Rsv et de la Vf en conditions non conventionnelles, sous pression notamment, montrent que les deux stilbènes sont stables en solution jusqu'à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (voire  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  pour la Vf) mais pour des durées de l'ordre de quelques minutes à une heure maximum (Romero-Pérez et al., 2001; Liazid et al., 2007; Karacabey et Mazza, 2008; Karacabey et al., 2012; Piñeiro et al., 2013; Planinić et al., 2015; Piñeiro et al., 2016; Zachová et al., 2018). D'autres travaux montrent qu'une exposition prolongée d'une solution de Rsv pur à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  entraîne sa dégradation complète en seulement dix jours (Zupančič et al., 2015). Très récemment, il a été démontré que, dans des extraits lyophilisés, le Rsv et la Vf se dégradent deux fois plus vite lorsqu'ils sont conservés à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  par rapport à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Esparza et al., 2020). Ces différentes observations suggèrent que les températures

élevées, jusqu'à 100-140 °C, ont un effet favorable sur l'extraction des deux stilbènes mais uniquement pour une durée d'extraction courte, de l'ordre de 60 min maximum. Quoiqu'il en soit, les températures d'extraction présentées dans le **Tableau 4** sont limitées par la température d'ébullition du solvant à pression ambiante et ne dépassent donc jamais 100 °C, température d'ébullition de l'eau.

### **B.2.1.3. Granulométrie du broyat**

D'après les principes de diffusion (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **B.2.1**), diminuer la taille des particules du solide permet d'améliorer la diffusion, et donc les quantités extraites. Néanmoins, la littérature est pauvre en travaux ayant porté sur l'impact de ce paramètre sur l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments. Le brevet de la société Valagro montre que, pour une diminution de la taille des particules de 8 mm à 4 mm, les teneurs en Rsv et Vf augmentent de 6440 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> à 8170 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et de 387 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> à 915 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> respectivement (Soum et al., 2015). Ces résultats sont cohérents avec les principes de diffusion mais les travaux n'ont pas investigué de granulométrie plus fine que 1 mm.

### **B.2.1.4. Lumière et pH**

Les polyphénols étant des composés ionisables du fait de leurs fonctions hydroxyles, le Rsv et la Vf sont sensibles aux variations de pH. Les valeurs des trois pKa du Rsv ne sont pas clairement définies mais se situeraient toutes au-delà de 8, indiquant qu'une forme anionique s'établit en conditions alcalines (López-Nicolás et García-Carmona, 2008). La déprotonation de sa (ses) fonction(s) hydroxyle(s) entraîne une auto-oxydation du composé ainsi que sa polymérisation voire dégradation (Francioso et al., 2014). Ce phénomène de dégradation à pH > 7 a été observé au cours de plusieurs travaux (Robinson et al., 2015; Zupančič et al., 2015) alors qu'il est stable pendant 28 jours à pH compris entre 1 et 7 (Trela et Waterhouse, 1996). Ceci expliquerait d'ailleurs les masses de Rsv extraites très faibles (24 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup>, **Tableau 5, entrée 3**) obtenues par certaines expérimentations conduites sur un broyat de sarments traité avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (Rajha et al., 2014). Concernant la Vf, le peu de données existantes suggère que le dimère est moins sujet à la dégradation à pH > 7 que le Rsv (Willenberg et al., 2012).

Les stilbènes sont également connus pour être photosensibles (Camont et al., 2009; Willenberg et al., 2012; Silva et al., 2013). Le Rsv, sous l'effet de la lumière (UV-Visible et UV) s'isomérisé en l'espace de quelques heures en (*Z*)-resvératrol. La Vf subit également cette isomérisation ((*Z*)- $\epsilon$ -viniférine) sous l'effet des mêmes rayonnements lumineux (Courtois et al., 2019; Kosović et al., 2020). Sous lumière fluorescente, la conservation en vials ambrés d'extraits solides de Rsv et Vf permet de préserver environ 70 % des deux stilbènes pendant six mois alors qu'en vials transparents il ne reste plus que la moitié du Rsv et un tiers de la Vf (Esparza et al., 2020). Les isomérisations des deux composés entraîneraient une perte de

certaines de leurs propriétés curatives, d'où la nécessité d'éviter l'exposition à la lumière directe lors du processus d'extraction et du traitement des extraits pour l'optimiser.

#### **B.2.1.5. Durée d'extraction**

Au regard des principes de diffusion (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **B.2.1**), il n'est pas possible de donner une valeur précise de la durée optimale pour l'extraction du Rsv et de la Vf puisqu'elle dépend de la vitesse de diffusion qui, elle-même, dépend de tous les autres paramètres d'extraction. Néanmoins, il est à noter qu'une exposition trop longue à pH alcalin ou à la lumière est défavorable à la stabilité de ces composés. Entre autres, alors qu'une macération de quatre jours de broyat de sarments à température ambiante dans de l'acétone multiplie par cinq les masses de Rsv et de Vf extraites par rapport à huit heures de macération, une dégradation ou une isomérisation des composés est observée après sept jours (Soural et al., 2015; Zupančič et al., 2015).

### **B.2.2. Procédés d'extraction non-conventionnels du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments : l'exemple des ultrasons**

#### **B.2.2.1. Vous avez dit « non-conventionnelle » ?**

Dans le domaine de la médecine, l'adjectif « non-conventionnelles » qualifie des techniques dont l'efficacité n'a pas été suffisamment démontrée et/ou qui ne font pas l'objet d'usage courant puisque relativement nouvelles. Dans le domaine de l'extraction, les méthodes d'activation non-conventionnelles regroupent généralement des techniques développées pour outrepasser les limitations rencontrées par les expérimentateurs lors des extractions « classiques ». Elles sont souvent liées à la notion d'éco-extraction visant à « *concevoir des procédés d'extraction permettant de réduire la consommation énergétique, d'utiliser des solvants alternatifs [...], tout en garantissant un produit ou un extrait de qualité* » (Chemat, 2015). Les méthodes d'activation non-conventionnelles les plus courantes sont les ultrasons, les micro-ondes ou les techniques d'extraction sous pression ou supercritique mais la plupart sont déjà anciennes (Richards et Loomis, 1927; Young, 1995; Vilarem et al., 1997; Azmir et al., 2013). Elles ont d'ailleurs été testées pour l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments et des exemples de procédés, issus de la littérature et des brevets, sont présentés dans le **Tableau 5** et le **Tableau 6**. L'emploi des ultrasons s'avère être une technologie prometteuse pour extraire de nombreux composés d'intérêt à partir de biomasse (Chatel et al., 2014; Rombaut et al., 2014; Chemat et al., 2017). Cette technique est décrite plus en détail dans les paragraphes suivants.

**Tableau 5. Différentes conditions d'extraction non-conventionnelles du Rsv et de la Vf à partir de sarments de vigne et masses extraites associées.**

Entrée	Cépage	Conditions de préparation des sarments	Conditions d'extraction	Masses extraites (mg.kg <sup>-1</sup> )		Référence
				Rsv	Vf	
<b>Extractions sous ultrasons (US)</b>						
1	Gewurztraminer	Stockés (ta <sup>a</sup> , dans l'obscurité) 2-4 mois Broyés < 0,84 mm	Éthanol/eau 80:20 (v/v) 8 mL.g <sup>-1</sup> 5 min, bain à US 50 kHz, ta 4 fois	3275-6533	700-824	Vergara et al. (2012)
2	Muscat <i>Vitis amurensis</i>	Lyophilisés Broyés < 0,42 mm	Méthanol 15 mL.g <sup>-1</sup> 25 min, sonde US 60 kHz Puis 2 fois avec 10 mL	18,9	-	Ji et al. (2014)
3	Grenache Blanc	Coupés en cylindres de 10×5 mm Séchés à 91 %	Eau avec 0,1 M de NaOH 20 g.g <sup>-1</sup> 180 min, 50 °C, sonde US 24 kHz, 400 W	24	-	Rajha et al. (2014)
4	Malbec	Coupés en morceaux et lyophilisés Broyés	Éthanol/eau 60:40 (v/v) 40 mL.g <sup>-1</sup> 10 min, 75 °C, sonde US 24 kHz, 200 W	664,9	2253,9	Piñeiro et al. (2016)
5	Pinot Noir	Coupés en morceaux (10-20 cm), stockés (ta, dans l'obscurité) 6 mois et lyophilisés Broyés < 1,5 mm	Éthanol/eau 80:20 (v/v) 10 mL.g <sup>-1</sup> 5 min, bain à US 20 kHz, 80 W 4 fois	1908	2790	Ewald et al. (2017)
6	Pinot Noir	Coupés en morceaux de 25 cm, stockés (chambre climatisée) 75 jours 60 % d'humidité relative et lyophilisés Broyés	Éthanol/eau 80:20 (v/v) 8 mL.g <sup>-1</sup> 5 min, bain à US 50 kHz, ta 4 fois	5453	-	Sáez et al. (2018)
<b>Extractions sous micro-ondes</b>						
7	Cabernet Moravia	Séchés (ta) 2,5 mois et lyophilisés Broyés < 1 mm	Méthanol 33 mL.g <sup>-1</sup> Rampe de 20 min, 10 min d'irradiation, 150 W	5505,7	1962,5	Soural et al. (2015)
8	Gewurztraminer	Coupés en morceaux et lyophilisés Broyés	Éthanol/eau 80:20 (v/v) 125 mL.g <sup>-1</sup> 5 min (et 2 min de préchauffage), 125 °C, 750 W, 3300 rpm <sup>b</sup>	5361	2567	Piñeiro et al. (2017)
9	Tinta Roriz	Séchés (50 °C) 24 h Broyés < 1 mm	Éthanol/eau 60:40 (v/v) 200 mL.g <sup>-1</sup> 20 min, 100 °C, 1500 W	1360	-	Moreira et al. (2018)
10	Loureiro	Séchés (ta) Broyés < 8 mm	Éthanol/eau 60:40 (v/v) 40 mL.g <sup>-1</sup> 10 min, 60 °C, 1450 W	336	-	Jesus et al. (2019)

Tableau 5. (suite et fin).

Extractions sous pression						
11	Pinot Noir	Lyophilisés Broyés ~ 0,26 mm	Éthanol/eau 25:75 (v/v) 30 mL.g <sup>-1</sup> 5,2 MPa, 1 mL.min <sup>-1</sup> , 105 °C	3400	1650	Karacabey et al. (2012)
12	Cabernet Moravia	Séchés (ta) 2,5 mois et lyophilisés Broyés < 1 mm	Méthanol 19 mL.g <sup>-1</sup> 10-10,5 MPa, 100 °C, 15 min	6032,3	2059,8	Soural et al. (2015)
13	Tinta Roriz	Séchés (50 °C) 24 h Broyés < 1 mm	Eau 40 mL.g <sup>-1</sup> 5 mL.min <sup>-1</sup> , 150 °C, 4 MPa, 3 Hz (plateforme vibrante)	93,9	-	Moreira et al. (2018)
14	Pool of Grenache, Mencia et Albarino	Stockés (ta, dans l'obscurité) Broyés < 2 mm	Éthanol/eau 50:50 (v/v) 30 mL.g <sup>-1</sup> 10,34 MPa, 100 °C 3 × 5 min	1215	2141	Rodríguez-Cabo et al. (2018)
15	Cabernet Moravia	Séchés (ta) 4 mois Broyés < 0,5 mm Humidifiés avec de l'eau (11,2 %)	Éthanol/eau 4 mL.g <sup>-1</sup> 1 mL.min <sup>-1</sup> , 100 °C, 10 MPa, 1 cycle de 10 min	2580	1650	Zachová et al. (2018)

<sup>a</sup> ta : température ambiante, <sup>b</sup> rpm : rotation par minute.

Tableau 6. Différents procédés industriels d'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments de vigne et masses extraites associées.

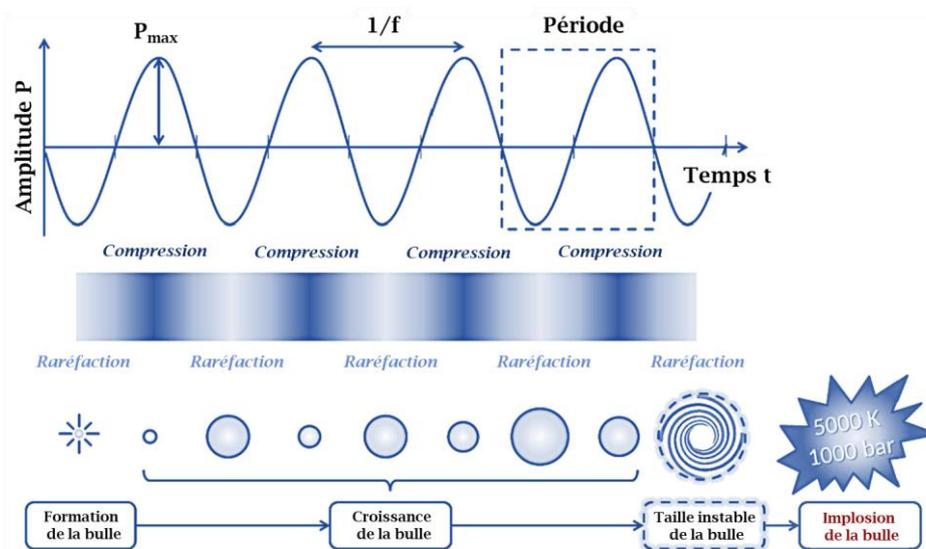
Entrée	Cépage	Conditions de préparation des sarments	Conditions d'extraction	Masses extraites (mg.kg <sup>-1</sup> )		Référence
				Rsv	Vf	
<b>Extractions conventionnelles</b>						
1	Cabernet	Broyés < 4 mm	Éthanol 7 mL.g <sup>-1</sup> 20 h, 30 °C, agitation	840	-	Izard et Fourneron (2001)
2	Merlot	-	Éthanol 8 mL.g <sup>-1</sup> Une nuit, agitation 3 fois	3520	1954	Vercauteren et Salmi (2012)
3	Sauvignon	Séchés 4 mois Broyés < 4 mm	Acétone 10 mL.g <sup>-1</sup> 20 h, 30 °C Enrichissement par re-solubilisations dans divers solvants et mélanges et filtrations successives puis colonne de silice	Extrait enrichi à 68 % d'oligomères de Rsv		Andre et Renimel (2014)
<b>Extractions sous ultrasons</b>						
4	Merlot	-	Éthanol 8 mL.g <sup>-1</sup> 15 min, ta, agitation sous ultrasons (fréquence non précisée) 3 fois	1207	640	Vercauteren et Salmi (2012)
<b>Extractions par extrusion</b>						
5	Melon de Bourgogne	Séchés 3,5 mois Broyés < 4 mm	Broyat mélangé à de l'éthanol/eau 80:20 (v/v) 15 min puis extrusion (bivis corotative) du mélange, 60 °C, 100 rpm, 2 kg.h <sup>-1</sup>	915	8170	Soum et al. (2015)

<sup>a</sup> ta : température ambiante, <sup>b</sup> rpm : rotation par minute.

### B.2.2.1. Extraction ultrasonore

#### B.2.2.1.1. Principe de la sonochimie

Les premières mentions dans la littérature de la sonochimie, c'est-à-dire l'utilisation des ultrasons en chimie, remontent à la fin des années 1920 (Richards et Loomis, 1927). Les phénomènes mis en évidence à cette époque concernaient la capacité des ultrasons de hautes fréquences (100-500 kHz) à dégazer des solutions, à abaisser les points d'ébullition de liquides ou encore à accélérer certaines réactions chimiques. Depuis ces travaux pionniers, la recherche sur les ultrasons n'a cessé de se développer. Ils sont couramment utilisés en laboratoire, notamment pour la synthèse de polymères, de molécules organiques, de nanomatériaux, de composés inorganiques ou pour l'extraction de composés d'intérêt (Ameta et al., 2018). Les propriétés des ultrasons reposent sur le phénomène de cavitation. La cavitation est définie comme la croissance, l'oscillation de la taille et finalement l'implosion des bulles de gaz d'un milieu liquide soumis à une vague de pression (**Figure 23**) (Draye et al., 2019a). Ce phénomène dépend essentiellement de deux variables ultrasonores : la fréquence et l'intensité que génère l'appareil ultrasonore (Mason et Peters, 2002). Les fréquences ultrasonores s'étendent de 20 kHz à 200 MHz. Les « basses » fréquences (20 kHz à 80 kHz) favorisent des effets physiques tels que des ondes de choc ou des micro-jets qui engendrent, par exemple, une pénétration du solvant au sein de la matrice plus efficace, tandis que les « hautes » fréquences (au-delà de 200 kHz) entraînent essentiellement des effets chimiques liés à la création de radicaux (Wang et Weller, 2006; Draye et al., 2019). Pour que le phénomène de cavitation se produise, il faut également que l'intensité de l'onde ultrasonore, corrélée à son amplitude (**Figure 23**), dépasse un certain seuil appelé seuil de Blake. De manière générale, plus la fréquence augmente et plus l'intensité doit augmenter pour que le phénomène de cavitation soit observable (Luche, 1998; Mason et Peters, 2002).



**Figure 23.** Représentation du phénomène de cavitation acoustique sous ultrasons (d'après Chatel (2012) et Cousin (2016)).

L'énergie nécessaire pour franchir ce seuil dépend de la puissance électrique de l'appareil, des propriétés physico-chimiques du solvant dans lequel l'onde se propage et des conditions expérimentales (Draye et al., 2019b). Sous l'action de l'onde ultrasonore, le solvant subit aussi des modifications propres à ses propriétés physico-chimiques. Les solvants aqueux peuvent, par exemple, être plus efficaces pour l'extraction en conditions ultrasonores, limitant ainsi le recours à des solvants organiques (Chatel, 2017). Lorsque l'onde ultrasonore traverse le milieu liquide, une partie de l'énergie mécanique qu'elle génère est convertie en énergie thermique conduisant à l'augmentation de la température du milieu. L'efficacité de conversion de l'énergie est propre à chaque système ultrasonore (générateurs, conditions et milieu de propagation).

L'équation (9) permet ainsi de normaliser la puissance acoustique,  $P_{ac}$ , dissipée dans le milieu (Mason et al., 1994) :

$$P_{ac} = m \times C_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{t_0} \quad (9)$$

Avec  $P_{ac}$  exprimée en W,  $m$  la masse de solvant irradiée exprimée en kg,  $C_p$  la capacité calorifique massique du solvant exprimée en  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{t_0}$  exprimé en  $\text{K.s}^{-1}$ .  $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{t_0}$  représente la variation de température du solvant pendant et après irradiation ultrasonore.

Déterminer la puissance acoustique est d'autant plus important qu'il existe une très grande variété d'appareils ultrasonores : il est par exemple possible de choisir entre différentes sources d'émission (bain, céramiques, sondes) et différentes géométries de réacteurs (Sutkar et Gogate, 2009).

#### B.2.2.1.1. Exemples issus de la littérature

Les ultrasons sont compatibles avec l'extraction d'une grande diversité de composés naturels dont les polyphénols car ces composés demeurent stables sous irradiation ultrasonore (Gogate et Kabadi, 2009; Shirsath et al., 2012; Biesaga et Pyrzyńska, 2013). D'après la littérature, les basses fréquences (entre 20 kHz et 80 kHz) et l'emploi de bains à ultrasons ou de sondes ultrasonores sont courants pour l'extraction du Rsv et de la Vf à partir des sarments (Tableau 5). Bien qu'ils soient souvent utilisés, les bains à ultrasons libèrent peu d'énergie et de façon inhomogène contrairement aux sondes à ultrasons (Rombaut et al., 2014). Ce manque de performance est attribué aux pertes d'énergie liées à la configuration de l'équipement ultrasonore. Ces pertes sont spécifiques à chaque système et entraînent des différences considérables entre la puissance électrique que libère l'appareil et la puissance acoustique qui est réellement transmise dans le milieu. Les résultats de travaux portant sur l'extraction de quatre stilbènes à partir de tiges de raisin montrent que ce paramètre a peu d'influence car une augmentation de 60 W à 160 W de la puissance électrique n'a pas d'impact sur les quantités extraites (Piñeiro et al., 2013). Plusieurs études sur l'extraction du Rsv, de la

Vf et d'autres polyphénols à partir de sarments évoquent d'ailleurs que l'extraction sous ultrasons n'améliore pas significativement l'extraction (Delgado de la Torre et al., 2012; Vercauteren et Salmi, 2012; Pawlus et al., 2013; Rajha et al., 2014). Le brevet de la société Caudalie (**Tableau 6 entrées 2 et 4**) montre une baisse de 66 % des masses de Rsv et de Vf extraites lorsque le milieu est irradié par des ultrasons mais la durée d'extraction ultrasonore est nettement plus courte par rapport à l'extraction silencieuse (Vercauteren et Salmi, 2012).

#### **B.2.2.2. Autres procédés d'extraction non-conventionnels**

Outre les ultrasons, d'autres méthodes d'activation ont été testées pour extraire le Rsv et la Vf des sarments, telles que les micro-ondes et l'extraction sous pression (**Tableau 5 et Tableau 6**). La société Valagro a également expérimenté l'extraction par extrusion (**Tableau 6 entrée 5**). D'après les inventeurs, ce procédé a l'avantage de consommer un faible volume de solvant et peut être réalisé en continu (Soum et al., 2015). Le groupe LVMH Recherche a utilisé le CO<sub>2</sub> subcritique pour obtenir un extrait lipophile à partir de sarments (Pecher et Andre, 2010). Le brevet ne précise pas la composition de l'extrait final mais décrit ses propriétés antioxydantes, supposant la présence de stilbènes. Cette technique prometteuse mais onéreuse nécessite tout de même de grands volumes de solvant si aucun co-solvant n'est utilisé (Wang et Weller, 2006; Berk, 2009). Certains travaux montrent même que l'emploi de CO<sub>2</sub> supercritique est moins efficace que le Soxhlet ou l'extraction sous pression pour extraire le Rsv et la Vf à partir de sarments (Zachová et al., 2018). Une extraction dynamique (par compressions et décompressions successives dans une chambre d'extraction) a été proposée mais l'utilisation d'eau comme solvant n'étant pas adaptée pour extraire les stilbènes, les quantités extraites sont très faibles (Sánchez-Gómez et al., 2014). L'emploi de traitements électriques comme les champs électriques pulsés et les décharges électriques à haute tension ont également été testés (Rajha et al., 2014). Ces traitements permettent d'obtenir le Rsv à partir de sarments coupés en tronçons d'un centimètre de long alors que l'analyse des extraits issus de la méthode conventionnelle associée ne permet pas de détecter le composé.

### **B.3. Des connaissances à renforcer**

#### **B.3.1. Conditions optimales d'extraction**

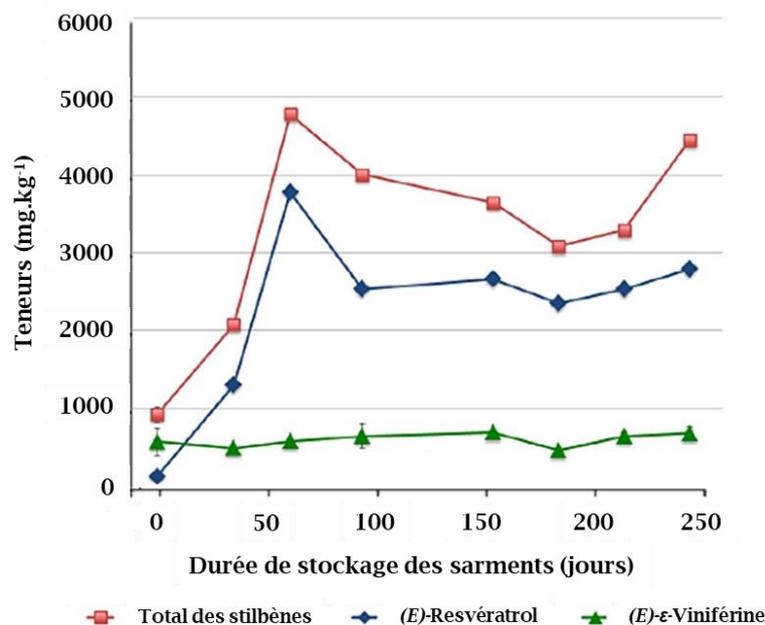
Il existe de nombreux travaux portant sur l'étude des paramètres de diffusion, notamment du coefficient de diffusion, pour l'extraction de polyphénols à partir de biomasse (Sineiro et al., 1996; Garcia-Perez et al., 2010; Tao et al., 2014). Quelques travaux portent plus particulièrement sur l'étude et la modélisation de la diffusion du Rsv et de la Vf extraits de sarments grâce un mélange éthanol/eau, dans un système pressurisé dans certains cas (Karacabey et Mazza, 2008; Karacabey et al., 2012, 2013; Turgut et al., 2020). Les résultats de ces travaux montrent que le coefficient de diffusion apparent et la constante d'équilibre  $K_A$  sont considérablement augmentés suite à l'élévation de la température de 16 °C à 140 °C et à l'ajout d'éthanol jusqu'à 70 % (v/v). Ces observations sont cohérentes avec les principes de

diffusion et les résultats présentés dans les paragraphes précédents. L'impact de certains paramètres demeure toutefois mal défini, notamment dans le cas du ratio solvant/broyat ou de la granulométrie du broyat.

D'après le **Tableau 5** et le **Tableau 6**, l'extraction ultrasonore est la méthode d'activation non-conventionnelle la plus répandue pour l'extraction des deux stilbènes à partir des sarments. Toutefois, il est difficile de connaître la réelle influence des paramètres ultrasonores pour l'application en question. Les auteurs comparent systématiquement les résultats obtenus à partir d'extractions ultrasonore et silencieuse réalisées dans des conditions différentes (températures, solvants ou ratios solvant/broyat, etc.). La revue de Chemat et al. (2017) mentionne très justement que, dans la plupart des publications portant sur l'extraction en conditions ultrasonores de composés d'intérêt à partir de biomasse, les recherches ne sont pas suffisamment approfondies pour prouver que l'amélioration de l'extraction observée est due au phénomène de cavitation.

### B.3.2. Paramètres indépendants du procédé d'extraction

La variabilité inhérente à l'étude de matériel biologique rend également délicate la comparaison directe des résultats d'extraction avec la littérature. Certains facteurs culturaux impactant la biosynthèse des stilbènes ont été abordés précédemment (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **B.1.2**). Les conditions de stockage des sarments, après leur taille dans les vignes, peuvent également être sources de variations des teneurs en Rsv et en Vf.



**Figure 24.** Exemple de l'effet du temps de stockage en local intérieur des sarments sur les teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en (E)-resvératrol, en (E)-ε-viniférine et pour l'ensemble des stilbènes analysés (d'après Gorena et al. (2014)).

Entre autres, des travaux ont mis en évidence que les concentrations en Rsv augmentaient nettement avec la durée de stockage des sarments dans un local (Vergara et al., 2012; Gorena et al., 2014; Houillé et al., 2015b; Cebrián et al., 2017; Soural et al., 2019). La **Figure 24**, adaptée des travaux de Gorena et al. (2014), illustre ce phénomène. Bien qu'il soit encore mal compris, une hypothèse serait que, face au stress hydrique occasionné par le séchage progressif des sarments, le Rsv agirait comme phytoalexine pour protéger la plante encore active biologiquement après sa taille. Des températures de stockage douces (15-20 °C) favoriseraient également cette accumulation du Rsv par rapport à des températures basses (-20 °C et 5 °C) (Houillé et al., 2015b). A l'inverse, une exposition de deux heures à 65 °C des sarments préalablement au stockage entraîne une absence de la biosynthèse du Rsv. D'autres paramètres, tels que l'exposition aux UV ou l'humidité relative de la pièce de stockage, induisent également des variations des teneurs en stilbènes des sarments (Guerrero et al., 2010; Soural et al., 2015; Sáez et al., 2018). Ces différents paramètres sont autant de variables à prendre en compte pour comparer des résultats entre eux.

### B.3.3. Informations disponibles concernant les « souches de vigne »

L'ensemble des paragraphes précédents s'est focalisé sur les travaux portant sur divers paramètres et méthodes d'extraction du Rsv et de la Vf à partir des sarments. Il a été évoqué au début de ce chapitre que les valorisations des souches de vigne, telles que définies dans ce manuscrit (**CHAPITRE I, PARTIE 1**, paragraphe **B.3**), et des coproduits de pépinières viticoles n'ont pas été étudiées (Goufo et al., 2020). Les conditions optimales d'extraction du Rsv et de la Vf à partir de ces résidus ne sont donc pas connues. Des données sont néanmoins disponibles dans la littérature concernant les teneurs en stilbènes des « racines » de la vigne (Reniero et al., 1997; Fujii et al., 2005; Esatbeyoglu et al., 2016; Kim et al., 2014; Wei et al., 2016; Németh et al., 2017a, 2017b; Gabaston et al., 2018; Aja et al., 2019; Gabaston et al., 2019). Il est difficile de savoir exactement ce que les auteurs considèrent comme étant des « racines » de vigne (*roots* en anglais) mais c'est ce qui se rapproche le plus des souches de vigne arrachées par les viticulteurs.

**Tableau 7. Teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en Rsv et Vf dans les sarments et les racines de vigne (d'après Goufo et al. (2020)).**

	Rsv				Vf				Total
	Min. <sup>a</sup>	Moy. <sup>b</sup>	Max. <sup>c</sup>	N <sup>d</sup>	Min.	Moy.	Max.	N	Moy.
Sarments	nd <sup>e</sup>	2797	6526	17	21	2449	12612	13	5246
Racines de vigne	46	503	1095	3	125	6476	18000	3	6979

<sup>a</sup> valeur minimale, <sup>b</sup> moyenne, <sup>c</sup> valeur maximale, <sup>d</sup> nombre de données utilisées pour le calcul de la moyenne, <sup>e</sup> non détecté.

Les travaux ayant étudié cet organe de la plante portent exclusivement sur l'identification de nouveaux composés et de leurs propriétés, et non sur l'optimisation de leur extraction. La revue de Goufo et al. (2020) référence les polyphénols identifiés dans les différents organes de la vigne et leurs concentrations, d'après les données de la littérature. Le **Tableau 7** est un extrait de ce travail bibliographique, et se focalise sur les teneurs en Rsv et Vf des sarments et des « racines ». D'après ce tableau, les sarments sont en moyenne cinq fois plus riches en Rsv que les racines ( $2797 \text{ mg}_{(\text{Rsv})}.\text{kg}^{-1}$  contre  $503 \text{ mg}_{(\text{Rsv})}.\text{kg}^{-1}$ ) mais ces dernières contiennent en moyenne trois fois plus de Vf ( $6476 \text{ mg}_{(\text{Vf})}.\text{kg}^{-1}$  contre  $2449 \text{ mg}_{(\text{Vf})}.\text{kg}^{-1}$ ). Cela a effectivement été mentionné (**CHAPITRE I, PARTIE 3, paragraphe B.1.1**), les parties souterraines de la vigne contiennent davantage d'oligomères que les parties aériennes (Nèmeth et al., 2017a; Gabaston et al., 2019). Les racines étant en contact direct avec la terre, elles doivent disposer de défenses robustes face à la pression microbienne du sol (Bavaresco et al., 2003). Il a été démontré que les oligomères du Rsv ont des propriétés antifongiques et insecticides plus efficaces que le monomère (Gabaston et al., 2017, 2018a).

## C. Propriétés antifongiques des stilbènes comme perspective de valorisation

### C.1. Problématiques liées à la valorisation des stilbènes dans le domaine de la santé

La plupart du temps, les masses de Rsv et de Vf extraites sont exprimés en « masses brutes », c'est-à-dire que les composés sont quantifiés (généralement par analyse en chromatographie liquide à détection UV ou en spectrométrie de masse) directement dans l'extrait brut, sans isolement des molécules. Cela évite le recours à des étapes de purification supplémentaires, telles que des extractions successives ou des purifications sur colonne qui s'avèrent souvent être énergivores et coûteuses (Rombaut et al., 2014). La synthèse de polymères conçus par impression moléculaire (MIP pour *Molecular Imprinted Polymers*) et reconnaissant spécifiquement le Rsv a été proposée pour purifier le composé mais implique la synthèse préalable du polymère (Schwarz et al., 2011a, 2011b; Hashim et al., 2013, 2016; Hearn et al., 2016). L'utilisation de systèmes aqueux bi-phasiques (ATPS pour *Aqueous Two-Phases Systems*) en présence d'éthanol et de sulfate d'ammonium pour séparer le Rsv des sucres présents dans les hydrolysats de Renouée du Japon a également été envisagée mais les sels peuvent être difficiles à éliminer de l'extrait (Zhou et al., 2019). Certains industriels proposent d'ailleurs des extraits dits « enrichis » en composés d'intérêt comme le groupe LVMH Recherche qui produit un extrait de sarment enrichi en Rsv et Vf (**Tableau 6, entrée 3**) (Andre et Renimel, 2014). L'utilisation de composés purs est plus simple d'un point de vue législatif mais occasionne des pertes non négligeables, en termes de masse de composé extrait, lors des différentes étapes de purification. C'est le cas notamment dans le brevet de la société Actichem où l'extrait final ne contient plus que 13 % de la concentration initiale en Rsv de

l'extrait brut (Izard et Fourneron, 2001). D'après ces différents points, le recours à des extraits bruts ou enrichis par purification partielle serait donc idéal. Les extraits bruts enrichis en stilbènes ont d'ailleurs montré leur efficacité comme cardio-protecteurs et anti-cancéreux en laboratoire (Billard et al., 2002; Romain et al., 2012). Les stilbènes sont cependant pour certains très peu bio-disponibles, rendant leur formulation et leur mise sur le marché thérapeutique compliquées (El Khawand et al., 2018). D'autre part, de récents travaux évoquent les effets controversés du Rsv sur la santé, en raison d'un manque d'essais cliniques sur le long terme et de l'absence d'études portant sur les possibles interactions du Rsv avec d'autres composés thérapeutiques (Shaito et al., 2020). D'autres secteurs de valorisation des extraits bruts de stilbènes sont cependant possibles, notamment dans l'élaboration de nouveaux produits phytosanitaires.

## C.2. De la vigne pour soigner... la vigne

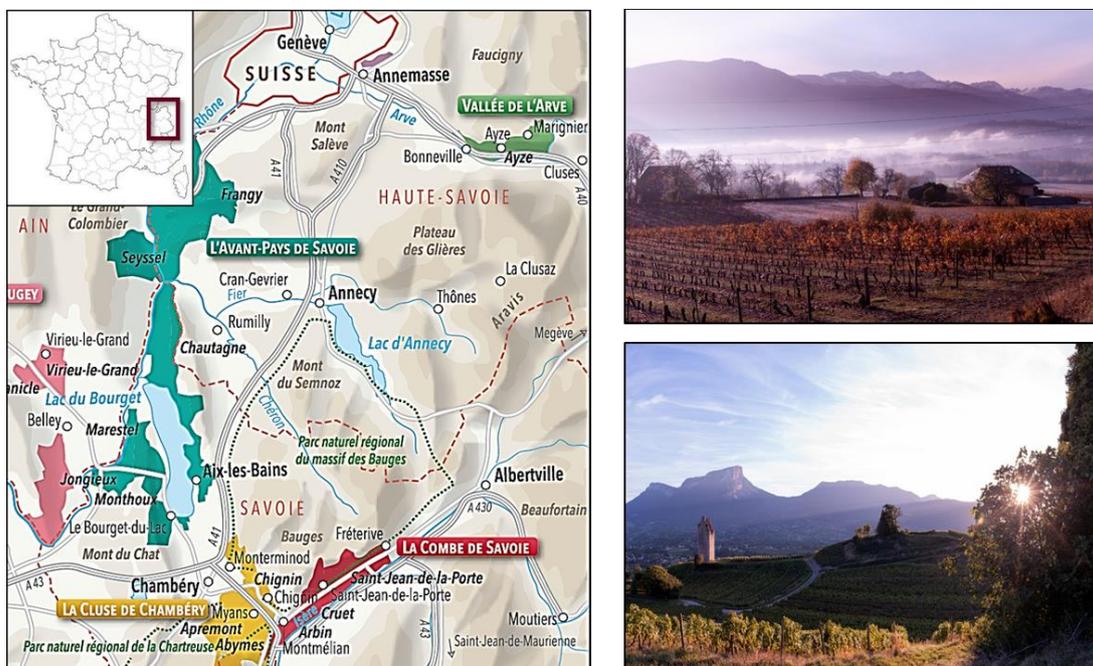
La viticulture concentre à elle seule 14 % des dépenses en produits phytosanitaires en France, majoritairement des fongicides, alors que la vigne ne représente que 3 % de la SAU française (Butault et al., 2010). La vigne est effectivement sujette à de nombreuses maladies, telles que le mildiou (*downy mildew*), l'oïdium (*powdery mildew*) et la pourriture grise (*grey mold*), qui sont les trois maladies de la vigne les plus sévères dans le monde (Bois et al., 2017). Ces maladies sont toutes causées par des mycètes, respectivement, *Plasmopara viticola* (ascomycète), *Erysiphe necator* (ascomycète) et *Botrytis cinerea* (oomycète). D'après une étude du Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation de 2016, le traitement du mildiou et de l'oïdium monopolise les trois quarts des produits phytosanitaires utilisés en viticulture et le nombre de traitements antifongiques moyen s'élève à seize traitements annuels avec certains entrants classés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) et toxiques pour l'environnement. La profession viticole doit faire face à une demande croissante de vins et de pratiques plus naturels, avec une forte pression pour une réduction des entrants chimiques dans son système cultural. Par exemple, l'utilisation presque universelle du cuivre en viticulture pour lutter contre les champignons est remise en cause en raison de son accumulation dans les sols (Directive Européenne 2009/37/CE). Des résidus de pesticides sont également retrouvés dans les vins et les raisins (Doulia et al., 2016; Rodríguez-Cabo et al., 2018). Le recours à d'autres alternatives est donc d'un grand intérêt afin de faire évoluer le monde viticole vers un système plus durable. Dans cette perspective, de récents travaux ont étudié les propriétés antifongiques des extraits de sarments contre les agents responsables de maladies de la vigne. Les auteurs de ces travaux ont en effet testé l'activité d'extraits bruts solides de stilbènes commerciaux (Vineatrol™ produit par la société Actichem d'après le brevet d'Izard et Fourneron (2001)) ou obtenus par extraction conventionnelle de sarments puis lyophilisation de l'extrait, sur les agents responsables du mildiou, de l'oïdium et de la pourriture grise (Gindro et al., 2013; Schnee et al., 2013a; Richard et al., 2016; Gabaston et al., 2017; Billet et al., 2018a; De Bona et al., 2019). Les résultats de ces études mettent en évidence

qu'à concentrations équivalentes, les extraits bruts de sarments sont aussi efficaces que les produits phytosanitaires commerciaux pour les tests réalisés *in vitro* ou en serre. Pour les essais en plein vignoble, le traitement avec les extraits bruts de sarments entraîne aussi une réduction significative du taux d'infection mais moins conséquent qu'avec le traitement usuel (Richard et al., 2016). Ces résultats s'avèrent tout de même encourageants et montrent que certains stilbènes, tels que l'hopéaphénol, les vitisines A et B, la (*E*)- $\delta$ -viniférine et le ptérostilbène ont une activité antifongique accrue (Pezet et al., 2004; Schnee et al., 2013a; Gabaston et al., 2017). Parmi ces molécules, les quatre premières sont également présentes dans les racines. D'autre part, les extraits bruts non commerciaux testés par les travaux cités précédemment ont été majoritairement préparés à partir de sarments de Pinot Noir tandis que l'extrait commercial est obtenu par extraction de sarments de Cabernet Sauvignon et de Merlot. Il est envisageable que les extraits obtenus à partir de sarments d'autres cépages soient également porteurs d'activité.

## PARTIE 4 - DE L'INTERDICTION DU BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES EN PAYS DE SAVOIE AUX OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE

### A. Présentation du cas d'étude

#### A.1. Vignoble des Pays de Savoie



Les travaux présentés dans ce manuscrit sont basés sur un cas d'étude spécifique, qui est celui du vignoble des Pays de Savoie (Savoie 73 et Haute-Savoie 74) en région Auvergne-Rhône-Alpes en France (**Figure 25**). Adossé aux contreforts des massifs de l'Epine, de la Chartreuse et des Bauges, il s'étend principalement de la Chautagne à la Combe de Savoie, avec quelques îlots en Haute-Savoie. Une grande partie des vignes de ce territoire est donc plantée sur des coteaux, les vallées étant privilégiées pour les habitations et les activités anthropiques. L'inclinaison des parcelles viticoles induit des contraintes supplémentaires pour les viticulteurs savoyards, notamment en termes de mécanisation de la parcelle. Les sarments fraîchement taillés sont alors soit laissés sur place, soit brûlés à l'air libre. Ainsi, d'épaisses fumées sont régulièrement observables dans les vignobles de Novembre à Mars (**Figure 26**). La pratique du brûlage à l'air libre des déchets viticoles n'est pas propre à la Savoie et est souvent justifiée chez les professionnels viticoles par la peur marquée de la propagation de maladies que le feu permet de limiter. En revanche, le relief de ce territoire et sa forte urbanisation en font une zone sensible à la pollution atmosphérique, particulièrement en hiver suite aux inversions de température favorisant une accumulation des polluants atmosphériques dans les vallées.



**Figure 26.** *Brûlage à l'air libre hivernal de sarments dans le vignoble de Chignin dans la Combe de Savoie (photographie issue de [www.lci.fr](http://www.lci.fr), consulté le 13/02/2017).*

## **A.2. Filière de la pépinière viticole**

Les Pays de Savoie présentent une forte activité du secteur de la pépinière viticole française. La région Auvergne-Rhône-Alpes est en effet le troisième producteur de plants de vigne en France et la Savoie produit plus de 80 % des plants de la région (FranceAgriMer, 2019). Les exploitations des Pays de Savoie sont majoritairement situées en Combe de Savoie (**Figure 25**). Les différents coproduits de la filière (**CHAPITRE I, PARTIE 1, paragraphe B.2**) demeurent actuellement sans voie de valorisation sur le territoire.

## B. Interdiction du brûlage à l'air libre en Pays de Savoie

### B.1. Réglementation nationale

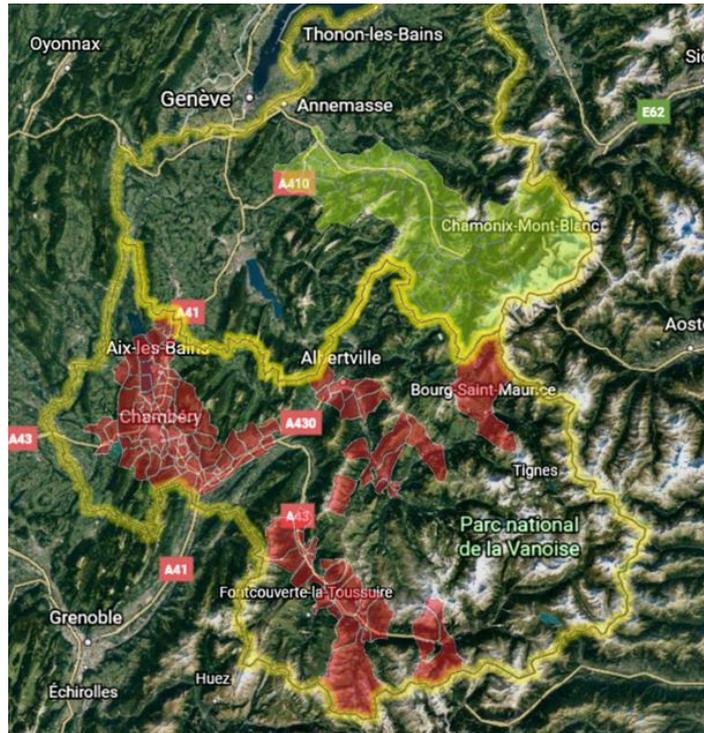
Les départements de la Savoie et de la Haute-Savoie sont soumis comme le reste de la France à trois niveaux de réglementations de la qualité de l'air imbriqués entre eux : européen, national et local (les directives du niveau supérieur étant généralement transposées dans celles du niveau inférieur). Ainsi, la Directive Européenne 2008/50/CE (modifiée en partie par la Directive Européenne 2015/1480/CE) relative à la qualité de l'air ambiant et l'article L221-1 du Code de l'Environnement définissent les polluants atmosphériques à surveiller au niveau européen et au niveau français respectivement, ainsi que les exigences liées à cette surveillance. En l'occurrence, les  $PM_{10}$  et les  $PM_{2,5}$  font partie des polluants atmosphériques réglementés au niveau européen tout comme le CO et les NOx notamment. En France, les concentrations en  $PM_{10}$  sont limitées à  $40 \mu\text{g.m}^{-3}$  annuels et  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  journaliers (à ne pas dépasser plus 35 jours par an) tandis que le CO est limité à  $10 \text{mg.m}^{-3}$  sur huit heures et que les NOx ne doivent pas dépasser le seuil critique de  $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Le benzo[a]pyrène (BaP) est quant à lui limité à  $1 \text{ng.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$ . Les émissions rejetées par la pratique de la combustion de biomasse à l'air libre ne sont pas encadrées directement par la loi. Cependant, dans le cadre de l'application de la loi du 3 Août 2009 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'Environnement, la France a mis en place les circulaires interministérielles du 18 Novembre 2011 et du 11 Février 2014 interdisant le brûlage à l'air libre des déchets verts pour les particuliers mais pas celui des déchets agricoles qui fait l'objet d'arrêtés préfectoraux.

### B.2. Réglementation en Haute-Savoie

En 2012, le département de la Haute-Savoie met en place un Plan de Protection de l'Atmosphère (PPA) de la vallée de l'Arve (**Figure 27**). En raison de son encaissement qui entraîne le regroupement de l'ensemble des activités anthropiques (urbanisation, tourisme, agriculture, industrie, commerce, transports) sur une surface réduite et à cause des conditions météorologiques en hiver de vallée alpine, la vallée de l'Arve est régulièrement touchée par des dépassements des valeurs limites pour les  $PM_{10}$ , les HAP, le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et l'ozone ( $\text{O}_3$ ). Parmi les mesures mises en place, le brûlage des déchets verts constitue la deuxième piste d'action du PPA après la réduction des émissions dues au chauffage au bois. A ce titre, l'arrêté préfectoral n°2012131-0019 interdit à toute personne d'allumer des feux et notamment de brûler les résidus de récoltes et ce sur l'ensemble du territoire du PPA de la vallée de l'Arve.

### B.1. Réglementation en Savoie

En 2016, l'agglomération de Chambéry établit un Plan Local d'amélioration de la Qualité de l'Air (PLQA, remplacé depuis par le Plan Climat-Air-Energie Territorial PCAET) avec une attention particulière portée sur les oxydes d'azotes (NOx) et les  $PM_{10}$ .



**Figure 27.** *Vue aérienne des départements de la Haute-Savoie et de la Savoie (délimités en jaune, source Google Earth). Colorées en vert, les communes de Haute-Savoie et en rouge, les communes de Savoie concernées par l'interdiction du brûlage à l'air libre.*

Dans ce cadre, l'arrêté préfectoral DDT/SEEF n°2017-1559, entré en vigueur en Décembre 2017, stipule que le brûlage à l'air libre (ou à l'aide d'un incinérateur) des coproduits agricoles est désormais interdit sur le territoire savoyard. Il s'applique à l'ensemble du département de la Savoie lors des épisodes de pollution atmosphérique et le reste de l'année aux communes « sensibles » à la pollution atmosphérique, celles concernées par le PLQA de Grand Chambéry et la commune de Fréterives située en fonds de vallée où un risque de regroupement de brûlages est important (Figure 27). Cet arrêté préfectoral a occasionné beaucoup d'incompréhension chez les professionnels viticoles en Savoie (où se situent majoritairement le vignoble des Pays de Savoie) qui avaient fréquemment recours au brûlage à l'air libre pour éliminer la biomasse générée. L'interdiction de cette pratique traditionnelle et l'absence de solutions alternatives pour la gestion de ces déchets ont été les éléments déterminants à la mise en place d'un projet de recherche (le projet VITIVALO) sous l'impulsion des professionnels du secteur, des élus locaux et de laboratoires de recherche.

## C. Du projet VITIVALO à la thèse

### C.1. Présentation du projet VITIVALO

Le projet VITIVALO (Figure 28) a ainsi été créé en 2017 suite aux problématiques rencontrées par les professionnels viticoles face à l'interdiction du brûlage à l'air libre de leurs coproduits. Ce projet scientifique, coordonné collaborativement par deux enseignants-

chercheurs de l'Université Savoie Mont Blanc, Grégory Chatel et Christine Piot, a deux lignes directrices : 1) apporter des données concernant l'impact du brûlage à l'air libre des déchets viticoles (issus de la viticulture et des pépinières viticoles) sur la qualité de l'air en Pays de Savoie et 2) développer de nouvelles filières de valorisation de ces coproduits à court et moyen termes avec l'idée d'une cascade de valorisations pour utiliser la biomasse dans son intégralité. Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ces deux enjeux.



*Figure 28. Logo du projet VITIVALO.*

## **C.2. Objectifs des travaux de thèse**

La nécessité d'amener davantage de données concernant les émissions issues du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles a été mise en évidence au cours de l'étude bibliographique (**CHAPITRE I, PARTIE 2**, paragraphe **B.2**). Le contexte du territoire des Pays de Savoie et la création du projet VITIVALO ont été une raison supplémentaire de renforcer les connaissances concernant l'impact de cette pratique sur la qualité de l'air. Les objectifs de ces travaux étaient :

- 1)** D'estimer l'étendue de la pratique du brûlage à l'air libre au sein des traditions viticoles et de mieux cerner ses caractéristiques (biomasses concernées, raisons justifiant leur brûlage, etc.) avec, comme cas d'étude, le territoire des Pays de Savoie ;
- 2)** D'établir les facteurs d'émissions des principaux polluants émis par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles ;
- 3)** De caractériser la composition chimique des particules émises par cette pratique.

La **PARTIE 3** de ce chapitre a montré les perspectives de valorisation chimique de la biomasse viticole et les lacunes associées à cette thématique. L'un des fils conducteurs de ces travaux a été la mise en place d'une éventuelle filière de valorisation locale des coproduits viticoles des Pays de Savoie. A cet effet, les objectifs de ces travaux étaient :

- 4)** De donner une estimation des teneurs en Rsv et Vf des coproduits les plus représentatifs du gisement viticole des Pays de Savoie (sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse) ;

- 5) De renforcer les connaissances concernant les paramètres impactant l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de la biomasse en question afin de développer un procédé optimisé ;
- 6) De proposer des perspectives de valorisation chimique des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse.



## CHAPITRE II - POLLUTION ATMOSPHERIQUE EMISE PAR LE BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES

---

INTRODUCTION.....	79
<b>PARTIE 1 - Inventaire des gisements des coproduits viticoles générés en Pays de Savoie : estimation de l'étendue de la pratique du brûlage à l'air libre .....</b>	<b>80</b>
A. Déroulement de l'inventaire des gisements.....	80
B. Gisement et brûlage des coproduits de la viticulture.....	81
B.1. Les sarments.....	81
B.2. Les souches de vigne .....	82
C. Les coproduits des pépinières viticoles.....	83
D. Evaluation du gisement global de coproduits viticoles brûlés à l'air libre en Pays de Savoie en 2017.....	84
<b>PARTIE 2 - Quantification des principaux polluants émis par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles.....</b>	<b>85</b>
A. Présentation de la campagne de prélèvement.....	85
A.1. Site et période de prélèvement.....	85
A.2. Dispositif d'échantillonnage .....	86
A.3. Déroulement des essais .....	87
A.3.1. Coproduits viticoles étudiés.....	87
A.3.2. Combustions et charges d'allumage.....	88
A.4. Méthodologies de traitement des données.....	89
A.4.1. Déduction des apports de l'air ambiant .....	89
A.4.2. Prélèvements des émissions gazeuses et particulières .....	90
A.4.2.1. Emissions gazeuses.....	90
A.4.2.2. Emissions particulières .....	90
B. Facteurs d'émissions.....	92
B.1. Aspects généraux .....	92
B.2. Emissions gazeuses .....	95
B.2.1. Efficacité de combustion.....	95
B.2.2. CO <sub>2</sub> , CO et NOx .....	96
B.3. Emissions particulières .....	97
B.3.1. Particules totales et particules fines.....	97
B.3.2. Distribution en taille .....	98
B.3.3. Autres polluants surveillés : hydrocarbures aromatiques polycycliques et carbone suie.....	99
B.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques surveillés .....	99
B.3.3.2. Carbone suie .....	99
C. Evaluation des émissions atmosphériques issues de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie.....	100
<b>PARTIE 3 - Caractérisation chimique des émissions particulières .....</b>	<b>102</b>
A. Méthodologies de spéciation et de quantification .....	102

CHAPITRE II - Pollution atmosphérique émise par le brûlage à l'air libre des coproduits  
viticoles

A.1.	Aspects généraux .....	102
A.2.	Analyses .....	103
A.2.1.	Fraction carbonée (carbone organique et carbone élémentaire).....	103
A.2.1.	Méthode d'estimation de la matière organique.....	103
A.2.2.	Fractions organique et inorganique.....	105
A.2.3.	Dépendance de la constitution des particules totales à l'efficacité de combustion .....	106
B.	Composition des particules totales .....	107
B.1.	Spéciation de la fraction carbonée .....	109
B.1.1.	Quantification de la matière organique .....	109
B.1.2.	Carbone organique et carbone élémentaire .....	110
B.2.	Spéciation de la fraction ionique inorganique .....	110
B.3.	Spéciation de la fraction organique.....	112
B.3.1.	Monosaccharides anhydres (lévoglucosan, mannosan et galactosan).....	112
B.3.2.	Méthoxyphénols .....	113
B.3.3.	Hydrocarbures .....	114
B.3.3.1.	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	114
B.3.3.1.	Alcanes linéaires .....	116
C.	Mise en évidence de signatures chimiques spécifiques au coproduit viticole brûlé 119	
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>120</b>

## CHAPITRE II - POLLUTION ATMOSPHERIQUE EMISE PAR LE BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES

---

### INTRODUCTION

Le **CHAPITRE I** a montré que la combustion de biomasse et, notamment, le brûlage à l'air libre de coproduits agricoles, était une pratique émettrice de divers polluants atmosphériques. Au niveau mondial, elle est responsable de près de 5 % des décès liés à la pollution atmosphérique mais dans certaines régions du globe, telles que l'Afrique ou l'Amérique du Sud, elle en est la source principale (Lelieveld et al., 2015). Parmi les polluants émis par la combustion de biomasse, les PM font l'objet d'une attention particulière en raison de leurs effets délétères sur la santé et avérés sur le climat. Leur taille microscopique leur permet de pénétrer les voies respiratoires, jusqu'aux bronchioles pour les plus petites. Véhiculant de nombreuses espèces chimiques, leur impact est dépendant de leur composition et donc, de leur source d'émission. Parmi les composés particuliers, la surveillance de quatre HAP (BbF, BkF, BaP et IP) a été rendue obligatoire au niveau européen par le protocole d'Aarhus, tandis que la concentration dans l'air ambiant du BaP est réglementée (Directive Européenne 2004/107/CE modifiée en partie par la Directive Européenne 2015/1480/CE). Les HAP sont les précurseurs de la formation du carbone élémentaire (EC), aussi appelé carbone suie ou *black carbon* (BC) et présent en phase particulaire en proportions variées selon sa source d'émission (Lahaye et Ehrburger-Dolle, 1994). Les effets néfastes de l'EC sur la santé et son implication évidente dans les processus liés au changement climatique ont conduit l'Union Européenne à mettre en place sa surveillance *via* le Comité européen de normalisation (Directive Européenne 2008/50/CE modifiée en partie par la Directive Européenne 2015/1480/CE).

Les impacts des polluants atmosphériques, dont les PM, dépendent de leurs concentrations dans l'air ambiant et celles-ci sont directement liées à l'importance des sources émettrices. Par exemple, selon la région du globe considérée, la contribution de la combustion de biomasse à l'émission de PM peut varier de 9 % à 64 % (Vicente et Alves, 2018). Par conséquent, il est d'un grand intérêt de caractériser non seulement la composition chimique des PM selon leur source mais également de quantifier leurs émissions pour pouvoir mettre en place des plans d'action visant à limiter, voire interdire, les pratiques polluantes. Concernant les émissions issues du brûlage à l'air libre de biomasse, certaines pratiques, telles que de la combustion à l'air libre des coproduits de la vigne ont été très peu considérées (Alves et al., 2019). La France est pourtant mondialement reconnue pour son vignoble et des études locales ont estimé que la viticulture générerait près de 1,4 t.ha<sup>-1</sup> de sarments, un des coproduits majoritaires de la vigne (IFV, 2017). Bien qu'avérée, l'importance de leur combustion à l'air libre pour les éliminer n'a à ce jour pas été quantifiée.

Ce second chapitre de manuscrit de thèse est consacré à l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie. Les trois premiers objectifs, s'inscrivant dans cette thématique, de ces travaux de thèse étaient pour rappel :

- 1) D'évaluer l'étendue de la pratique du brûlage à l'air libre au sein des traditions viticoles et mieux cerner ses caractéristiques (biomasses concernées, raisons justifiant leur brûlage, etc.) avec, comme cas d'étude, le territoire des Pays de Savoie ;
- 2) D'établir les facteurs d'émissions des principaux polluants émis par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles ;
- 3) De caractériser la composition chimique des particules émises par cette pratique.

Pour répondre au premier objectif, un inventaire des gisements des coproduits viticoles générés sur le territoire des Pays de Savoie a été réalisé en 2017-2018 afin de définir les biomasses concernées par la combustion à l'air libre et les masses réellement brûlées. Une campagne d'échantillonnage des fumées émises par la combustion à l'air libre de ces coproduits a ensuite été mise en place durant l'hiver 2019-2020 en Savoie pour répondre au second objectif. Le fil conducteur de ces travaux a été la réalisation des combustions dans des conditions aussi proches que possible de celles de la pratique viticole. Les prélèvements réalisés ont permis de quantifier les émissions en oxydes de carbone (CO<sub>2</sub> et CO), en oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et en particules totales (TSP), dont les particules fines (PM), issues de la combustion à l'air libre de sarments, de souches de vigne et d'écartés de tri de pépinières viticoles. Pour répondre au dernier objectif, la composition chimique des TSP en fonction de la biomasse brûlée a été déterminée grâce à leur prélèvement sur filtre au cours de la campagne d'échantillonnage puis à l'analyse chimique, en laboratoire, de ces filtres.

## **PARTIE 1 - INVENTAIRE DES GISEMENTS DES COPRODUITS VITICOLES GENERES EN PAYS DE SAVOIE : ESTIMATION DE L'ETENDUE DE LA PRATIQUE DU BRULAGE A L'AIR LIBRE**

### **A. Déroulement de l'inventaire des gisements**

Pour estimer l'étendue du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie, il est nécessaire de connaître les quantités de résidus générés annuellement sur le territoire. Il existe des études portant sur l'estimation des tonnages de sarments générés par hectare de vigne et sur les masses de souches arrachées, notamment en Savoie et Haute-Savoie (ADEME, 2009; Atmo AURA, 2011; IFV, 2017). La quantification des coproduits de pépinières viticoles a aussi fait l'objet d'une étude dans le Vaucluse (SPBPV du Vaucluse, 2001). Néanmoins, les méthodes d'élimination des coproduits mentionnés ne sont pas abordées dans ces études.

Pour quantifier la part de coproduits viticoles brûlés à l'air libre, il a été nécessaire de réaliser une étude de terrain. L'inventaire des gisements des coproduits viticoles s'est déroulé en Pays de Savoie, entre Décembre 2017 et Avril 2018, à la suite de l'interdiction du brûlage à l'air libre des coproduits agricoles par l'arrêté préfectoral DDT/SEEF n°2017-1559. Dans le

cadre d'un projet tuteuré, deux étudiants en Licence professionnelle Innovation et Développement Industriel (IDI) ont participé à l'élaboration de cet inventaire. Deux questionnaires différents, l'un à destination de la filière viticole, l'autre pour la filière des pépinières viticoles, ont été transmis sous format informatique (par email avec réponse *via* le logiciel Sphinx, mis à disposition par la société Inddigo) et/ou papier à l'ensemble des professionnels de la vigne. Des mesures réalisées sur le terrain, notamment pour estimer la masse moyenne de sarments taillés par pied de vigne ou la masse moyenne d'une souche de vigne, sont venues compléter les réponses aux questionnaires. Outre une évaluation des pratiques de brûlage des coproduits viticoles, cet inventaire donne également accès à une meilleure connaissance de la ressource présente sur le territoire savoyard et potentiellement valorisable.

## **B. Gisement et brûlage des coproduits de la viticulture**

Les 500 viticulteurs adhérant au Syndicat Régional des Vins de Savoie sont répartis sur l'ensemble des départements de la Savoie et Haute-Savoie mais 90 % d'entre eux sont situés sur la Combe de Savoie (de Chambéry à Fréterives). Environ 70 % des viticulteurs sont directement concernés par l'interdiction du brûlage à l'air libre du fait de la localisation de leurs parcelles sur une commune où elle s'applique. Considérant que cette interdiction peut être, à terme, généralisée à l'ensemble du territoire, c'est l'intégralité des viticulteurs adhérant au Syndicat Régional des Vins de Savoie qui a été prise en compte pour établir les résultats présentés ci-après. 20 % d'entre eux, soit une centaine d'exploitants, ont répondu à l'enquête. Cette proportion de réponse représente près de 40 % des 2100 ha de vigne déclarés auprès de la Chambre d'Agriculture Savoie Mont-Blanc. Après analyse, les résultats ont été extrapolés pour tenir compte de l'intégralité des viticulteurs adhérant au Syndicat Régional des Vins de Savoie et différentes conclusions ont pu être établies. L'ensemble des masses sont exprimées en masses sèches, le plus souvent en tonnes (t). Une comparaison avec d'autres méthodologies d'estimation issues de la littérature est présentée dans le **Tableau 8** pour les sarments.

### **B.1. Les sarments**

La densité moyenne de plantation de vigne en Pays de Savoie est de 6500 pieds. ha<sup>-1</sup>. Des mesures de terrain, réalisées dans le cadre de ces travaux, ont permis d'évaluer à 0,2 kg la masse moyenne de sarments taillés par pied de vigne. Ainsi, près de 2800 t de sarments seraient taillés tous les ans en Pays de Savoie sur ses 2100 ha de vigne, ce qui correspond à une masse surfacique de 1,3 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> de sarments. Cette moyenne concorde avec la valeur de 1,2 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> pour la région Rhône-Alpes mentionnée par l'étude de l'Agence de la Transition Ecologique (ADEME) portant sur le recensement de la biomasse disponible en France à l'horizon 2020 (ADEME, 2009). L'inventaire de l'ADEME a également servi de base pour l'étude de 2017 de l'Institut Français de la Vigne et du Vin (IFV) portant sur le recensement de la

biomasse vitivinicole en France. Celle-ci a estimé la production de sarments à 1,4 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> en Savoie et Haute-Savoie (IFV, 2017). D’après les résultats de ces travaux de thèse, les viticulteurs savoyards auraient recours au broyage et à l’amendement des sarments pour les éliminer dans la plupart des cas mais environ 840 t, soient 30 % de la masse totale, seraient tout de même brûlés à l’air libre en Pays de Savoie.

**Tableau 8. Masses (tonnes sèches) annuelles et voies d’élimination (pourcentages massiques) des sarments de vigne.**

Territoire	Surface viticole (ha)	Masse de surfacique (t.ha <sup>-1</sup> .an <sup>-1</sup> )	Masse totale (t.an <sup>-1</sup> )	Brûlage (%)	Amendement (%)	Autre (%)	Référence
Savoie et Haute-Savoie	2100	1,3	2800	30	65	5	Cette étude
Savoie et Haute-Savoie	2100	1,4	3000	-	-	-	IFV (2017)
Champagne	33000	1,8	60500	-	-	-	
Rhône-Alpes <sup>a</sup>	57200	1,2	68600	-	-	-	ADEME (2009)
Alsace	15400	1,2	18000	-	-	-	
Champagne	30100	1,2	35000	-	-	-	

<sup>a</sup> L’Ardèche et la Drôme sont exclues.

Ce pourcentage correspond à la proportion de surface de parcelles non mécanisables, par un broyeur notamment, car trop pentues. Ce pourcentage est également mentionné par une étude d’Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (AURA) en 2011 sur le gain, en termes d’émissions polluantes, de la valorisation thermique des sarments en chaudière par rapport à leur brûlage à l’air libre (Atmo AURA, 2011). Les 30 % font référence à la valeur basse de « production de sarments valorisables » dans le Rhône et la concordance entre cette valeur et celle déterminée au cours de ces travaux suggère une certaine homogénéité de la pratique du brûlage à l’air libre sur le territoire Rhône-Alpes. Au cours de l’inventaire, les viticulteurs savoyards ont précisé que la peur de la propagation des maladies *via* le bois mort les pousse à brûler leurs sarments et que cette pratique, facile à mettre en œuvre, s’inscrit dans les habitudes ancestrales. A l’opposé, les professionnels qui les broient et les laissent dans les rangs de vigne affirment ne pas avoir de problèmes avec la recrudescence de maladies, indiquant même que le broyat de sarments a un effet positif sur la structuration et la fertilisation des sols grâce aux apports de matière organique.

## B.2. Les souches de vigne

Pour estimer les masses de souches de vigne brûlées, il a d’abord été demandé aux viticulteurs d’évaluer le nombre de souches qu’ils arrachaient tous les ans. En considérant que la masse moyenne d’une souche de vigne est de 0,8 kg (d’après les mesures de terrain réalisées

dans le cadre de ces travaux), leurs réponses devaient permettre d'estimer la masse moyenne arrachée par surface de vigne et par an. Les données recueillies ont conduit à une masse moyenne de 200 t.an<sup>-1</sup> sur l'ensemble du territoire, qui est relativement proche des 300 t.an<sup>-1</sup> données par l'IFV pour les Pays de Savoie (IFV, 2017). La masse de souches arrachées sur le territoire équivaut alors à 95 kg.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>. Ces résultats sont cependant très éloignés des 8,5 t.ha<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup> annoncés par l'étude de l'ADEME (ADEME, 2009). Celle-ci considère que le vignoble est totalement renouvelé tous les 40 ans (cycle de vie moyen d'un plant de vigne) et qu'une souche pèse en moyenne 2 kg, soit plus de deux fois plus la masse estimée au cours des mesures de terrain réalisées en complément de l'inventaire. D'après les viticulteurs savoyards, l'arrachage en Pays de Savoie n'a lieu généralement que lorsque le plant est malade ou meurt, contrairement à d'autres régions qui y ont recours dès que le rendement de production diminue (cette pratique est contrôlée par un plan de dépérissement). Quoi qu'il en soit, l'inventaire des gisements a mis en évidence que la majorité (> 95 %) des souches de vigne arrachées est brûlée en foyer par les viticulteurs savoyards pour se chauffer l'hiver. La masse restante est brûlée à l'air libre.

### C. Les coproduits des pépinières viticoles

Comme indiqué précédemment (**CHAPITRE I, PARTIE 1**, paragraphe **B.2**), la filière des pépinières viticoles génère plusieurs types de coproduits. Ils comprennent notamment les écarts de tri, c'est-à-dire de jeunes plants de vigne paraffinés et écartés de la production en raison de leurs défauts. Les autres coproduits, les résidus de coupe de porte-greffes et de greffons, sont équivalents à des sarments de vigne taillés. Sur les 23 pépiniéristes viticoles répartis en Savoie (aucun n'exerce en Haute-Savoie), 19 ont répondu à l'enquête, soit un taux de réponse de 83 %. La surface totale de pépinières viticoles a alors été évaluée à 98 ha et, avec une densité de plantation moyenne de 250000 plants.ha<sup>-1</sup>, le nombre de plants de vigne produits a été estimé à 25 millions sur le territoire. Il a été demandé aux pépiniéristes d'estimer directement les volumes totaux de coproduits ligneux que génère leur exploitation car les volumes sont plus faciles à appréhender pour eux que les masses. Selon les réponses collectées, environ 6200 m<sup>3</sup> de coproduits de pépinières viticoles seraient générés en Pays de Savoie tous les ans. Pour vérifier la pertinence de ces résultats, un volume théorique a été calculé à partir des données mentionnées par l'étude du Syndicat des Producteurs de Bois et Plants de Vigne (SPBPV) du Vaucluse et de la Chambre d'Agriculture Vaucluse (Chambre d'Agriculture du Vaucluse et SPBPV Vaucluse, 2015). Cette étude détaille, pour la production de 100000 plants de vigne, les volumes de déchets générés par la filière de la pépinière viticole dans le Vaucluse en fonction de l'étape de production : tri (15 m<sup>3</sup>), coupe des greffons (1,97 m<sup>3</sup>), chicotage et taille des porte-greffes (29,47 m<sup>3</sup>), débouillage (1,70 m<sup>3</sup>), greffage et décaissage des plants avant mise en pépinières (0,92 m<sup>3</sup>). Il a été estimé qu'en Pays de Savoie, l'étape de chicotage ne représente que 20 % des volumes de déchets (contre 60 % d'après l'étude du SPBPV), car la profession a majoritairement recours à l'importation de porte-greffes

déjà coupés, limitant la production de déchets au cours de cette étape. Un calcul théorique, basé sur les données de l’étude du SPBPV, conduit à une estimation de 6400 m<sup>3</sup> de coproduits générés en Pays de Savoie, valeur approchant les 6200 m<sup>3</sup> annoncés dans l’inventaire par les pépiniéristes viticoles de Savoie. Les résultats de l’étude du SPBPV incluent des conversions volume-masse qui ont ensuite été utilisées pour établir la contribution de chaque coproduit au volume total de déchets générés en Pays de Savoie. Ainsi, environ 59 % du volume de coproduits, correspondant à 77 % de la masse totale, seraient attribués aux écarts de tri paraffinés. En Savoie cela équivaut à 500 t d’écarts de tri. Le reste des coproduits, provenant des autres étapes de production et générant essentiellement des résidus de porte-greffes et de greffons représenterait 150 t de biomasse. D’après les pépiniéristes viticoles des Pays de Savoie, une fois générés, les différents coproduits sont mélangés. D’après les réponses collectées au cours de l’enquête, environ 40 % de l’ensemble seraient brûlés à l’air libre et le reste serait stocké sur une parcelle privée et laissé à l’air libre pour décomposition.

#### D. Evaluation du gisement global de coproduits viticoles brûlés à l’air libre en Pays de Savoie en 2017

L’enquête portant sur l’inventaire des gisements des coproduits viticoles et de pépinières viticoles en Pays de Savoie a permis d’estimer les masses de sarments, de souches de vigne et de résidus de pépinières viticoles générées annuellement sur le territoire (**Tableau 9**). Ces travaux permettent également de définir la part de biomasse viticole brûlée à l’air libre sur le territoire : 840 t de sarments et 260 t de coproduits de pépinières viticoles dont 77 % d’écarts de tri paraffinés.

**Tableau 9. Bilan des masses (tonnes sèches) annuelles des coproduits viticoles et de pépinières viticoles générés en Pays de Savoie.**

	Masse totale (t.an <sup>-1</sup> )	Masse brûlée à l’air libre (t.an <sup>-1</sup> )
Sarments	2800	840
Souches	200	< 10
Ecarts de tri de pépinières viticoles	500	200
Autres résidus de pépinières viticoles (assimilés aux sarments)	150	60

Cet inventaire a été mené peu de temps après l’interdiction du brûlage à l’air libre des déchets agricoles sur le département de la Savoie (arrêté préfectoral DDT/EEF n°2017-1559), là où se trouve la majorité des exploitations viticoles. Depuis la réalisation de l’inventaire, des discussions avec les professionnels viticoles ainsi que des témoignages laissent penser que les pratiques évoluent vers un arrêt progressif du brûlage à l’air libre remplacé par davantage d’amendement. D’autres données telles que l’accessibilité et la localisation des parcelles et

ateliers de pépinière viticole, la possession d'un broyeur, etc., ont également pu être inventoriées lors de ce sondage. La liste des produits phytosanitaires utilisés par les professionnels est également disponible. Ces informations pourront être utilisées dans le cadre du projet VITIVALO pour la mise en place d'une éventuelle filière de collecte et/ou de valorisation.

Après avoir estimé les masses de coproduits viticoles brûlés à l'air libre sur le territoire des Pays de Savoie, les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont porté sur la quantification des polluants émis par cette pratique. La partie suivante présente la campagne de prélèvement des fumées de combustions de sarments, de souches de vigne et d'écartes de tri de pépinières viticoles et les résultats obtenus.

## **PARTIE 2 - QUANTIFICATION DES PRINCIPAUX POLLUANTS EMIS PAR LE BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES**

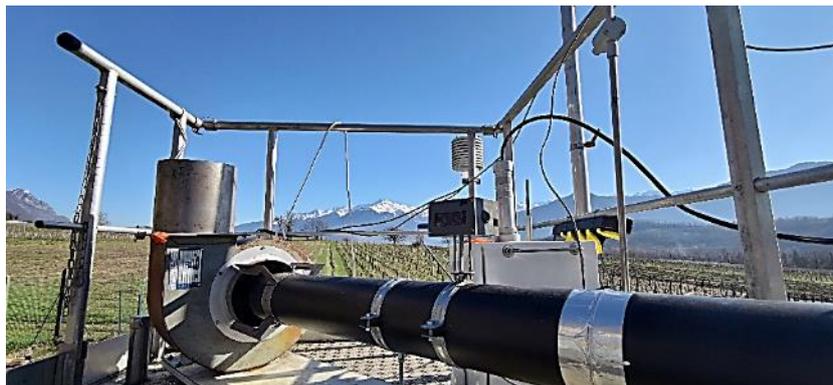
### **A. Présentation de la campagne de prélèvement**

#### **A.1. Site et période de prélèvement**

La campagne VITIVALO de prélèvement des fumées émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles s'est déroulée sur la commune de Saint-Pierre-d'Albigny (73250) dans la Combe de Savoie en France. L'emplacement a été choisi car il répondait aux nécessités suivantes :

- Proximité des vignes, des montagnes et de la ruralité et donc des conditions environnementales habituelles de brûlage à l'air libre des coproduits viticoles par les viticulteurs en Pays de Savoie (**Figure 29**) ;
- Proximité des coproduits à brûler, généreusement cédés par Mathieu Goury, viticulteur à Saint-Pierre-d'Albigny et les pépiniéristes viticoles de Fréterives ;
- Facilité d'accès pour un véhicule équipé d'une remorque sur laquelle se trouve le pilote d'échantillonnage et accès à un terrain plat pour positionner le pilote ;
- Accès au courant électrique pour brancher les différents appareils de mesures et d'échantillonnage des fumées grâce à la proximité des locaux communaux de la mairie ;
- Peu de voisinage environnant et de passage, limitant les nuisances et les perturbations des expérimentations.

La campagne de prélèvements s'est déroulée en Février 2020, période correspondant à la période habituelle de brûlage à l'air libre desdits coproduits, avec l'aide d'un ingénieur d'étude du Laboratoire Environnements, Dynamiques et Territoires de la Montagne (EDYTEM, 73370 Le-Bourget-du-Lac, Savoie, France). Les conditions météorologiques de l'hiver 2019-2020 ont été particulièrement douces en journée, permettant de brûler à la fois dans des conditions froides (< 4 °C) et humides le matin (conditions hivernales) et dans des conditions bien plus douces (> 10 °C) et sèches l'après-midi (conditions printanières).

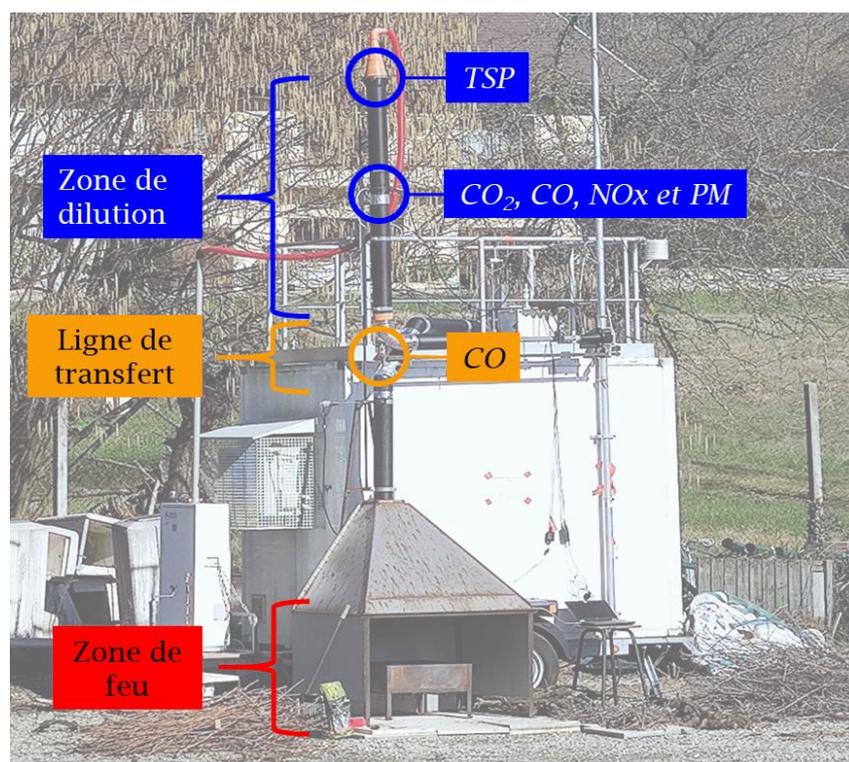


*Figure 29. Photographie prise depuis le haut du pilote d'échantillonnage à Saint-Pierre-d'Albigny, avec les vignes et les montagnes en arrière-plan (photographie de Yaël Bourgeois).*

Cette variabilité est d'autant plus proche des conditions dans lesquelles les professionnels viticoles brûlent leur coproduits puisque leur pratique se déroule généralement entre Novembre (début de l'hiver) et Mars (début du printemps).

## **A.2. Dispositif d'échantillonnage**

Le dispositif d'échantillonnage des fumées émises par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles utilisé lors de cette campagne de prélèvement a été conçu au Laboratoire EDYTEM pour répondre aux différentes problématiques développées dans l'étude bibliographique (**CHAPITRE I, PARTIE 2**). La rédaction d'une publication scientifique portant sur la caractérisation du dispositif est actuellement en cours. Sa représentation sur la **Figure 30** a été volontairement simplifiée par rapport à sa représentation schématique (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe A.1.1**) pour permettre d'appréhender facilement son fonctionnement global. Celui-ci repose sur le prélèvement par aspiration d'une partie seulement des fumées émises par la combustion à l'air libre d'un combustible de masse connue dans la **zone de feu**, le reste des fumées étant écarté du prélèvement. Cet échantillon de fumées est alors **transféré** dans la **zone de dilution** et dilué avec de l'air ambiant sous un flux contrôlé. La composition en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), en monoxyde de carbone (CO), en oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et en particules fines ( $\text{PM}_{15}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_4$ ,  $\text{PM}_{2,5}$  et  $\text{PM}_1$ ) du mélange obtenu est déterminée grâce à des analyseurs en ligne reliés à la **zone de dilution**. Un filtre en fibre de tissu quartz de 150 mm de diamètre, placé à l'extrémité de cette **zone**, permet de prélever les particules totales (TSP) contenues dans ce mélange. L'ensemble des données collectées directement (gaz et particules) caractérise ainsi la composition d'une fraction diluée de l'émission originale. Le facteur de dilution est déterminé à partir du rapport entre la concentration en CO dans la **ligne de transfert** et celle dans la **zone de dilution**. Il a été estimé à 26 en moyenne sur l'ensemble de la campagne VITIVALO et sa détermination, à chaque essai, permet de calculer la concentration en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{NO}_x$  des fumées primaires émises dans la **zone de feu** en l'absence d'analyseurs dédiés dans cette **zone** pour les deux gaz.



*En rouge, orange et bleu respectivement : la zone de feu, la ligne de transfert des fumées et la zone de dilution. En italique : l'emplacement des prélèvements associés aux différentes zones du dispositif.*

**Figure 30.** Dispositif de prélèvement utilisé pour échantillonner les fumées émises par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles (photographie de Yaël Bourgeois).

L'objectif de cette dilution était de permettre aux espèces présentes sous forme gazeuse dans les fumées primaires de se condenser par refroidissement afin d'obtenir une évaluation plus réaliste des émissions ambiantes (Hildemann et al., 1989; Ozgen et al., 2014). La température dans la **zone de dilution** atteignait au maximum 3 °C de plus que la température extérieure. Enfin, un facteur de prélèvement a permis d'extrapoler les résultats obtenus pour la fraction diluée des fumées collectées par le dispositif à l'ensemble des fumées émises par la combustion et ainsi d'estimer les émissions totales générées par la combustion (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1**, paragraphe **A.1.2**).

Le dispositif d'échantillonnage et les appareils de mesures associés ont été calibrés au début de chaque journée d'essais afin que, notamment, les débits de prélèvement soient adaptés aux conditions météorologiques. Les conduits du dispositif ont également été nettoyés à chaque changement de combustible et aucun encrassement n'a été constaté.

## **A.3. Déroulement des essais**

### **A.3.1. Coproduits viticoles étudiés**

L'inventaire des gisements des coproduits viticoles réalisé dans le cadre de ces travaux de thèse a permis de mettre en évidence que le brûlage à l'air libre concernait majoritairement

les sarments puisqu'ils représentent plus de 75 % de la biomasse viticole brûlée en Pays de Savoie. Le reste est constitué d'écart de tri des pépinières viticoles, de résidus de coupe des porte-greffes et des greffons, équivalant à des sarments, et de souches de vigne (**Tableau 9**). Les combustions à l'air libre de trois coproduits ont ainsi été testées au cours de cette campagne de prélèvement des fumées : les sarments, les souches de vigne et les écart de tri de pépinière viticole (ETPV). Du fait de leur forte contribution massique, les sarments ont fait l'objet d'un nombre d'essais plus élevé pour quantifier et caractériser leurs émissions plus précisément. D'autre part, il a été estimé, par mesure gravimétrique, que les ETPV étaient composés en moyenne de 6 % massiques de paraffine. Les taux d'humidité des différents coproduits ont été mesurés grâce à un hygromètre chaque jour d'essai. Au cours de la campagne, le taux d'humidité des sarments a varié entre 40 % et 50 %, essentiellement en raison des variations climatiques. Les températures ambiantes obtenues par la station Météo France la plus proche montrent une valeur minimale de 3 °C et une valeur maximale de 13 °C sur cette période. Une diminution du taux d'humidité des sarments a été constatée lors des journées les plus chaudes tandis qu'il augmentait à nouveau les lendemains de pluie. Les souches de vigne et les ETPV ont été peu impactés par ces variations puisque leurs taux d'humidité respectifs sont restés stables à 20 % et 50 %. Ces différents taux d'humidité sont cohérents avec les valeurs rapportées par différentes études portant sur cette biomasse (ADEME, 2009; Atmo AURA, 2011; IFV, 2017). Les conditions environnementales, telles que la température ou l'humidité ambiante, peuvent impacter drastiquement la qualité d'une combustion et donc ses émissions (Ward, 1990; Urbanski et al., 2009). L'intention de la campagne VITIVALO étant de caractériser la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles telle que réalisée par les viticulteurs, les essais ont été effectués plusieurs fois et en conditions climatiques variées et représentatives de la période réelle de brûlage.

### **A.3.2. Combustions et charges d'allumage**

Pour chaque essai, 1 kg (masse fraîche) de biomasse a été brûlé. La zone de feu du dispositif d'échantillonnage est composée d'un contenant en ferraille de 60 cm de côté et de 20 cm de haut. Ce contenant a été choisi pour mimer le brûlage à l'air libre des sarments dans des brouettes par les viticulteurs. Les différentes biomasses ont dû être taillées pour que leurs dimensions soient compatibles avec celles du contenant. En raison de leurs taux d'humidité élevés et d'un apport d'air insuffisant dans le contenant, des charges d'allumage et une grille sur-élévatrice ont été nécessaires pour assurer la prise au feu des biomasses (**Figure 31**). Ces charges d'allumage étaient composées de sarments et de souches de vigne de l'année passée, stockés dans un local fermé et présentant un taux d'humidité de 10 % ainsi que d'allume-feux et de bioéthanol. D'après les témoignages de différents professionnels viticoles des Pays de Savoie, les viticulteurs utilisent souvent du bois sec et un accélérateur pour démarrer la combustion de leurs coproduits.



#### **Sarments**

Taux d'humidité : 40-50 %  
Charge (masse fraîche) : 1 kg  
+ charge d'allumage n°1<sup>a</sup>  
Durée moyenne de la combustion : 22 min

#### **Souches de vigne**

Taux d'humidité : 20 %  
Charge (masse fraîche) : 1 kg  
+ charge d'allumage n°2<sup>b</sup>  
Durée moyenne de la combustion : 85 min

#### **ETPV**

Taux d'humidité : 50 %  
Charge (masse fraîche) : 1 kg  
+ charge d'allumage n°1<sup>a</sup>  
Durée moyenne de la combustion : 24 min

<sup>a</sup> Charge d'allumage n°1 : 4 allume-feux (50 g) + 200 g de sarments secs (10 % d'humidité) + 5 cL de bioéthanol,

<sup>b</sup> Charge d'allumage n°2 : 4 allume-feux (50 g) + 200 g de sarments secs (10 % d'humidité) + 800 g de souches de vigne sèches (10 % d'humidité) 5 cL de bioéthanol.

**Figure 31. Coproduits viticoles testés et caractéristiques associées (photographies de Yaël Bourgeois).**

Ainsi, la prise en compte des charges d'allumages pour estimer les émissions liées à la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles est cohérente. Les charges d'allumage ont été mélangées avec les charges à tester et la combustion a été initiée sous le foyer à l'aide d'un briquet ou d'un chalumeau. Pour les ETPV et les sarments, la charge d'allumage représentait 20 % de la masse totale brûlée alors que pour les souches, 50 % ont été nécessaires pour assurer la prise au feu. Les différents appareils de mesures (CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> et PM) installés en ligne ont permis des enregistrements en continu. Le filtre en fibre de tissu quartz collecteur de TSP a été changé à chaque essai.

## **A.4. Méthodologies de traitement des données**

### **A.4.1. Déduction des apports de l'air ambiant**

D'après la littérature, les simulations de combustion à l'air libre avec système de dilution effectuées en laboratoire ont généralement recours à de l'air purifié par filtration des particules qu'il contient (Hildemann et al., 1989; Fine et al., 2001; Hays et al., 2005). Au cours de la campagne présentée dans ce manuscrit, des prélèvements de l'air ambiant ont été réalisés pour en déterminer la composition gazeuse et particulaire. Les émissions particulières de combustions à l'air libre des coproduits viticoles ont été corrigées en déduisant la part de particules apportée par l'air de dilution, issu de l'air ambiant, au cours de chaque essai. Les émissions gazeuses ont été corrigées en y soustrayant les concentrations en gaz de l'air ambiant (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe C.2**).

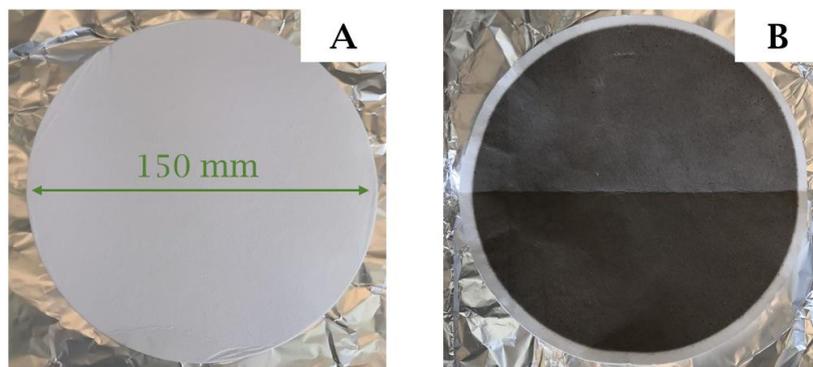
## A.4.2. Prélèvements des émissions gazeuses et particulaires

### A.4.2.1. Emissions gazeuses

Les analyseurs de CO<sub>2</sub>, de CO et de NO<sub>x</sub> placés dans la zone de dilution sont des appareils communément dédiés à des mesures en air ambiant. Bien que diluées, les fumées de combustion demeurent plus concentrées en espèces gazeuses que l'air ambiant. Néanmoins, les concentrations mesurées dans la zone de dilution au cours des différents essais étaient systématiquement comprises dans la gamme de mesures des différents analyseurs utilisés.

### A.4.2.2. Emissions particulaires

Les émissions particulaires ont été estimées par deux méthodes au cours de la campagne VITIVALO. La quantification des TSP par prélèvement sur filtre (**Figure 32**) peut être soumise à des artefacts de mesures. Plusieurs travaux ont mis en évidence l'adsorption de composés gazeux sur les filtres, tels que des COV, du HCl, HNO<sub>3</sub>, etc. (McDow et Huntzicker, 1990; Xue et al., 2019). Ce phénomène peut entraîner une surestimation (artefact positif) de la masse de TSP émises par les brûlages et, notamment, du carbone organique (OC) qu'elles contiennent (Fine et al., 2001, 2002, 2004). A l'inverse, une volatilisation (artefact négatif) de composés particulaires du filtre est également possible. Des travaux ont proposé l'utilisation d'un second filtre, situé derrière le premier, et dont l'analyse permet d'estimer la part de composés gazeux adsorbés sur le premier (McDow et Huntzicker, 1990; McDow et al., 1996). Toutefois, cette correction reste limitée car les deux artefacts, positif et négatif, coexistent et l'origine des composés adsorbés sur le second filtre demeure incertaine (Turpin et al., 2000; Cheng et al., 2010; Srivastava et al., 2018). Davantage d'investigation serait nécessaire lors des prochains essais pour évaluer l'importance de ce phénomène au cours de l'échantillonnage des émissions particulaires de combustion de coproduits viticoles à l'air libre. Pour cette campagne de prélèvement, la mise en place d'un protocole spécifique (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe B.2**) a permis d'estimer à 3 % la variabilité moyenne liée à la pesée des filtres collecteurs de TSP, limitant les biais inhérents à l'étape de mesure gravimétrique.



**Figure 32.** Filtre en fibre quartz, utilisé pour collecter les TSP, A) avant et B) après un essai de combustion à l'air libre.

Les  $PM_{15}$  et leur distribution en taille ( $PM_{15}$ ,  $PM_{10}$ ,  $PM_4$ ,  $PM_{2,5}$  et  $PM_1$ ) ont été mesurées lors des essais de brûlage grâce à un préleveur de particules de type Dust-Trak™ (TSI EDT-DRX Environmental) relié à la zone de dilution avec les analyseurs de gaz (Figure 30). Les mesures fournies par l'appareil sont exprimées en concentrations massiques et ont été ensuite converties en facteurs d'émissions (SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe C.2.2). La quantification des PM réalisée par cet appareil repose sur une analyse photométrique des PM : au sein d'une chambre optique, les particules traversent un faisceau lumineux ; le rayonnement est alors diffracté différemment selon leurs tailles et le photo-détecteur attribue aux tâches de diffraction des masses de PM d'après une calibration préalablement effectuée avec des PM de densités connues. Ainsi, la densité mais aussi l'indice de réfraction et la distribution en taille des particules mesurées sont autant de paramètres qui impactent la qualité de conversion en concentration massique s'ils diffèrent de ceux de la poussière de calibration (O'Shaughnessy et Slagley, 2002; Binnig et al., 2007). Par exemple, puisqu'elles absorbent le rayonnement lumineux, les particules de suie formées lors de la combustion peuvent avoir un indice de réfraction plus faible que celui des particules de même taille utilisées pour la calibration de l'appareil. Ces particules de suie paraissent ainsi plus petites qu'elles ne le sont réellement, faussant la classification et la quantification des PM (Kulkarni et al., 2011). Le Dust-Trak™ étant plutôt conçu pour des mesures en ambient, son compteur peut aussi être rapidement dépassé par la multitude de particules traversant le faisceau optique lors de prélèvements effectués dans un environnement concentré en PM, sous-estimant les concentrations particulières (Wang et al., 2009).

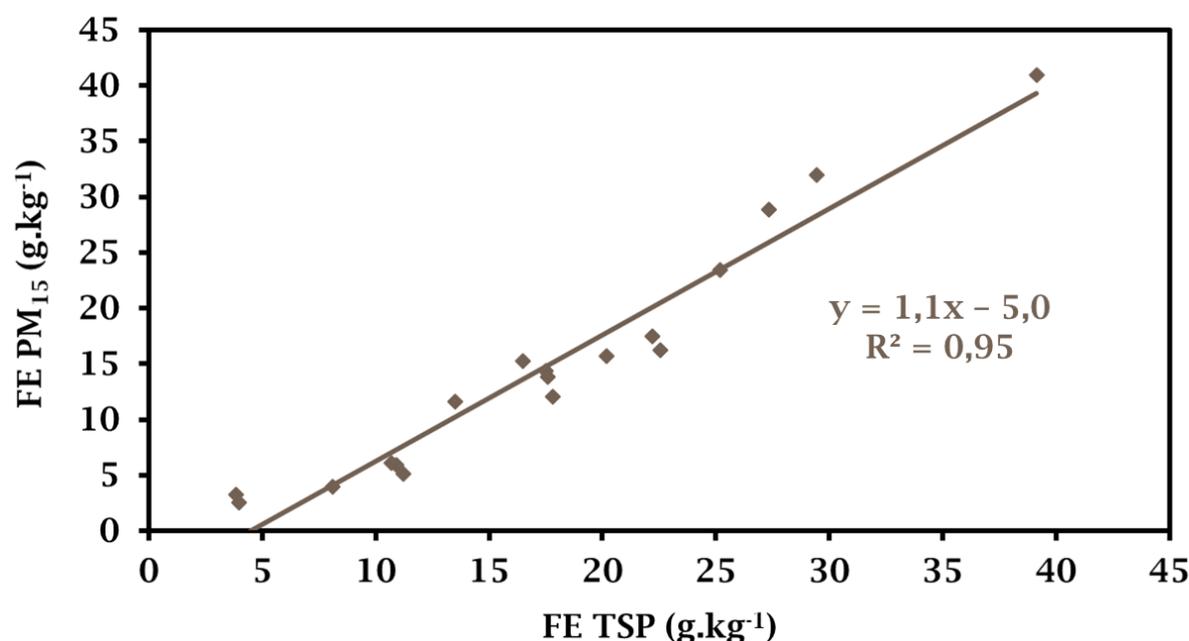


Figure 33. Facteurs d'émissions (FE,  $g.kg^{-1}$ ) des  $PM_{15}$  estimés à partir des mesures données par l'appareil Dust-Trak™, en fonction des facteurs d'émissions des TSP, estimés à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre, pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre.

Toutefois, ce dernier biais a été écarté car les concentrations mesurées pour l'ensemble de la campagne VITIVALO étaient comprises dans la gamme de mesures de l'appareil (0,001-150 mg.m<sup>-3</sup>). Du fait des différents artefacts possibles et inhérents à l'utilisation du Dust-Trak™ et à la collecte des TSP sur filtre dans les conditions de la campagne présentée dans ce manuscrit, les résultats obtenus par les deux méthodes ont été confrontés pour vérifier leurs cohérences. Ainsi, les facteurs d'émissions (FE), c'est-à-dire la masse de polluant émis par masse de coproduit brûlé, des PM<sub>15</sub> ont été comparés avec ceux des TSP pour l'ensemble des essais de la campagne d'échantillonnage et leur corrélation est présentée sur la **Figure 33**. La droite obtenue ( $FE_{PM_{15}} = 1,1FE_{TSP} - 5,0$ ,  $R^2 = 0,95$ ) montre une très bonne corrélation des données obtenues par les deux méthodes. L'inégalité entre les deux FE ( $FE_{PM_{15}} \neq FE_{TSP}$ ) peut provenir du fait que les filtres collectent l'ensemble des particules tandis que le Dust-Trak™ exclut toutes les PM dont le diamètre aérodynamique qu'il calcule dépasse 15 µm.

## B. Facteurs d'émissions

### B.1. Aspects généraux

Les émissions de CO<sub>2</sub>, de CO, des NO<sub>x</sub>, des TSP et des PM<sub>15-1</sub> générées par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles ont été quantifiées au cours de la campagne VITIVALO. Ces coproduits comprennent les sarments, les souches de vigne et les écarts de tri de pépinières viticoles (ETPV). Les résultats obtenus, exprimés en facteurs d'émissions (FE), sont présentés dans le **Tableau 10**. L'EEA et le Programme Européen de suivi et d'évaluation (EMEP) ont mis en place un guide d'inventaire des émissions de polluants atmosphériques selon leurs sources *via* le programme EMEP/EEA. Les FE des polluants surveillés et réglementés au niveau européen y sont répertoriés et l'inventaire est mis à jour tous les deux à trois ans grâce aux apports de la littérature scientifique, le dernier inventaire datant de 2019 (EMEP/EEA, 2019). Parmi les polluants répertoriés, figurent le CO<sub>2</sub>, le CO, les NO<sub>x</sub>, les TSP, les PM<sub>10</sub> et les PM<sub>2,5</sub> ainsi que quatre HAP et le carbone suie ou élémentaire (EC), également appelé *black carbon* (BC) selon la méthode d'analyse utilisée. Au cours de la campagne de prélèvement présentée dans ce manuscrit, les émissions des HAP particuliers et de l'EC ont pu être quantifiées grâce à la caractérisation chimique des TSP. Cette spéciation sera davantage développée dans la partie suivante mais les FE des quatre HAP (BaP, BbF, BkF et IP) ainsi que le FE de l'EC sont discutés directement dans cette partie (**Tableau 10**) en raison du statut préoccupant de ces composés. De nombreuses études ont porté sur l'estimation de facteurs d'émissions de divers polluants émis lors du brûlage à l'air libre de résidus agricoles (Li et al., 2007; Cao et al., 2008; Gonçalves et al., 2011; Yokelson et al., 2011; Hayashi et al., 2014; Fang et al., 2017; Rosa et al., 2018; Alves et al., 2019). La combustion à l'air libre des coproduits viticoles a fait l'objet d'une seule étude, Alves et al. (2019), limitant la comparaison des présents résultats avec la littérature.

**Tableau 10. Facteurs d'émissions (FE, g.kg<sup>-1</sup>) et efficacités de combustion (MCE) moyens de différents polluants émis par la combustion à l'air libre de résidus agricoles.**

		Sarments		Souches de vigne		Ecart de tri de pépinières viticoles		Résidus agricoles			Sarments
Référence		Cette étude		Cette étude		Cette étude		Akagi et al. (2011)	Andreae (2019)		Alves et al. (2019)
Humidité (%)		40-50		20		50		-	-		-
Efficacité de combustion (MCE)		0,80 <sup>a</sup> ± 0,01 <sup>b</sup> (12) <sup>c</sup>		0,79 ± 0,01 (4)		0,83 ± 0,01 (4)		-	0,92 ± 0,06 (36)		> 0,95
<b>Facteurs d'émissions</b>											
<b>Gaz</b>	CO <sub>2</sub>	1374,6 ± 57,2 (12)		1203,4 ± 188,4 (4)		1663,0 ± 162,5 (4)		1585,0 ± 100,0	1430,0 ± 230,0 (29)		1653,0 ± 17,6
	CO	154,1 ± 9,0 (12)		144,0 ± 35,7 (4)		145,7 ± 18,5 (4)		102,0 ± 33,0	76,0 ± 55,0 (39)		51,0 ± 7,2
	NOx	1,9 ± 0,1 (7)		1,3 ± 0,2 (4)		2,7 ± 0,2 (4)		3,1 ± 1,6	2,4 ± 1,2 (20)		-
<b>Particules (g.kg<sup>-1</sup>)</b>	TSP	16,7 ± 1,4 (13)		15,5 ± 7,9 (4)		29,5 ± 4,9 (4)		-	12,9 ± 7,2 (7)		-
	PM <sub>15</sub>	12,5 ± 2,5 (8)		10,8 ± 12,8 (2)		29,8 ± 6,7 (4)		-	-		-
	PM <sub>10</sub>	12,5 ± 2,5 (8)		10,8 ± 12,8 (2)		29,8 ± 6,7 (4)		-	-		8,8 ± 5,1
	PM <sub>4</sub>	12,4 ± 2,5 (8)		10,8 ± 12,8 (2)		29,8 ± 6,7 (4)		-	-		-
	PM <sub>2,5</sub>	12,4 ± 2,5 (8)		10,8 ± 12,8 (2)		29,8 ± 6,6 (4)		6,3 ± 2,4	8,2 ± 4,4 (18)		-
	PM <sub>1</sub>	12,3 ± 2,4 (8)		10,7 ± 12,7 (2)		28,3 ± 6,1 (4)		-	-		-
<b>EC (g.kg<sup>-1</sup>)</b>		0,7 ± 0,0 (13)		0,8 ± 0,1 (4)		0,6 ± 0,1 (4)		0,8	0,4 ± 0,3 (24)		0,3 ± 0,2
<b>4 HAP (mg.kg<sup>-1</sup>)</b>	Benzo[b]fluoranthène	1,0 ± 0,1 (13)		0,7 ± 0,1 (4)		1,0 ± 0,2 (4)		-	-		0,6 ± 0,5
	Benzo[k]fluoranthène	0,6 ± 0,1 (13)		0,5 ± 0,1 (4)		0,7 ± 0,2 (4)		-	-		0,6 ± 0,5
	Benzo[a]pyrène	1,8 ± 0,2 (13)		1,3 ± 0,3 (4)		2,0 ± 0,5 (4)		-	-		0,8 ± 0,6
	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,8 ± 0,1 (13)		0,6 ± 0,1 (4)		0,9 ± 0,2 (4)		-	-		0,5 ± 0,4
	<i>Total</i>	4,3 ± 0,2 (13)		3,1 ± 0,4 (4)		4,7 ± 0,6 (4)		-	-		2,4 ± 1,0

<sup>a</sup> Moyenne calculée à partir des N essais de brûlages, <sup>b</sup> Variabilité expérimentale :  $\hat{\sigma}_x = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t$  avec  $\sigma$  représentant l'écart-type, N le nombre d'essais de brûlages et t le coefficient multiplicatif de Student correspondant à N-1 degrés de liberté pour un intervalle de confiance à 68,8 %, <sup>c</sup> nombre N d'essais de brûlages.



Le travail d'Andreae (2019) a récemment mis à jour l'inventaire de Andreae et Merlet (2001) répertoriant les travaux portant sur les émissions de combustion de biomasses et présente, entre autres, les émissions de composés gazeux et particulaires émis par la combustion à l'air libre de résidus agricoles. La revue d'Akagi et al. (2011) a été conçue avec les mêmes intentions. Par souci de représentativité, seules les valeurs d'Andreae (2019), d'Akagi et al. (2011) et d'Alves et al. (2019) ont été ajoutées au **Tableau 10** pour comparaison avec les valeurs de l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse. Enfin, pour faciliter la lecture, seules les valeurs moyennes des FE sont indiquées dans le texte. La variabilité expérimentale et le nombre essais ( $N=x$ ) associé à une mesure sont spécifiés dans le **Tableau 10** et en ANNEXES (**Tableau A1**).

## B.2. Emissions gazeuses

### B.2.1. Efficacité de combustion

Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le monoxyde de carbone (CO) sont les produits majoritaires des combustions de biomasse (Andreae, 2019). Les émissions des deux gaz n'évoluent pas de la même manière en fonction de la qualité du brûlage : le  $\text{CO}_2$  est émis lors de la phase de flamme tandis que le CO prédomine pour la phase de combustion lente. L'efficacité de combustion modifiée (MCE pour *Modified Combustion Efficiency*), est un outil permettant d'évaluer la qualité d'une combustion à partir de ses émissions de  $\text{CO}_2$  et de CO. La MCE (équation (2)) est définie comme le ratio molaire entre l'émission de  $\text{CO}_2$  et la somme des émissions de  $\text{CO}_2$  et CO (Ward et Radke, 1993). Il a été démontré que les facteurs d'émissions de nombreux composés sont corrélés à la MCE. En effet, la phase de flamme génère davantage de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{NO}_x$ , de HCl et de  $\text{SO}_2$  que la phase de combustion lente qui, elle, favorise la formation de CO, de  $\text{CH}_4$ , de  $\text{NH}_3$  et de PM (McMeeking et al., 2009; Burling et al., 2010; Urbanski, 2013). Une MCE proche de 1 correspond à une combustion vive tandis que pour une  $\text{MCE} < 0,8$ , la qualité de combustion est nettement dégradée en raison de la prédominance de la phase de combustion lente (Akagi et al., 2011).

Au cours de cette campagne de prélèvement des émissions de combustion à l'air libre des coproduits viticoles, la MCE moyenne a été calculée pour chaque essai à partir de concentrations en  $\text{CO}_2$  et CO estimées ou mesurées dans le panache de fumée primaires. Le nombre élevé d'essais de combustions à l'air libre de sarments a également permis d'étudier les corrélations entre la MCE et les émissions issues de cette combustion. Cette étude n'a cependant pas été possible pour les deux autres biomasses du fait d'un nombre d'essais trop faible pour obtenir des corrélations fiables.

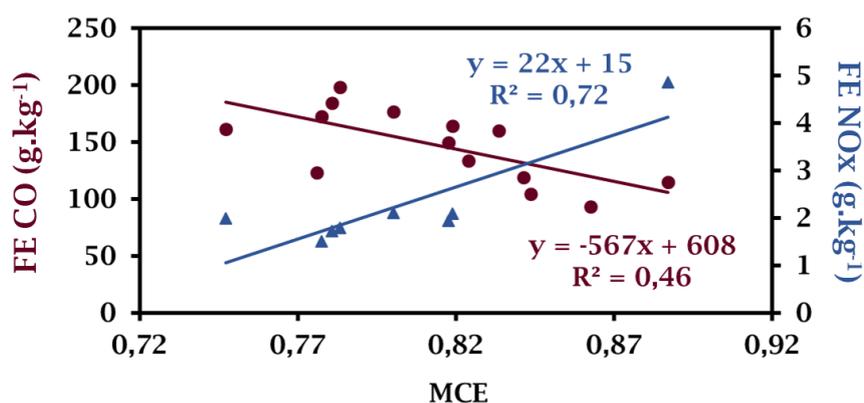
Les valeurs des MCE calculées au cours de ces travaux sont respectivement de 0,80 pour les sarments à 40-50 % d'humidité, de 0,79 pour les souches de vigne à 20 % d'humidité et de 0,83 pour les ETPV à 50 % d'humidité (**Tableau 10**). Elles sont plus faibles que la valeur moyenne de 0,92 donnée par Andreae (2019) pour la combustion de divers résidus agricoles.

Ces valeurs, proches de 0,8, supposent que la phase de combustion lente était prédominante pour ces essais.

La MCE de la combustion des sarments est inférieure à celle calculée par Alves et al. (2019). Les auteurs donnent en effet une MCE > 0,95 pour la combustion à l'air libre de sarments laissés à sécher en plein air dans les champs au Portugal pendant un à deux mois avant leurs essais en Mars 2017. Leur taux d'humidité réel n'est cependant pas spécifié. Les conditions climatiques de la Savoie, plus froides qu'au Portugal à la même période, rendent certainement plus difficile la prise au feu du combustible. D'autre part, au regard des variations des taux d'humidité constatées au cours de la campagne de prélèvement présentée dans ce manuscrit (**CHAPITRE II, PARTIE 2**, paragraphe **A.3.1**), il est probable que les taux d'humidité des sarments utilisés pour l'étude d'Alves et al. (2019) aient été bien plus faibles que ceux des sarments utilisés pour les présents travaux (40-50 %).

### B.2.2. CO<sub>2</sub>, CO et NOx

Les résultats présentés dans le **Tableau 10** font état de FE du CO<sub>2</sub> s'élevant de 1203 g.kg<sup>-1</sup> à 1663 g.kg<sup>-1</sup> selon la biomasse brûlée. Ces FE sont du même ordre de grandeur que les émissions de CO<sub>2</sub> données par la littérature pour la combustion à l'air libre de résidus agricoles, dont viticoles, et qui varient de 1430 g.kg<sup>-1</sup> à 1653 g.kg<sup>-1</sup> (Akagi et al., 2011; Alves et al., 2019; Andraea, 2019). Les valeurs pour le CO, de 144 g.kg<sup>-1</sup> à 154 g.kg<sup>-1</sup>, calculées au cours de cette étude sont cependant plus élevées que les valeurs moyennes, de 51 g.kg<sup>-1</sup> à 102 g.kg<sup>-1</sup>, données par la littérature et s'expliquent par les plus faibles valeurs de MCE obtenues au cours de ces travaux.



**Figure 34.** Facteurs d'émissions (FE, g.kg<sup>-1</sup>) de CO (en bordeaux) et de NOx (en bleu) en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.

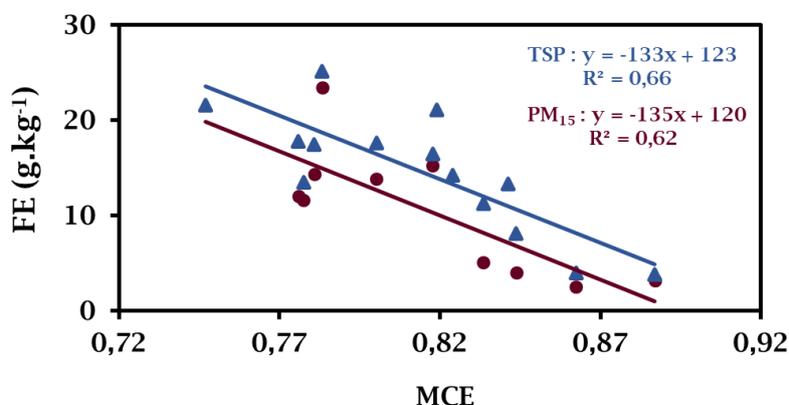
D'après l'équation (2), l'augmentation des émissions de CO induit une augmentation de la MCE. Cette tendance a été observée au cours de ces travaux (**Figure 34**). Les émissions de NOx pour la combustion à l'air libre des sarments, des souches de vigne et des ETPV, varient de 1,3 g.kg<sup>-1</sup> à 2,7 g.kg<sup>-1</sup>, et sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la

littérature pour le brûlage à l'air libre de résidus agricoles, comprises entre 2,4 g.kg<sup>-1</sup> et 3,1 g.kg<sup>-1</sup> (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019). D'autres travaux ont constaté une réduction de la formation de NOx lorsque la formation de CO augmente (Sereika et al., 2017). Ce phénomène a également été observé pour la combustion à l'air libre des sarments pour laquelle la MCE et les émissions de NOx sont nettement corrélées (**Figure 34**).

### B.3. Emissions particulaires

#### B.3.1. Particules totales et particules fines

Au cours de la campagne VITIVALO, le prélèvement des particules a été effectué par deux méthodes différentes : un prélèvement des particules totales (TSP) grâce à un filtre en fibre de tissu quartz et un échantillonnage des particules fines (PM) par un préleveur de type Dust-Trak™. Les évolutions des émissions des TSP et des PM<sub>15</sub> issues de la combustion à l'air libre des sarments en fonction de la MCE présentées sur la **Figure 35** sont similaires. En effet, les corrélations identiques montrent que l'émission des particules est inversement proportionnelle à la qualité de combustion. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'autres travaux ayant montré que plus la MCE diminue, plus les émissions de PM sont élevées (McMeeking et al., 2009; Burling et al., 2010; Yokelson et al., 2011).



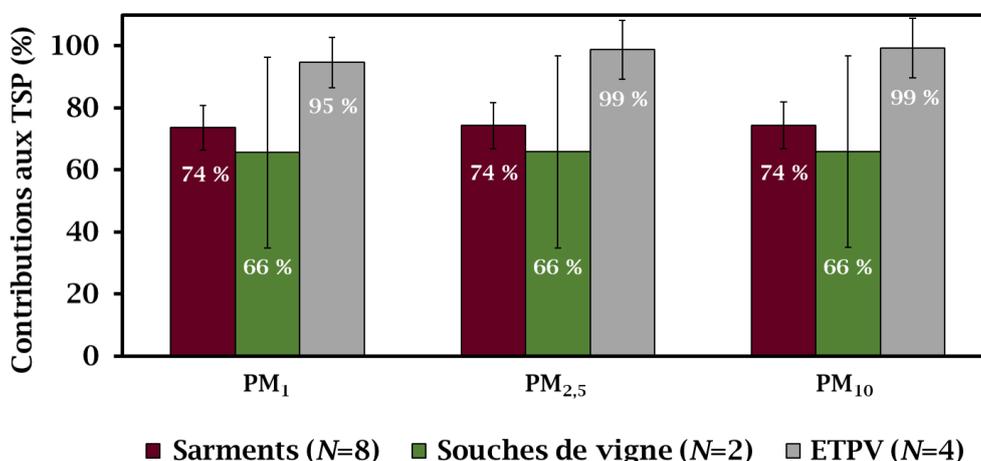
**Figure 35.** Facteurs d'émissions (FE, g.kg<sup>-1</sup>) des TSP, estimés à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre (bleu), et des PM<sub>15</sub>, estimés à partir des mesures données par l'appareil Dust-Trak™, en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.

Les FE des TSP pour les sarments à 40-50 % d'humidité, 17 g.kg<sup>-1</sup>, et des souches de vigne à 20 % d'humidité, 16 g.kg<sup>-1</sup>, sont du même ordre de grandeur que la valeur moyenne de 13 g.kg<sup>-1</sup> de TSP émises par la combustion à l'air libre de résidus agricoles estimée par Andreae (2019) (**Tableau 10**). Il est intéressant de noter que malgré un taux d'humidité de la biomasse nettement inférieur, la combustion de souches de vigne émet presque autant de TSP que celle des sarments. Ce fait trouve probablement son origine dans la différence de densité entre les deux coproduits, avec une combustion des souches très lente et davantage émettrice de

particules (Oanh et al., 2011). Les émissions particulaires pour les ETPV sont plus importantes que celles des sarments et des souches de vigne avec un FE des TSP s’élevant à 30 g.kg<sup>-1</sup>.

### B.3.2. Distribution en taille

La **Figure 36** présente la contribution des PM<sub>1</sub>, des PM<sub>2,5</sub> et des PM<sub>10</sub> (estimée d’après les mesures des PM au Dust-Trak™) à la masse des TSP pour la combustion à l’air libre des trois coproduits viticoles étudiés. Quelle que soit la biomasse, il n’y a pas de différence marquée entre les contributions des différentes tailles de PM. Les plus fines, les PM<sub>1</sub>, comptent pour 74 %, 66 % et 95 % de la masse des TSP émises par la combustion à l’air libre des sarments, des souches de vigne et des ETPV respectivement. Ces constats sont en accord avec d’autres travaux portant sur les émissions particulaires de combustion de biomasse et ayant montré la prédominance massique et numéraire des PM<sub>1</sub> par rapport aux particules de plus grande taille (Reid et al., 2005; Rissler et al., 2006; H. Zhang et al., 2011; Poláčik et al., 2018; Chen et al., 2019). Les travaux d’Alves et al. (2019) donnent des FE des PM<sub>10</sub> de 9 g.kg<sup>-1</sup> pour la combustion à l’air libre de sarments (MCE > 0,95). Le FE des PM<sub>10</sub>, calculé au cours de la campagne VITIVALO à partir des mesures du Dust-Trak™, est de 13 g.kg<sup>-1</sup>. Cette dernière valeur, plus élevée que celle de la littérature, peut s’expliquer par une qualité de combustion des sarments plus médiocre (MCE = 0,80) au cours de la campagne VITIVALO.



Ces pourcentages diffèrent de ceux calculés directement à partir des FE du **Tableau 10** car ils sont issus de la moyenne des valeurs individuelles calculées pour chaque essai.

**Figure 36.** Contributions (pourcentages massiques) des PM<sub>1</sub>, des PM<sub>2,5</sub> et des PM<sub>10</sub>, estimées à partir des mesures données par l’appareil Dust-Trak™, à la masse des TSP, estimée à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre, en fonction du coproduit viticole brûlé à l’air libre.

### **B.3.3. Autres polluants surveillés : hydrocarbures aromatiques polycycliques et carbone suie**

Au cours de la campagne de prélèvement des fumées émises par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles, les émissions des HAP et de l'EC ont pu être quantifiées grâce à la caractérisation chimique des TSP.

#### **B.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques surveillés**

Les HAP font partie des polluants atmosphériques surveillés du fait de leurs effets cancérigènes avérés ou suspectés selon le composé (Baek et al., 1991; Grimmer et al., 1991). La concentration du benzo[a]pyrène (BaP) dans l'air ambiant est limitée à  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle au niveau européen (Directive Européenne 2004/107/CE modifiée en partie par la Directive Européenne 2015/1480/CE) et sa surveillance, ainsi que celle du benzo[b]fluoranthène (BbF), du benzo[k]fluoranthène (BkF) et de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP) a été rendue obligatoire à l'échelle européenne par le protocole d'Aarhus. Ces quatre composés, de par leurs masses moléculaires élevées, se retrouvent essentiellement en phase particulaire des aérosols (Ravindra et al., 2008). La spéciation chimique des TSP émises par la combustion des coproduits viticoles réalisée au cours de ces travaux a permis d'établir les FE du BaP, du BbF, du BkF et du IP. Leurs valeurs sont détaillées dans le **Tableau 10**. Les émissions des quatre HAP sommés (FE  $\Sigma 4\text{HAP}$ ) sont de  $4,3 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour la combustion à l'air libre des sarments à 40-50 % d'humidité, de  $3,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour celle des souches de vigne à 20 % d'humidité et de  $4,7 \text{ mg.kg}^{-1}$  pour celle des ETPV.

D'après les travaux d'Alves et al. (2019), le FE  $\Sigma 4\text{HAP}$  pour la combustion à l'air libre de sarments est de  $2,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Cette valeur est bien plus faible que celle calculée au cours des présents travaux et peut résulter d'émissions particulières presque deux fois moins importantes du fait d'une MCE plus élevée. En effet, il est également intéressant de noter que la composition des particules pour ces quatre HAP est identique pour les deux études :  $\Sigma 4\text{HAP} = 262 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  et  $\Sigma 4\text{HAP} = 277 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}_{\text{PM}_{10}}$  (Alves et al., 2019). De plus, pour les travaux présentés dans ce manuscrit, la contribution de chacun des quatre composés à leur masse totale ( $\Sigma 4\text{HAP}$ ) est identique quelle que soit la biomasse brûlée : 23 % pour le BbF, 15 % pour le BkF, 42 % pour le BaP et 20 % pour l'IP. La prédominance du BaP, cancérigène avéré, est aussi observée dans les travaux d'Alves et al. (2019), bien que sa contribution (33 %) et celle du BkF (24 %) diffèrent par rapport aux valeurs mentionnées précédemment.

#### **B.3.3.2. Carbone suie**

Les émissions d'EC ont été estimées grâce à l'analyse thermo-optique des filtres collecteurs des TSP. Cette méthode d'analyse et sa pertinence seront davantage détaillées et discutées ultérieurement (**CHAPITRE II, PARTIE 3, paragraphe 0**). Les FE de l'EC calculés au cours de ces travaux sont de  $0,7 \text{ g.kg}^{-1}$  pour la combustion à l'air libre des sarments, de  $0,8 \text{ g.kg}^{-1}$  pour celle des souches de vigne et de  $0,6 \text{ g.kg}^{-1}$  pour celle des ETPV (**Tableau 10**). Ces valeurs

sont du même ordre de grandeur que la valeur moyenne donnée par la revue d’Akagi et al. (2011) pour de la combustion à l’air de résidus agricoles (**Tableau 10**) ou par les travaux d’Alves et al. (2019) pour de la combustion à l’air libre de branches de saule. En revanche, elles sont plus élevées que celle donnée par la revue d’Andreae (2019) ou par les travaux d’Alves et al. (2019) pour de la combustion à l’air libre de sarments (**Tableau 10**). Ces derniers auteurs ont pourtant eu recours à la même méthode d’analyse du carbone élémentaire, c’est-à-dire la méthode thermo-optique avec le protocole *European Supersites for Atmospheric Aerosol Research* (EUSAAR). De même que pour les HAP, il est possible que cette différence provienne du fait que les émissions particulières étaient presque deux fois moins importantes pour les travaux d’Alves et al. (2019).

### **C. Evaluation des émissions atmosphériques issues de la combustion à l’air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie**

L’inventaire des gisements de coproduits viticoles réalisé au cours de ces travaux (**Tableau 9**) a permis de mieux connaître le taux de pratique du brûlage à l’air libre chez les professionnels viticoles du territoire et les raisons y conduisant. Une campagne de prélèvements des fumées émises par cette pratique a permis d’estimer les facteurs d’émissions des principaux polluants qu’elle génère (**Tableau 10**). Ces résultats viendront compléter la littérature scientifique encore limitée en ce qui concerne les émissions issues de cette pratique. Les différences mises en évidence avec les résultats de l’étude d’Alves et al. (2019), portant sur la combustion à l’air libre de sarments, suggèrent que les taux d’émissions de combustion à l’air libre de cette biomasse sont dépendants des conditions de brûlage. Ainsi, pour une même pratique de brûlage, les taux d’émissions de polluants seront dépendants du climat et de la période de réalisation. L’ensemble des données collectées pendant ce travail de thèse a été utilisé pour évaluer les émissions annuelles liées au brûlage à l’air libre des coproduits viticoles sur le territoire des Pays de Savoie. Ces résultats, issus de la multiplication des masses de coproduits brûlés (**Tableau 9**) avec les FE déterminés (**Tableau 10**) au cours de cette étude, sont présentés dans le **Tableau 11**. D’après ceux-ci, la combustion à l’air libre des sarments représente entre 65 % et 82 % des émissions induites par le brûlage de l’ensemble des coproduits, en raison de la masse importante de coproduit brûlée par rapport aux souches de vigne ou aux écarts de tri de pépinières viticoles. L’ensemble des émissions s’élève à 21 t de TSP émises annuellement sur le territoire des Pays de Savoie, dont 17 t seraient des PM<sub>10</sub>. 2 kg de benzo[a]pyrène, espèce chimique cancérogène, seraient également émises. Des travaux ont évalué la masse de polluants émise par divers types de combustion de biomasse au niveau mondial et les présents résultats pourront venir compléter ces inventaires (Andreae et Merlet, 2001; Andreae, 2019).

**Tableau 11.** Estimation des masses de polluants atmosphériques (t.an<sup>-1</sup>, kg.an<sup>-1</sup> ou g.an<sup>-1</sup>) émis annuellement par la pratique du brûlage à l’air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie.

	Sarments et résidus assimilés	Souches de vigne	Ecart de tri de pépinières viticoles
<b>Emissions gazeuses (t.an<sup>-1</sup>)</b>			
CO <sub>2</sub>	1237	12	333
CO	139	1	29
NO <sub>x</sub>	1,7	1,3.10 <sup>-2</sup>	0,5
<b>Emissions particulières (kg.an<sup>-1</sup>)</b>			
TSP	15030	155	5900
PM <sub>10</sub>	11250	108	5960
PM <sub>2,5</sub>	11160	108	5960
PM <sub>1</sub>	11070	107	5660
EC	630	8	120
4 HAP (g.an <sup>-1</sup> )	Benzo[b]fluoranthène	900	200
	Benzo[k]fluoranthène	540	140
	Benzo[a]pyrène	1620	400
	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	720	180
	<i>Total</i>	<i>3870</i>	<i>31</i>

Mais à ce jour, il n’y a, à notre connaissance, pas d’étude similaire ayant été réalisée sur des territoires viticoles et permettant une comparaison directe de ces résultats. En 2011, Atmo AURA a réalisé une étude visant à évaluer le gain, en termes d’émissions polluantes, de la valorisation thermique des sarments en chaudière par rapport à leur brûlage à l’air libre dans le Beaujolais, territoire au climat proche de celui des Pays de Savoie (Atmo AURA, 2011).

Les facteurs d’émissions pour le brûlage à l’air libre des sarments utilisés dans cette étude sont ceux rapportés dans le guide d’inventaire du programme EMEP/EEA de (2009). En utilisant ces facteurs d’émissions (3 g.kg<sup>-1</sup>) et en considérant que 30 % de la production de sarments est brûlée dans le Beaujolais, l’étude d’Atmo AURA a estimé à 26 t.an<sup>-1</sup> la masse de TSP émises par cette pratique. En conservant les tonnages mentionnés par cette étude sur le territoire du Beaujolais mais y en appliquant les facteurs d’émissions des TSP obtenus au cours de ces travaux de thèse (17 g.kg<sup>-1</sup>) pour la combustion à l’air libre des sarments, cette masse serait alors estimée à 142 t.an<sup>-1</sup>, soit cinq fois plus.

Bien que le brûlage à l’air libre des coproduits viticoles soit de plus en plus prohibé, en France notamment, sa pratique est encore ancrée dans les traditions viticoles et n’a donc pas encore totalement disparue et ce, malgré les interdictions<sup>3</sup>. Pourtant, il a été estimé que la combustion de biomasse serait responsable de près de 5 % des décès mondiaux, notamment

<sup>3</sup> Tirage et brûlage des sarments de vigne en Bourgogne, <https://www.youtube.com/watch?v=johE6NsnC10>, consulté le 24 Octobre 2020.

du fait de sa contribution importante (environ 12 %) aux émissions particulaires mondiales (Lelieveld et al., 2015; Sigsgaard et al., 2015; Yadav et Devi, 2019).

L'estimation de la contribution d'une source à la pollution ambiante repose sur plusieurs méthodes d'attribution (déconvolution) de ses sources. Ces méthodes d'attribution ne seront pas développées dans ce manuscrit mais, en ce qui concerne les particules fines, elles requièrent un minimum de connaissances sur la composition de ces dernières selon leur source émettrice (Viana et al., 2008a). Au cours de la campagne de prélèvement des émissions de combustion à l'air libre de coproduits viticoles présentée dans ces travaux de thèse, les TSP collectées sur filtre ont également été caractérisées chimiquement. La spéciation de différentes espèces chimiques, en fonction de la biomasse brûlée, est détaillée dans la partie suivante.

## **PARTIE 3 - CARACTERISATION CHIMIQUE DES EMISSIONS PARTICULAIRES**

### **A. Méthodologies de spéciation et de quantification**

#### **A.1. Aspects généraux**

La campagne VITIVALO présentée dans la partie précédente a permis de collecter sur filtre en fibre de tissu quartz les particules totales (TSP) émises par la combustion à l'air libre de divers coproduits viticoles. Pour rappel, ces coproduits comprenaient les sarments à 40-50 % d'humidité, les souches de vigne à 20 % d'humidité, les écarts de tri de pépinières viticoles (ETPV) à 50 % d'humidité auxquels ont été ajoutés des charges d'allumage. Pour chaque type de biomasse brûlée, au moins quatre prélèvements sur filtre ont été réalisés. Après leur quantification par mesure gravimétrique, les filtres ont été soumis à différentes extractions et analyses pour en déterminer la composition chimique. Environ 120 composés ont ainsi pu être identifiés. Les différentes analyses ont été réalisées au Laboratoire EDYTEM et à l'Institut de des Géosciences de l'Environnement (IGE, 38400 Saint-Martin-d'Hères, Isère, France). Le détail de l'ensemble des résultats est disponible en ANNEXES (**Tableau A1**). Ces mesures ont permis d'établir la composition globale des TSP et de détailler la spéciation de la fraction organique et des ions inorganiques.

De même que pour l'estimation des émissions gazeuses et particulaires, la caractérisation chimique des TSP a été systématiquement corrigée en tenant compte de la composition des TSP de l'air ambiant. En effet, lors des essais de combustions, les fumées primaires ont été diluées environ 26 fois avec de l'air ambiant afin de les refroidir et d'obtenir des émissions représentatives des conditions ambiantes. En parallèle des essais de combustion, des prélèvements des TSP de l'air ambiant ont été effectués et les filtres analysés. Cet échantillonnage a permis de connaître la composition des particules ambiantes et ainsi d'estimer la part d'espèces chimiques provenant de la dilution. Cette fraction a systématiquement été déduite des prélèvements de combustions (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe C.3**).

## A.2. Analyses

### A.2.1. Fraction carbonée (carbone organique et carbone élémentaire)

Les parts d'OC et d'EC ont pu être déterminées conjointement grâce à l'analyse thermo-optique des filtres de prélèvement. Cette analyse, basée sur une montée en température en paliers successifs de l'échantillon, sous atmosphère inerte puis oxydante, permet la séparation de l'OC et de l'EC (Karanasiou et al., 2015). Les paliers de montée en température utilisés sont basés sur le protocole EUSAAR (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1**, paragraphe **B.3.1**).

La détermination de l'OC et de l'EC a pu être sujette à plusieurs artefacts de mesure qu'il faut garder à l'esprit. Les filtres de combustion de biomasse peuvent être chargés en composés, tels que les substances humiques, absorbant le rayonnement lumineux et formant le *brown carbon* (BrC). De par ses propriétés optiques, le BrC peut entraîner une surestimation de l'EC lors de l'analyse des filtres par méthode thermo-optique (Andreae et Gelencsér, 2006; Saleh et al., 2013). La surestimation de l'EC entraîne en conséquence une sous-estimation de l'OC. Des analyses par mesure optique du *black carbon* (BC) par Aethalomètre™ ont également été effectuées au cours de la campagne de prélèvement. Cette méthode permet notamment d'estimer la part de BrC. Les résultats associés à cette mesure n'ont pas encore pu être traités mais, à terme, l'intercomparaison entre les deux méthodes d'analyses du carbone suie permettra d'évaluer la pertinence des mesures d'EC et donc d'OC. Cela a été évoqué précédemment (**CHAPITRE II, PARTIE 2**, paragraphe **A.4.2.2**), le prélèvement des particules sur filtre peut être aussi sujet aux phénomènes d'adsorption/volatilisation de COV, biaisant l'estimation de l'OC (McDow et Huntzicker, 1990; Xue et al., 2019).

Ces différents artefacts peuvent avoir des effets opposés et leur importance est difficilement appréhendable, d'autant plus que la littérature manque de données comparatives pour cette biomasse. De plus, les ETPV contiennent de la paraffine dont les effets sur les prélèvements particuliers et les analyses sont inconnus.

### A.2.1. Méthode d'estimation de la matière organique

Les familles chimiques organiques citées précédemment constituent une partie de la matière organique (OM) des particules de combustion de biomasse. L'OM représente environ 80 % de la masse particulaire pour cette source d'émission, à laquelle s'ajoutent le carbone suie et les espèces ioniques inorganiques (Reid et al., 2005; Andreae, 2019). D'autres éléments traces, tels que des métaux peuvent également être présents. L'OM peut être directement mesurée en air ambiant et à l'émission par spectrométrie de masse des aérosols (AMS pour *Aerosol Mass Spectrometer*) (Aiken et al., 2008; Yazdani et al., 2020).

Une autre technique courante consiste à estimer l'OM à partir du carbone organique (OC) présents sur les filtres de prélèvements de particules et mesuré par analyse thermo-optique. La part de l'OM est alors déterminée grâce à un facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  appliqué à l'OC :

$OM = F_{OM/OC} \times OC$ . Ce facteur reflète le degré de fonctionnalisation de l'OM et, de manière générale, plus l'OM contient d'hétéroatomes, tels que de l'oxygène, et plus  $f_{OM/OC}$  sera grand. Ce facteur est couramment déterminé grâce à des mesures de l'OM par AMS effectuées en parallèle des mesures d'OC par analyse thermo-optique des filtres de prélèvements particulaires. Actuellement, un facteur  $F_{OM/OC}$  de 1,6 est régulièrement utilisé pour les émissions de combustion de biomasse suite aux travaux d'Aiken et al. (2008). Des valeurs de l'ordre de 2 ont également été rapportées et sont expliquées par la présence de composés hautement fonctionnalisés tels que le lévoglucosan (Turpin et Lim, 2001; Aiken et al., 2008; Andreae, 2019). En effet, le ratio entre la masse moléculaire de ce composé et sa masse en carbone est de 2,3 et il peut représenter à lui-seul 17-30 % de la masse de l'OM (Schauer, 1998). De ce fait, le facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  est dépendant de la composition de la biomasse brûlée. Les travaux d'Aiken et al. (2008) montrent notamment que les combustions à l'air libre simulées en laboratoire de deux espèces végétales, du pin tordu et des arbustes, donnent des facteurs de conversion  $F_{OM/OC}$  de 1,56 et 1,7 respectivement. D'autres travaux, portant sur une méthode de détermination différente (développée dans le paragraphe suivant) font état de valeurs à l'émission variant de 1,0 à 1,5 selon la biomasse brûlée (Bhattarai et al., 2018). D'autre part, l'oxydation progressive des émissions de combustions de biomasse dans l'atmosphère entraîne une augmentation de la fonctionnalisation globale de l'OM des particules et donc une augmentation du facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  (Aiken et al., 2008; Bhattarai et al., 2018; Yazdani et al., 2020). Pour une même source, des particules prélevées à l'émission ou en conditions proches de l'ambient n'auront ainsi par la même proportion massique d'OM.

Les analyses de la fraction carbonée des particules (TSP) émises par la combustion de coproduits viticoles présentées dans ce manuscrit comprennent une mesure conjointe de l'OC et du carbone suie par méthode thermo-optique (EC). Il aurait été envisageable de convertir directement l'OC mesuré en OM grâce au facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  de 1,6 régulièrement utilisé. Néanmoins, il a semblé plus pertinent de calculer un  $F_{OM/OC}$  propre aux combustions étudiées au cours de ces travaux et ce, pour deux raisons. La première est relative à la différence de composition entre les biomasses utilisées dans la littérature pour établir les  $F_{OM/OC} \geq 1,6$  et celles testées dans cette étude. Entre autres, la proportion en lévoglucosan mesurée dans les émissions particulaires de combustion de coproduits viticoles, 6-7 % de la masse des TSP (**CHAPITRE II, PARTIE 3, paragraphe B.3.1**), est très faible en comparaison avec les 17-30 % de la masse de l'OM annoncés par la littérature, sachant que l'OM compte pour environ 80 % de la masse particulaire des émissions de combustion de biomasse (Andreae et Crutzen, 1997; Reid et al., 2005b). La seconde raison est que les prélèvements réalisés au cours de ces travaux ont été dilués seulement 26 fois, c'est-à-dire 400 fois moins qu'au cours des travaux d'Aiken et al. (2008) ayant établi des valeurs de  $F_{OM/OC}$  de 1,6. Il est probable qu'une différence de dilution aussi importante impacte l'oxydation des émissions particulaires et donc la proportion d'OM. Lorsqu'une analyse directe de l'OM par AMS n'est pas possible, comme cela a été le cas au cours des travaux présentés dans ce manuscrit, une autre technique

de détermination de sa contribution à la masse particulaire est possible. Cette méthode consiste à soustraire de la masse particulaire la part de carbone suie et la masse des espèces inorganiques (ions et métaux) pour ainsi obtenir la part restante attribuée à l'OM (Bhattarai et al., 2018; Jayarathne et al., 2018). Facultativement, le facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  peut ensuite être déterminé à conditions qu'une mesure d'OC ait été effectuée. Cette méthode suppose que le carbone suie et les espèces inorganiques mesurés représentent la fraction massique majeure des particules une fois la masse de l'OM déduite, ce qui est le cas pour les particules issues de combustion de biomasse (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019). En effet, la fraction métallique est systématiquement mesurée à l'état de traces dans les PM émises par ce type de combustion (Turn et al., 1997; Li et al., 2007; Schmidl et al., 2008b; Jayarathne et al., 2018). Ainsi, c'est cette dernière méthode d'estimation de l'OM qui a été retenue au cours de ces travaux.

### A.2.2. Fractions organique et inorganique

Parallèlement aux mesures directes d'OC et d'EC, les filtres ont été traités pour extraire la fraction des TSP soluble dans l'eau et la fraction insoluble. Diverses analyses ont été réalisées sur les extraits pour caractériser la fraction organique et inorganique des TSP. Les espèces chimiques qui ont été ciblées sont fréquemment retrouvées dans la composition des particules issues de combustion de biomasse. Les principales familles de composés organiques recherchés et les méthodes d'analyse associées sont :

- Les monosaccharides anhydres par chromatographie ionique équipée d'un détecteur de type ampérométrie pulsée ;
- Les méthoxyphénols par chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur de type spectrométrie de masse ;
- Les HAP par chromatographie liquide équipée d'un détecteur de type fluorescence, ainsi que des HAP méthylés par chromatographie gazeuse à spectrométrie de masse ;
- Les alcanes linéaires par chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur de type spectrométrie de masse.

En raison des incertitudes liées aux mesures de l'OC et de l'EC et donc de la matière organique (OM), les résultats associés à la spéciation de la fraction organique ont été exprimés en concentration massique de composé par rapport à la masse de TSP (typiquement  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) et non par rapport à la masse d'OM.

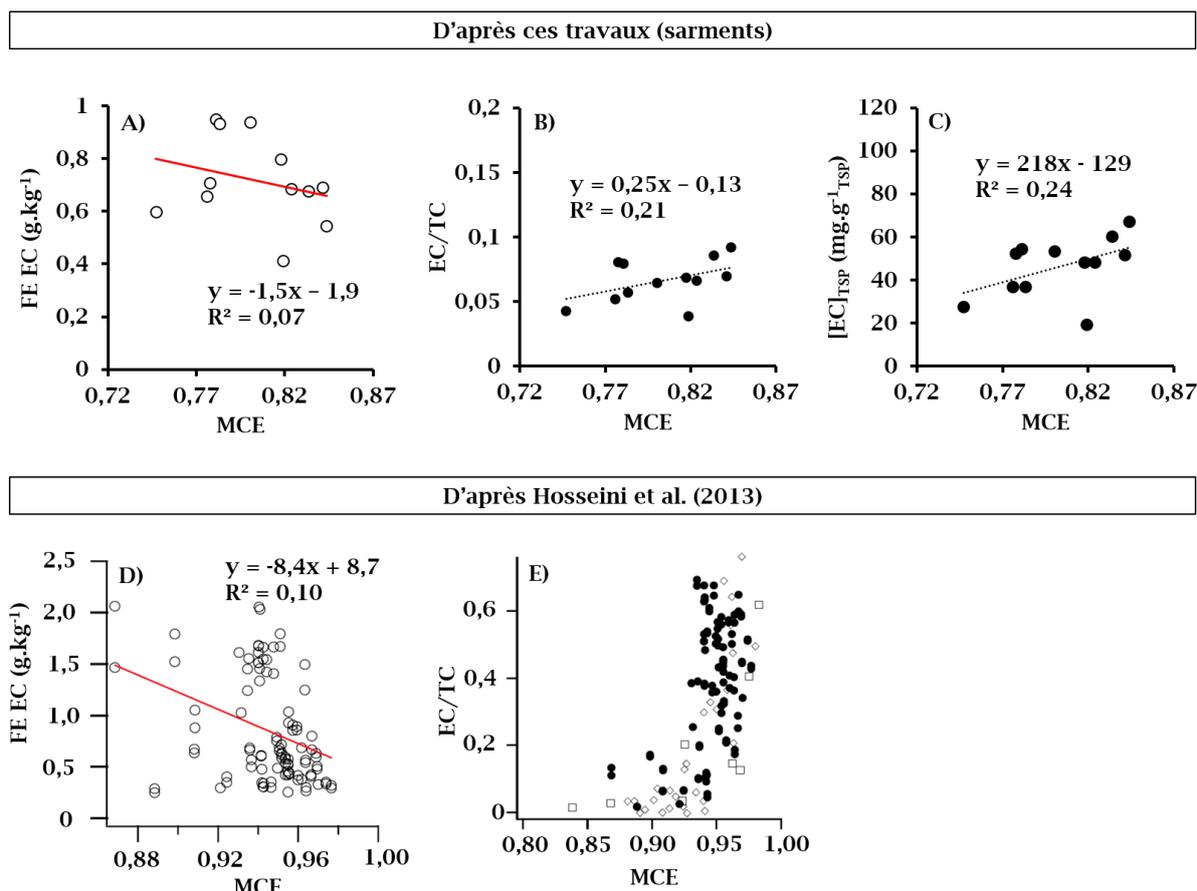
Huit espèces ioniques inorganiques, comprenant chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ont été analysées par chromatographie ionique équipée d'un détecteur conductimétrique. D'après la littérature, les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  représentent généralement plus de 70 % de la masse des ions analysés pour les PM issues de combustion à l'air libre de biomasse, dont les sarments, assurant ainsi une bonne représentativité de la mesure de la fraction organique telle que réalisée dans ces travaux de thèse (Hays et al., 2005; Zhang et al., 2017; Alves et al., 2019). La fraction métallique n'a pas été mesurée mais d'après la littérature elle est systématiquement négligeable en comparaison à la fraction ionique pour ce type de combustion (Turn et al., 1997;

Li et al., 2007; Schmidl et al., 2008b; Jayarathne et al., 2018). Une portion de filtre a néanmoins été conservée en vue d'une future analyse des métaux, notamment pour la recherche de résidus métalliques tels que le cuivre, largement utilisé lors des traitements de la vigne contre certaines maladies.

### A.2.3. Dépendance de la constitution des particules totales à l'efficacité de combustion

Pour vérifier la cohérence des différentes analyses, les masses de composés par filtre estimées d'après leur méthode de caractérisation ont été confrontées aux masses de TSP sur filtre déterminées par mesures gravimétriques, pour les combustions de sarments. A l'exception de l'EC, une bonne corrélation a été observée ( $R^2 > 0,30$ , voir ANNEXES, **Figure A2**, pour les graphes détaillés). L'absence de corrélation entre la masse d'EC et la masse de TSP sur filtre ( $m_{EC} = 3,4 \times m_{TSP} + 1626$ ,  $R^2 = 0,01$  avec  $m_{EC}$  et  $m_{TSP}$  exprimées en  $\mu\text{g.filtre}^{-1}$  et  $\text{mg.filtre}^{-1}$  respectivement) suggère que la masse d'EC mesurée par méthode thermo-optique ne dépend pas de la masse de TSP présente sur le filtre. Il est cependant difficile de savoir d'où provient ce manque d'ajustement. Compte tenu des différents points abordés précédemment (**CHAPITRE II, PARTIE 3**, paragraphe **A.2.1**), il est possible que des artefacts de mesures en soient la cause. Néanmoins, la bonne corrélation entre la masse d'OC et la masse de TSP sur filtre ( $m_{OC} = 517 \times m_{TSP} + 4979$ ,  $R^2 = 0,83$  avec  $m_{OC}$  et  $m_{TSP}$  exprimées en  $\mu\text{g.filtre}^{-1}$  et  $\text{mg.filtre}^{-1}$  respectivement) montre que les analyses thermo-optiques sont cohérentes, pour l'OC en tous cas, même pour des filtres chargés en TSP.

Bien que les tendances ne soient pas marquées, la concentration en EC des TSP, exprimée en masse d'EC mesurée par masse de TSP ( $[\text{EC}]_{\text{TSP}}$ ) sur filtre, et le ratio EC/TC semblent augmenter avec la MCE, comprise entre 0,78 et 0,84 pour les combustions de sarments (**Figure 37B** et **C**). Ces tendances pour le ratio EC/TC ont également été rapportées dans plusieurs travaux portant sur les émissions de combustion de biomasse (Rau, 1989; McMeeking et al., 2009; Hosseini et al., 2013; Jen et al., 2019). Plus particulièrement, les observations de Hosseini et al. (2013) sont similaires aux constatations faites au cours de ces travaux de thèse : le ratio entre carbone élémentaire et carbone total augmente exponentiellement avec la MCE (**Figure 37B** et **Figure 37E**) tandis que le facteur d'émissions en EC diminue avec l'augmentation de cette dernière (**Figure 37A** et **Figure 37D**). Différentes études mentionnent ainsi que pour les combustions de biomasse à MCE élevées ( $> 0,93$ ), il est difficile de prédire les proportions d'OC et d'EC et que le ratio entre les deux peut varier d'un facteur 2 pour une même MCE et une même biomasse (Christian et al., 2003; Pokhrel et al., 2016). D'après ce constat, il est alors difficile de comparer les résultats obtenus par Alves et al. (2019) pour la combustion à l'air libre de sarments dont la MCE était supérieure à 0,95 et ceux présentés dans ce manuscrit dont la MCE moyenne est évaluée à 0,80. Il est également envisageable que cette conclusion soit généralisable à l'ensemble des espèces chimiques des particules.

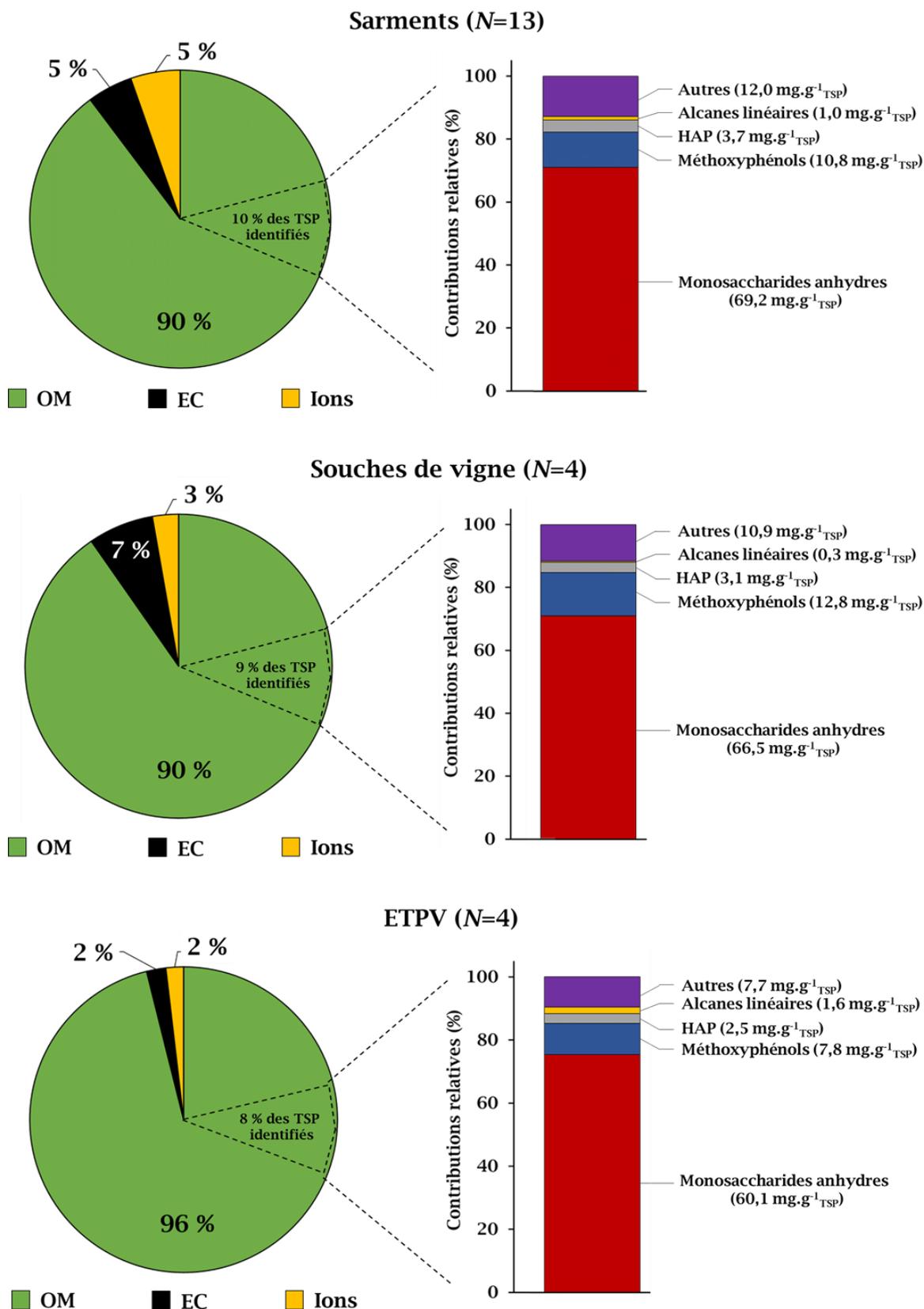


**Figure 37.** Comparatif entre les résultats obtenus au cours de ces travaux pour la combustion à l'air libre de sarments et les résultats compilés par Hosseini et al. (2013) pour les combustions de diverses biomasses en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour A) et D) les facteurs d'émissions en carbone élémentaire (FE<sub>EC</sub> en g.kg<sup>-1</sup>), B) et E) le ratio entre carbone élémentaire et carbone total (EC/TC) et C) la concentration en carbone élémentaires des TSP ([EC]<sub>TSP</sub> en mg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub>).

D'autre part, Alves et al. (2019) ont caractérisé uniquement les PM<sub>10</sub>, alors qu'au cours de la campagne VITIVALO, l'ensemble des particules (TSP) a été collecté et analysé. Des travaux montrent pourtant que la composition particulaire dépend également de la fraction de particules prélevée (Rau, 1989; Lee et al., 2008). Tous ces points rendent la comparaison avec des travaux similaires délicate. Elle sera donc donnée essentiellement à titre indicatif, comme gage de pertinence des résultats avec des tendances très générales. Une attention plus particulière est ainsi portée sur la comparaison entre les coproduits testés au cours de la campagne VITIVALO.

## B. Composition des particules totales

L'ensemble des résultats obtenus à partir des diverses analyses des TSP émises par la combustion à l'air libre des sarments, des souches de vigne et des ETPV est résumé sur la **Figure 38**.



**Figure 38.** Bilans de masse moyens de la composition chimique globale et spéciation de la fraction organique des TSP émises lors de la combustion à l'air libre de coproduits viticoles.

Cette figure présente la composition globale moyenne en OM, EC et en ions inorganiques ainsi que la spéciation de la fraction organique identifiée selon la biomasse brûlée. Entre 8 % et 10 % de la masse totale des TSP ont été identifiés comme étant d'origine organique et spécifiés tandis que la fraction ionique inorganique représente entre 2 % et 5 %. Étant donné que les biomasses testées ont été très peu, voire pas du tout, étudiées, la comparaison des données obtenues dans ces travaux avec celles de la littérature reste très générale. À cela s'ajoute la dépendance de la composition des TSP à la MCE qui rend d'autant plus difficile la comparaison avec la littérature. Ainsi, les résultats présentés dans les paragraphes suivants se concentrent davantage sur les différences ou les similitudes entre les trois coproduits viticoles. Afin de faciliter la lecture, seules les valeurs moyennes des résultats sont indiquées dans le texte. La variabilité expérimentale et le nombre d'essais ( $N$ ) associé à une mesure sont spécifiés sur les figures ou les tableaux et en ANNEXES (**Tableau A1**).

## **B.1. Spéciation de la fraction carbonée**

### **B.1.1. Quantification de la matière organique**

La **Figure 38** montre que l'OM contribue pour 90 % de la masse des TSP émises par la combustion à l'air libre des sarments et souches de vigne et 96 % pour les ETPV. Les facteurs de conversion  $F_{OM/OC}$  en résultant sont de 1,4 pour les sarments et de 1,5 pour les souches de vigne et pour les ETPV. Ces valeurs sont proches de la valeur de 1,6 annoncée par la littérature (Aiken et al., 2008). Pour les sarments, cette valeur est plus faible alors que la part d'OM est identique à celle déterminée pour les souches de vigne. Cette différence peut provenir d'une fonctionnalisation moins importante de la matière organique constituant les sarments. En effet, le métabolisme des plantes, notamment le métabolisme secondaire constitué de composés riches en hétéroatomes (oxygène, azote, soufre), devient plus performant lorsque l'organisme vieillit (Grigg, 2017; Padilla-González et al., 2019). Les souches de vigne ayant plusieurs années, voire dizaine d'années, et les sarments étant des bois de l'année, cette hypothèse pourrait expliquer les écarts entre leurs facteurs  $F_{OM/OC}$  respectifs. D'autre part, les souches de vigne sont en contact direct avec la terre, son humidité et ses microorganismes, ce qui accroît la biosynthèse de métabolites secondaires par la plante au niveau de la zone de contact avec le sol (Bavaresco et al., 2003; Gabaston et al., 2019). Ce phénomène peut également expliquer pourquoi le facteur  $F_{OM/OC}$  pour la combustion des ETPV, pourtant plus jeunes, est plus élevé que pour les sarments. En effet, les ETPV sont aussi en contact direct avec la terre et présentent des racines et des radicules, lieux où la pression exercée par les pathogènes du sol est accrue. En adoptant la même démarche de détermination, la contribution de l'OM des  $PM_{10}$  issues de la combustion à l'air libre de sarments réalisée par Alves et al. (2019) est estimée à 91 %, ce qui est très proche de la valeur présentée précédemment. Le facteur de conversion  $F_{OM/OC}$  qui en découle est cependant nettement plus

élevé : 3,0. Cette divergence provient d'une valeur moyenne d'OC bien plus faible que celle déterminée au cours de la campagne VITIVALO (voir ci-après).

### **B.1.2. Carbone organique et carbone élémentaire**

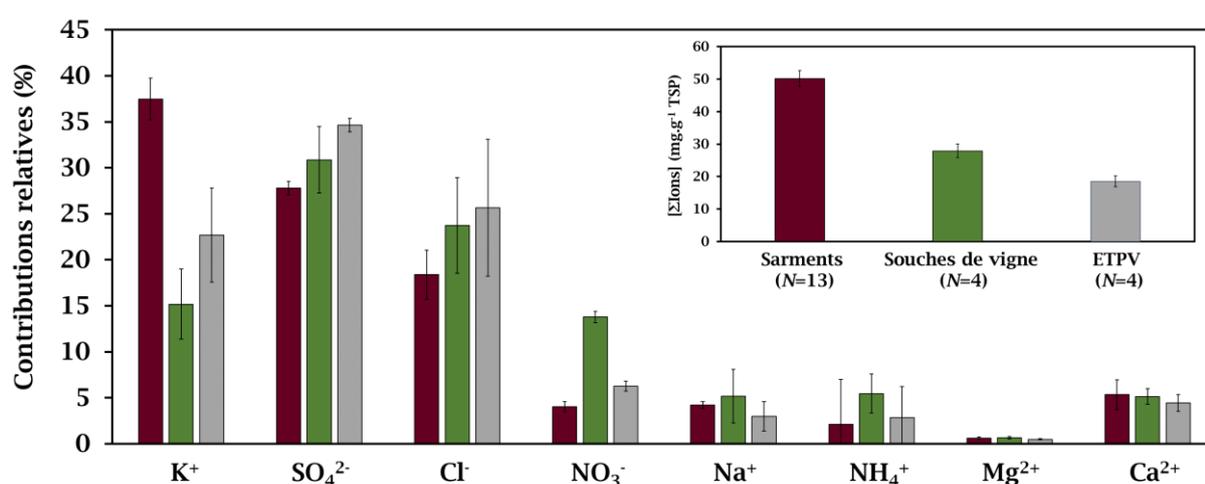
D'après les analyses thermo-optiques réalisée dans ces travaux, la concentration massique de l'OC représente  $645 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour la combustion à l'air libre des sarments,  $591 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour celle des souches de vigne et  $644 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour celle des ETPV. L'EC représente quant à lui  $46 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ,  $70 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  et  $20 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  respectivement. D'après la revue d'Andreae (2019), ces proportions sont plus proches des caractéristiques des particules émises par les feux de forêt tempérée ( $592 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour l'OC et  $30 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour l'EC) que par les feux de résidus agricoles ( $380 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour l'OC et  $33 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour l'EC). Les travaux d'Alves et al. (2019) donnent une valeur de  $308 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{PM}_{10}}$  pour l'OC et de  $37 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{PM}_{10}}$  pour l'EC des  $\text{PM}_{10}$  issues de la combustion à l'air libre de sarments. Comme évoqué précédemment (**CHAPITRE II, PARTIE 3, paragraphe A.2.3**), il est difficile de savoir quelle est la cause des divergences ou similitudes observées entre les résultats de la présente étude et ceux d'Alves et al. (2019).

Le ratio OC/EC est couramment utilisé pour déterminer la source d'un aérosol carboné. Il est de l'ordre de 5-20 pour de la combustion à l'air libre de biomasse même si des valeurs proches de 150 ont été rapportées pour de la combustion de tourbes (Akagi et al., 2011; Andreae, 2019). En revanche, pour des particules issues des émissions de pot d'échappement de véhicules diesel, ce ratio est de l'ordre de 1 (McDow et al., 1996). D'après les résultats obtenus au cours de la campagne VITIVALO, les ratios OC/EC pour les TSP émises par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles sont de 15 pour les sarments, 10 pour les souches de vigne et de 36 pour les ETPV. Pour la combustion de sarments à l'air libre, les travaux d'Alves et al. (2019) donnent un ratio OC/EC de 10, plus faible que celui de cette étude. Malgré les incertitudes liées à l'évolution des proportions d'OC et d'EC pour des valeurs de MCE élevées, cette différence est cohérente avec l'hypothèse d'une combustion des sarments moins efficace au cours des essais réalisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Les TSP émises par la combustion à l'air libre des ETPV se distinguent des autres par un ratio OC/EC nettement plus élevé. Des travaux portant sur les émissions de combustion de déchets verts rapportent un ratio OC/EC de 24 (Piot, 2011). D'autres études portant sur la combustion de bois en cheminée ou de paille de riz à l'air libre mentionnent des ratios OC/EC dépassant les 30 avec l'hypothèse que des COV se soient adsorbés sur les filtres à particules, surestimant la part d'OC (Fine et al., 2002, 2004; Hays et al., 2005). En l'absence de méthode d'estimation, ce phénomène n'est, bien évidemment, pas exclu.

## **B.2. Spéciation de la fraction ionique inorganique**

La fraction ionique inorganique compte pour environ 5 % ( $50 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ), 3 % ( $28 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) et 2 % ( $19 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) de la masse des TSP émises par la combustion à l'air libre des sarments, des souches de vigne et des ETPV, respectivement (**Figure 38** et **Figure 39**). Les travaux d'Alves

et al. (2019) donnent une valeur de 5,3 %, en incluant les ions Br, F, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et NO<sub>2</sub>, non mesurés pour ces travaux de thèse, représentant toutefois moins de 1 % de la masse totale des PM<sub>10</sub> émises par la combustion à l'air libre de sarments. La répartition des différents ions a également été spécifiée au cours des présents travaux et est présentée sur la **Figure 39**. A l'instar de divers travaux, les ions K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Cl<sup>-</sup> représentent plus de 70 % de la masse des ions analysés pour les trois biomasses étudiées (Hays et al., 2005; Zhang et al., 2017; Alves et al., 2019). Leurs contributions relatives ne sont cependant pas tout à fait identiques selon le coproduit viticole brûlé. La concentration massique en K<sup>+</sup> des TSP issues de la combustion des sarments est de 19 mg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub> et de 4 mg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub> pour les souches de vigne et les ETPV. Les résultats présentés sur la **Figure 39** confirment que la concentration des ions K<sup>+</sup> est importante pour les TSP issues de la combustion à l'air libre des sarments.



**Figure 39.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques (mg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub>) des ions des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.

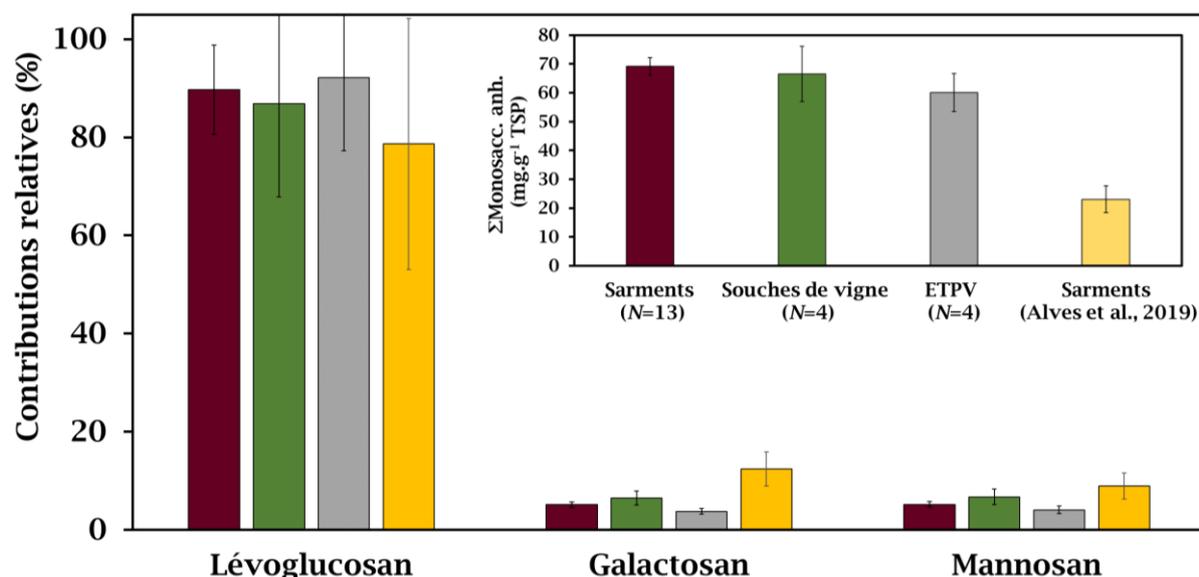
Sa contribution à la masse totale des ions s'élève à 38 % et explique la part plus importante que représente la fraction ionique dans la masse des TSP émises par cette combustion (5 %) par rapport aux deux autres coproduits viticoles (2-3 %). Les travaux d'Alves et al. (2019) ont également estimé à 38 % la contribution relative des ions K<sup>+</sup> pour la combustion à l'air libre de sarments et, bien que les auteurs ne spécifient pas les proportions exactes des autres espèces ioniques, leurs spéciations semblent similaires aux résultats présentés sur la **Figure 39** pour les sarments. Les contributions relatives des ions K<sup>+</sup> sont de 15 % pour les souches de vigne et de 23 % pour les ETPV. Certains auteurs ont proposé l'utilisation des ratios K<sup>+</sup>/OC et K<sup>+</sup>/EC pour caractériser les sources d'émissions de combustion de biomasse, riches en potassium à l'inverse des émissions de combustion d'énergies fossiles (Echalar et al., 1995; Zhang et al., 2017). Les ratios K<sup>+</sup>/EC pour ces travaux sont de 0,4 pour les sarments et de 0,2 pour les ETPV mais seulement de 0,07 pour les souches de vigne. Les travaux d'Alves et al. (2019) donnent une valeur similaire pour les sarments, de 0,5.

Hormis pour les ions  $\text{NO}_3^-$ , qui contribuent davantage à la masse totale des ions pour les TSP issues de la combustion des souches de vigne (14 %) que pour les deux autres coproduits viticoles (4-6 %), le profil de contribution relative des autres espèces inorganiques est similaire pour les trois biomasses.

### B.3. Spéciation de la fraction organique

#### B.3.1. Monosaccharides anhydres (lévoglucosan, mannosan et galactosan)

Les monosaccharides anhydres que sont le lévoglucosan (L), le mannosan (M) et le galactosan (G) sont spécifiques aux émissions de combustion de biomasse et sont largement utilisés comme traceurs de cette source (Simoneit et al., 1999). D'après les résultats présentés sur la **Figure 38** et la **Figure 40**, leur concentration massique totale ( $[\text{Monosacc.}]_{\text{TSP}}$ ) s'élève de  $60,1 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  à  $69,2 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour les émissions de combustion à l'air libre des coproduits viticoles avec une nette prédominance du lévoglucosan (87-92 %) par rapport aux deux autres composés. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que pour les émissions particulières issues de la combustion à l'air libre de diverses herbes ou de feux de forêt (Oros et al., 2006; Andreae, 2019). Elles sont cependant bien plus élevées que les  $23,1 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{PM}_{10}}$  donnés par les travaux d'Alves et al. (2019) pour la combustion à l'air libre de sarments (**Figure 40**).



**Figure 40.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des monosaccharides anhydres des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.

Les ratios L/OC exprimés en  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{oc}}$ , varient de  $86 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{oc}}$  à  $97 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{oc}}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour la combustion à l'air libre de paille de riz et de blé (Hays et al., 2005). Pour la combustion à l'air libre des sarments, les travaux

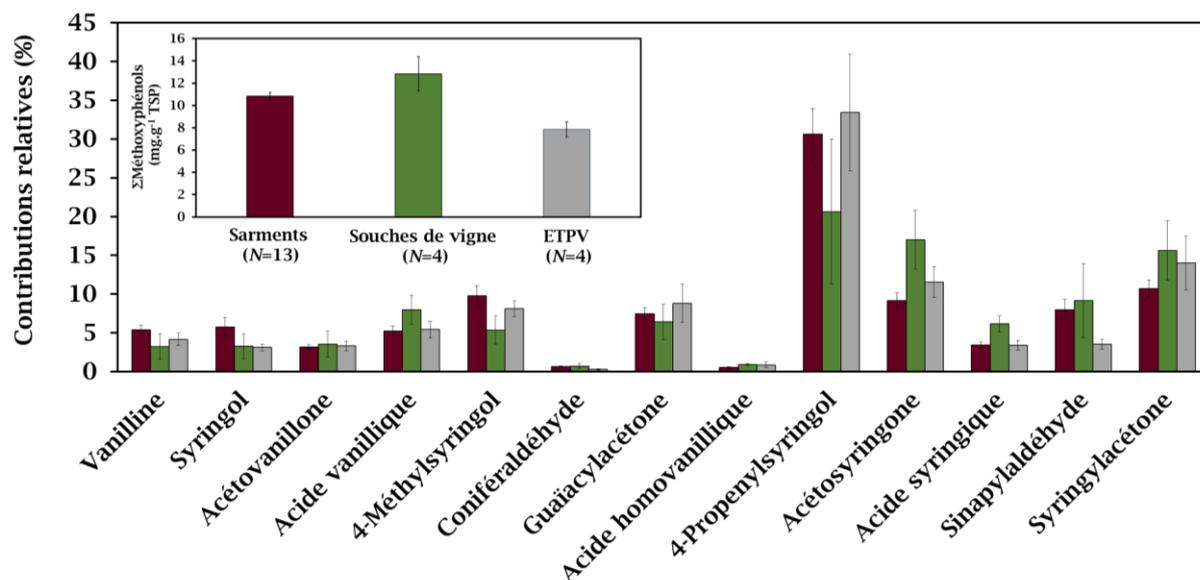
d'Alves et al. (2019) donnent un ratio L/OC bien plus faible, de  $39 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OC}}$  et de même ordre de grandeur que celui obtenu à partir de la combustion de déchets verts (Piot, 2011).

Les ratios entre le lévoglucosan et le mannosan (L/M) sont propres à la dureté du bois brûlé (Oros et Simoneit, 2001b; Fine et al., 2004). Pour les bois tendres, tels que les conifères ou le bouleau, ce ratio est de l'ordre de 3 à 7 alors que pour les bois durs comme la plupart des feuillus il s'élève de 13 à 23. Les ratios L/M moyens calculés au cours de ces travaux sont de 18 pour les sarments, de 13 pour les souches et de 23 pour les ETPV. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux pour de la combustion de bois durs en foyer fermé ou de déchets verts à l'air libre (Fine et al., 2004; Piot, 2011). Le ratio L/M calculé pour la combustion à l'air libre des sarments d'après les travaux d'Alves et al. (2019) est plus faible avec une valeur de 8,8 pour un prélèvement des  $\text{PM}_{10}$ .

### B.3.2. Méthoxyphénols

Divers méthoxyphénols, résultant notamment de l'altération thermique de la lignine, ont également été analysés pour les TSP émises par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles. La concentration massique totale des treize composés identifiés et quantifiés ( $[\text{Méthox.}]_{\text{TSP}}$ ) est présentée sur la **Figure 41** et s'élève à  $10,8 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour les sarments,  $12,8 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour les souches de vigne et  $7,8 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour les ETPV. La plus faible concentration en méthoxyphénols des TSP issues de la combustion à l'air libre des ETPV peut provenir du fait que le bois se lignifie en vieillissant (Meinzer et al., 2011). Ainsi, les ETPV, vieux d'à peine huit mois environ, contiennent probablement moins de lignine que les deux autres biomasses, vieilles d'au moins un an pour les sarments et de plusieurs années pour les souches de vigne.

Les contributions relatives de chaque méthoxyphénol sont cependant relativement similaires entre les différentes biomasses. Le 4-propenylsyringol est le composé majoritaire et représente 31 % des méthoxyphénols analysés pour les sarments, 21 % pour les souches de vigne et 33 % pour les ETPV. Alves et al. (2019) ont identifié davantage de méthoxyphénols mais parmi les composés en commun avec les analyses présentées dans ce manuscrit, le 4-propenylsyringol fait également partie des méthoxyphénols prédominants, ainsi que le 4-méthylsyringol et l'acétosyringone. Des auteurs ont suggéré d'utiliser les ratios entre le lévoglucosan (L) et certains méthoxyphénols pour distinguer les biomasses brûlées (Jimenez et al., 2007). Parmi les méthoxyphénols, l'acide syringique (AcSyr) est absent des émissions particulières de combustion de bois tendres (conifères et bouleau) mais présent pour la plupart des bois durs et herbes (Fine et al., 2001; Oros et Simoneit, 2001b; Fine et al., 2002, 2004; Oros et al., 2006).



**Figure 41.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $mg.g^{-1}_{TSP}$ ) des méthoxyphénols des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.

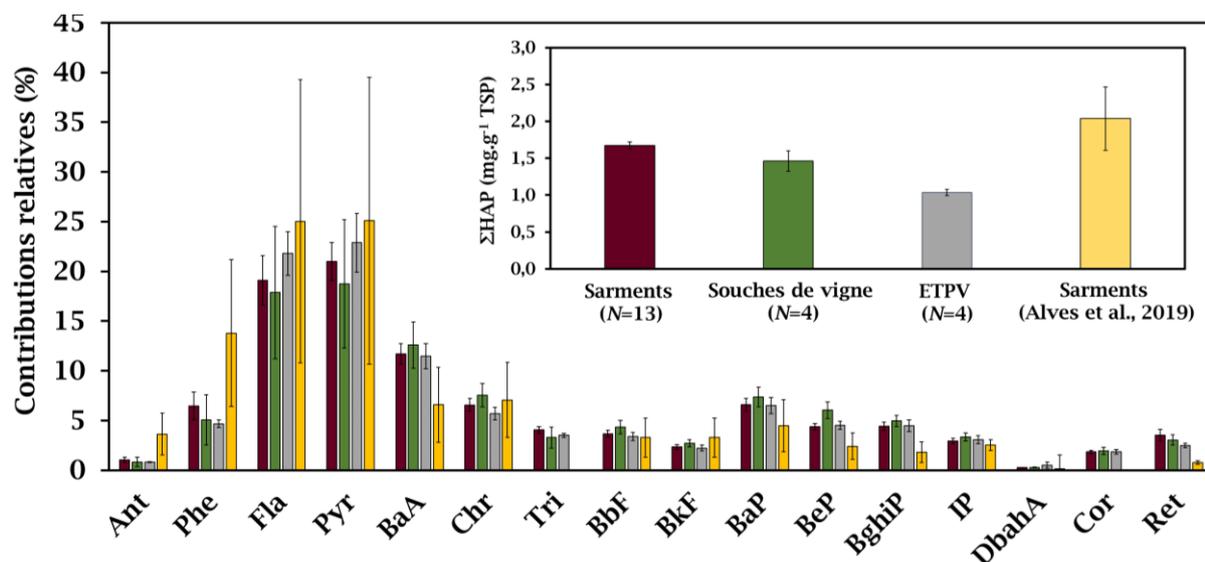
Ce composé a en effet été proposé comme traceur de la combustion d'angiospermes (Simoneit, 2002). Les ratios L/AcSyr pour les différentes biomasses mentionnées précédemment varient de 6 en moyenne pour les herbes et 42 pour les bois durs. L'étude d'Alves et al. (2019) donne un ratio de 137 pour la combustion à l'air libre de sarments. D'après les résultats obtenus dans cette thèse, le ratio L/AcSyr moyen est de 182 pour les sarments, 73 pour les souches de vigne et 217 pour les ETPV. D'après ces valeurs, les coproduits viticoles se démarquent relativement bien entre eux et nettement des autres biomasses de la littérature. Le ratio L/AcSyr pourrait donc constituer un indicateur spécifique de combustion de biomasse viticole et il serait intéressant de tester son utilisation dans les méthodologies d'estimation de contribution de sources d'émissions de PM.

### B.3.3. Hydrocarbures

#### B.3.3.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

Parmi les seize HAP classés prioritaires par l'US-EPA<sup>4</sup>, les douze HAP les plus lourds, ainsi que le triphénylène (Tri), le benzo[e]pyrène (BeP) et le coronène (Cor), ont pu être analysés. Les quatre HAP classés prioritaires les plus légers (naphtalène, acénaphthylène, acénaphtène et fluorène) n'ont pas été recherchés en raison de leur caractère volatil rendant leur quantification dans la phase particulaire incertaine. Un HAP alkylé, le rétène (Ret), caractéristique de la combustion de bois a également été analysé au cours de cette étude.

<sup>4</sup> Naphtalène (Na), Acénaphthylène (Acy), Acénaphtène (Ace), Fluorène (Fle), Anthracène (Ant), Phénanthrène (Phe), Fluoranthène (Fla), Pyrène (Pyr), Benzo[a]anthracène (BaA), Chrysène (Chr), Benzo[a]pyrène (BaP), Benzo[b]fluoranthène (BbF), Benzo[k]fluoranthène (BkF), Indéno[123-cd]pyrène (IP), Dibenz[a,h]anthracène (DbahA), Benzo[ghi]pérylène (BghiP).

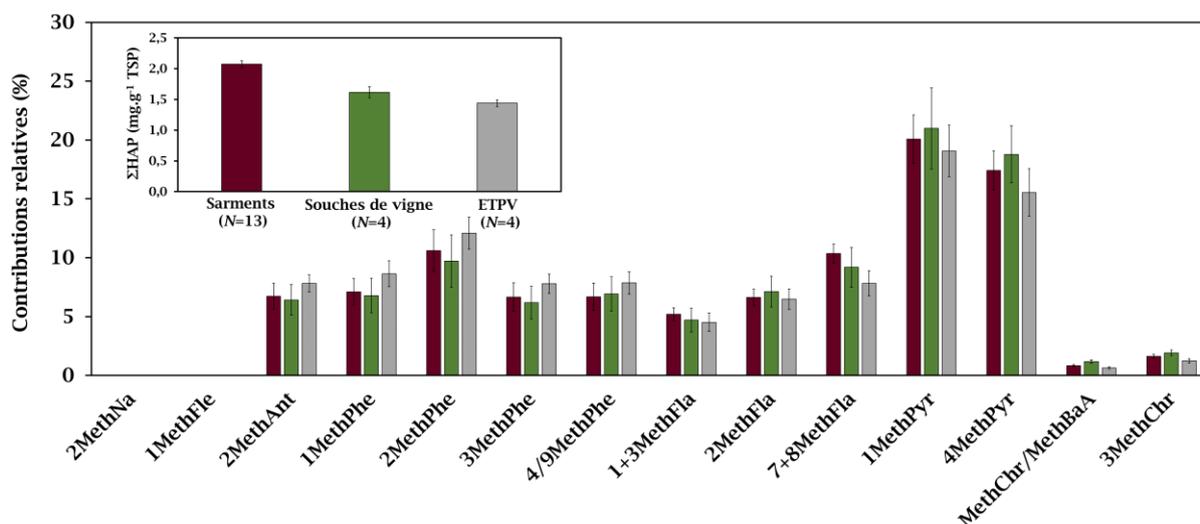


**Figure 42.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques (mg.g<sup>-1</sup>TSP) des HAP non-substitués des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.

En effet, ce composé est généré par altération thermique des résines présentes dans le bois, et en particulier dans le bois tendre issu de conifères (Fine et al., 2001, 2002, 2004). Lors de la combustion à l'air libre de déchets verts, il peut représenter jusqu'à 40 % de la masse totale des HAP étudiés (Piot, 2011). Des HAP ramifiés sont également émis conjointement avec leurs homologues non-substitués, notamment pour de la combustion de biomasse (Vicente et al., 2016; Zhang et al., 2017). Les HAP méthylés (MethHAP), en particulier, sont largement étudiés dans la littérature et ont donc été également recherchés et quantifiés au cours de ces travaux de thèse.

Les concentrations massiques totales des HAP particuliers non-substitués ( $[HAP]_{TSP}$ ) émis lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles est de 1,7 mg.g<sup>-1</sup>TSP pour les sarments, de 1,5 mg.g<sup>-1</sup>TSP pour les souches de vigne et de 1,0 mg.g<sup>-1</sup>TSP pour les ETPV (Figure 42). La plus faible contribution des HAP totaux à la masse des TSP issues de la combustion des ETPV par rapport aux sarments pourrait provenir de l'absence d'émissions de HAP en quantités détectables lors du brûlage de la paraffine représentant 6 % de la masse des ETPV (Fine et al., 1999).

La contribution relative de chaque composé par rapport à la masse totale des HAP est indiquée sur la Figure 42. Les résultats montrent que l'allure du profil d'émission des HAP est identique quelle que soit la biomasse brûlée : le fluoranthène (Fla) et le pyrène (Pyr) représentent chacun 20-25 % de la masse totale des HAP suivis par le benzo[a]anthracène et le benzo[a]pyrène comptant pour environ 11-13 % et 7 % respectivement. Ces profils sont similaires à celui des émissions de HAP particuliers issus de la combustion à l'air libre de sarments (Alves et al., 2019).



**Figure 43.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des HAP méthylés des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles

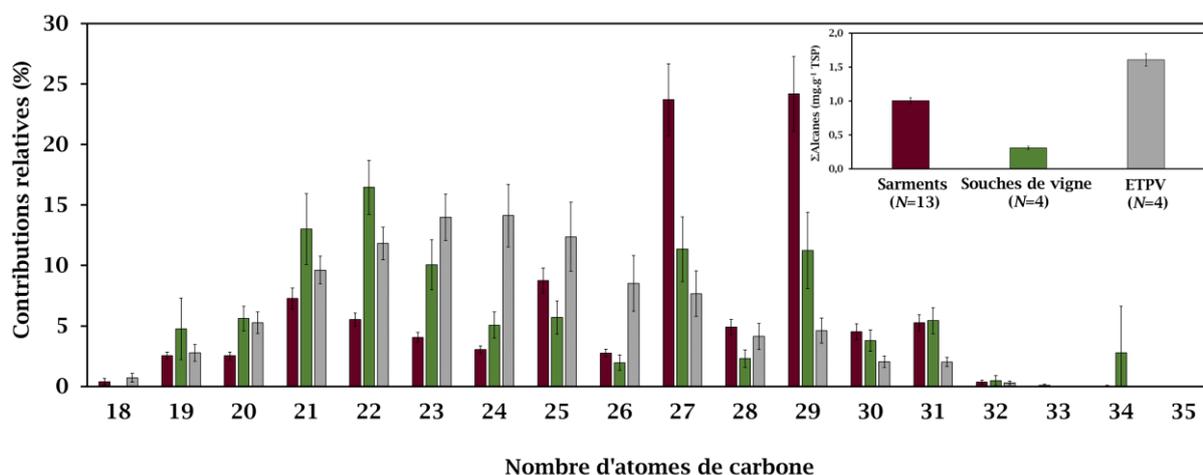
La discrimination entre les différentes biomasses brûlées au cours de combustions à l'air libre de coproduits viticoles n'est donc pas possible sur la base de cette seule signature des profils d'émissions de HAP particuliers. D'autre part, cette signature est très proche de celle de la combustion de bois dur en foyer ouvert (Fine et al., 2001, 2002, 2004). Néanmoins, le rétène représente 2-4 % de la masse totale des HAP émis par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles étudiés dans ces travaux, ce qui différencie cette pratique de la combustion à l'air libre de déchets verts fortement émettrice (Piot, 2011).

La **Figure 43** montre les profils en HAP méthylés des TSP issues de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles. Les concentrations massiques totales des HAP méthylés ( $[\text{MethHAP}]_{\text{TSP}}$ ) sont de  $2,1 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour la combustion à l'air libre des sarments, de  $1,6 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour celle des souches de vigne et de  $1,4 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  pour celle des ETPV. Les contributions relatives de chaque composé en fonction de la biomasse brûlée sont également indiquées sur la **Figure 43**. De même que pour les HAP non-substitués, les profils d'émissions sont identiques pour les trois coproduits viticoles. Néanmoins, la forte contribution du méthylpyrène (MethPyr) pour les émissions de combustion de ces biomasses se distingue, notamment, des émissions de combustion de résidus de céréales (Zhang et al., 2017).

### B.3.3.1. Alcanes linéaires

Les alcanes linéaires présentant un nombre d'atomes de carbone compris entre 11 ( $\text{C}_{11}$ ) et 40 ( $\text{C}_{40}$ ) ont été analysés mais seuls les composés de 18 à 35 carbones ont été détectés et donc quantifiés lors de la présente étude. La contribution relative de chaque alcane par rapport à la masse totale des alcanes  $\text{C}_{18}\text{-C}_{35}$  est présentée sur la **Figure 44**. La concentration massique totale des alcanes  $\text{C}_{18}\text{-C}_{35}$  émis par la combustion à l'air libre des sarments, des souches de vigne et des ETPV s'élève respectivement à  $1,0 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ,  $0,3 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  et  $1,6 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ .

Le profil d'émissions issues de la combustion des sarments indique une prédominance des alcanes impairs et en particulier le C<sub>27</sub> et le C<sub>29</sub>. Ces constats sont similaires à ceux de précédents travaux portant sur la combustion à l'air libre de déchets verts (Oros et al., 2006; Piot, 2011). Le profil d'émissions issues de la combustion des souches de vigne montre également une forte contribution du C<sub>27</sub> et du C<sub>29</sub> et une prédominance des alcanes impairs mais ces deux tendances sont moins marquées pour cette biomasse. Le brûlage des sarments et des souches de vigne se caractérisent également par une distribution homogène des autres alcanes autour du C<sub>21</sub> et du C<sub>22</sub> dont la contribution à la masse des alcanes est deux fois plus marquée dans le cas des souches de vigne. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à partir de la combustion de diverses essences de bois américain en foyer ouvert ou de la combustion à l'air libre de conifères et de feuillus (Fine et al., 200; Oros et Simoneit, 2001a, 2001b; Fine et al., 2002, 2004). Enfin, les alcanes particuliers émis lors de la combustion des ETPV présentent une distribution en forme de gaussienne centrée autour du C<sub>23</sub> et du C<sub>24</sub>.



**Figure 44.** Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des alcanes linéaires des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.

Ce profil d'émission est caractéristique du brûlage de composés pétrosourcés tels que le fioul ou la paraffine (Rogge et al., 1997; Fine et al., 1999). Cette particularité de distribution est également à l'origine de la plus forte contribution des alcanes à la masse des TSP émises par la combustion de cette biomasse par rapport aux deux autres coproduits viticoles. Cette différence de signature des alcanes, observée entre les ETPV et les deux autres combustibles, pourrait en partie s'expliquer par la présence de paraffine représentant près de 6 % de la masse des ETPV brûlés. Deux alcanes ramifiés, le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane) et le phytane (2,6,10,14-tétraméthylhexadécane), indicateurs de sources d'émissions fossiles, telles que les dérivés du pétrole, ont également été recherchés pour les différentes combustions (Simoneit, 1984, 1985). Il est intéressant de noter que ces deux composés sont absents de l'ensemble des échantillons, y compris des émissions de combustion des ETPV.

L'indice de préférence carbone (CPI pour *Carbon Preference Index*) est un paramètre permettant de diagnostiquer la prédominance des alcanes impairs par rapport aux alcanes pairs et donc d'identifier la source d'émission de ces composés. Sa formule a été présentée dans l'équation (3) du **CHAPITRE I**.

Il est également possible d'estimer la contribution des alcanes biogéniques (résidus de cires végétales) à l'aide de la mesure des alcanes WAX dont le calcul a été détaillé dans l'équation (4) du **CHAPITRE I**. Les valeurs obtenues pour ces deux paramètres sont présentées et comparées à celles de la littérature dans le **Tableau 12**. Les CPI obtenus lors de la présente étude pour la combustion à l'air libre des différents coproduits viticoles sont de 3,2 pour les sarments, de 1,6 pour les souches de vigne et de 1,1 pour les ETPV tandis que les alcanes WAX représentent respectivement 53 %, 36 % et 8 % de la masse totale des alcanes. Les valeurs élevées du CPI et de la proportion d'alcanes WAX pour la combustion des sarments confirment la prédominance d'alcanes impairs d'origine biogénique. Le CPI est du même ordre de grandeur que celui de la combustion à l'air libre de déchets verts et la proportion d'alcanes WAX proche de celle calculée pour la combustion à l'air libre de divers feuillus (Oros et Simoneit, 2001b; Gonçalves et al., 2011; Piot, 2011).

**Tableau 12. Carbon Preference Index (CPI) et proportions d'alcanes biogéniques (Alc-WAX) calculés pour les émissions de différentes combustions.**

Type de combustion	CPI	Alc-WAX	Référence
Sarments (air libre)	3,2	53 %	Cette étude
Divers bois caduques (air libre)	5,3	66 %	Oros et Simoneit, 2001
Graminées (air libre)	6,3	70 %	Oros et al., 2006
Déchets verts (air libre)	3,0	-	Gonçalves et al., 2011
Déchets verts (air libre)	2,0	-	Piot, 2011
Souches de vigne (air libre)	1,6	36 %	Cette étude
Conifères (air libre)	1,9	45 %	Oros et Simoneit, 2001b
Diverses essences américaines (foyer ouvert)	1,2	30 %	Fine et al., 2001, 2002, 2004
ETPV (air libre)	1,1	8 %	Cette étude
Fioul (chaudière)	1,1	8 %	Rogge et al., 1997
Paraffine de bougie	1,0	3 %	Fine et al., 1999

En tenant compte des deux paramètres (CPI et alcanes WAX), la combustion à l'air libre des souches de vigne est à nouveau similaire à la combustion de diverses essences de bois américain en foyer ouvert et à la combustion à l'air libre de conifères dont les CPI varient de 1,2-1,9 et la proportion d'alcanes WAX de 30 % à 45 % (Fine et al., 2001; Oros et Simoneit, 2001b; Fine et al., 2002, 2004). Les émissions de la combustion à l'air libre des ETPV se caractérisent par un CPI et une proportion d'alcanes WAX proches de ceux de la combustion de paraffine pure ou de fioul dont les valeurs sont respectivement de l'ordre de 1 et de 3-8 % (Rogge et al., 1997; Fine et al., 1999). La présence de paraffine dans les ETPV pourrait être à l'origine de ces particularités.

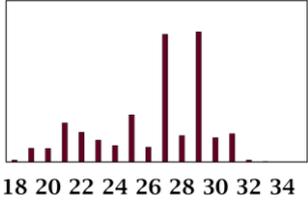
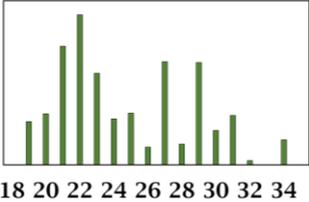
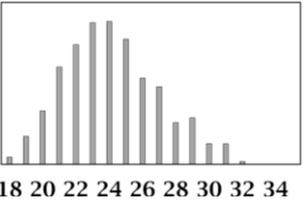
La présence de phytone (6,10,14-triméthylpentadécane-2-one), produit d'altération thermique et d'oxydation du phytol, un alcane fonctionnalisé faisant partie des composants de la chlorophylle, est également à noter pour la combustion à l'air libre des trois coproduits viticoles. Sa concentration massique s'élève à  $33 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  (FE =  $554 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) pour les sarments,  $14 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  (FE =  $215 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) pour les souches de vigne et  $21 \mu\text{g.g}^{-1}_{\text{TSP}}$  (FE =  $620 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ) pour les ETPV. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs basses issues de la littérature pour la combustion de bois de feuillus ou de conifères dont les FE varient de 435 à  $6.10^3 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (Oros et Simoneit, 2001a, 2001b).

### C. Mise en évidence de signatures chimiques spécifiques au coproduit viticole brûlé

L'analyse des principales familles de composés chimiques retrouvés dans les émissions particulaires de combustion de coproduits viticoles a permis de mettre en évidence des similitudes mais aussi des signatures chimiques propres au coproduit brûlé. Parmi l'ensemble des composés analysés au cours de la campagne VITIVALO, les ions potassium ( $\text{K}^+$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), le lévoglucosan (L) et le mannosan (M), l'acide syringique (AcSyr) ou les profils en alcanes, ainsi que les ratios entre ces espèces, se sont avérés être prometteurs comme outils de discrimination.

Etant donné que plusieurs essais de brûlage (au moins quatre) ont été effectués au cours de la campagne VITIVALO, une analyse de la variance a été réalisée pour tester la significativité des écarts entre les valeurs moyennes de ces signatures pour chaque coproduit. Les résultats sont résumés dans le **Tableau 13**. Certaines caractéristiques, telles que le ratio  $\text{K}^+/\text{EC}$ , L/M ou les spécificités liées à la composition en alcanes, permettent de discriminer directement les trois biomasses. D'autres mettent en évidence les similitudes entre deux biomasses, comme le ratio  $\text{OC}/\text{EC}$ ,  $\text{NO}_3^-/\Sigma\text{ions}$  et L/AcSyr. L'estimation du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) est fortement dépendante des artefacts de mesures thermo-optiques. En l'absence de davantage de données comparatives dans la littérature, les ratios en découlant ont tout de même été ajoutés. La signature chimique des alcanes semble être particulièrement spécifique de la biomasse brûlée et être donc un bon indicateur pour différencier les coproduits viticoles entre eux. En raison du manque d'études ayant porté sur la caractérisation des émissions particulaires issues de la combustion de ce type de biomasse, davantage d'investigation serait nécessaire pour confirmer ces résultats. D'autre part, il reste de nombreuses autres familles chimiques à caractériser, telles que celle des métaux, des alcènes ou des acides carboxyliques (Oros et Simoneit, 2001b; Fine et al., 2004). La vigne est aussi connue pour être l'une des cultures les plus traitées en France.

**Tableau 13. Bilans des valeurs moyennes des principaux outils de distinction des TSP émises par la combustion à l’air libre des coproduits viticoles.**

	Sarments (N=13)	Souches de vigne (N=4)	ETPV (N=4)
OC/EC <sup>a</sup>	15 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	36 <sup>b</sup>
K <sup>+</sup> /EC <sup>a</sup>	0,42 <sup>a</sup>	0,067 <sup>b</sup>	0,23 <sup>c</sup>
K <sup>+</sup> /Σions <sup>b</sup>	0,38 <sup>a</sup>	0,15 <sup>b</sup>	0,23 <sup>b</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /Σions <sup>b</sup>	0,040 <sup>a</sup>	0,14 <sup>b</sup>	0,063 <sup>a</sup>
L/M <sup>c</sup>	18 <sup>a</sup>	13 <sup>b</sup>	23 <sup>c</sup>
L/AcSyr <sup>c,d</sup>	166 <sup>a</sup>	73 <sup>b</sup>	209 <sup>a</sup>
Profil des alcanes linéaires			
Alc-WAX <sup>e</sup>	53 % <sup>a</sup>	36 % <sup>b</sup>	8,3 % <sup>c</sup>
CPI <sup>e</sup>	3,2 <sup>a</sup>	1,6 <sup>b</sup>	1,1 <sup>c</sup>

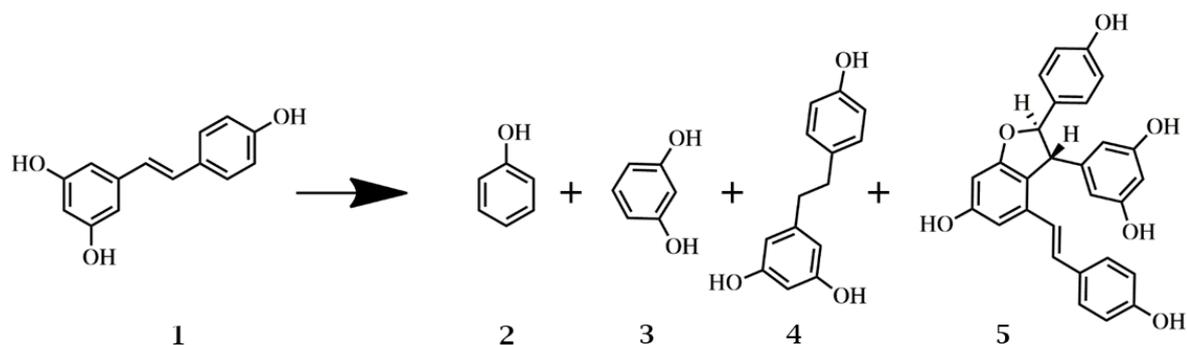
<sup>a</sup> OC : carbone organique et EC : carbone élémentaire, <sup>b</sup> Ions considérés : Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup> Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>,  
<sup>c</sup> L : lévoglucosan et M : mannosan, <sup>d</sup> acide syringique, <sup>e</sup> alcanes WAX et carbon index preference (CPI) calculés du C<sub>18</sub> au C<sub>35</sub>.  
 Pour chaque ligne, des lettres (a,b et c) différentes indiquent des écarts significatifs entre les moyennes (p < 0,05).

Elle concentre près de 14 % des dépenses en produits phytosanitaires et il a été démontré que le sulfate de cuivre, largement utilisé comme antifongique même en agriculture biologique, s’accumule dans les différents organes de la plante (Butault et al., 2010; Lai et al., 2010). Cela peut expliquer la forte teneur en ions sulfate retrouvée dans les TSP de tous ses coproduits (**CHAPITRE II, PARTIE 3**, paragraphe **B.2**). Il est possible que des traces d’autres produits se retrouvent dans les émissions de leur combustion. A cet effet, l’inventaire des gisements des coproduits viticoles en Pays de Savoie, ayant également répertorié les produits phytosanitaires utilisés par la profession viticole, pourra servir de base de données pour la recherche de résidus de ces produits dans les émissions particulières de combustion à l’air libre des coproduits viticoles.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La campagne de prélèvement des fumées émises par la combustion à l’air libre des coproduits viticoles (VITIVALO) réalisée au cours de ces travaux de thèse en Pays de Savoie a permis, dans un premier temps, de quantifier les principaux polluants émis par cette pratique.

Toutes les données collectées au cours de cette campagne n'ont pu être analysées dans le temps imparti par ce projet de thèse, en raison notamment des contraintes liées à la situation sanitaire de 2020. Entre autres, le suivi temporel des émissions gazeuses et particulaires mis en place durant les prélèvements permettra d'établir prochainement des profils de combustion. Un analyseur de *black carbon* (BC) avait également été installé pour comparer les émissions EC/BC. La caractérisation chimique des particules émises par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles a également été réalisée et des signatures chimiques spécifiques du coproduit brûlé ont pu être mises en évidence.



**Figure 45.** Structures chimiques du (*E*)-resvératrol (1) et de ses produits de dégradation thermique (2 = phénol, 3 = résorcinol, 4 = dihydroresvératrol, 5 = viniférine) d'après Silva et al. (2017).

A terme, ces signatures pourront être utilisées pour évaluer la contribution de cette source d'émission particulaire en air ambiant. L'inventaire de ces indicateurs n'est pas exhaustif et pourra être alimenté au fur et à mesure des prochaines études. D'autres composés chimiques, spécifiques de la vigne, pourront notamment être ciblés. En effet, de nombreux travaux ont démontré la richesse de la vigne en composés phénoliques (Amor et al., 2018). Au sein de cette famille, les composés de type stilbènes sont largement représentés chez la plante (Rayne et al., 2008; Lambert et al., 2013; Gabaston et al., 2019).

Le chapitre suivant traite de l'extraction de deux de ces composés, le (*E*)-resvératrol et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine. Les coproduits viticoles, dont ceux des Pays de Savoie, en contiennent des quantités remarquables, qui atteignent jusqu'à 10 % de leur masse. Il est donc envisageable que la combustion de coproduits viticoles émettent des produits de dégradation de ces composés. Une étude a montré par analyse thermogravimétrique en laboratoire que la dégradation thermique du (*E*)-resvératrol génère du phénol, du résorcinol, du dihydroresvératrol et un isomère de viniférine (Silva et al., 2017). Ces composés (Figure 45) ont été recherchés sur les résultats des différentes analyses des extraits de filtres collecteurs de TSP mais aucun d'entre eux n'a été identifié. Il faudra, pour la suite, envisager de collecter également la phase gazeuse des émissions et d'en étudier la composition, notamment pour déterminer la présence du phénol.



# CHAPITRE III - VALORISATION CHIMIQUE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE

INTRODUCTION.....	127
<b>PARTIE 1 - Teneurs en (<i>E</i>)-resvératrol et (<i>E</i>)-<math>\epsilon</math>-viniférine des sarments et des souches de vigne des Pays de Savoie : premières études exploratoires.....</b>	<b>128</b>
A. Contexte et conditions expérimentales de l'étude.....	128
A.1. Sélection des composés et des coproduits à étudier.....	128
A.1.1. ( <i>E</i> )-resvératrol et ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine.....	128
A.1.2. Sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse.....	128
A.2. Mise au point des conditions expérimentales.....	130
A.2.1. Méthode analytique.....	130
A.2.2. Procédé d'extraction préliminaire.....	131
B. Mise en évidence de l'impact de paramètres indépendants du procédé d'extraction	132
B.1. Durée de stockage.....	132
B.2. Age de la vigne.....	133
C. Evaluation des teneurs en ( <i>E</i> )-resvératrol et en ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine des sarments et des souches de Jacquère et Mondeuse .....	134
<b>PARTIE 2 - Optimisation du procédé d'extraction dans le but d'estimer les teneurs en (<i>E</i>)-resvératrol et en (<i>E</i>)-<math>\epsilon</math>-viniférine de sarments et de souches de vigne de cépages méconnus.....</b>	<b>136</b>
A. Impacts des principaux paramètres d'extraction.....	136
A.1. Méthodologie des plans d'expériences.....	136
A.1.1. Principe des plans d'expériences.....	136
A.1.1.1. Avantages des plans d'expériences .....	136
A.1.1.2. Fonctionnement général des plans d'expériences.....	137
A.1.2. Conception d'un plan d'expériences appliqué à l'extraction du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments et de souches de vigne.....	138
A.1.2.1. Sélection des facteurs et du domaine d'étude.....	138
A.1.2.2. Sélection et construction du plan d'expériences : plan à surface de réponse (composite centré).....	139
A.1.2.3. Réalisation des essais expérimentaux.....	141
A.2. Effets des principaux paramètres d'extraction.....	141
A.2.1. Représentativité des réponses .....	141
A.2.1.1. Construction des modèles.....	141
A.2.1.2. Interprétations et performances statistiques.....	141
A.2.2. Vitesse d'agitation .....	142
A.2.3. Durée d'extraction.....	143
A.2.4. Température d'extraction .....	143
A.2.5. Pourcentage d'éthanol du solvant.....	144
A.2.6. Ratio solvant/broyat .....	144
A.2.1. Granulométrie.....	144

A.2.2.	Etude comparative avec un plan d'expériences issu de la littérature .....	146
A.3.	Détermination des conditions d'extraction optimales.....	148
B.	Impact de l'utilisation des ultrasons.....	149
B.1.	Stratégie d'étude.....	149
B.1.1.	Mécanismes d'action des ultrasons dans le processus d'extraction de composés d'intérêt à partir de biomasse .....	149
B.1.2.	Conditions expérimentales de l'étude.....	150
B.2.	Effets des paramètres ultrasonores .....	151
B.2.1.	Principaux paramètres.....	151
B.2.1.1.	Puissance acoustique .....	151
B.2.1.2.	Fréquence.....	152
B.2.2.	Impacts des ultrasons sur la fragmentation de la matière.....	152
C.	Teneurs en ( <i>E</i> )-resvératrol et en ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine des coproduits viticoles et gisement des Pays de Savoie .....	154
C.1.	Stratégie d'étude.....	154
C.2.	Teneurs des différents coproduits viticoles.....	155
C.2.1.	Sarments .....	155
C.2.2.	Souches de vigne.....	156
C.3.	Estimation des masses de ( <i>E</i> )-resvératrol et ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine, issues des sarments et des souches de Jacquère et de Mondeuse, mobilisables sur le territoire .....	157
<b>PARTIE 3 - Vers une valorisation holistique des sarments et des souches de vigne ....</b>		<b>159</b>
A.	Propriétés antifongiques des extraits de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse.....	159
A.1.	Stratégie d'étude.....	159
A.1.1.	Des propriétés antifongiques des stilbènes... ..	159
A.1.2.	... A l'élaboration de nouveaux produits phytosanitaires .....	159
A.1.3.	Procédure expérimentale générale.....	160
A.2.	Propriétés antifongiques des extraits bruts de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse .....	161
A.2.1.	Tests sur l'agent pathogène responsable du mildiou ( <i>Plasmopara viticola</i> )	161
A.2.1.	Tests sur l'agent pathogène responsable de la pourriture grise ( <i>Botrytis cinerea</i> )	163
A.3.	Localisation des propriétés antifongiques d'un extrait brut de souche de Mondeuse.....	165
B.	Perspectives de valorisation des résidus de sarments et de souches de vigne après extraction.....	168
B.1.	Stratégie d'étude.....	168
B.1.1.	Valorisation secondaire .....	168
B.1.1.	Conditions expérimentales .....	169
B.2.	Effet de l'extraction sur la constitution en polymères structuraux des coproduits	169
B.2.1.	Effets des conditions silencieuses optimisées .....	169
B.2.2.	Effets des ultrasons.....	172

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ..... 172



## CHAPITRE III - VALORISATION CHIMIQUE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE

---

### INTRODUCTION

Le chapitre précédent a décrit les conséquences potentielles du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en termes d'émissions de polluants atmosphériques. Les interdictions de cette pratique tendent à se généraliser sur le territoire français, afin de limiter l'émission de composés néfastes pour la santé et l'environnement et rendant ainsi disponible une quantité de biomasse considérable et utilisable à d'autres fins. En Pays de Savoie, il a été estimé que la combustion à l'air libre concernait près de 1100 t annuelles de coproduits viticoles (**CHAPITRE II, PARTIE 1**). Cette biomasse représente un gisement important et mobilisable puisque rarement valorisé par les professionnels viticoles.

L'utilisation de ressources renouvelables, telles que la biomasse, est devenue un enjeu majeur du XXI<sup>ème</sup> siècle, soutenu par la volonté de l'Union Européenne de réduire sa dépendance économique aux ressources fossiles (Directive Européenne 2009/28/CE). A l'adjectif « renouvelable » est souvent associé le terme « énergie », suggérant que la principale voie de valorisation de la biomasse serait son utilisation comme combustible. Pourtant, le domaine de la chimie verte lui a consacré un de ses douze principes fondamentaux : favoriser, lorsque possible, l'utilisation de matières premières renouvelables plutôt que des ressources limitées (Anastas et Warner, 1998). De part sa diversité et son abondance, la biomasse représente un véritable gisement de molécules pour les chimistes qui s'y intéressent de plus en plus. Pour exemple, l'Association Chimie du Végétal (ACDV) créée en 2007 par cinq membres fondateurs fédère aujourd'hui 55 acteurs de la filière de la chimie biosourcée (ACDV, 2020). L'adhésion à l'ACDV de grands groupes, tels que Solvay, Arkema, BASF, Roquette, Total, Michelin, etc., traduit la volonté de l'industrie chimique de réduire son impact environnemental et de répondre à une demande croissante des consommateurs pour des produits naturels et biosourcés. Dans le cas des coproduits viticoles étudiés dans ces travaux, leur valorisation est d'autant plus intéressante qu'il s'agit de résidus de culture annuels qui ne sont pas utilisés dans le secteur de l'alimentation humaine ou animale et dont l'élimination est source de pollution. Le **CHAPITRE I** a décrit les différentes familles de composés présentes chez la vigne et, en particulier, les stilbènes. Parmi ceux-ci, le (*E*)-resvératrol (Rsv) et la (*E*)-ε-viniférine (Vf) font l'objet d'un grand intérêt au sein de la communauté scientifique du fait de leurs nombreuses propriétés thérapeutiques, antifongiques, etc. (Vercauteren et Salmi, 2012; Schnee et al., 2013a).

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de la valorisation chimique des sarments et des souches de vigne issus du gisement des Pays de Savoie. Les trois derniers objectifs, s'inscrivant dans cette thématique, de ces travaux de thèse étaient pour rappel :

- 4) De donner une première estimation des teneurs en Rsv et Vf des coproduits les plus représentatifs du gisement viticole des Pays de Savoie (sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse) ;
- 5) De renforcer les connaissances concernant les paramètres impactant l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de la biomasse en question afin de développer un procédé optimisé ;
- 6) De proposer des perspectives de valorisation chimique des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse.

Pour répondre au premier objectif, une campagne d'études préliminaires a été menée afin de déterminer le potentiel des coproduits viticoles des Pays de Savoie pour l'obtention des deux composés d'intérêt. Cette campagne a été l'occasion de mettre en évidence certains paramètres indépendants de l'extraction mais impactant tout de même les teneurs en Rsv et en Vf. L'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences et l'investigation des effets des ultrasons ont ensuite permis de déterminer les principaux paramètres expérimentaux à prendre en compte pour obtenir une extraction optimale du Rsv et de la Vf des coproduits étudiés. Enfin, des travaux collaboratifs ont été initiés pour répondre au dernier objectif de ce doctorat, permettant de mettre en évidence les propriétés antifongiques des extraits de sarments et de souches de vigne des Pays de Savoie.

## **PARTIE 1 - TENEURS EN (*E*)-RESVERATROL ET (*E*)- $\epsilon$ -VINIFERINE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE DES PAYS DE SAVOIE : PREMIERES ETUDES EXPLORATOIRES**

### **A. Contexte et conditions expérimentales de l'étude**

#### **A.1. Sélection des composés et des coproduits à étudier**

##### **A.1.1. (*E*)-resvératrol et (*E*)- $\epsilon$ -viniférine**

En raison de leurs nombreuses perspectives d'applications (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **B.1.3**), les composés ciblés pour la valorisation chimique des coproduits viticoles sont les deux stilbènes (*E*)-resvératrol (Rsv) et (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf). Par ailleurs, les deux composés se retrouvent dans tous les organes de la plante : les fruits, les feuilles et l'ensemble du bois, y compris les racines (Goufo et al., 2020). Cette ubiquité suggère leur présence dans la grande majorité des coproduits viticoles, bien que l'étude bibliographique ait montré que les teneurs en Rsv et en Vf sont, entre autres, dépendantes du cépage.

##### **A.1.2. Sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse**

L'inventaire des gisements des coproduits viticoles des Pays de Savoie, réalisé au cours de ces travaux de thèse (**CHAPITRE II, PARTIE 1**), a montré que la pratique du brûlage à l'air libre concernait essentiellement les sarments, et, dans une moindre mesure, les souches de

vigne et les écarts de tri de pépinières viticoles (ETPV). En raison de leur forte contribution à la masse de coproduits brûlés, les sarments ont été choisis comme première biomasse d'étude pour l'extraction du Rsv et de la Vf. En effet, dans l'attente d'un changement de pratique intégral, favorisant par exemple leur broyage pour amender les parcelles, ils représentent plus de 75 % de la masse de coproduits viticoles brûlés à l'air libre. L'éventuelle mise en place d'une filière locale de valorisation chimique des coproduits viticoles a été l'un des fils conducteurs de ces travaux. A cet effet, et étant donné que les teneurs en Rsv et Vf dépendent du cépage, il est important de sélectionner des sarments issus de variétés de vigne représentatives du terroir savoyard. Les Pays de Savoie produisent près de 25 cépages différents et il aurait été compliqué de tous les étudier au cours de ces travaux de thèse (Syndicat Régional des Vins de Savoie, 2019). Toutefois, parmi ces variétés, la Jacquère est le cépage blanc le plus répandu, représentant à lui seul la moitié de la surface viticole savoyarde. La Mondeuse est un cépage rouge, recouvrant quasiment 15 % de la surface viticole, en faisant le second cépage le plus cultivé sur le territoire. D'autre part, ces deux variétés sont typiquement savoyardes et leurs teneurs en stilbènes n'ont jamais été étudiées. Ces deux cépages ont donc été choisis comme principaux sujets d'étude. Néanmoins, d'autres cépages, tels que l'Altesse et le Gamay représentent également une part importante, de l'ordre de 10 % chacun, de la surface viticole des Pays de Savoie. Leurs teneurs en Rsv et en Vf ont été évaluées dans un second temps, après optimisation des conditions d'extraction.

Les souches de Jacquère et de Mondeuse ont été sélectionnées comme seconds coproduits d'étude. Bien que les souches de vigne ne représentent que 1 % de la masse totale de coproduits viticoles brûlés en Pays de Savoie, elles pourraient tout de même devenir un gisement de biomasse conséquent. Concrètement, deux raisons principales imposent aux professionnels viticoles l'arrachage annuel de souches de vigne : 1) la nécessité de renouveler le vignoble pour relancer sa productivité (Plan National Dépérissement du Vignoble, 2020) et 2) l'obligation d'éliminer les plants malades, notamment dans le cas d'une suspicion de contamination par la Flavescence dorée<sup>5</sup>. Dans les deux cas, et contrairement aux sarments dont le devenir ne fait l'objet, pour le moment, d'aucune obligation, les institutions viticoles demandent aux professionnels viticoles d'extraire les souches de vigne des parcelles pour éviter la propagation de maladies. En l'absence d'alternatives, les exploitants ont pris l'habitude de les utiliser comme combustibles dans leurs foyers mais il est possible que la mise en place d'une filière de collecte permette de mobiliser la totalité de la masse générée sur le territoire. La Jacquère et la Mondeuse étant les deux cépages les plus répandus, les souches de vigne arrachées proviennent majoritairement de la culture de ces deux variétés (en supposant une sensibilité aux maladies égale entre les différents cépages). Le terme « souche de vigne » est communément employé pour désigner les pieds de vigne arrachés lors de l'entretien du vignoble. Biologiquement parlant, les souches de vigne sont une association

---

<sup>5</sup> Pratique gérée par la Fédération Régionale de Défense contre les Organismes Nuisibles (FREDON) et par des arrêtés préfectoraux.

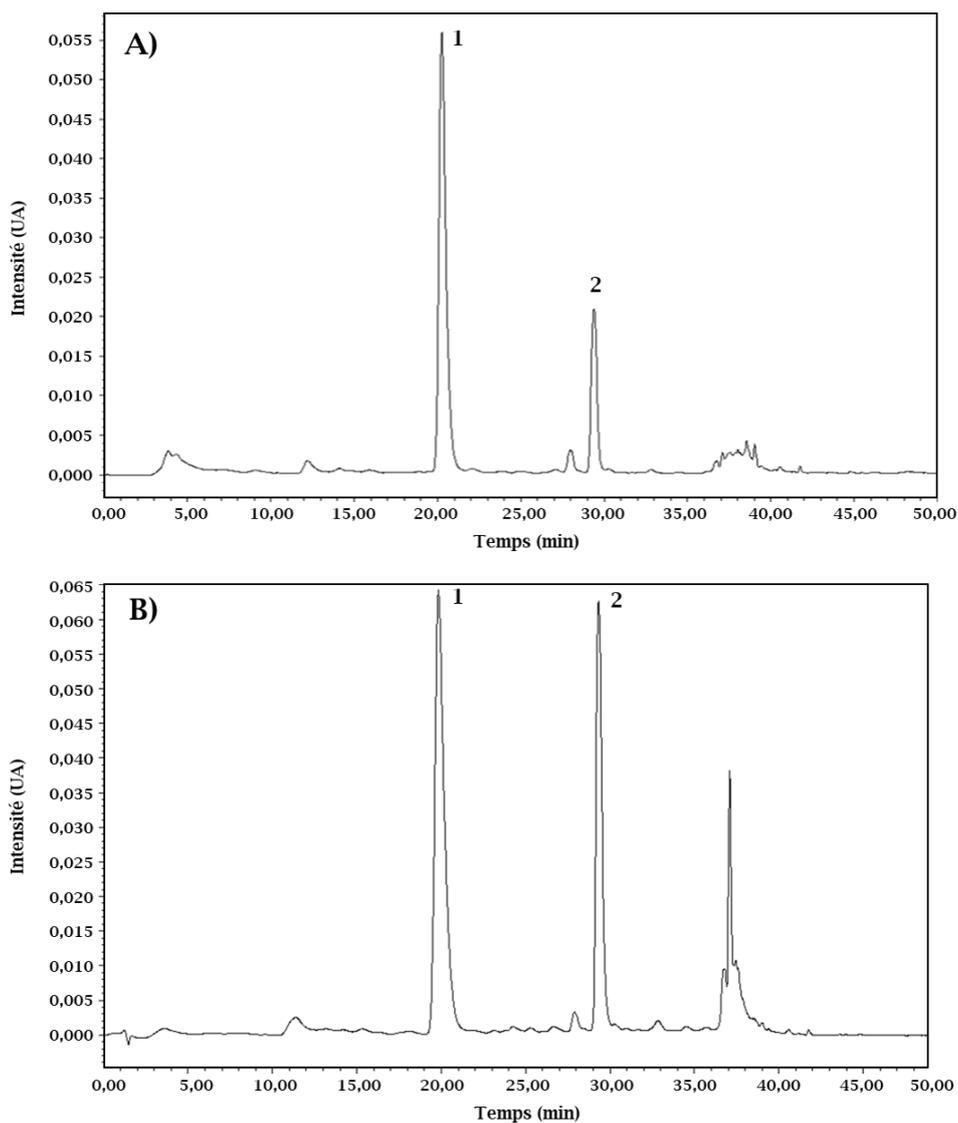
entre une vigne à greffon (le cépage) dont les organes sont exclusivement aériens et une vigne à porte-greffe (autres variétés de vigne stérile mais résistante aux maladies) majoritairement souterraine. Parler de « souche de Mondeuse » ou de « souche de Jacquère » est inexact car lesdites souches sont composées en grande partie de vigne à porte-greffe (**CHAPITRE I, Figure 6**). Néanmoins ces appellations sont conservées tout au long de ce manuscrit pour faciliter la compréhension. Il existe en France une trentaine de variétés différentes de porte-greffes (Plantgrape, 2019). Les discussions avec les professionnels viticoles des Pays de Savoie ont permis de connaître les principaux porte-greffes utilisés sur le territoire, à savoir : le 3309C (une appellation désignant la vigne résultante du croisement de deux espèces de vigne, *Vitis riparia* et *Vitis rupestris*), le SO4 (*Vitis riparia* × *Vitis berlandieri*) et le Gravesac (*Vitis riparia* × *Vitis rupestris* × *Vitis riparia* × *Vitis berlandieri*).

Les ETPV et autres résidus de pépinières viticoles ont été rapidement écartés des travaux présentés dans ce chapitre car la présence de paraffine et de terre résiduelle rend leur étude compliquée à mettre en œuvre par rapport aux deux autres coproduits.

## **A.2. Mise au point des conditions expérimentales**

### **A.2.1. Méthode analytique**

Les stilbènes étant des polyphénols, ils possèdent des propriétés d'absorption du rayonnement lumineux ultraviolet et sont plus ou moins polaires en fonction de leur structure. Leur séparation est donc facilement réalisable en chromatographie liquide en phase inverse (colonne C18) et ils sont détectables par spectroscopie d'absorption UV (Lambert et al., 2013). Ainsi, un protocole d'analyse en chromatographie liquide à haute performance équipée d'un détecteur à barrettes de diodes (HPLC-DAD) a été mis en place au cours de ces travaux afin d'identifier et quantifier le Rsv et la Vf dans les extraits de coproduits viticoles. La méthode analytique a d'abord été développée à partir de solutions standards commerciaux de Rsv et de Vf, afin de définir les conditions d'élution permettant leur séparation et leur identification. Ces conditions ont ensuite été testées sur des extraits bruts de coproduits viticoles pour valider la performance de la méthode. Des chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'extraits bruts de sarments et de souches de Jacquère sont présentés sur la **Figure 46**. Ils montrent que la méthode analytique élaborée au cours de ces travaux permet une séparation satisfaisante du Rsv et de la Vf. D'autre part, les concentrations des extraits étaient systématiquement supérieures aux limites de quantification de l'appareil analytique.



**Figure 46.** Chromatogrammes obtenus par analyse en HPLC-DAD (détection à 290 nm) d'extraits bruts de A) sarments de Jacquère et B) souches de Jacquère, 1 : (E)-resvératrol et 2 : (E)- $\epsilon$ -viniférine.

### A.2.2. Procédé d'extraction préliminaire

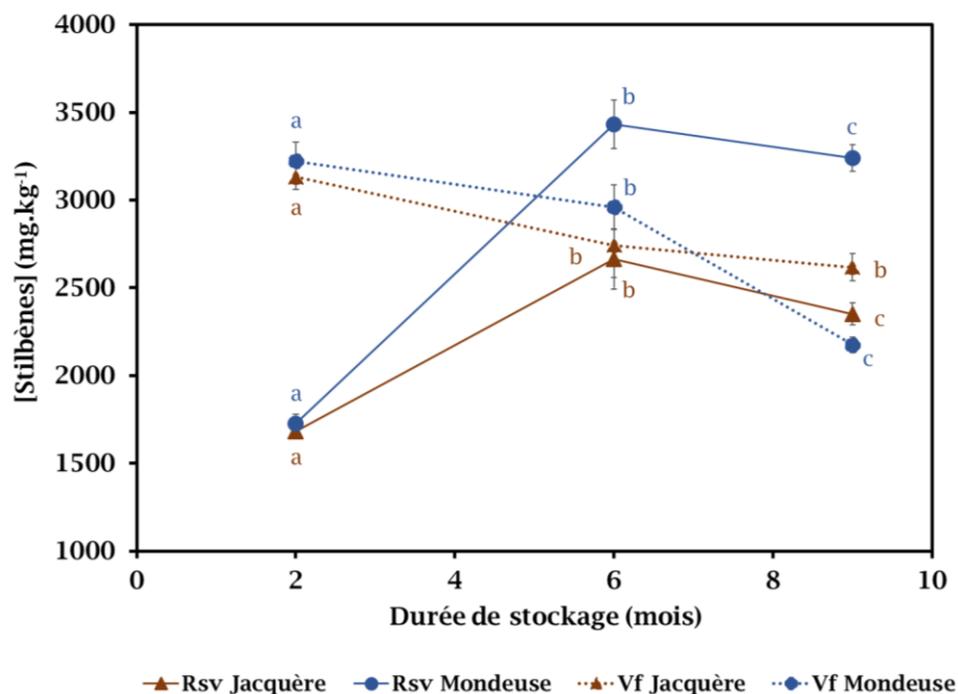
Pour ces premiers travaux, les sarments et les souches de Jacquère et de Mondeuse ont été collectés au cours de l'hiver 2017-2018 auprès de viticulteurs des Pays de Savoie. Le travail de recherche bibliographique a mis en évidence des lacunes concernant les conditions optimales pour extraire le Rsv et la Vf des sarments. En l'absence de paramètres clairement établis, le protocole d'extraction utilisé dans un premier temps est inspiré des travaux de Romero-Pérez et al. (2001), portant sur l'extraction de Rsv à partir de peau de baies de raisins. Le procédé mis en place consistait en une extraction de 1 g de broyat de sarments ou de souches de vigne, de granulométrie 0,2 mm, dans 30 mL d'éthanol/eau 80:20 (v/v) pendant 60 min à 60 °C sous agitation modérée. Les extractions ont systématiquement été réalisées au moins en triplicat, permettant ainsi de réaliser des tests statistiques et de vérifier la significativité des tendances observées. Etant donné la sensibilité des stilbènes aux

rayonnements lumineux, les extractions ont été protégées de la lumière directe (Esparza et al., 2020). Il a été démontré que les teneurs en stilbènes des sarments dépendent de nombreuses variables, indépendantes du procédé d'extraction, telles que le climat et le sol de culture, les conditions de stockage, les pratiques viticoles, etc. (Keller et al., 2000; Cavaliere et al., 2010; Guerrero et al., 2010; Houillé et al., 2015b; Sáez et al., 2018; Soural et al., 2019). L'impact de certains de ces facteurs a pu être constaté au cours de cette étude préliminaire et ces observations sont présentées dans les paragraphes suivants.

## B. Mise en évidence de l'impact de paramètres indépendants du procédé d'extraction

### B.1. Durée de stockage

Après leur collecte, les coproduits ont été stockés, sans pré-traitement, dans un local à température ambiante et à l'abri de la lumière directe, jusqu'à leur utilisation. De nombreuses investigations ont montré que les teneurs en Rsv dans les sarments augmentaient avec la durée de stockage de la biomasse (Vergara et al., 2012; Gorena et al., 2014; Houillé et al., 2015b; Cebrián et al., 2017; Soural et al., 2019). L'importance de ce phénomène a donc été étudiée dans la première partie de ces travaux de thèse.



Sarments de Jacquère et de Mondeuse collectés en 2017-2018 et stockés deux à neuf mois. Extraction : éthanol/eau 80:20 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,2 mm, 60 °C, 60 min. Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : Rsv Jacquère) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

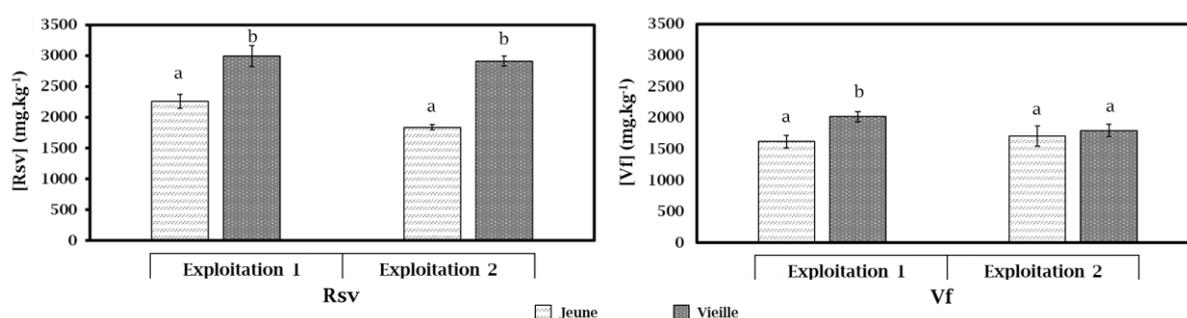
**Figure 47.** Impact de la durée de stockage en local fermé à température ambiante sur les teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) de sarments de Jacquère et Mondeuse.

Pour ce faire, les teneurs en Rsv et en Vf de sarments de Jacquère et de Mondeuse ont été mesurées au bout de deux, six et neuf mois de stockage. Les résultats, présentés sur la **Figure 47**, montrent l'évolution des teneurs en fonction de la durée de stockage. De manière intéressante, les teneurs en Rsv et en Vf des sarments des deux cépages mesurées après deux mois de stockage, sont quasiment identiques :  $\sim 1700 \text{ mg}_{(\text{Rsv})}.\text{kg}^{-1}$  et  $\sim 3100 \text{ mg}_{(\text{Vf})}.\text{kg}^{-1}$ . Une augmentation significative de la concentration en Rsv est observée entre deux et six mois de stockage tandis que la concentration en Vf diminue. Ces tendances sont similaires à celles indiquées dans les travaux de Cebrián et al. (2017) pour des durées de stockage de trois à six mois. L'origine de ces phénomènes pourrait être attribuée aux différents rôles des stilbènes chez la plante. Ces composés peuvent agir à la fois comme phytoalexines et comme phytoanticipines chez la vigne (Langcake et Pryce, 1976, 1977a; Langcake, 1981; Sotheeswaran et Vinayagar, 1993). Dans le cas du stress hydrique occasionné par le séchage progressif des sarments au cours de leur stockage, le Rsv agirait notamment comme phytoalexine, c'est-à-dire qu'il serait synthétisé spécifiquement en réponse à ce stress (Houillé et al., 2015b). La synthèse de la Vf, quant à elle, ne serait pas induite *de novo* suite à ce stress, bien que d'autres stress, tels qu'une infection fongique, puissent induire sa biosynthèse (Houillé et al., 2015a). Sa présence dans les sarments pourrait alors s'expliquer par son rôle de phytoanticipine. Cette famille de composés fait partie du système de résistance passif de la plante et ils sont donc constamment présents (Benhamou et Rey, 2012; Ewald et al., 2017). La diminution des teneurs en Vf avec la durée de stockage observée sur la **Figure 47** pourrait résulter d'une dégradation progressive du composé. Les teneurs en Rsv et en Vf de la Jacquère et de la Mondeuse sont identiques à deux mois de stockage mais au-delà de cette durée, les teneurs en Rsv n'augmentent pas avec la même intensité selon le cépage. D'autres travaux ont rapportés des tendances variables selon le cépage étudié, suggérant des capacités d'adaptation au stress différentes (Houillé et al., 2015b).

## B.2. Age de la vigne

Durant les trois premières années de sa vie, la vigne ne produit pas de fruit et il lui faut encore une dizaine d'années supplémentaires pour donner des grappes de qualité. Cette plante peut potentiellement vivre plus de quatre siècles mais sa productivité et sa vigueur décroissent à partir d'une trentaine d'années (Considine, 2004; Vršič et al., 2011). Ceci explique le système de renouvellement du vignoble mis en place pour éviter la baisse de productivité des surfaces viticoles (Plan National Dépérissement du Vignoble, 2020). La qualité d'un vin est pourtant depuis longtemps associée à l'âge de la vigne sur laquelle ont été prélevés les raisins, les stilbènes faisant partie intégrante des composés conférant au vin ses propriétés organoleptiques (Heymann et Noble, 1987; Gladstones, 2011; Flamini et al., 2013; Garrido et Borges, 2013). Il a effectivement été démontré que l'âge des plantes, dont la vigne, influence leur métabolisme secondaire, qui devient de plus en plus performant avec le vieillissement de l'organisme (Grigg, 2017; Padilla-González et al., 2019). Néanmoins, il n'existe pas d'étude

portant sur l'impact de l'âge de la vigne sur les teneurs en stilbènes des sarments qu'elle produit. Aussi, des expérimentations exploratoires ayant été réalisées au début de ces travaux, ont permis la quantification des teneurs en Rsv et en Vf de sarments de Jacquère prélevés sur des vignes plus ou moins anciennes, provenant de deux exploitations différentes. La plus jeune était âgée d'environ cinq ans tandis que la plus vieille était âgée d'une vingtaine d'années. Les teneurs en Rsv et en Vf mesurées pour chacune des biomasses sont présentées sur la **Figure 48**. Les résultats montrent que les concentrations de Rsv sont significativement plus importantes pour les sarments issus de la vigne la plus âgée et ce, pour les deux exploitations viticoles. Les teneurs augmentent de 45 % en moyenne, par rapport aux sarments issus de vigne plus jeune. Bien que cette tendance soit également vraie pour la Vf, les écarts sont moins marqués, avec une augmentation moyenne de 15 %, et ne sont pas systématiquement significatifs. Etant donné que les stilbènes sont des molécules faisant partie intégrante du système de défense de la plante, ces résultats suggèrent que le vieillissement de la vigne renforce ses mécanismes de défense.



Sarments de Jacquère issus de vigne jeune : cinq ans, sarments de Jacquère issus de vigne vieille : 20 ans, collectés en 2017-2018 et stockés six mois. Extraction : éthanol/eau 80:20 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,2 mm, 60 °C, 60 min. Des lettres (a,b) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : Rsv exploitation 1) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

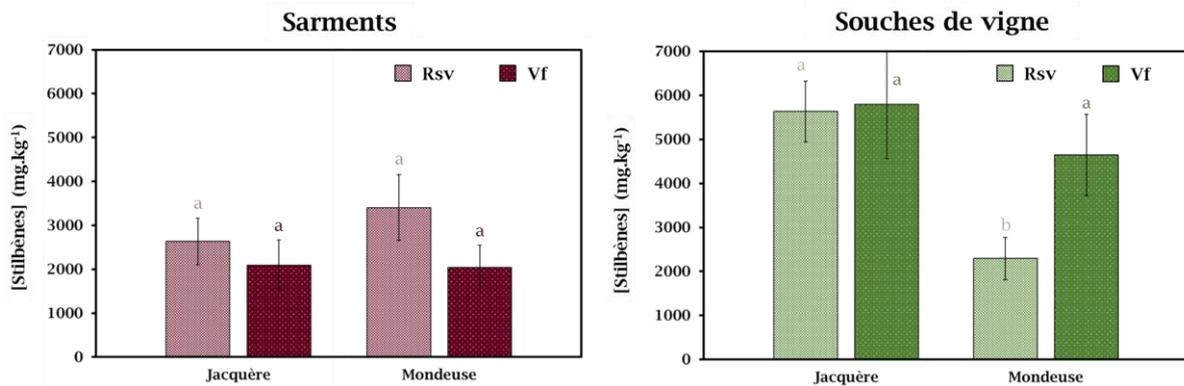
**Figure 48.** Impact de l'âge de la vigne sur les teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)-ε-viniférine (Vf) de sarments de Jacquère issus de deux exploitations viticoles différentes.

### C. Evaluation des teneurs en (E)-resvératrol et en (E)-ε-viniférine des sarments et des souches de Jacquère et Mondeuse

Les différentes expérimentations présentées dans les paragraphes précédents ont permis de concevoir une méthode d'analyse appropriée pour déterminer les concentrations en Rsv et en Vf des extraits de sarments et de souches de vigne. De plus, elles ont permis de mettre en évidence des paramètres, indépendants du procédé d'extraction, impactant grandement les teneurs en Rsv et en Vf des sarments. L'importante variabilité des teneurs, observée en fonction de la durée de stockage ou en fonction de l'âge de la vigne, illustre de manière non-exhaustive la difficulté de comparer entre elles les données de différentes études issues de la littérature. Les résultats montrés précédemment donnent une première estimation

des teneurs en Rsv et en Vf des sarments de Jacquère et de Mondeuse. Au cours de cette étude exploratoire, des extractions de souches de Jacquère et de Mondeuse provenant de deux exploitations différentes ont également été réalisées et ont permis d'estimer l'intervalle de valeurs des teneurs pour cette biomasse. L'inventaire de l'ensemble de ces données est présenté sur la **Figure 49**.

De manière générale, les teneurs en Rsv ou Vf pour un même type de coproduit ne varient pas significativement selon le cépage, à l'exception des concentrations en Rsv des souches de vigne. En effet, les souches de Jacquère contiennent en moyenne 5636 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> alors que les souches de Mondeuse en contiennent deux fois plus, à savoir 2293 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup>. Les teneurs en Rsv et en Vf sont de 2637-3404 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 2047-2095 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour les sarments. Pour les souches de vigne, les teneurs en Vf varient de 4650 à 5798 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> en fonction du cépage. Pour un même cépage, les souches sont donc plus riches en stilbènes (Rsv et Vf) que les sarments.



*Sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse collectés en 2017-2018. Extraction : éthanol/eau 80:20 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,2 mm, 60 °C, 60 min. Des lettres (a,b) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : Rsv sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).*

**Figure 49.** Teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)-ε-viniférine (Vf) de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse collectés au cours de l'hiver 2017-2018 et estimées d'après l'ensemble des travaux préliminaires.

Une importante variabilité, de  $\pm 20\%$  en moyenne, est observée, en raison des différents paramètres impactant les teneurs en stilbènes (exploitation d'origine, durée de stockage, âge de la vigne, etc.), expliquant possiblement le manque de significativité des tendances observées sur la **Figure 49**. L'enrichissement en stilbènes observé pour les souches de vigne par rapport aux sarments est cohérent avec les résultats de la littérature. En effet, d'autres auteurs ont mis en évidence que les organes souterrains de la vigne contiennent davantage de stilbènes que les parties aériennes (Gabaston et al., 2017; Németh et al., 2017a; Gabaston et al., 2019). Parallèlement, un gradient d'oligomérisation des stilbènes, des parties aériennes vers les parties souterraines, a également été rapporté, expliquant pourquoi les souches de Jacquère et de Mondeuse contiennent davantage de Vf que les sarments (Gabaston et al., 2019). Ces différents phénomènes peuvent s'expliquer par une pression pathogène plus ou moins

forte en fonction de l'organe de la plante. Les stilbènes sont présents dans toute la plante pour assurer sa résistance passive, c'est-à-dire avant même qu'un stress ne survienne (Sotheeswaran et Vinayagar, 1993). Toutefois, les souches de vigne étant en contact direct avec le sol, elles doivent faire face à une pression microbienne plus importante, d'où la nécessité de disposer de défenses plus performantes que celles des parties aériennes (Bavaresco et al., 2003). Les oligomères du Rsv, dont la Vf, sont plus efficaces que le monomère pour inhiber le développement de la plupart des pathogènes de la vigne, expliquant les plus grandes concentrations en Vf des souches de vigne (Pezet et al., 2004; Gabaston et al., 2017; Schnee et al., 2013a).

L'ensemble des résultats présentés sur la **Figure 49** a été obtenu dans des conditions d'extraction non optimisées. Ainsi, les valeurs décrites sont probablement sous-estimées par rapport aux teneurs réelles des coproduits. Ces résultats donnent néanmoins une première approximation des teneurs de coproduits viticoles issus de cépages, jusqu'alors, méconnus. Ces premières données se veulent encourageantes car les teneurs mesurées sont du même ordre de grandeur que les valeurs hautes recensées dans la littérature (**CHAPITRE I, Tableau 4**). L'objectif de la partie suivante est d'étudier l'impact de différents paramètres d'extraction, pour permettre leur optimisation et donc d'estimer au mieux les teneurs réelles en Rsv et en Vf des sarments et des souches de Jacquère et de Mondeuse.

## **PARTIE 2 - OPTIMISATION DU PROCÉDE D'EXTRACTION DANS LE BUT D'ESTIMER LES TENEURS EN (E)-RESVERATROL ET EN (E)- $\epsilon$ -VINIFERINE DE SARMENTS ET DE SOUCHES DE VIGNE DE CEPAGES MECONNUS**

### **A. Impacts des principaux paramètres d'extraction**

#### **A.1. Méthodologie des plans d'expériences**

##### **A.1.1. Principe des plans d'expériences**

###### **A.1.1.1. Avantages des plans d'expériences**

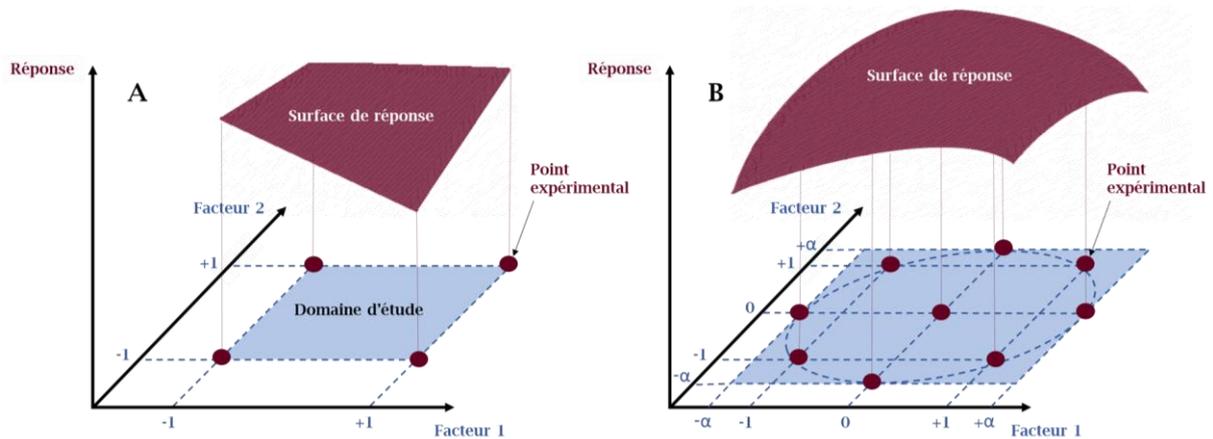
Le **CHAPITRE I** a montré que, comme tout procédé d'extraction solide-liquide, l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la température, le solvant, la granulométrie de broyat et le ratio solvant/broyat. Néanmoins, certaines incertitudes demeurent concernant les valeurs optimales de ces paramètres pour extraire le Rsv et la Vf des sarments et des souches de vigne. Intuitivement, il est courant de vouloir étudier les effets de chaque facteur de manière exhaustive, c'est-à-dire de fixer tous les facteurs sauf un, dont la valeur est modifiée à chaque essai, et de répéter cette opération autant de fois qu'il n'y a de facteurs. Cependant, cette stratégie peut rapidement devenir coûteuse, chronophage et être en désaccord avec les

principes de la chimie verte. Pour limiter ces problématiques, la méthodologie des plans d'expériences est tout à fait appropriée. Elle est couramment utilisée en génie des procédés ou dans le domaine de la qualité (Goupy, 2017). En effet, elle présente plusieurs avantages, à condition d'être rigoureusement réalisée :

- Un nombre d'essais plus faible par rapport à la méthode exhaustive ;
- La possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs et leurs interactions ;
- La quantification des effets et donc la détermination des facteurs ayant un effet significatif sur la réponse étudiée ;
- La hiérarchisation des facteurs en fonction de leurs effets.

#### **A.1.1.2. Fonctionnement général des plans d'expériences**

Un plan d'expériences correspond à une suite ordonnée d'essais expérimentaux qui a pour objectif de mettre en évidence les effets de variables, **les facteurs**, d'un système sur une ou plusieurs grandeurs d'intérêt, **les réponses**. Il existe de nombreux types de plans d'expériences qui s'adaptent aux contraintes imposées par le système étudié et aux exigences de l'expérimentateur mais leur fonctionnement repose sur une démarche mathématique similaire. Cette démarche peut être réalisée manuellement pour les plans les plus simples ou *via* un logiciel lorsque le nombre de facteurs et/ou de niveaux de variation de ces facteurs est conséquent. La mise en place d'un plan d'expériences nécessite tout d'abord de définir les facteurs à étudier et de borner préalablement le **domaine d'étude**, c'est-à-dire de définir les **niveaux** maximal et minimal des facteurs. La structure mathématique des plans d'expériences impose l'utilisation de variables sans dimensions qui sont alors codées sous forme matricielle. Typiquement, le niveau bas d'un facteur est codé -1 et le niveau haut +1. Pour un faible nombre de facteurs, le domaine d'étude peut facilement être représenté géométriquement (**Figure 50**).  $N$  points expérimentaux sont ensuite disposés dans le domaine d'étude. Le nombre  $x$  et la disposition des points dépendent notamment du type de plan choisi. A chaque point expérimental réalisé correspond une réponse, qui peut être modélisée par une équation traduisant le lien de cause à effet entre les conditions expérimentales (les facteurs et leurs niveaux) de l'essai et la réponse obtenue. Après réalisation des  $x$  essais du plan, l'ensemble des réponses forme la **surface de réponse**. Un système à  $x$  équations est obtenu et permet de construire un modèle mathématique, généralement polynomial, modélisant la surface de réponse dans le domaine d'étude. L'équation de ce polynôme sera plus ou moins complexe selon le nombre de facteurs, le nombre de niveaux et le type de plan d'expériences choisi. Le modèle établi traduit l'effet de chaque facteur et de leurs interactions (si souhaitées) sur la réponse grâce à des coefficients qui permettent ainsi de hiérarchiser les facteurs.



**Figure 50.** Représentations géométriques des domaines d'étude et des emplacements des points expérimentaux pour un plan d'expériences A) factoriel et B) composite centré à deux facteurs et deux niveaux. Des exemples de surface de réponse sont également donnés.

### A.1.2. Conception d'un plan d'expériences appliqué à l'extraction du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -vinférine à partir de sarments et de souches de vigne

#### A.1.2.1. Sélection des facteurs et du domaine d'étude

L'étude bibliographique du **CHAPITRE I** a permis de cibler les paramètres les plus importants pour optimiser une extraction solide-liquide. Au cours de ces travaux, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour déterminer les effets de différents paramètres, correspondant ainsi aux **facteurs**, sur les masses de Rsv et de Vf extraites, correspondant aux **réponses**. Deux coproduits ont été étudiés : les sarments et les souches de vigne. Les facteurs et leur **domaine d'étude** borné par un **niveau** bas et un **niveau** haut sont les suivants :

- **Le pourcentage volumique d'éthanol dans le solvant, composé d'un mélange éthanol/eau.** Ce mélange de solvants a été sélectionné du fait de son efficacité et de son faible impact environnemental, en accord avec les principes de chimie verte (Rayne et al., 2008). Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre 0 % et 100 % d'éthanol ;
- **La température d'extraction.** Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre une température ambiante de 20 °C, et une température proche de la température d'ébullition de l'éthanol pur, soit 80 °C ;
- **La granulométrie du broyat de coproduit viticole.** Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre 0,5 mm et 4 mm. La granulométrie 0,2 mm, utilisée au début de ces travaux, a été écartée du fait d'un colmatage récurrent du broyeur pour cette taille de particules ;
- **Le ratio solvant/broyat.** Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre 5 mL.g<sup>-1</sup> et 40 mL.g<sup>-1</sup>. Un ratio de 5 mL.g<sup>-1</sup> a été défini comme le minimum nécessaire pour assurer la mouillabilité du broyat. Un ratio de 40 mL.g<sup>-1</sup> a été choisi comme limite haute d'après l'analyse des données de la littérature (**CHAPITRE I, PARTIE 3, paragraphe B.2.1.1**) ;

- **La vitesse d'agitation du milieu.** Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre 200 rpm et 900 rpm. Ce facteur a été ajouté aux quatre paramètres d'extraction principaux car l'agitation améliore la diffusion en créant de la turbulence dans le milieu (Varzakas et Tzia, 2014) ;
- **La durée de l'extraction.** Le domaine d'étude de ce facteur a été défini entre 5 min et 60 min. Etudier ce facteur permet de savoir indirectement si l'équilibre du système  $K_A$  (équation (5)) est atteint ou non. Si les résultats du plan d'expériences montre que ce paramètre a un effet, cela signifie que l'équilibre n'est pas systématiquement atteint dans les conditions expérimentales du plan. Une alternative aurait été de considérer la durée comme une réponse, au même titre que les masses des deux stilbènes extraits. Des prélèvements réguliers du milieu d'extraction auraient ainsi permis de définir la durée à partir de laquelle les masses extraites n'évoluent plus, c'est-à-dire pour laquelle l'équilibre est atteint. Le nouveau plan d'expériences, pour lequel la durée serait considérée comme une réponse, aurait nécessité 30 essais expérimentaux pour chaque coproduit viticole étudié, ce qui est plus faible que le plan présenté ci-après. Néanmoins, il est impossible de savoir à l'avance, ni le nombre, ni la fréquence de prélèvements, nécessaires pour suivre rigoureusement l'évolution des concentrations et la durée pour laquelle l'équilibre est atteint. En effet, le nombre et la fréquence des prélèvements sont dépendants des conditions expérimentales et auraient ainsi dû être adaptés à chaque essai. En raison de ces complications, la durée a été définie comme facteur et non comme réponse pour ces travaux.

#### A.1.2.2. Sélection et construction du plan d'expériences : plan à surface de réponse (composite centré)

Dans le cas de cette étude, il n'est pas pertinent de construire une modélisation des réponses (les masses de Rsv et de Vf extraites à partir de coproduits viticoles) dans le but de les prédire. En effet, il a été vu dans la partie précédente et dans le **CHAPITRE I** que les teneurs, correspondant aux masses extraites maximales, varient en fonction de la biomasse extraite. La modélisation des réponses donnée par le plan d'expériences a été employée pour préciser les effets des différents facteurs et ainsi déterminer les paramètres d'extraction optimaux. Les plans d'expériences à surface de réponse (RSM pour *Response Surface Methodology*) sont largement utilisés pour optimiser une réponse et mieux la comprendre, notamment dans le domaine de l'extraction végétale (Karacabey et Mazza, 2008; Myers et al., 2009; Tungmunnithum et al., 2019). Ainsi, un plan RSM composite centré a été sélectionné car il offre une meilleure précision des coefficients et donc des effets. La structure de ce type de plan peut être représentée géométriquement selon la **Figure 50B**, sur laquelle il faut ajouter autant de dimensions qu'il y a de facteurs étudiés. Par rapport à un plan factoriel, tel que représenté sur la **Figure 50A**, le plan RSM composite centré possède des points centraux (0) et des points axiaux ( $\pm \alpha$ ), en suppléments des points -1 et +1.

**Tableau 14.** Facteurs et domaines d'études sélectionnés pour le plan d'expériences à surface de réponse composite centré, conçu pour étudier l'impact de différents paramètres sur l'extraction du (E)-resvératrol et de la (E)-ε-viniférine à partir de broyats de sarments et de souches de vigne.

	Ethanol (% v/v)	Ratio (g.mL <sup>-1</sup> )	Durée (min)	Agitation (rpm)	Température (°C)	Granulométrie (mm)
Terminologie	1	2	3	4	5	6
Niveau -2,38 (-α)	0	5	5	200	20	0,5
Niveau -1	30 (29)	15 (15,1)	21 (20,9)	400 (402,9)	37 (37,4)	1,6 (1,51)
Niveau 0	50	23 (22,5)	33 (32,5)	550	50	2,2 (2,25)
Niveau +1	70 (71)	30 (29,9)	44	700 (697,1)	63 (62,6)	3 (2,99)
Niveau +2,38 (+α)	100	40	60	900	80	4

Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs originales des niveaux, données par le logiciel Ellistat 6.21 (Pillet, 74000 Annecy, Haute-Savoie, France) et qui ont été adaptées pour la faisabilité expérimentale.

L'ajout de ces points permet de mettre en évidence la courbure de la réponse, s'il y en a une, grâce à l'introduction de termes de second ordre (quadratiques) dans le modèle polynomial. Des travaux ont montré que les masses de Rsv et de Vf extraites à partir de sarments n'augmentent pas linéairement avec l'augmentation de le pourcentage volumique d'éthanol (Rayne et al., 2008). L'utilisation d'un plan RSM composite centré permettrait d'observer cette non-linéarité et de sélectionner le pourcentage d'éthanol le plus approprié pour extraire les deux stilbènes.

Le plan RSM composite centré impose cinq niveaux à chaque facteur. Pour six facteurs, la modélisation de la réponse peut s'écrire selon la régression suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^6 a_i X_i + \sum_{i=1}^6 a_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^6 a_{ij} X_i X_j \quad (10)$$

Avec  $y$  la réponse mesurée,  $a_0$  le terme constant,  $a_i$  le coefficient du facteur  $i$ ,  $X_i$  le niveau du facteur  $i$ ,  $a_{ii}$  le coefficient quadratique du facteur  $i$  et  $a_{ij}$  le coefficient résultant de l'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$ . Les termes d'ordre supérieur à deux sont considérés comme négligeables et n'ont donc pas été ajoutés à l'équation (10) (Goupy, 2017).

Etant donné le nombre important de facteurs, la construction du plan et l'analyse des résultats ont été réalisées à l'aide du logiciel Ellistat 6.21 (Pillet, 74000 Annecy, Haute-Savoie, France). Les six facteurs étudiés et leurs cinq niveaux sont résumés dans le **Tableau 14**. Il présente pour chacun des facteurs sélectionnés, la valeur de chaque niveau en unité codée et en unité réelle. La matrice d'expériences, détaillant les conditions expérimentales de chaque essai, est donnée dans le **Tableau 28 (SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2, paragraphe C.1)**. Le nombre total d'essais  $x$  s'élève à 48 pour chaque coproduit. Etudier l'impact des six facteurs à cinq niveaux en utilisant la méthode exhaustive, c'est-à-dire en faisant varier les facteurs et

les niveaux les uns après les autres, aurait nécessité 5<sup>6</sup>, soient 15628, essais pour chaque coproduit.

### **A.1.2.3. Réalisation des essais expérimentaux**

Les sarments et les souches de vigne ont été broyés aux différentes granulométries données dans le **Tableau 14**. Les extractions ont ensuite été réalisées directement dans un ballon placé dans un bain thermostaté et équipé d'un agitateur magnétique régulant la vitesse d'agitation. Au total, 96 essais (2 coproduits × 48 essais) ont été réalisés. Après détermination des masses extraites, l'ensemble des réponses a été traité grâce au logiciel statistique Ellistat 6.21. Les réponses obtenues à chaque essai sont détaillées en ANNEXES (**Tableau A2**).

## **A.2. Effets des principaux paramètres d'extraction**

### **A.2.1. Représentativité des réponses**

#### **A.2.1.1. Construction des modèles**

Après avoir intégré les réponses mesurées expérimentalement à la matrice du plan d'expériences du logiciel, ce dernier les interprète mathématiquement et statistiquement pour créer une régression polynomiale modélisant la réponse en fonction des conditions expérimentales. La régression doit être relativement simple, pour faire ressortir les facteurs dont les effets sont les plus importants, tout en étant représentative de la réalité. Les termes non significatifs ( $p \geq 0,05$ ) ont été écartés par élimination par ordre décroissant. Concrètement, le logiciel intègre tout d'abord au modèle l'ensemble des effets, y compris ceux issus des interactions deux à deux et les termes quadratiques. Il procède ensuite à une élimination des termes par ordre décroissant, c'est-à-dire du moins significatif (probabilité  $p$  élevée) au plus significatif.

#### **A.2.1.2. Interprétations et performances statistiques**

La qualité des modèles obtenus a ensuite été évaluée grâce à plusieurs outils statistiques. Le coefficient de corrélation multiple,  $R^2$ , correspond au rapport entre la variable mesurée expérimentalement et la variable prédite par le modèle et représente donc la qualité de la régression. Le  $R^2$  ayant cependant tendance à augmenter avec le nombre de variables, le coefficient de corrélation ajusté, qui tient compte du nombre de variables, est plus approprié. Les valeurs de ces coefficients sont comprises entre 0 et 1. Les modèles obtenus pour les quatre réponses mesurées sont présentés dans le **Tableau 15**. Chacun des modèles représente la corrélation entre les conditions expérimentales testées et les masses de Rsv et de Vf extraites à partir de broyats de sarments ou de souches de vigne. Pour les quatre modèles, le coefficient de corrélation ajusté se situe entre 0,84 et 0,87. Cela signifie que les régressions modélisées permettent d'expliquer entre 84 % et 87 % de la réponse observée expérimentalement. La variabilité expérimentale a été estimée à 11 % en moyenne, d'après les

résultats des réplicats des points centraux. La terminologie des facteurs est celle présentée dans le **Tableau 14**.

Pour exemple, le coefficient  $a_1$  du **Tableau 15**, correspond au coefficient associé au facteur 1, c'est-à-dire le pourcentage d'éthanol. Un coefficient de signe positif signifie que l'augmentation du niveau du facteur entraîne une amélioration de la réponse, à savoir, la masse du stilbène mesuré extraite. A l'inverse, un signe négatif signifie que l'augmentation du niveau du facteur est défavorable à l'extraction du composé. Les valeurs des coefficients d'une régression permettent de hiérarchiser les facteurs en fonction de l'importance de leurs effets : plus la valeur absolue d'un coefficient est élevée et plus l'effet du facteur sur la réponse est important. Les différentes régressions qui sont présentées dans le **Tableau 15** ont permis de concevoir les diagrammes de surface de réponse pour chacune des réponses mesurées. La modélisation de la quantité de Vf extraite à partir des souches de vigne en fonction des principaux facteurs est présentée sur la **Figure 51**. Les diagrammes de surface des autres réponses sont détaillés en ANNEXES (**Figure A4**, **Figure A5**, **Figure A6**).

**Tableau 15.** Coefficients de régression polynomiale normalisés obtenus pour la modélisation des masses de (E)-resvératrol (Rsv) et de (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) extraites à partir de broyats de sarments et de souches de vigne. Seuls les termes significatifs ( $p < 0,05$ ) sont présentés.

Variables des régressions	Coefficients normalisés			
	Sarments		Souches	
	Rsv	Vf	Rsv	Vf
$a_0$	1470***	587***	1232***	1970***
$a_1$	552***	134***	387***	437***
$a_2$	165***	76**	123***	119**
$a_3$				118**
$a_4$				
$a_5$	500***	163***	303***	396***
$a_6$	-139**	-200***	-177***	-369***
$a_{11}$		-46**	-63*	-239***
$a_{66}$		71***		
$a_{16}$		-63*		
$R^2$	0,88	0,87	0,86	0,89
$R^2$ ajusté	0,87	0,85	0,84	0,87
$R^2$ prédictif	0,82	0,72	0,76	0,79

Modèle polynomial :  $y = a_0 + \sum_{i=1}^6 a_i X_i + \sum_{i=1}^6 a_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^6 a_{ij} X_i X_j$  avec  $a_0$  le terme constant,  $a_i$  le coefficient du facteur  $i$ ,  $a_{ii}$  le coefficient quadratique et  $a_{ij}$  le coefficient d'interaction. Pour la terminologie des facteurs, se référer au **Tableau 14**. \* $p < 0,05$ , \*\* $p \leq 0,01$ , \*\*\* $p \leq 0,001$ .

### A.2.2. Vitesse d'agitation

Les résultats présentés dans le **Tableau 15** montrent que, quels que soient le composé et la biomasse considérés, l'agitation n'influence pas les masses extraites puisque son coefficient,  $a_4$ , est absent des modèles polynomiaux. De manière générale, l'agitation est

nécessaire pour maintenir le broyat en suspension dans le solvant et favoriser les transferts de matière à la surface de contact entre le solide et le liquide (Pangarkar et al., 2002; Bostyn et al., 2019). Dans le cas présent, il est possible que la valeur minimale de la vitesse, 200 rpm, soit suffisante pour assurer ces transferts.

### A.2.3. Durée d'extraction

La durée d'extraction n'a pas non plus d'influence sur les quantités de stilbènes extraites car son coefficient,  $a_3$ , est majoritairement absent des modèles polynomiaux, à l'exception de l'extraction de la Vf à partir des souches de vigne pour laquelle sa contribution est faible. La durée nécessaire pour maximiser les masses extraites dépend de la vitesse de diffusion et/ou de l'équilibre d'extraction : plus la vitesse est élevée et/ou la valeur de l'équilibre est basse et plus la durée sera courte. Dans le cas étudié, le fait que la durée d'extraction n'ait pas, ou très peu, d'effet sur les masses extraites signifie que l'extraction des stilbènes dépend essentiellement des autres paramètres d'extraction.

### A.2.4. Température d'extraction

D'après les valeurs des coefficients  $a_5$  par rapport aux autres, la température fait systématiquement partie des deux facteurs les plus influents. L'absence du coefficient quadratique  $a_{55}$  ou de coefficient d'interaction entre la température et un autre facteur montre que son augmentation n'entraîne pas de dégradation des deux stilbènes et qu'elle n'interagit pas avec les autres facteurs. Les quantités de stilbènes extraites augmentent linéairement avec la température (**Figure 51B, D et F**), ce qui confirme la stabilité des deux composés à haute température. De manière générale, l'augmentation de la température accroît la solubilité et la diffusion des composés (Varzakas et Tzia, 2014). Le domaine d'étude de ce facteur était limité à 80 °C pour cette étude mais d'autres travaux ont montré que le Rsv et la Vf sont stables jusqu'à au moins 100 °C pour des durées d'extraction n'excédant pas une heure (Romero-Pérez et al., 2001; Karacabey et al., 2012; Zachová et al., 2018). La température maximale pourra donc être augmentée en fonction de la température d'ébullition du solvant choisi. Pour un mélange éthanol/eau, celle-ci se situe entre 78 °C, température d'ébullition de l'éthanol pur, et 100 °C, température d'ébullition de l'eau à pression ambiante. Des travaux ont étudié l'extraction sous pression (5,2 MPa) du Rsv et de la Vf à partir de broyat de sarments, permettant d'atteindre des températures de 160 °C pour un mélange éthanol/eau 7:93 (v/v) (Karacabey et al., 2012). Ces travaux ont mis en évidence une augmentation du coefficient de diffusion apparent du Rsv avec l'augmentation de la température, ce qui est cohérent avec les principes de diffusion. Les auteurs ont cependant constaté une augmentation des masses extraites de 85 °C à 120 °C puis leur baisse de 120 °C à 160 °C, suggérant la dégradation thermique du Rsv et de la Vf.

### A.2.5. Pourcentage d'éthanol du solvant

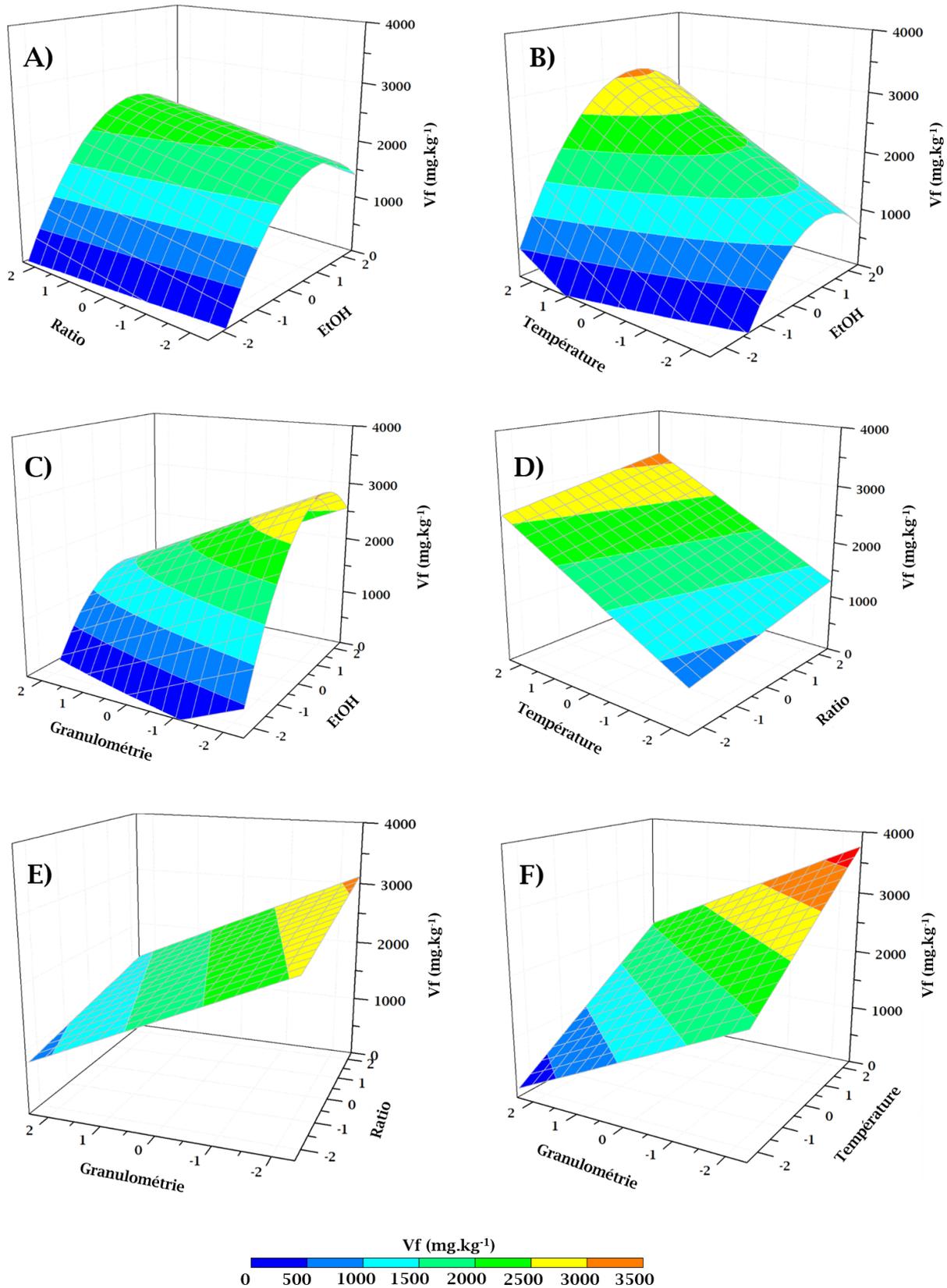
Le pourcentage volumique d'éthanol dans le solvant, dont l'effet est représenté par le coefficient  $a_1$  dans le **Tableau 15**, est également un facteur important, en particulier pour l'extraction du Rsv. Plus son pourcentage augmente, et plus les valeurs des masses extraites augmentent. En effet, ce paramètre impacte très certainement la solubilisation des deux polyphénols car ceux-ci sont solubles dans les alcools mais très peu dans l'eau (Robinson et al., 2015). D'autre part, les alcools sont connus pour modifier la perméabilité des membranes cellulaires, conduisant à leur déstructuration et favorisant ainsi la pénétration du solvant dans la matrice (Patra et al., 2006; Ingólfsson et Andersen, 2011). La présence du coefficient quadratique  $a_{11}$  quasiment systématique dans les régressions montre cependant que l'augmentation des quantités extraites n'est pas linéaire. Ce phénomène est particulièrement bien visible sur la **Figure 51A-C** où une diminution des masses de Vf extraites à partir des souches de vigne est observée au-delà du niveau 1 du facteur, c'est-à-dire au-delà de 70 % d'éthanol. Des travaux ont effectivement montré qu'une faible proportion d'eau est nécessaire pour optimiser l'extraction des polyphénols car elle affaiblit les liaisons hydrogènes qui s'établissent entre ces composés et la matrice dans laquelle ils se trouvent (Rayne et al., 2008; Conway et Barradas, 1966; Sabir et al., 1974).

### A.2.6. Ratio solvant/broyat

Bien que faisant partie des facteurs dont les influences sont les moins marquées (**Figure 51A, D et E**), le ratio solvant/broyat, dont l'effet est représenté par le coefficient  $a_2$ , apparaît dans toutes les régressions du **Tableau 15**. De manière générale, l'augmentation du ratio solvant/broyat entraîne une migration des composés d'intérêt de la matrice vers le solvant plus rapide en raison d'un gradient de concentration entre les deux milieux plus élevé (Meireles, 2008). Dans une moindre mesure, un ratio solvant/broyat plus élevé mène également à une constante d'équilibre, c'est-à-dire le rapport entre la fraction massique du composé d'intérêt dans le solvant d'extraction et sa fraction massique dans la biomasse extraite, plus grande (Shi et al., 2016). Les résultats présentés dans le **Tableau 15** et sur la **Figure 51** sont cohérents avec ces phénomènes puisque les quantités extraites augmentent avec le ratio solvant/broyat.

### A.2.1. Granulométrie

Enfin, l'omniprésence du coefficient  $a_6$  dans les régressions du **Tableau 15**, démontre l'importance de la granulométrie du broyat pour aboutir à une extraction efficace. Plus la taille des particules diminue, et plus les masses extraites augmentent (**Figure 51C, E et F**). Ces résultats sont cohérents avec les principes de la diffusion : plus la granulométrie du solide est fine, et plus son aire de surface spécifique est élevée. Cela se traduit par une surface de contact avec le solvant plus importante.



**Figure 51.** Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-ε-viniférine (Vf) extraites à partir de souches de vigne ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.

La diffusion du solvant est facilitée grâce à la réduction de la distance que doivent parcourir le liquide et le soluté pour traverser la matrice (Durling et al., 2007; Meireles, 2008). D'après les valeurs des coefficients et leur classement pour chacune des régressions du **Tableau 15**, l'extraction de la Vf semble davantage dépendante de la granulométrie que l'extraction du Rsv, possiblement en raison d'une accessibilité moins aisée. Ceci serait cohérent avec les résultats de travaux ayant montré que la Vf se trouve majoritairement dans la moelle et dans l'écorce des sarments qui comptent, respectivement, pour seulement 2 % et 10 % de la totalité des tissus alors que le Rsv se trouve principalement dans les tissus conducteurs, représentant les 88 % restants (Houillé et al., 2015a).

### A.2.2. Etude comparative avec un plan d'expériences issu de la littérature

De nombreuses études ont utilisé les plans d'expériences pour optimiser les paramètres d'extraction de polyphénols à partir de biomasse (Karacabey et Mazza, 2008; Karacabey et al., 2012; Piñeiro et al., 2013; Tungmunthum et al., 2019). Karacabey et Mazza (2008) ont conçu un plan d'expériences similaire à celui présenté dans ce travail de thèse, pour étudier également l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de broyat de sarments de granulométrie inférieure à 255,5  $\mu\text{m}$ . Les facteurs étudiés se limitaient néanmoins à des pourcentages d'éthanol de 21 % à 95 %, à des ratios solvant/broyat de 36,8  $\text{mL.g}^{-1}$  ( $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ ) à 103,6  $\text{mL.g}^{-1}$  et à des températures de 30 °C à 83,6 °C. Les résultats entre ces travaux de thèse et ceux de Karacabey et Mazza (2008) sont similaires pour les facteurs communs. En effet, les observations des auteurs corroborent celles présentées précédemment concernant l'influence de la température et du pourcentage d'éthanol sur l'extraction des deux stilbènes extraites.

**Tableau 16.** Comparatif des masses de (*E*)-resvératrol (Vf) et de (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Rsv) extraites à partir de sarments ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) et obtenus pour des ratios solvant/broyat différents.

Paramètres				Masses extraites		Référence
Ethanol (% v/v)	Température (°C)	Durée (min)	Ratio solvant/broyat ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	Rsv ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	Vf ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	
50	50	30	5	664	381	Cette étude
			40	1807	634	
50	50	30	36,8	3140	1900	Karacabey et Mazza (2008)
			103,6	3020	1680	

Les quantités extraites augmentent linéairement avec la température et le point d'inflexion au-delà de 70 % d'éthanol, décrit précédemment (**CHAPITRE III, PARTIE 2**, paragraphe **A.2.5**), a également été constaté par les auteurs. La différence majeure entre les deux études concerne l'effet du ratio solvant/broyat. Le **Tableau 16** compare les valeurs des masses de Rsv et de Vf extraites au cours des deux études, dans des conditions d'extractions

similaires, à l'exception du ratio solvant/broyat. A l'inverse des observations faites au cours de ces travaux, Karacabey et Mazza (2008) n'ont pas remarqué d'effet significatif de ce paramètre. Cette dissemblance peut provenir des domaines d'étude du ratio solvant/broyat qui diffèrent entre les deux études. Il est en effet possible qu'entre  $5 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$  ce facteur ait un impact notable mais qu'au-delà de  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ , il n'ait plus d'influence. Deux hypothèses, relatives aux principes de diffusion (**CHAPITRE I, PARTIE 3, paragraphe B.2.1**), peuvent expliquer, individuellement ou conjointement, cette observation. La première hypothèse est que ce constat serait l'illustration du lien de cause à effet entre le ratio solide/broyat et la vitesse de diffusion (équations (6) et (7)). Plus le ratio solvant/broyat est élevé et plus le gradient de concentration est important. Un gradient de concentration plus élevé entraîne une diffusion, et donc une extraction, plus rapide. Entre  $5 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ , les différences entre les gradients de concentration respectifs seraient suffisamment importantes pour mener à des vitesses de diffusion différentes (équation (7)) et donc des quantités extraites différentes pour une même durée d'extraction (30 min). A partir de  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ , le gradient de concentration serait suffisamment grand pour que l'état stationnaire du système, c'est-à-dire l'équilibre, soit atteint dès 30 min (équation (6)). La seconde hypothèse repose sur les observations faites par Cacace et Mazza (2003) pour l'extraction de polyphénols à partir de groseilles. Ces travaux ont montré que l'effet principal du ratio solvant/broyat, dont les niveaux extrêmes étaient fixés entre  $6 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $74 \text{ mL.g}^{-1}$ , était de modifier la valeur de la constante d'équilibre  $K_A$  (équation (5)), la vitesse d'extraction n'étant pas impactée. Ainsi, entre  $5 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ , la fraction massique de stilbènes extraits des sarments en 30 min augmenterait avec le ratio solvant/broyat jusqu'à atteindre sa valeur maximale vers  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ . Au-delà de ce ratio, la fraction massique extraite n'augmenterait plus.

Les travaux de Karacabey et Mazza (2008) présentent également l'évolution du coefficient de diffusion apparent du Rsv en fonction des conditions expérimentales ; cette mesure n'a toutefois pas été réalisée pour la Vf. Les auteurs montrent que ce coefficient augmente avec la température et le pourcentage d'éthanol. La même inflexion que celle constatée pour les masses extraites est observable à partir de 60 % d'éthanol. Pour une valeur comprise entre  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $103,6 \text{ mL.g}^{-1}$ , le ratio solvant/broyat n'impacterait pas le coefficient de diffusion apparent. L'ensemble des résultats de Karacabey et Mazza (2008) suggère, qu'à partir de  $\sim 40 \text{ mL.g}^{-1}$ , le ratio solvant/broyat n'a plus d'effet, ni sur l'équilibre, ni sur la diffusion du Rsv et donc plus d'effet sur les quantités de stilbènes extraites. Les résultats présentés dans ce manuscrit démontrent que, pour une valeur inférieure à  $40 \text{ mL.g}^{-1}$ , le ratio solvant/broyat a un effet notable sur l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments et de souches de vigne.

### A.3. Détermination des conditions d'extraction optimales

Le plan d'expériences élaboré au cours de cette thèse a permis de définir les facteurs dont les effets sur l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments et de souches de vigne sont les plus marqués. Bien qu'il y ait des différences selon le composé et la biomasse considérés, les quatre paramètres les plus importants sont le pourcentage volumique d'éthanol dans le solvant, la température d'extraction, le ratio solvant/broyat et la granulométrie du broyat. L'influence de ces quatre paramètres est cohérente avec les principes de diffusion décrits notamment par Shi et al. (2016). Les conditions optimales ont été définies comme étant les suivantes :

- Granulométrie du broyat : 0,5 mm ;
- Solvant : éthanol/eau 80:20 (v/v) ;
- Ratio solvant/broyat : 30 mL.g<sup>-1</sup> ;
- Température d'extraction : 84,5 °C (sous reflux) ;
- Vitesse d'agitation : 550 rpm ;
- Durée d'extraction : 30 min.

Ces conditions sont similaires à celles employées au début de ces travaux (**CHAPITRE III, PARTIE 1**, paragraphe **A.2.2**). A l'exception de la température, qui était d'abord fixée à 60 °C, les niveaux des autres paramètres sont, soit identiques à la première méthode d'extraction, soit n'ont pas d'influence et peuvent donc être définis arbitrairement dans le domaine d'étude considéré. Une augmentation d'environ 10 % des masses de stilbènes extraites a tout de même été observée grâce aux conditions mises au point, bien que les différences ne soient pas significatives (données non montrées dans ce manuscrit). Une deuxième extraction du broyat a également permis de confirmer que la majeure partie du Rsv et de la Vf est extraite au cours de la première extraction. En effet, les deux composés ne sont plus quantifiables dans les seconds extraits. La méthodologie des plans d'expériences a mis en évidence que l'élévation de la température, entre 20 °C et 80 °C, est favorable à l'extraction du Rsv et de la Vf pour des durées comprises entre 5 min et 60 min. Cette observation confirme la thermostabilité des deux stilbènes à des températures de l'ordre de 100 °C et pour cet intervalle de durée (Romero-Pérez et al., 2001; Karacabey et Mazza, 2008; Zachová et al., 2018). Les travaux présentés dans ce chapitre sont les premiers portant sur l'influence des facteurs étudiés sur l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de souches de vigne. Il a pu être conclu que les deux coproduits viticoles peuvent être extraits dans les mêmes conditions afin d'en déterminer les teneurs en Rsv et en Vf.

Certaines méthodes d'activation permettent d'améliorer encore davantage l'extraction de molécules d'intérêt à partir de biomasse en améliorant la diffusion (Zuin et Ramin, 2018). C'est le cas notamment des ultrasons, une des méthodes d'activation les plus anciennes et les plus répandues dans le secteur industriel (Richards et Loomis, 1927). L'extraction ultrasonore

du Rsv et de la Vf à partir de coproduits viticoles a été étudiée afin de déterminer si cette technique permet une amélioration de l'extraction, en comparaison avec les conditions classiques.

## **B. Impact de l'utilisation des ultrasons**

### **B.1. Stratégie d'étude**

#### **B.1.1. Mécanismes d'action des ultrasons dans le processus d'extraction de composés d'intérêt à partir de biomasse**

Dans le domaine de l'extraction végétale, les effets du phénomène de cavitation généré par les ondes ultrasonores, sont majoritairement d'ordre physique. Ces mécanismes sont décrits en détails dans la revue de Chemat et al. (2017) qui regroupe de nombreux exemples d'extractions solides-liquides assistées par les ultrasons de basses fréquences essentiellement. Les ondes de choc et les micro-jets produits par les ultrasons dans un mélange solvant-biomasse peuvent entraîner la fragmentation, l'érosion et la détexturisation de la matière végétale, et générer des zones de cisaillement, favorisant notamment la rupture de glandes contenant les molécules d'intérêt. L'ensemble de ces mécanismes conduit à une réduction de la taille des particules solides et à la création de porosité dans le matériau. La conséquence directe de l'altération de la structure de la matrice est d'améliorer le phénomène de diffusion, décrit par les lois de Fick (équations (6) et (7) du **CHAPITRE I**) en réduisant la distance que le solvant et le soluté doivent parcourir dans le solide et en augmentant la surface de contact solide-liquide (Varzakas et Tzia, 2014; Shi et al., 2016). Il a également été démontré que les ultrasons, et en particulier les hautes fréquences (> 100 kHz), peuvent induire une perméabilité des membranes cellulaires, notamment chez les végétaux (Liu et al., 2006; Qin et al., 2013). Ce phénomène, appelé sonoperméabilisation, facilite la pénétration du solvant au sein de la matrice et la diffusion du soluté. Enfin, les ultrasons pourraient également augmenter l'absorption du solvant par le matériau par effet capillaire. Ce mécanisme, encore mal compris, serait dépendant de la puissance ultrasonore et aurait pour conséquence de favoriser la désorption des composés (Vinatoru, 2001). Les effets des ultrasons sur l'extraction de composés d'intérêt à partir de biomasse dépendent ainsi de deux paramètres principaux. L'augmentation de la puissance acoustique (équation (9)) peut altérer la structure de la matrice solide et ainsi améliorer la diffusion du soluté au sein des particules solides (Chemat et al., 2017). Le second paramètre ultrasonore est la fréquence. De manière générale, les basses fréquences (< 80 kHz) génèrent des bulles de cavitation de dimensions plus importantes et favorisent les effets physiques des ultrasons tandis que les hautes fréquences (> 100 kHz) favorisent les effets chimiques (Wang et Weller, 2006; Draye et al., 2019). Bien que les ultrasons de basses fréquences soient majoritairement utilisés pour l'extraction de composés d'intérêt, des travaux ont montré que les hautes fréquences pouvaient agir sur la sélectivité du composé extrait (Chukwumah et al., 2009).

### B.1.2. Conditions expérimentales de l'étude

D'après la littérature, l'utilisation des ultrasons permettrait d'améliorer les phénomènes de diffusion par rapport aux conditions silencieuses (Chemat et al., 2017)<sup>6</sup>. L'extraction en conditions ultrasonores du Rsv et de la Vf à partir des sarments et des souches de vigne a donc été envisagée. Les effets des différents facteurs testés en conditions silencieuses au cours du plan d'expériences ont pu être remarqués car leurs domaines d'étude respectifs étaient suffisamment larges pour permettre de constater des variations des rendements d'extraction. A titre d'exemple, le domaine d'étude du ratio solvant/broyat défini par Karacabey et Mazza (2008) n'était pas approprié pour observer un quelconque effet du facteur. Cette observation soulève un point important, valable pour n'importe quelle tentative d'optimisation d'extraction et qui montre la difficulté de comparer les résultats provenant d'études différentes. Concrètement, l'optimisation des conditions d'extraction végétale repose sur un système fini, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible d'extraire davantage de composé que la biomasse n'en contient. Etudier les effets de nouveaux paramètres en conditions déjà optimisées est donc compliqué car il n'y plus de marge de progression des masses extraites. Pour que les variations des rendements liées aux effets des différents paramètres ultrasonores soient observables, il est nécessaire de disposer de cette marge de progression. Ainsi, les extractions sous ultrasons ont été volontairement menées dans des conditions non optimales.

L'impact des deux principaux paramètres ultrasonores, à savoir la puissance acoustique et la fréquence, sur l'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments et de souches de vigne, a été étudié grâce à différents équipements ultrasonores. Deux puissances acoustiques volumiques ont pu être investiguées : 120 W.L<sup>-1</sup> et 200 W.L<sup>-1</sup>. L'effet de la fréquence a été évalué grâce à deux générateurs, de fréquences 20 kHz et 800 kHz. L'ensemble des expérimentations a été réalisé dans des réacteurs de type cup-horn, de géométries similaires (réacteurs cylindriques en verre de mêmes volumes). Une double enveloppe, intégrée au réacteur, a permis de contrôler la température du milieu d'extraction. La température du milieu a été systématiquement régulée à 30 °C pour éviter son augmentation sous l'action des ultrasons. Le solvant était composé d'un mélange éthanol/eau 30:70 (v/v). Pour chacune des expériences d'extraction assistées sous ultrasons (US), une expérience d'extraction en conditions silencieuses (ES) a été réalisée pour comparer les deux méthodes. Cette comparaison a été faite systématiquement avec les mêmes paramètres pour les deux types d'extraction (type de biomasse, température, ratio solvant/broyat, etc.). La méthodologie des plans d'expériences n'a pu être appliquée pour ces investigations en raison des limites de certains appareils en termes de puissance maximale délivrée. Des tests statistiques, comprenant une analyse de la variance, ont été possibles grâce à la réalisation de triplicats d'extraction pour chaque condition expérimentale. Ces analyses ont permis de discerner les différences significatives ( $p < 0,05$ ) des différences non-significatives ( $p \geq 0,05$ ).

---

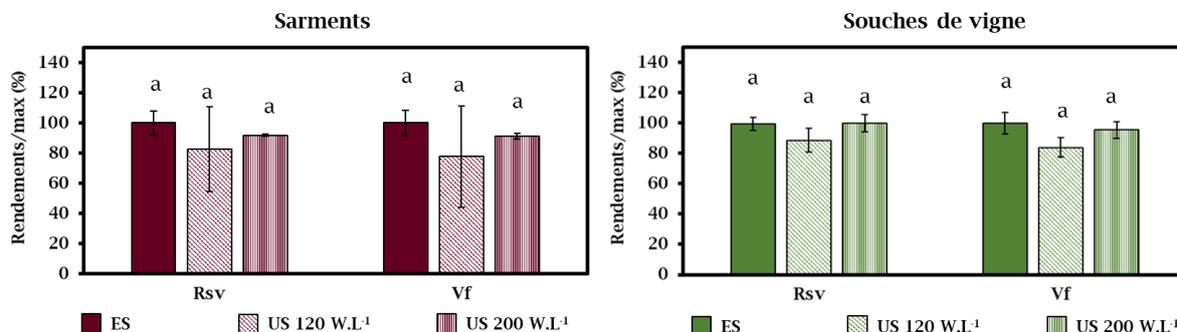
<sup>6</sup> L'extraction conventionnelle, c'est-à-dire sans recours aux ultrasons, est appelée « extraction en conditions silencieuses », par opposition à « extraction en conditions ultrasonores ».

## B.2. Effets des paramètres ultrasonores

### B.2.1. Principaux paramètres

#### B.2.1.1. Puissance acoustique

La puissance acoustique volumique représente la puissance volumique réellement dissipée dans le milieu soumis à une onde ultrasonore (Luche, 1998). Ainsi, pour une même puissance acoustique, plus le volume irradié diminue, et plus la puissance acoustique volumique augmente. L'étude comparative présentée sur la **Figure 52** montre l'évolution des rendements d'extraction moyens du Rsv et de la Vf à partir de sarments et de souches de vigne en fonction de la puissance acoustique volumique des ultrasons. L'augmentation de la puissance de 120 W.L<sup>-1</sup> à 200 W.L<sup>-1</sup> ( $\Delta = 80$  W.L<sup>-1</sup>) induit une augmentation non significative des rendements d'extraction moyens de 10 %, quels que soient le composé et la biomasse considérés. D'après la tendance observée, il est possible que l'étude d'une gamme plus large de puissances acoustiques donne des résultats significativement différents. En effet, d'autres travaux ont évalué l'influence de la puissance acoustique sur l'extraction de polyphénols à partir de marc de raisin (González-Centeno et al., 2014). Les résultats montrent une amélioration des rendements d'extraction de l'ordre de 25 % pour une augmentation de la puissance acoustique volumique de 50 W.L<sup>-1</sup> à 150 W.L<sup>-1</sup> ( $\Delta = 100$  W.L<sup>-1</sup>), confirmant les tendances observées sur la **Figure 52**.



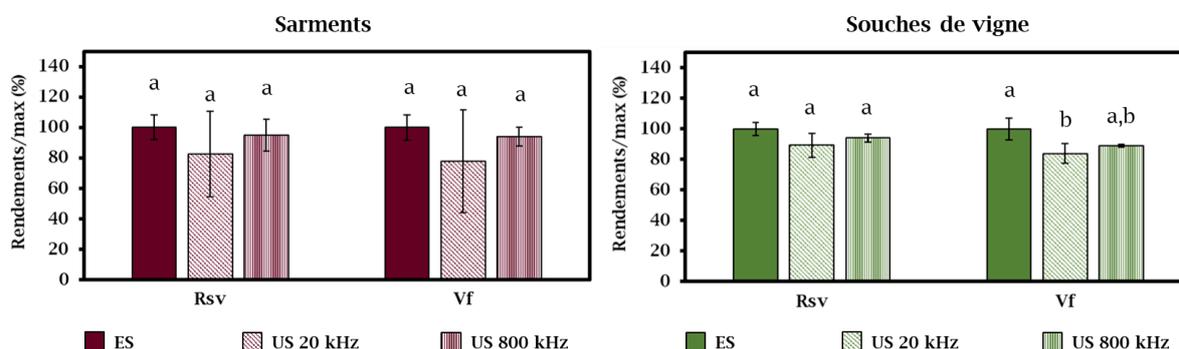
Sarments et souches de Jacquère collectés en 2018-2019 et stockés huit mois. Extraction : éthanol/eau 30:70 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,5 mm, 30 °C, 30 min. ES : extraction silencieuse, US : extraction sous ultrasons 20 kHz à 120 W.L<sup>-1</sup> ou 200 W.L<sup>-1</sup>. Les rendements sont exprimés en pourcentages par rapport au rendement maximal. Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : Rsv sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

**Figure 52.** Impact de la puissance acoustique sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)-ε-viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne.

Une explication possible à cette amélioration serait que l'augmentation de la puissance entraîne une fragmentation de la matière plus importante, augmentant la diffusion (Chemat et al., 2017). De surcroît, cela signifie que les ultrasons devraient améliorer l'extraction des composés par rapport à l'extraction en conditions silencieuses. Néanmoins, la **Figure 52** montre la tendance inverse mais les écarts entre les rendements moyens obtenus par les différentes méthodes ne sont pas significativement différents.

### B.2.1.2. Fréquence

Pour optimiser l'extraction de composés à partir d'une matrice végétale, les effets ultrasonores désirés sont plutôt d'ordre physique. Les basses fréquences sont les plus à même d'induire ce type d'effets. Des auteurs ont néanmoins rapporté que, pour une même intensité, les rendements d'extraction en conditions ultrasonores du Rsv à partir de cacahuètes pouvaient varier selon la fréquence appliquée (Chukwumah et al., 2009). La **Figure 53** présente les rendements d'extraction moyens du Rsv et de la Vf à partir de sarments et de souches de vigne en fonction de la fréquence ultrasonore, obtenus au cours de ces travaux de thèse. L'augmentation de la fréquence de 20 kHz à 800 kHz induit une augmentation des rendements d'extraction moyens, de 10 % environ, pour les différentes biomasses étudiées mais cette augmentation n'est significative dans aucun des cas. D'autres études ont également porté sur l'impact de la fréquence sur l'extraction de polyphénols à partir de marc de raisin (González-Centeno et al., 2014). Les résultats obtenus montrent que les rendements augmentent avec la fréquence, variant de 80 kHz à 120 kHz, corroborant les tendances observées sur la **Figure 53**. Toutefois, l'utilisation des ultrasons n'entraîne pas d'amélioration de l'extraction du Rsv et de la Vf puisque les rendements obtenus au cours des extractions en conditions ultrasonores sont similaires à ceux obtenus pour l'extraction en conditions silencieuses.

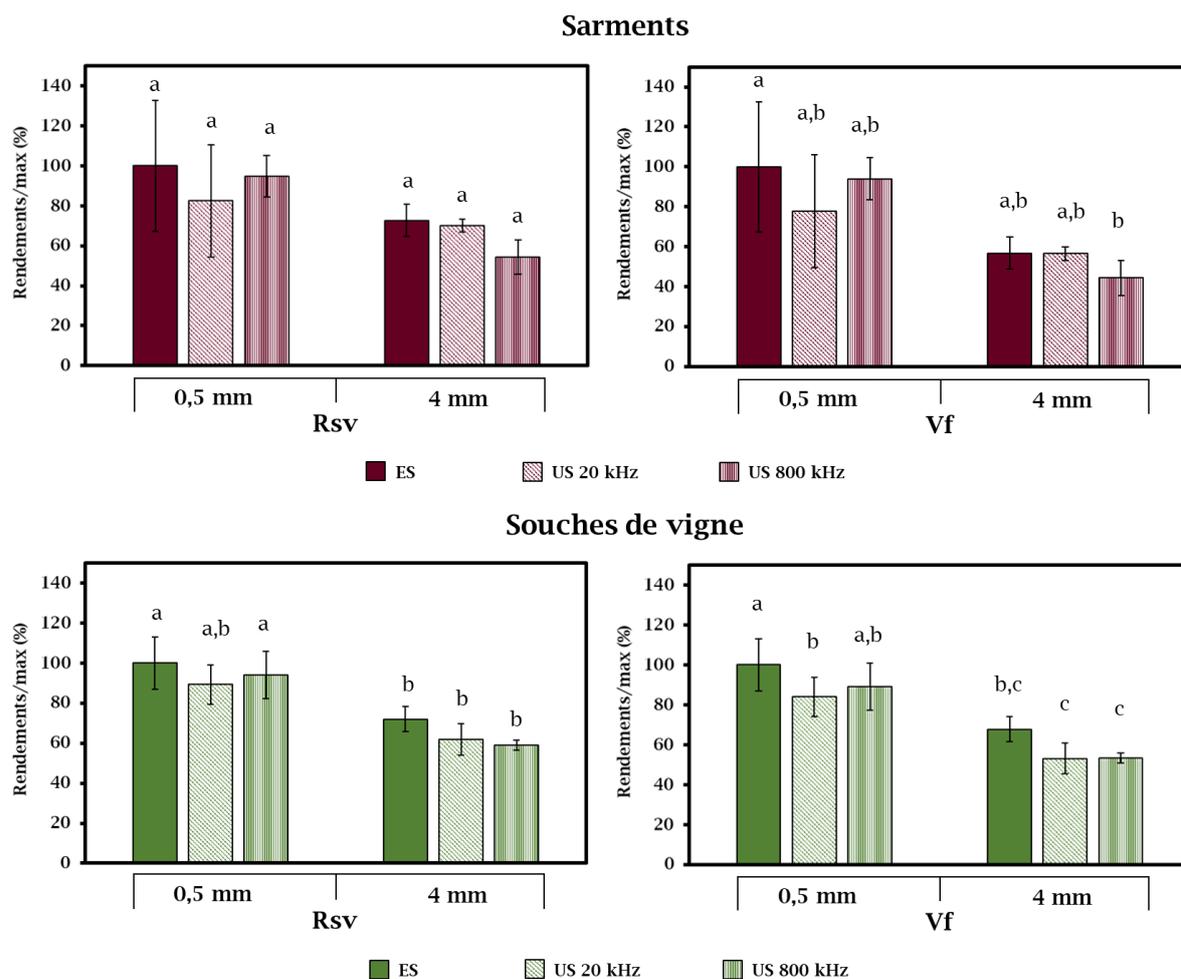


*Sarments et souches de Jacquère collectés en 2018-2019 et stockés huit mois. Extraction : éthanol/eau 30:70 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,5 mm, 30 °C, 30 min. ES : extraction silencieuse, US : extraction sous ultrasons 120 W.L<sup>-1</sup> à 20 kHz ou 800 kHz. Les rendements sont exprimés en pourcentages par rapport au rendement maximal. Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : Rsv sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).*

**Figure 53.** Impact de la fréquence ultrasonore sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)-ε-viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne.

### B.2.2. Impacts des ultrasons sur la fragmentation de la matière

Les résultats présentés sur la **Figure 52** et sur la **Figure 53** montrent que les variations de la puissance et de la fréquence ultrasonores n'ont pas d'effet significatif sur les rendements d'extraction. Comparativement aux conditions silencieuses, les conditions ultrasonores n'améliorent pas l'extraction du Rsv et de la Vf. Ces constats suggèrent que, contrairement à ce qui est mentionné dans la littérature, les ultrasons ne fragmentent pas la matière à extraire dans les conditions de cette étude (Chemat et al., 2017).



Sarments et souches de Jacquère collectés en 2018-2019 et stockés huit mois. Extraction : éthanol/eau 30:70 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,5 mm ou 4 mm, 30 °C, 30 min. ES : extraction silencieuse, US : extraction sous ultrasons 200 W.L<sup>-1</sup> à 20 kHz ou 800 kHz. Les rendements sont exprimés en pourcentages par rapport au rendement maximal. Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (ex: Rsv sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

**Figure 54.** Impact des ultrasons sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)-ε-viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne pour deux granulométries de broyat différentes.

Pour vérifier cette hypothèse, les effets des ultrasons de fréquence 20 kHz et 800 kHz sur les rendements d'extraction ont été étudiés pour deux granulométries de broyat différentes : 0,5 mm et 4 mm. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 54**. Elle montre que les rendements d'extractions des deux stilbènes à partir des sarments ne diffèrent pas significativement en fonction de la granulométrie, quelles que soient les conditions testées. Cette observation est contradictoire avec les résultats du plan d'expériences (**CHAPITRE III, PARTIE 2, paragraphe A.2.1**). Cette incohérence peut s'expliquer par une variabilité expérimentale plus forte, de l'ordre de 25 % en raison d'expérimentateurs différents, pour certains essais présentés sur la **Figure 54** par rapport aux 10 % estimés pour les plans d'expériences. Si les ultrasons permettaient un fractionnement de la matière, une

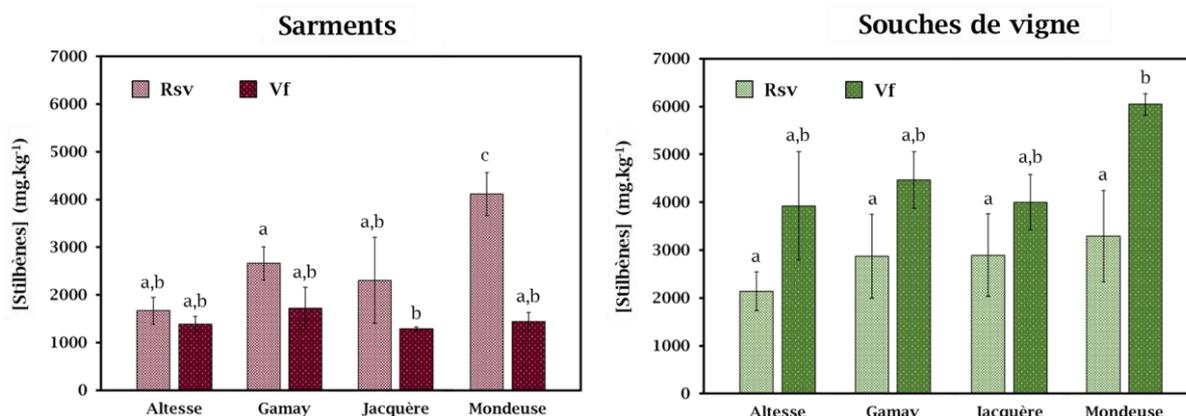
augmentation des rendements auraient dû être observée par rapport aux rendements obtenus pour des conditions silencieuses. Il est possible que les effets des ultrasons dépendent de la nature de la biomasse extraite. En effet, plusieurs études ont montré que les rendements d'extraction de polyphénols à partir de bois ne variaient pas selon que l'extraction ait été réalisée dans des conditions ultrasonores ou silencieuses (Meullemiestre et al., 2016; Withouck et al., 2019). La revue de Chemat et al. (2017), répertoriant les effets physiques des ultrasons sur la biomasse, se base essentiellement sur des travaux ayant étudié ces effets sur de la matière végétale facilement friable, telles que des feuilles.

## **C. Teneurs en (*E*)-resvératrol et en (*E*)- $\epsilon$ -viniférine des coproduits viticoles et gisement des Pays de Savoie**

### **C.1. Stratégie d'étude**

La méthodologie des plans d'expériences a permis de déterminer les conditions optimales pour extraire le Rsv et la Vf des sarments et des souches de vigne. L'utilisation des ultrasons a également été étudiée mais les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence d'amélioration des rendements d'extraction par rapport aux conditions classiques. Les conditions d'extractions optimisées (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2, paragraphe C.3.2.**) ont été utilisées pour estimer les teneurs en Rsv et Vf de sarments et de souches de vigne de cépages savoyards méconnus. Parmi ceux-ci, la Jacquère et la Mondeuse, deux cépages à raisins blancs et rouges respectivement, représentent à eux deux plus de la moitié de la surface viticole des Pays de Savoie (Syndicat Régional des Vins de Savoie, 2019). Leur étude a donc été priorisée tout au long des travaux présentés dans ce chapitre. Néanmoins, les teneurs de deux autres cépages, l'Altesse et le Gamay ont également été estimées. Chacun représente 10-15 % de la surface viticole des Pays de Savoie et ils sont donc les deux cépages les plus répandus sur le territoire, après la Jacquère et la Mondeuse. L'Altesse est un cépage blanc, typiquement savoyard tandis que le Gamay est un cépage rouge, répandu dans toute la France. Les teneurs en Rsv et en Vf des sarments et souches de vigne issus des cépages strictement savoyards n'ont jamais été évaluées tandis que le Gamay a fait l'objet de quelques travaux (Lambert et al., 2013; Houillé et al., 2015b; Gabaston et al., 2019).

Afin d'estimer au mieux les teneurs des différents coproduits viticoles cités précédemment, il était primordial de multiplier les provenances des coproduits afin d'avoir des échantillons représentatifs de l'ensemble du territoire. En effet, d'importantes variations des teneurs en stilbènes ont été rapportées dans la littérature pour des sarments issus d'un même cépage mais provenant de localisations différentes (Vergara et al., 2012). Pour exemple, les teneurs en Rsv de sarments de Pinot Noir peuvent varier de 723 mg<sub>(Rsv)</sub>·kg<sup>-1</sup> à 4040 mg<sub>(Rsv)</sub>·kg<sup>-1</sup>, en fonction du lieu de collecte.



Sarments et souches d'Altesse, de Gamay, de Jacquère et de Mondeuse stockés huit mois. Extraction : éthanol/eau 80:20 (v/v) 30 mL.g<sup>-1</sup> de broyat à 0,5 mm, 84,5 °C, 30 min. Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

**Figure 55.** Teneurs (mg.kg<sup>-1</sup>) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)-ε-viniférine (Vf) de sarments et de souches de vigne issus des principaux cépages savoyards et collectés au cours de l'hiver 2018-2019.

Divers facteurs, peuvent expliquer ces écarts, tels que des climats, des compositions du sol ou des pratiques viticoles qui diffèrent d'une exploitation à une autre (Keller et al., 2000; Cavaliere et al., 2010; Guerrero et al., 2010; Acuña-Avila et al., 2016). Pour cette étude, les sarments et les souches de vigne ont été collectés au cours de l'hiver 2018-2019 dans trois exploitations viticoles différentes, réparties sur l'ensemble de la Combe de Savoie, là où se trouvent 90 % des viticulteurs des Pays de Savoie (PARTIE 1, CHAPITRE II). Les 24 échantillons de biomasse (deux coproduits viticoles, quatre cépages, trois exploitations) ont été stockés huit mois avant d'être extraits dans les conditions optimisées définies grâce à la méthodologie des plans d'expériences. Un seul réplicat d'extraction a été réalisé pour chaque échantillon. La Figure 55 indique les teneurs moyennes en Rsv et en Vf des sarments et des souches de Jacquère, de Mondeuse, d'Altesse et de Gamay. Les résultats issus de l'étude exploratoire (CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe C) concernant les teneurs en Rsv et en Vf de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse étudiés l'année précédente (2017-2018), ont également été ajoutés dans le texte, à titre de comparaison. Cependant, les écarts observés entre les deux études ne sont pas discutés en raison de conditions expérimentales différentes (durées de stockage, exploitations de collecte, conditions d'extraction, etc.). En revanche, des valeurs moyennes ont été calculées pour la Jacquère et la Mondeuse, à partir des teneurs mesurées pour les deux années.

## C.2. Teneurs des différents coproduits viticoles

### C.2.1. Sarments

Les teneurs en stilbènes des sarments de Jacquère et de Mondeuse sont de 2306 mg(Rsv).kg<sup>-1</sup> et 1287 mg(Vf).kg<sup>-1</sup> et de 4116 mg(Rsv).kg<sup>-1</sup> et 1445 mg(Vf).kg<sup>-1</sup> respectivement. Les teneurs mesurées l'année précédente (CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe C), sont de

2637 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 2095 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour la Jacquère et de 3404 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 2047 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour la Mondeuse. Bien que non significatives l'année précédente, il est intéressant de noter que les tendances observées au cours des deux années d'étude sont les mêmes : les sarments de Mondeuse contiennent en moyenne davantage de Rsv que les sarments de Jacquère tandis que les teneurs en Vf sont similaires. Les valeurs moyennes, calculées à partir des teneurs mesurées pour les deux années (2017-2018 et 2018-2019), sont de 2472 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1691 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour les sarments de Jacquère et 3760 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1959 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour les sarments de Mondeuse. Ces teneurs sont similaires aux teneurs moyennes des sarments de Pinot Noir, estimées d'après la littérature à 3231 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1686 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> (Karacabey et Mazza, 2008; Rayne et al., 2008; Vergara et al., 2012; Lambert et al., 2013; Sáez et al., 2018).

D'après la littérature, les teneurs en Rsv et Vf du Gamay s'élèvent à environ 1000 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1800 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour deux semaines de séchage (Lambert et al., 2013; Gabaston et al., 2019). D'autres travaux indiquent que les teneurs en Rsv peuvent varier de 100 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> à 5100 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour zéro et six semaines de stockage (Houillé et al., 2015b). Les valeurs présentées sur la **Figure 55** sont de 2662 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1724 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>. Les teneurs en Vf sont similaires aux valeurs de la littérature tandis que celles du Rsv se situent entre les deux extrêmes mentionnés. De tous les cépages étudiés dans ces travaux, les sarments d'Altesse sont les plus pauvres en stilbènes avec 1669 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1389 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>. En considérant la somme des deux stilbènes, l'ordre des cépages, du plus au moins riche, est : 1) la Mondeuse (5561 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>), 2) le Gamay (4386 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>), 3) la Jacquère (3593 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4) l'Altesse (3058 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>).

### C.2.2. Souches de vigne

Les teneurs en stilbènes dans les souches de Jacquère et la Mondeuse sont de 2894 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4000 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> et de 3290 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 6045 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> respectivement. Les teneurs mesurées l'année précédente (**CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe C**) sont de 5363 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 5798 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour la Jacquère et de 2293 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4650 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour la Mondeuse. Contrairement à l'année précédente, les teneurs des souches de Jacquère présentées sur la **Figure 55** sont plus faibles que les teneurs des souches de Mondeuse. Les valeurs moyennes, calculées à partir des teneurs mesurées pour les deux années d'étude (2017-2018 et 2018-2019), sont de 4129 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4899 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour les souches de Jacquère et 2792 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 5348 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour les souches de Mondeuse.

Les souches de Gamay contiennent 2871 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4464 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> tandis que les teneurs des souches d'Altesse sont de 2138 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 3926 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>. En considérant la somme des deux stilbènes, l'ordre des cépages, du plus au moins riche en stilbènes d'intérêt, est le même que pour les sarments : 1) la Mondeuse (9335 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>), 2) le Gamay (7335 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>), 3) la Jacquère (6894 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 4) l'Altesse (6064 mg<sub>(Rsv+Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>).

Il a été expliqué précédemment que le terme « souches de vigne » utilisé dans ces travaux désigne en réalité des souches de vignes (**CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe A.1.2**).

Elles sont constituées de vigne à greffon qui donne les différents cépages (Jacquère, Mondeuse, etc.) et de vigne à porte-greffe qui procure au plant une résistance accrue face à différentes maladies. Bien qu'il soit difficile d'évaluer les proportions massiques exactes de chacun des deux types de vigne, les souches de vigne sont majoritairement composées de vigne à porte-greffe. Les discussions avec les viticulteurs lors de la collecte des coproduits ont permis de savoir que les principaux porte-greffes utilisés en Pays de Savoie sont le Gravesac et le 3309C. Les souches de Jacquère, de Mondeuse, d'Altesse et de Gamay sont donc très probablement constituées de ces deux variétés. Les travaux de Gabaston et al. (2019) ont évalué les teneurs en stilbènes de différents organes de plants de vigne et, notamment, les parties souterraines de six variétés de porte-greffes, dont le Gravesac et le 3309C. Les teneurs moyennes des six porte-greffes mesurées par les auteurs sont de 1400 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 2500 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> avec des valeurs extrêmes de 200-3200 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et de 500-8900 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup>. Le Gravesac contient en moyenne 1700 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 1900 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> tandis que le 3309C contient 1300 mg<sub>(Rsv)</sub>.kg<sup>-1</sup> et 3200 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> en moyenne. Les valeurs présentées **Figure 55** pour les souches de vigne sont systématiquement plus élevées que les valeurs de Gabaston et al. (2019). La littérature rapporte néanmoins des teneurs pouvant atteindre 18000 mg<sub>(Vf)</sub>.kg<sup>-1</sup> pour des racines de Cabernet Sauvignon (Wei et al., 2016). De même que pour les résultats des premières estimations des teneurs en Rsv et en Vf des sarments et des souches de Jacquère et de Mondeuse (**CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe C**), le phénomène d'enrichissement et d'oligomérisation des stilbènes des souches de vigne, par rapport aux sarments, est observé quel que soit le cépage.

### **C.3. Estimation des masses de (E)-resvératrol et (E)- $\epsilon$ -viniférine, issues des sarments et des souches de Jacquère et de Mondeuse, mobilisables sur le territoire**

Les résultats de l'inventaire des gisements des coproduits viticoles des Pays de Savoie (**CHAPITRE II, PARTIE 1**) ont permis de quantifier les masses de sarments et de souches de vigne disponibles sur le territoire. Pour rappel, environ 2800 t de sarments et 200 t de souches de vigne sont générées annuellement. Il a été estimé que 840 t de sarments et 10 t de souches de vigne seraient brûlées tous les ans. Il a été envisagé, en raison d'obligations phytosanitaires nécessitant l'extraction de cette biomasse des parcelles viticoles, qu'il serait possible de disposer de l'entièreté de la masse des souches de vigne, notamment pour la mise en place d'une éventuelle filière de valorisation (**CHAPITRE III, PARTIE 1, paragraphe A.1.2**). D'autre part, la Jacquère et la Mondeuse recouvrent 50 % et 14 % de la surface viticole savoyarde respectivement, ce qui signifie qu'environ 64 % des coproduits viticoles générés sur le territoire sont issus de ces deux cépages. En tenant compte de des proportions respectives de chaque cépage et en considérant les teneurs moyennes en Rsv et en Vf mesurées au cours de ces travaux pour les sarments et les souches de Jacquère et de Mondeuse, il est possible d'estimer le potentiel de cette biomasse pour l'obtention des deux stilbènes en Pays de Savoie.

Ce bilan est décrit dans le **Tableau 17** et présente les valeurs basses et hautes des masses, calculées en fonction de la masse de coproduits disponible (totale ou brûlée à l'air libre). En raison de tonnages plus importants, les sarments et, en particulier ceux issus de Jacquère, seraient une source conséquente de Rsv et de Vf. En considérant les deux cépages, de 1481 kg à 4935 kg de Rsv, et de 941 kg à 3135 kg de Vf seraient mobilisables annuellement. Les souches de vigne, de par leurs tonnages moins conséquents, ne permettraient d'obtenir que 25-491 kg de Rsv et 32,5-640 kg de Vf.

**Tableau 17. Estimations des masses (kg) de (E)-resvératrol et (E)- $\epsilon$ -viniférine mobilisables annuellement en Pays de Savoie, par extraction de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse.**

		Masses de coproduits (t)		Masses de stilbènes (kg)			
		Brûlée (basse)	Totale (haute)	Rsv (basse)	Rsv (haute)	Vf (basse)	Vf (haute)
Sarments	Jacquère	420	1400	1038	3461	710	2367
	Mondeuse	118	392	444	1474	231	768
	<i>Total</i>	<i>538</i>	<i>1792</i>	<i>1481</i>	<i>4935</i>	<i>941</i>	<i>3135</i>
Souches	Jacquère	5	100	21	413	25	490
	Mondeuse	1,4	28	4	78	7,5	150
	<i>Total</i>	<i>6,4</i>	<i>128</i>	<i>25</i>	<i>491</i>	<i>32,5</i>	<i>640</i>

Les travaux présentés dans cette partie ont permis d'estimer le gisement de Rsv et de Vf potentiellement mobilisable sur le territoire des Pays de Savoie. Ces rendements sont cependant des rendements bruts, c'est-à-dire avant purification des composés. Dans le cas de la mise en place d'une filière de valorisation des coproduits viticoles pour l'obtention des deux stilbènes, ces gisements devront être réévalués car d'importantes pertes peuvent être observées au cours des étapes de purification (Soum et al., 2015).

Le Rsv et la Vf font partie de la fraction « extractible » de la biomasse, c'est-à-dire que ce sont des composés non-structuraux. La part d'extractibles des sarments a été estimée entre 3 % et 16 % de leur masse sèche (Ntalos et Grigoriou, 2002; Jiménez et al., 2006). Cela signifie qu'après enlèvement de cette fraction pour sa valorisation, 84 % à 97 % de la masse des coproduits resteraient potentiellement non utilisés. La partie suivante propose des voies de valorisation, d'une part des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse, et d'autre part du broyat résiduel après extraction.

## **PARTIE 3 - VERS UNE VALORISATION HOLISTIQUE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE**

### **A. Propriétés antifongiques des extraits de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse**

#### **A.1. Stratégie d'étude**

##### **A.1.1. Des propriétés antifongiques des stilbènes...**

Les résultats décrits dans la partie précédente ont montré que les sarments et les souches de Jacquère et de Mondeuse étaient une source conséquente de Rsv et de Vf, que ce soit du point de vue de leur teneur en stilbènes d'intérêt, ou du point de vue de leur contribution à la surface viticole des Pays de Savoie. Le Rsv et la Vf possèdent de multiples propriétés, démontrées notamment dans le domaine de la médecine. Néanmoins, l'étude bibliographique (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **C.1**) a décrit les différentes problématiques liées à leur utilisation dans ce domaine. D'autres voies de valorisation de ces composés ont été évoquées, plus particulièrement pour la formulation de produits phytosanitaires.

L'identification des premiers stilbènes, et notamment du Rsv et de la Vf, chez la vigne a été accompagnée de la mise en évidence de leurs propriétés antifongiques (Langcake et Pryce, 1976, 1977b). Par la suite, les recherches sur les activités antifongiques des stilbènes se sont multipliées, afin de comprendre comment la plante les utilise pour se protéger (Langcake, 1981; Sotheeswaran et Vinayagar, 1993; Pezet et al., 2004; Jean-Denis, 2005; Lambert, 2011). De nombreux travaux ont mis en évidence la capacité des stilbènes à inhiber le développement de plusieurs parasites fongiques, tels que *Plasmopara viticola* ou *Botrytis cinerea*, les agents responsables du mildiou et de la pourriture grise respectivement (Schnee et al., 2013a; Richard et al., 2016; Gabaston et al., 2017; Gindro et al., 2017).

##### **A.1.2. ... A l'élaboration de nouveaux produits phytosanitaires**

La France est le premier pays exportateur de vin au monde en valeur de chiffre d'affaires (CNIV, 2019). La protection phytosanitaire de la vigne revêt donc un enjeu majeur pour l'économie du territoire. Cependant, la vigne concentrait en 2010 14 % des dépenses françaises en produits phytosanitaires (Butault et al., 2010). Depuis le Grenelle de l'Environnement de 2008, le Gouvernement Français s'est engagé à réduire l'usage de produits phytopharmaceutiques dans son système agricole. Le plan Ecophyto est la matérialisation de cette volonté et vise notamment à « *retirer les substances les plus préoccupantes* » dans les systèmes de cultures agricoles et à y « *intégrer des solutions de biocontrôle innovantes ou émergentes et les préparations naturelles peu préoccupantes* » (Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, 2020). Depuis plusieurs années, le centre de compétence de la Confédération suisse pour la recherche agronomique, ou Agroscope (1260 Nyon, Vaud, Suisse), travaille sur

l'élaboration de nouveaux produits phytosanitaires basés sur des extraits de sarments de Pinot Noir, de Divico et de Gamaret produits en laboratoire (Schnee et al., 2013a, 2013b). Par la suite, les laboratoires français ont également engagé des recherches sur la thématique, à partir d'extraits de sarments commerciaux (Vineatrol™) ou d'extraits de sarments et de racines de Cabernet Sauvignon (Richard et al., 2016; Gabaston et al., 2017).

### **A.1.3. Procédure expérimentale générale**

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés antifongiques des extraits bruts de sarments et de souches des deux principaux cépages des Pays de Savoie : la Jacquère et la Mondeuse. Les expérimentations ont été menées *in vitro*, sur deux pathogènes majeurs de la vigne, *Plasmopara viticola* et *Botrytis cinerea*, en collaboration avec le Groupe Mycologie et Biotechnologie de l'Agroscope. Ces deux micro-organismes ont été ciblés car ils provoquent deux des maladies les plus courantes chez la vigne (Bois et al., 2017). Les extraits bruts étudiés correspondaient aux extraits obtenus à partir du gisement 2018-2019 de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse issus de trois exploitations viticoles et dont les teneurs en Rsv et Vf ont été présentées sur la **Figure 55**. Après production (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2, paragraphe C.3**) et lyophilisation des douze extraits (deux coproduits viticoles, deux cépages, trois exploitations), leurs propriétés antifongiques ont été testées d'après les protocoles de Schnee et al. (2013a) et sur des souches fongiques de la souchothèque de l'Agroscope (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2, paragraphe D**). Les douze extraits ont été traités séparément. Pour chacun des tests, les extraits ont été remis en solution et ont été dilués en plusieurs concentrations afin de déterminer leur concentration minimale d'inhibition (MIC pour *Minimal Inhibitory Concentration*), c'est-à-dire la plus faible concentration pour laquelle le degré d'inhibition du développement du pathogène est comparable au témoin positif. Ainsi, plus la MIC est faible, et plus le traitement est efficace. Les différents extraits ont ensuite été ajoutés ou vaporisés sur les milieux de culture avant l'inoculation des pathogènes afin de mimer l'usage de traitements phytosanitaires dits « préventifs ». Des essais témoins ont systématiquement accompagné les résultats : un essai composé uniquement d'eau ou de milieu nutritif et permettant la croissance du pathogène, dit « témoin négatif », et un essai composé du fongicide commercial spécifique au pathogène et inhibant sa croissance, dit témoin « positif ». La réalisation de réplicats, pour chacun des conditions testées, a permis l'analyse statistique des tendances observées afin d'en déterminer la significativité.

Dans un second temps, des travaux préliminaires ont été réalisés en fin de thèse, afin de déterminer les composés responsables de l'activité fongique de certains extraits de coproduits viticoles des Pays de Savoie.

## A.2. Propriétés antifongiques des extraits bruts de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse

### A.2.1. Tests sur l'agent pathogène responsable du mildiou (*Plasmopara viticola*)

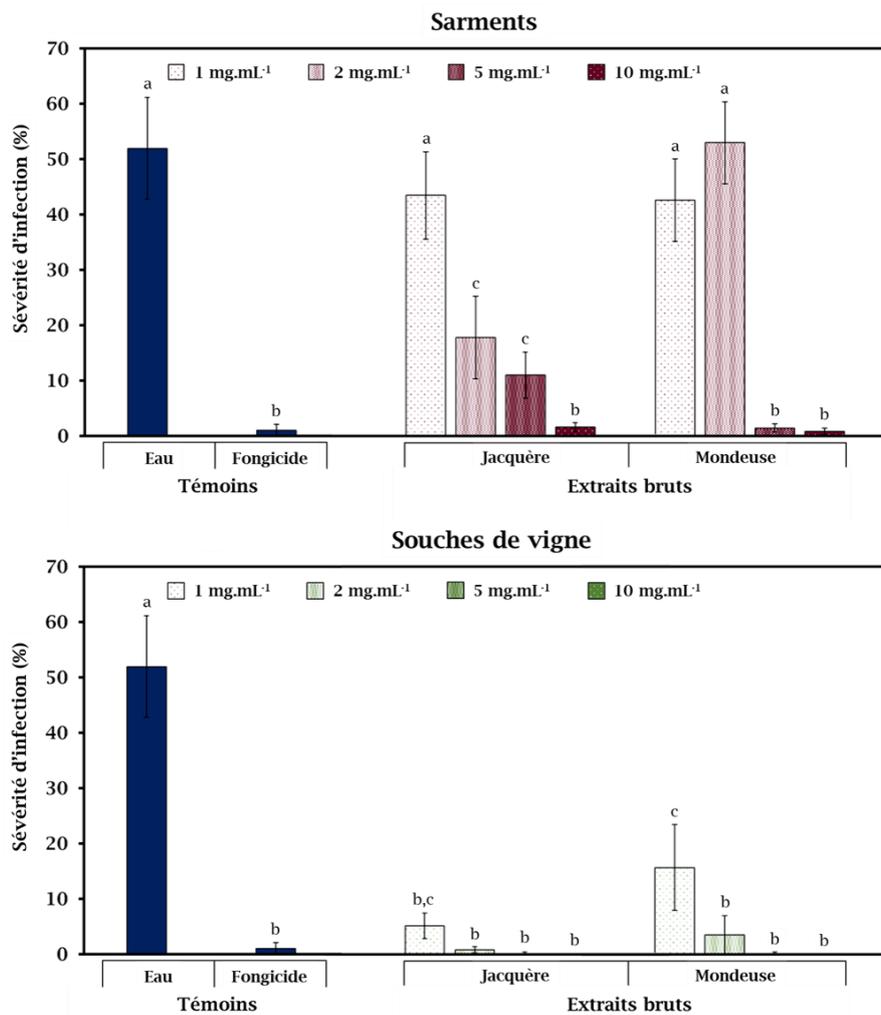
Le mildiou de la vigne se caractérise par l'apparition de tâches brunes sur les feuilles et par des déformations des différents organes de la plante (Viret et al., 2014). A terme, les parties infectées peuvent se nécroser. Des sporulations blanches et poudreuses, présentes sur la partie abaxiale des feuilles (**Figure 56**), sont caractéristiques du développement du mildiou. L'agent qui en est responsable, *Plasmopara viticola*, est un oomycète biotrophe, c'est-à-dire qu'il a besoin de son hôte vivant pour se nourrir et se développer. Pour ce pathogène, les effets des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse ont été évalués sur la base de quatre concentrations,  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$  et  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ , d'extraits bruts lyophilisés et remis en suspension. Chacune des suspensions a été vaporisée sur dix poinçons de feuilles de vigne disposées dans une boîte de Petri, telle que présentée sur la **Figure 56**. Les résultats des tests antifongiques, présentés sur la **Figure 57**, sont exprimés en sévérité d'infection moyenne, c'est-à-dire en pourcentage de la surface foliaire recouverte de sporulation, estimée visuellement par l'expérimentateur.



**Figure 56.** Développement de sporulation caractéristique d'une infection par *Plasmopara viticola* (photographie de Marion Zwingelstein).

Les deux témoins, eau et fongicide commercial, ont été validés : en l'absence de traitement (témoin eau), la sévérité d'infection des feuilles par le champignon s'élève à 50 % tandis qu'en présence de fongicide elle est réduite à moins de 2 %. Les extraits de sarments de Jacquère présente une MIC comprise entre  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  et  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  car la sévérité d'infection pour les feuilles traitées avec  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  d'extrait est significativement différente de celle observée en présence de fongicide tandis que la sévérité d'infection pour  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  ne l'est pas. La MIC des extraits de sarments de Mondeuse est plus faible car comprise entre  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$  et  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Concernant les extraits de souches, la Jacquère est plus efficace puisque sa MIC est au maximum de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  tandis que celle de la Mondeuse est comprise entre  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$

et 2 mg.mL<sup>-1</sup>. Des travaux de la littérature ont montré que les feuilles de plants de vigne élevés en serre et infectés artificiellement par *Plasmopara viticola* présentaient des sévérités d'infection comparables, qu'ils soient traités avec le fongicide commercial ou avec un extrait commercial de sarments (Vineatrol™) à 5 mg.mL<sup>-1</sup> (Richard et al., 2016). Les auteurs n'ont cependant pas étudié l'effet d'autres concentrations. Néanmoins, la valeur de la MIC de l'extrait de sarments de Mondeuse est similaire à ces résultats. Schnee et al. (2013a) indiquent également une MIC de 1 mg.mL<sup>-1</sup> maximum pour un extrait de sarments de Pinot Noir utilisé en laboratoire contre le même pathogène.



Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe (par exemple : sarments) indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

**Figure 57.** Activités antifongiques des extraits bruts de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse contre *Plasmopara viticola*.

Les résultats présentés sur la **Figure 57** indiquent que les extraits de souches de vigne présentent davantage d'activité antifongique que ceux des sarments, vis-à-vis de *Plasmopara viticola*, pour les deux cépages étudiés. Il a été rapporté dans la littérature que, à concentrations égales, la Vf était au moins deux fois plus efficace que le Rsv pour inhiber la

croissance du pathogène (Schnee et al., 2013a; Gabaston et al., 2017). Les travaux présentés précédemment ont montré que les teneurs en Vf des souches sont nettement plus élevées que celles des sarments (**CHAPITRE III, PARTIE 2**, paragraphe **C.2**). En effet, les sarments de Jacquère et de Mondeuse utilisés pour cette étude contenaient en moyenne 1287 mg(vf).kg<sup>-1</sup> et 1445 mg(vf).kg<sup>-1</sup> respectivement tandis que les souches de Jacquère et de Mondeuse en contenaient 4000 mg(vf).kg<sup>-1</sup> et 6045 mg(vf).kg<sup>-1</sup> respectivement. Les teneurs élevées en Vf des extraits de souches de vigne pourraient ainsi expliquer, en partie, leur plus grande efficacité contre *Plasmopara viticola* par rapport aux extraits de sarments. Ces résultats sont également cohérents avec ceux des travaux de Gabaston et al. (2017), qui ont démontré que les extraits de racines de Cabernet Sauvignon sont deux fois plus efficaces que les extraits de sarments pour inhiber la croissance du même pathogène. Les auteurs expliquent la performance des extraits de souches de vigne par la présence de stilbènes hautement inhibiteurs, en plus de la Vf, et en proportions plus élevées par rapport aux extraits de sarments. Ces composés comprennent notamment les vitisines A et B, l'hopéaphénol et l'isohopéaphénol dont certaines structures sont présentées sur la **Figure 20** du **CHAPITRE I** (Pezet et al., 2004; Schnee et al., 2013a). Il est envisageable que les extraits de souches de Jacquère et de Mondeuse contiennent également ces composés, en proportions plus élevées que dans les extraits de sarments.

#### **A.2.1. Tests sur l'agent pathogène responsable de la pourriture grise (*Botrytis cinerea*)**

Comme son nom l'indique, le développement de la pourriture grise de la vigne se caractérise par l'apparition d'une moisissure de couleur et d'odeur caractéristiques (**Figure 58**), en particulier sur les baies de raisins contaminées (Viret et al., 2014). Cette maladie peut cependant atteindre tous les jeunes tissus de la plante, entraînant la formation de tâches brunes et de croûtes noires, puis leur mort. Le parasite qui en est responsable, *Botrytis cinerea*, est un ascomycète nécrotrophe, c'est-à-dire qu'il se nourrit des tissus morts de l'hôte qu'il infecte.



**Figure 58.** Développement de moisissure grise caractéristique d'une infection par *Botrytis cinerea* (photographie de Marion Zwingelstein).

Pour ce pathogène, les tests *in vitro* ont été réalisés sur des microplaques à 24 puits composées d'un milieu nutritif adapté à son développement. Les effets des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse ont été évalués à partir de six concentrations, 20 mg.mL<sup>-1</sup>, 15 mg.mL<sup>-1</sup>, 10 mg.mL<sup>-1</sup>, 5 mg.mL<sup>-1</sup>, 2 mg.mL<sup>-1</sup> et 1 mg.mL<sup>-1</sup>, d'extraits bruts lyophilisés et remis en suspension. Des exemples de microplaques sont données en ANNEXES (Figure A7). Pour *Botrytis cinerea*, les résultats sont exprimés par observation directe du développement du pathogène sur les microplaques, caractérisé par la présence de mycélium (moisissure) tel que montré sur la Figure 58. Les résultats, présentés dans le Tableau 18, indiquent par un symbole « + » les concentrations des extraits pour lesquelles la croissance du pathogène a été inhibée et par un symbole « - » celles pour lesquelles il y a eu développement. Un symbole « - + » signifie que selon l'exploitation de provenance du coproduit extrait, le développement était parfois observé et parfois non. Les deux témoins, eau et fongicide commercial, ont systématiquement été validés puisque *Botrytis cinerea* ne s'est jamais développé sur les puits contenant le fongicide tandis que les témoins constitués uniquement de milieu nutritif gélosé (PDA pour *Potato Dextrose Agar*) étaient recouverts de moisissures. D'après les résultats du Tableau 18, la MIC des extraits de sarments est comprise entre 10 mg.mL<sup>-1</sup> et 15 mg.mL<sup>-1</sup> pour la Mondeuse et serait de l'ordre de 20 mg.mL<sup>-1</sup> pour la Jacquère, ce qui suggère une plus grande efficacité inhibitrice de la Mondeuse.

**Tableau 18.** Activités antifongiques des extraits bruts de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse contre *Botrytis cinerea*.

		Concentration de l'extrait brut (mg.mL <sup>-1</sup> )						Témoins	
		20	15	10	5	2	1	PDA <sup>a</sup>	Fongicide
Sarments	Jacquère	- +	-	-	-	-	-	- <sup>b</sup>	+ <sup>c</sup>
	Mondeuse	+	+	-	-	-	-		
Souches	Jacquère	+	+	+	+	- +	-		
	Mondeuse	+	+	+	- +	-	-		

<sup>a</sup> PDA : milieu nutritif (*Potato Dextrose Agar*), <sup>b</sup> présence de développement fongique, <sup>c</sup> absence de développement fongique.

Les MIC pour les souches sont de l'ordre de 2 mg.mL<sup>-1</sup> pour la Jacquère et de 5 mg.mL<sup>-1</sup> pour la Mondeuse, suggérant pour ce coproduit une plus grande efficacité de la Jacquère. De par leurs MIC plus faibles, les extraits de souches de vigne sont plus efficaces que les sarments. Les propriétés antifongiques des extraits bruts de sarments ou de souches de vigne ont été peu étudiées sur *Botrytis cinerea* (Schnee et al., 2013a; De Bona et al., 2019). Les travaux de Schnee et al. (2013a) ont montré qu'un extrait brut de sarments de Pinot Noir inhibait la croissance de *Botrytis cinerea* à concentration plus faible que les extraits de sarments de

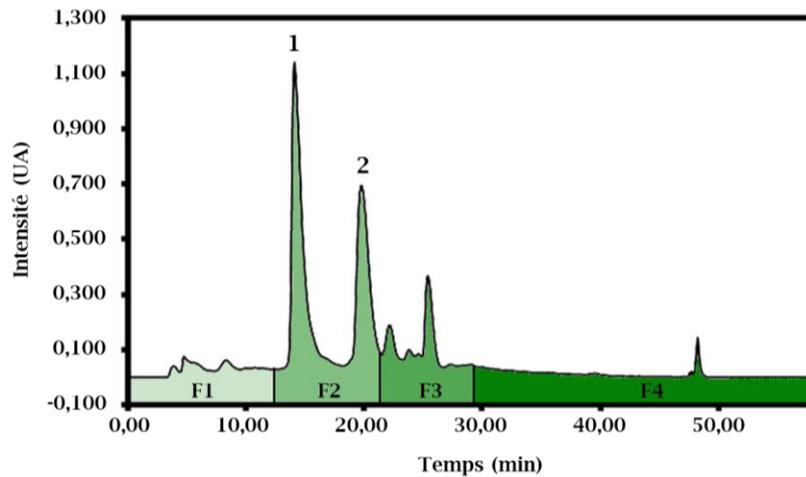
Jacquère et de Mondeuse, à savoir dès 5 mg.mL<sup>-1</sup>. Les effets des extraits de souches de vigne sur ce pathogène n'avaient, jusqu'à ce jour, jamais été étudiés.

Au cours de cette étude, il a été remarqué que les effets des différents extraits testés sur *Botrytis cinerea*, en fonction du coproduit et du cépage, sont les mêmes que pour *Plasmopara viticola*. En effet, quel que soit le pathogène testé, les extraits de sarments de Mondeuse sont davantage efficaces que les extraits de sarments de Jacquère pour en inhiber la croissance, tandis que pour les souches de vigne les tendances sont inversées. De même, les extraits de sarments sont systématiquement moins efficaces que les extraits de souches de vigne.

Les résultats des premières investigations des propriétés antifongiques des extraits de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse sur les agents responsables du mildiou et de la pourriture grise sont encourageants. Quel que soit l'extrait, une activité a pu être mise en évidence, à concentration plus ou moins faible en fonction du coproduit et du cépage. L'efficacité des extraits de souches de vigne pourrait résulter de la présence de composés plus toxiques, par rapport à ceux présents dans les extraits de sarments, pour les pathogènes étudiés et/ou en concentrations plus importantes. En effet, les travaux de Gabaston et al. (2017) ont par exemple montré que les extraits de racines de vigne contenaient davantage d'oligomères de Rsv que les extraits de sarments et que ces oligomères étaient plus efficaces, à concentrations égales, que le monomère pour inhiber la croissance de *Plasmopara viticola*.

### **A.3. Localisation des propriétés antifongiques d'un extrait brut de souche de Mondeuse**

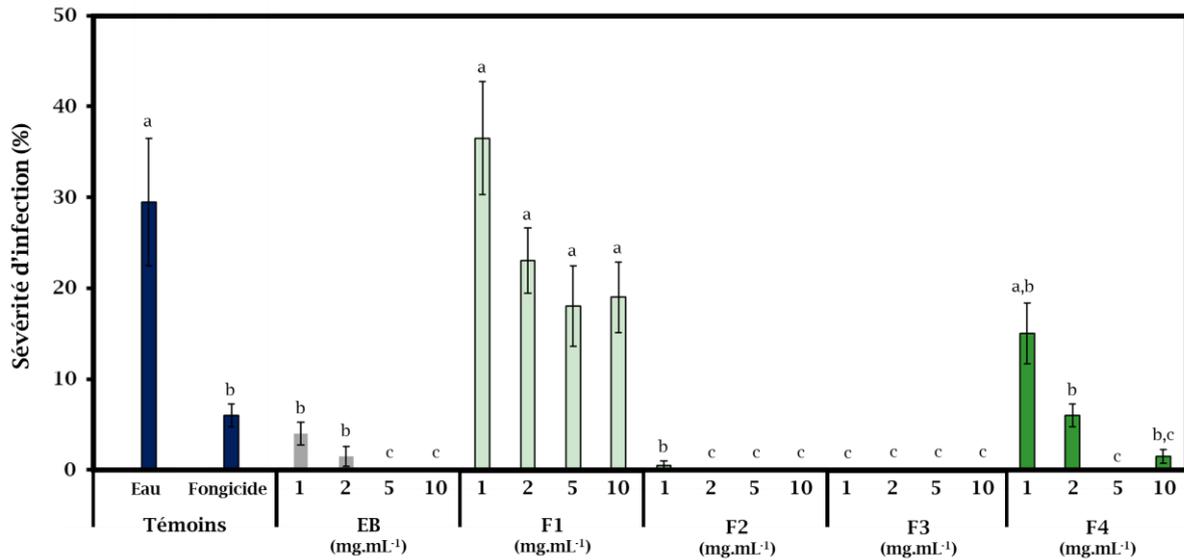
Pour déterminer rapidement le(s) composé(s) responsable(s) de l'activité d'un extrait brut, une méthode efficace consiste à fractionner cet extrait puis à tester les activités antifongiques des différentes fractions (Schnee et al., 2013a). Cette démarche a été employée pour les extraits de souches de Mondeuse provenant de trois exploitations viticoles. Les trois extraits bruts issus de cette biomasse ont été rassemblés et l'extrait brut total résultant a été fractionné par chromatographie liquide préparative (LC-UV). Des conditions de séparation ont été développées au cours de ces travaux de thèse (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2, paragraphe D.2**). L'extrait brut a été divisé en quatre fractions, définies selon le chromatogramme présenté sur la **Figure 59**. Cette séparation a permis d'obtenir notamment une fraction (F2), enrichie en Rsv et en Vf. Les tests antifongiques des quatre fractions vis-à-vis de *Plasmopara viticola* et *Botrytis cinerea* ont été réalisés suivant des protocoles similaires à ceux réalisés pour les expérimentations présentées précédemment. Les résultats des différents tests sont indiqués sur la **Figure 60** pour *Plasmopara viticola* et dans le **Tableau 19** pour *Botrytis cinerea*. Les témoins ont été validés pour les deux tests, malgré le faible niveau d'infection du témoin eau pour les tests sur *Plasmopara viticola* (environ 30 %). En effet, pour ce pathogène, les essais sont réalisés à partir de feuilles de vigne vivantes.



**Figure 59.** Chromatogramme obtenu lors de la séparation en quatre fractions (F1-F4) d'un extrait brut de souches de Mondeuse par LC-UV (détection à 307 nm), 1 : (E)-resvératrol et 2 : (E)-ε-viniférine.

Or, les expérimentations ayant été menées en automne, les tissus foliaires sont moins réceptifs aux attaques fongiques. Néanmoins, des différences de développement significatives ont été constatées entre les témoins positif et négatif, permettant l'interprétation des résultats obtenus avec les quatre fractions issus de la séparation. Les traitements réalisés avec l'extrait brut donnent des résultats similaires à ceux présentés dans les paragraphes précédents. En effet, une MIC de maximum  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour l'agent responsable du mildiou et d'environ  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour l'agent responsable de la pourriture grise sont ici, à nouveau confirmées. Les résultats des traitements par les différentes fractions de l'extrait sont variables en fonction du pathogène.

Pour *Plasmopara viticola* (Figure 60), les fractions 2 et 3 présentent une activité accrue, avec une inhibition totale du développement du pathogène dès  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . La fraction 1 ne présente pas d'activité significative. La fraction 4 possède une activité modérée, avec une MIC estimée à  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  mais significativement différente du témoin négatif. Pour *Botrytis cinerea*, seule la fraction 2 permet l'inhibition de sa croissance, avec une MIC estimée à environ  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Ces résultats sont en accord avec les observations de Schnee et al. (2013a), faites pour des tests réalisés sur *Plasmopara viticola* et *Botrytis cinerea* à partir de fractions de sarments de Pinot Noir. Bien que les extraits et les conditions de fractionnement diffèrent entre l'étude de la littérature et ces travaux de thèse, la fraction contenant le Rsv et la Vf produite par Schnee et al. (2013a) présentait également des propriétés antifongiques vis-à-vis des deux pathogènes. Les auteurs rapportent une MIC de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  maximum pour *Plasmopara viticola* et comprise entre  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  et  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour *Botrytis cinerea* pour cette fraction. Contrairement aux résultats présentés sur la Figure 60, les travaux de Schnee et al. (2013a) montrent que l'ensemble des fractions, au nombre de quatre également, de l'extrait brut de sarments de Pinot Noir présente une activité antifongique contre *Plasmopara viticola* à  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Pour *Botrytis cinerea*, l'efficacité des fractions d'extrait brut de sarments de Pinot Noir dépendait de la concentration utilisée.



Des lettres (a,b,c) différentes pour les variables d'un même groupe indiquent des écarts significatifs entre les moyennes ( $p < 0,05$ ).

**Figure 60.** Activités antifongiques des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse contre *Plasmopara viticola*.

En effet, avec des traitements à  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ , le développement du pathogène a été observé pour toutes les fractions alors que pour des traitements à  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$ , seule une fraction n'était pas inhibitrice. Cette fraction correspondait approximativement à la fraction 1 des travaux présentés dans ce manuscrit (Figure 59). De nombreuses raisons peuvent expliquer les divergences entre ces résultats et ceux de Schnee et al. (2013a). D'une part, les conditions de séparation étant différentes, la composition des fractions résultantes, même si elles étaient issues du même extrait brut, pourrait avoir varié. D'autre part, les extraits provenaient de coproduits différents (souches de Mondeuse et sarments de Pinot Noir), conduisant à encore davantage de variabilité. Néanmoins, l'étude présentée dans ces paragraphes a permis d'identifier les fractions responsables de l'activité inhibitrice de l'extrait brut de souches de Mondeuse. Il a été démontré que l'une des fractions (F3), présente une activité fongique spécifique à *Plasmopara viticola*. L'étude de Gabaston et al. (2017) a mis en évidence la présence de stilbènes, notamment des tétramères de Rsv, hautement toxiques pour ce pathogène dans les extraits de racines de vigne et qui pourraient être présents dans la fraction F3. Des travaux collaboratifs entre le Laboratoire EDYTEM et l'Agroscope sont actuellement en cours pour identifier les principaux composés présents dans les fractions d'extraits bruts de Mondeuse, porteuses d'activité contre *Plasmopara viticola* et *Botrytis cinerea*. A court terme, la détermination de la composition des différents extraits, et en particulier des fractions inhibitrices, pourrait permettre d'identifier de nouvelles molécules avec un fort potentiel antifongique. Une axe de recherche supplémentaire consisterait à tester les effets des extraits de coproduits viticoles savoyards sur d'autres pathogènes.

**Tableau 19.** Activités antifongiques des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse contre *Botrytis cinerea*.

	Concentration de l'extrait brut et des fractions (mg.mL <sup>-1</sup> )						Témoins	
	10	8	6	4	2	1	PDA <sup>a</sup>	Fongicide
EB <sup>d</sup>	+	+	+	+	- +	-	- <sup>b</sup>	+ <sup>c</sup>
F1	-	-	-	-	-	-		
F2	+	+	+	+	- +	-		
F3	-	-	-	-	-	-		
F4	-	-	-	-	-	-		

<sup>a</sup> PDA : milieu nutritif (potato dextrose agar), <sup>b</sup> présence de développement fongique, <sup>c</sup> absence de développement fongique, <sup>d</sup> EB : extrait brut.

En effet, des travaux ont rapporté des effets insecticides des extraits de racines de vigne, notamment sur les doryphores, ravageurs des cultures de pommes de terre (Gabaston et al., 2018). A plus long terme, une réflexion pourrait être engagée sur la mise en place d'essais à plus large échelle, notamment en plein champ. En effet, l'utilisation d'extraits de sarments est actuellement sérieusement envisagée comme alternative aux produits phytosanitaires classiques, notamment pour la lutte anti-mildiou (Billet et al., 2020).

Au cours de ces travaux de thèse, il a été estimé que les extraits bruts testés comme produits antifongiques représentaient environ 10 % de la masse de sarments ou de souches extraits. Cela signifie que 90 % de la masse des coproduits demeurent non valorisés. Une valorisation optimale de la biomasse exige l'utilisation de l'ensemble de ses composants. Pour conclure ces travaux de doctorat, le dernier paragraphe de ce manuscrit propose des perspectives de valorisation des résidus de sarments et de souches de vigne, d'après les données disponibles dans la littérature.

## B. Perspectives de valorisation des résidus de sarments et de souches de vigne après extraction

### B.1. Stratégie d'étude

#### B.1.1. Valorisation secondaire

L'étude bibliographique a décrit différentes voies de valorisation potentielles des sarments et des souches de vigne basées sur les propriétés de leurs fibres (**CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **A.1.2**). Dans le cas de la mise en place d'une filière de valorisation chimique des extraits de coproduits viticoles, il serait intéressant de considérer l'utilisation de la biomasse résiduelle, pour permettre une valorisation des coproduits dans leur intégralité. La détermination de la composition en polymères structuraux des principaux coproduits viticoles des Pays de Savoie, avant et après extraction, a donc été engagée.

### **B.1.1. Conditions expérimentales**

Cette étude a été menée en collaboration avec l'Institut Jean-Pierre Bourgin de l'INRAE-AgroParisTech (78026 Versailles, Yvelines, France), pour caractériser la composition chimique des sarments et des souches de vigne en polymères structuraux. Ce travail expérimental a été réalisé sur des sarments et des souches de Jacquère et de Mondeuse (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2**, paragraphe **C.3.1**) mais également sur les résidus des mêmes coproduits après extraction (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2**, paragraphe **C.3.2**). La composition en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles de la biomasse a été déterminée. Pour chaque coproduit (sarments et souches de vigne), six réplicats expérimentaux ont été réalisés, permettant notamment d'effectuer des analyses statistiques. Les coproduits avant extraction sont désignés « AVEX » dans le texte et les mêmes coproduits après extraction sont désignés « APEX ».

La composition chimique des broyats de sarments et de souches de vigne obtenus après extraction sous ultrasons (30 °C, 120 W.L<sup>-1</sup>, fréquences de 20 kHz et 800 kHz) a également été définie. Pour chaque condition, trois réplicats expérimentaux ont été réalisés.

## **B.2. Effet de l'extraction sur la constitution en polymères structuraux des coproduits**

### **B.2.1. Effets des conditions silencieuses optimisées**

Les résultats des analyses portant sur la caractérisation de la constitution chimique des sarments et des souches de vigne de Jacquère et de Mondeuse sont présentés dans le **Tableau 20** et sont exprimés en pourcentages massiques. Aucune différence significative n'a été constatée pour un même type de coproduit selon le cépage. Par conséquent, les teneurs mesurées pour l'intégralité des sarments ont été moyennées et la même démarche a été effectuée pour les résultats des souches de vigne. A notre connaissance, la composition des souches de vigne n'a, à ce jour, pas fait l'objet d'étude semblable, limitant les possibilités de comparaison pour cette biomasse. Toutefois, l'analyse statistique des données présentées dans le **Tableau 20** souligne l'absence de différences significatives entre les compositions moyennes des différents coproduits caractérisés, à l'exception des teneurs en lignine. Cela signifie que les sarments et les souches de vigne ont une constitution chimique, en termes de proportions de cellulose, de hémicellulose et d'extractibles, similaire. Les souches de vigne contiennent significativement plus de lignine que les sarments et la contribution du polymère à la masse de deux coproduits AVEX est respectivement de 24,8 % et 17,0 %. Les souches étant des sarments âgés de plusieurs années, cette tendance est cohérente avec certaines observations de la littérature ayant rapporté une lignification de la biomasse avec son vieillissement (Meinzer et al., 2011).

**Tableau 20.** Constitutions (pourcentages massiques) en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles des sarments et des souches des Pays de Savoie (mélange de Jacquère et de Mondeuse).

	Sarments		Souches	
	Avant extraction	Après extraction	Avant extraction	Après extraction
Cellulose (%)	29,3 ± 8,2	36,3 ± 11,0	31,1 ± 3,2	37,5 ± 3,1
Hémicellulose (%)	12,6 ± 3,2	15,3 ± 4,8	13,3 ± 2,1	15,0 ± 1,6
Lignine (%)	17,0 ± 4,2 <sup>a</sup>	19,2 ± 5,3 <sup>a</sup>	24,8 ± 3,1 <sup>a,b</sup>	26,7 ± 3,6 <sup>b</sup>
Extractibles (%)	35,6 ± 15,1	22,8 ± 21,3	23,8 ± 5,5	14,1 ± 7,7

*Des lettres (a,b) différentes pour les variables de la ligne « Lignine » indiquent des écarts significatifs entre les moyennes (p < 0,05).*

D'après les données de divers travaux, la constitution chimique des sarments varie entre 33,2 % et 34,1 % de cellulose, entre 19,0 % et 27 % d'hémicellulose, entre 20,3 % et 27,1 % de lignine et entre 2,8 % et 16,1 % d'extractibles (Ntalos et Grigoriou, 2002; Bustos et al., 2004; Jiménez et al., 2006; Max et al., 2010; Dávila et al., 2016). A l'exception des taux d'extractibles, les résultats du **Tableau 20** montrent que les contributions des différents polymères à la masse des sarments AVEX sont systématiquement plus faibles que les valeurs de la littérature. La part d'extractibles est nettement plus élevée avec une proportion atteignant 35,6 %. Une grande variabilité expérimentale a été observée lors de la mesure des extractibles pour cette biomasse, expliquant peut-être les écarts avec les valeurs de la littérature. D'autre part, les méthodes employées pour définir le taux d'extractibles n'étaient pas identiques entre les différentes études. En effet, pour ces travaux, des extractions successives de la biomasse, une dans l'eau et l'autre dans de l'éthanol, ont été réalisées à 60 °C. Pour exemple, Jiménez et al. (2006) ont estimé un taux d'extractibles à l'eau chaude à 16,1 % et un taux d'extractibles à l'éthanol/benzène de 4,9 % indiquant des variations importantes selon le solvant utilisé.

L'extraction, telle que réalisée au cours ces travaux de thèse, n'altère pas significativement la composition de la biomasse. Toutefois, les coproduits APEX présentent toujours de fortes proportions d'extractibles alors qu'ils ont subi une extraction éthanol/eau 80:20 (v/v). Cependant, il est à noter que la part des extractibles des coproduits APEX est systématiquement 10 % plus faible que celle des coproduits AVEX. Ces 10 % correspondent très certainement à la fraction massique extraite des coproduits viticoles grâce au procédé d'extraction développé au cours de ces travaux. Etant donné qu'une part des extractibles a été enlevée, il est cohérent que les proportions en cellulose, en hémicellulose et en lignine soient plus élevées pour les coproduits APEX que pour les coproduits AVEX. Un taux d'extractibles important dans les coproduits APEX ne signifie pas nécessairement que le procédé d'extraction est inefficace. En effet, la part d'extractible restante, même après extraction peut résulter de la présence de composés non extraits car ayant une faible affinité pour le solvant utilisé, en l'occurrence de l'éthanol/eau 80:20 (v/v).

**Tableau 21.** Compositions des sarments et des souches des Pays de Savoie (mélange de Jacquère et de Mondeuse) en unités structurales de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose.

		Sarments		Souches	
		Avant extraction	Après extraction	Avant extraction	Après extraction
<b>Lignine</b>	Thioacidolyse (mmol.g <sup>-1</sup> )	1,46 ± 0,02	1,46 ± 0,07	1,07 ± 0,25	1,31 ± 0,26
	S/G	1,68 ± 0,12	1,66 ± 0,12	1,66 ± 0,14	1,68 ± 0,17
<b>Hémicellulose</b> (contributions relatives des monosaccharides, %)	Fucose	0,96 ± 0,34	0,65 ± 0,44	0,40 ± 0,18	0,61 ± 0,19
	Arabinose	7,69 ± 2,97	7,88 ± 2,02	7,86 ± 2,84	9,16 ± 2,06
	Rhamnose	6,60 ± 2,99	6,38 ± 3,07	6,33 ± 2,84	7,09 ± 3,13
	Galactose	6,98 ± 1,97	6,87 ± 1,39	6,95 ± 1,93	8,00 ± 1,19
	Glucose	29,15 ± 5,48	30,82 ± 6,72	18,43 ± 5,07	18,50 ± 3,63
	Xylose	48,61 ± 8,35	47,39 ± 7,42	60,02 ± 11,44	56,64 ± 10,04

Aucun écart significatif ( $p < 0,05$ ) entre les moyennes d'un même groupe n'a été mis en évidence.

Ces extractibles résiduels pourraient également provenir de composés libérés lors du procédé d'extraction, notamment par déstructuration de la paroi de la lignine (Poletto, 2017). Pour vérifier que la composition structurale de la biomasse n'est pas altérée après l'extraction proposée dans ces travaux, il est également possible de mesurer la quantité d'unités structurales de l'hémicellulose et de la lignine libérées par coupure des différentes liaisons structurant les polymères. Si une diminution des quantités de ces unités est constatée pour les biomasses APEX, cela signifie que le procédé d'extraction a permis la libération d'unités structurales, par dégradation de la biomasse et qui ont pu être entraînées dans l'extrait. Les protocoles expérimentaux utilisés pour la caractérisation de la constitution chimique des coproduits ont permis la libération et la quantification des monosaccharides constitutifs de l'hémicellulose (fucose, arabinose, rhamnose, galactose, glucose et xylose) par hydrolyse acide. Pour la lignine, le protocole utilisé a permis la coupure spécifique des liaisons entre les unités S, H et G (voir **CHAPITRE I, PARTIE 3**, paragraphe **A.1.1** pour la description de ces unités) par thioacidolyse (Lapierre et al., 1995). Cette démarche a permis de définir le rendement de thioacidolyse, c'est-à-dire la concentration totale S+H+G. Le rapport S/G, spécifique de l'origine botanique de la biomasse étudiée, a également pu être déterminé (Baillères et al., 1995). L'ensemble des résultats est présenté dans le **Tableau 21**. Pour chaque unité structurale, aucune différence significative n'a été observée en fonction du coproduit ou de la condition de traitement (AVEX ou APEX) de la biomasse. Cette constatation suggère que les constitutions chimiques des sarments et des souches de vigne sont identiques et que le procédé d'extraction n'altère effectivement pas la composition de la biomasse. Cette absence de différence peut également résulter d'une importante variabilité expérimentale lors de ces analyses. Les coproduits viticoles présentent un rapport S/G compris entre 1,66 et 1,68. Ces

résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées pour d'autres angiospermes (Lapierre et al., 1995). Les rendements de thioacidolyse sont cependant plus faibles, suggérant la présence d'unités H, S ou G en plus faibles quantités pour la lignine de la biomasse viticole. De manière intéressante, l'hémicellulose des sarments et des souches de vigne se caractérise par une forte contribution du xylose, à hauteur de 47-60 %. Cette donnée est cohérente avec les résultats d'autres travaux portant sur la caractérisation de la composition chimique des sarments et des angiospermes en général (Nitsos et al., 2016; Berglund et al., 2020).

### **B.2.2. Effets des ultrasons**

Les résultats (non affichés) de la composition chimique des broyats de sarments et de souches de vigne après extraction sous ultrasons indiquent qu'il n'y a pas de différence significative par rapport aux biomasses brutes. Cette absence de différence est cohérente avec d'autres études ayant porté sur les effets des ultrasons de basses fréquences sur la composition de paille de riz (Yu et al., 2009). D'après certains auteurs, la puissance électrique et la durée d'irradiation sont des paramètres primordiaux pour pouvoir observer un effet des ultrasons sur la dégradation de la matière lignocellulosique et, notamment, la libération de monosaccharides constitutifs (Karimi et al., 2014). Dans le cas de ces travaux de thèse, il est possible que la puissance ultrasonore et la durée d'extraction n'aient pas été suffisamment élevées pour générer une altération des broyats de sarments et de souches de vigne.

Ces derniers paragraphes ont permis de montrer que le procédé d'extraction utilisé pour générer des extraits bruts de coproduits viticoles n'entraînait pas de modification de leur composition en polymères structuraux. Ces résultats sont encourageants car ils signifient qu'il est possible d'utiliser le résidu après extraction de la même manière que la biomasse brute. Des travaux ont démontré que des matériaux composites élaborés avec des fibres de sarments étaient davantage biodégradables si le coproduit avait été préalablement extrait au méthanol (David et al., 2020). Les fibres de sarments sont d'ores et déjà valorisées par la société Vitis Valorem, notamment, pour la fabrication de matériel viticole biosourcé (Vitis Valorem, 2020). D'autre part, la société Ecocep a inventé une caisse à vendanger dont le matériau est composé de 30 % de bois de vigne ainsi qu'un coffret de bouteille de vin à base de 100 % de souches de vigne (Ecocep, 2020). Tous ces exemples sont autant de possibilités à explorer pour valoriser les résidus d'extraction.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les conditions les plus optimales pour extraire deux composés d'intérêt, le (*E*)-resvératrol (Rsv) et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf), à partir de coproduits viticoles. Ces conditions ont été étudiées grâce à la méthodologie des plans d'expériences, qui a permis un gain de temps et d'énergie considérable par rapport aux

méthodes usuelles. Davantage de précision a pu être apportée à certaines tendances observées dans la littérature. Pour l'extraction des deux composés d'intérêt, les paramètres les plus impactants et leur niveaux optimaux sont la température : 84,5 °C, la proportion d'éthanol du mélange éthanol/eau utilisé comme solvant : 80:20 (v/v), le ratio solvant/broyat : 30 mL.g<sup>-1</sup> et la granulométrie du broyat : 0,5 mm. Ces résultats sont cohérents avec les principes de diffusion dans un système solide-liquide, décrits dans le **CHAPITRE I**. Le procédé résultant a été comparé à une méthode d'activation non-conventionnelle impliquant les ultrasons. Aucun effet significatif des paramètres ultrasonores n'a été mis en évidence dans les conditions testées. Contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, l'utilisation des ultrasons n'entraîne pas d'amélioration des rendements d'extraction. Les conditions d'extraction optimales ont été utilisées pour déterminer les teneurs en Rsv et en Vf de sarments et de souches de vigne des Pays de Savoie. Il a été mis en évidence que les coproduits de Jacquère et de Mondeuse étaient une source intéressante pour l'obtention des deux stilbènes. D'une part, ces deux cépages présentent des teneurs en Rsv et en Vf du même ordre de grandeur que les valeurs hautes de la littérature. D'autre part, ils représentent plus de 50 % de la surface viticole des Pays de Savoie, leur culture générant ainsi des quantités de biomasse considérables sur le territoire. Les propriétés antifongiques des extraits de ces sarments et souches de vigne ont pu être mises en évidence sur deux pathogènes responsables de maladies viticoles, et en particulier pour les souches de vigne. Des investigations sont en cours afin d'identifier les composés responsables de ces activités. Les effets de différents paramètres indépendants du procédé d'extraction ont pu être observés au cours de ces travaux. Entre autres, la durée de stockage semble être un moyen prometteur pour augmenter les teneurs en Rsv et en Vf de sarments. Il est envisageable que les performances antifongiques des extraits dépendent aussi de ce type de paramètres. La durée de stockage n'étant pas le seul facteur induisant la biosynthèse des stilbènes, d'autres facteurs maîtrisables en aval de la collecte des coproduits pourraient être étudiés, tels que la température et l'humidité relative de la pièce de stockage, l'exposition aux UV, etc. (Gorena et al., 2014; Houillé et al., 2015a; Guerrero et al., 2016b; Billet et al., 2018b). D'autre part, davantage de recherches de ce type pourraient également être engagées sur les souches de vigne. Outre l'intérêt porté aux propriétés antifongiques de leurs extraits, elles demeurent moins bien renseignées dans la littérature et sont, pour des raisons phytosanitaires qui nécessitent leur extraction des parcelles viticoles, un gisement à valoriser pérenne contrairement aux sarments qui peuvent être utilisés comme amendement. Enfin, les proportions en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles des sarments et des souches de vigne demeurant inchangées avant et après extraction, des pistes de valorisations des résidus de biomasse post-extraction ont été proposées sur la base des données disponibles dans la littérature portant sur la caractérisation de la biomasse brute.



## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

---

La France a été à plusieurs reprises saisie par la Cour de justice de l'Union Européenne pour non-respect des normes en vigueur au niveau européen et pour non-respect de son obligation de protéger ses citoyens contre la mauvaise qualité de l'air. Les émissions polluantes proviennent de sources multiples, nécessitant, pour les réduire, de réglementer les activités de nombreux secteurs. Actuellement, les circulaires interministérielles du 18 Novembre 2011 et du 11 Février 2014 autorisent partiellement le brûlage à l'air libre des coproduits agricoles en France pour des raisons sanitaires et agronomiques. Depuis fin 2017, la réglementation en vigueur en Pays de Savoie interdit cette pratique sur ce territoire. En effet, les vallées savoyardes concentrent de nombreuses activités anthropiques (urbanisation, transport, agriculture...) et sont régulièrement sujettes aux épisodes de pollution aux particules fines en période hivernale, notamment en raison des conditions topographiques et météorologiques de ces vallées.

Le premier objectif de cette thèse était d'évaluer l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles sur la qualité de l'air en Pays de Savoie. D'après l'inventaire des gisements réalisé au début de ces travaux, près de 30 % de la masse de sarments générés sur le territoire seraient brûlés à l'air libre. Cette proportion est du même ordre de grandeur que celle déterminée en Bourgogne (Atmo AURA, 2011). La part de souches de vigne brûlées à l'air libre serait inférieure à 10 % et celle des coproduits de pépinières viticoles serait de l'ordre de 40 %. A notre connaissance, cette enquête est la première à donner une estimation de l'étendue de la pratique de combustion à l'air libre pour ce type de résidus agricoles et pour ce territoire.

Les facteurs d'émissions (FE) des espèces gazeuses et particulaires générées par cette pratique ont été estimés pour trois types de coproduits viticoles : les sarments, les souches de vigne et les écarts de tri des pépinières viticoles. Les prélèvements ont été réalisés grâce à un pilote d'échantillonnage des fumées équipé d'un système de dilution et qui était placé au milieu des vignobles des Pays de Savoie, dans les conditions atmosphériques hivernales des vallées pré-alpines. Les FE obtenus à partir de cette méthodologie de prélèvements sont de 1203-1663 g.kg<sup>-1</sup> pour le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de 144-154 g.kg<sup>-1</sup> pour le monoxyde de carbone (CO), de 1,3-2,7 g.kg<sup>-1</sup> pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et de 15,5-29,5 g.kg<sup>-1</sup> pour les particules totales (TSP). Les particules fines (PM<sub>2,5</sub>) et ultrafines (PM<sub>1</sub>) représentent entre 66 % et 99 % de la masse de TSP en fonction du coproduit viticole brûlé.

L'analyse chimique des TSP a également permis d'accéder à la composition des particules et de déterminer la part de la fraction carbonée (carbone organique et élémentaire), de la fraction ionique inorganique, des monosaccharides anhydres, des méthoxyphénols, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des alcanes. Des signatures chimiques spécifiques au coproduit viticole brûlé ont pu être mises en évidence. L'ensemble des résultats obtenus au cours de ces travaux est cohérent avec les valeurs générales d'émissions de combustion à l'air libre de biomasse mais, face au manque de données comparatives pour ce

type de coproduits, davantage d'investigations seraient nécessaires. L'aspect modulable du dispositif d'échantillonnage, élaboré au laboratoire et utilisé pour ces travaux de thèse, offre la possibilité de renouveler les essais dans des conditions variables (conditions climatiques, nature de la biomasse, etc.) et de modifier relativement facilement le facteur de dilution des fumées. Ainsi, de prochaines expérimentations pourront être menées afin, notamment, d'évaluer le devenir des émissions particulaires de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles avec la dilution et de compléter les résultats obtenus.

Il est intéressant de noter que les FE déterminés au cours de cette thèse, notamment pour les TSP, les  $PM_{10}$  et le CO, sont du même ordre de grandeur que ceux de brûlage de bois dans des appareils de combustion anciens (généralement en foyers ouverts) et dont les FE moyens sont de l'ordre de 17-17,3  $g.kg^{-1}$  pour les particules et de 126,3  $g.kg^{-1}$  pour le CO (US-EPA, 1995; ADEME, 2016b; Albinet et al., 2021). Cette comparaison est rendue possible car le foyer utilisé pour ces travaux de thèse est ouvert et les prélèvements ont été réalisés en conditions canalisées. Or, en France depuis 2000, la mise en place du label « Flamme Verte » promeut la conception d'appareils de chauffage plus performants et donc moins polluants que les foyers utilisés jusqu'au début du XXI<sup>ème</sup> siècle. Les FE des appareils récents (depuis 2018) labélisés Flamme verte 6 et 7 étoiles sont, de ce fait, très largement inférieurs. Ainsi, la combustion à l'air libre de coproduits viticoles est une source importante de pollution de l'air.

Suite à l'interdiction de brûlage à l'air libre de cette biomasse en Pays de Savoie, la valorisation chimique a été envisagée comme alternative à cette pratique. Le second axe de ces travaux de thèse a ainsi porté sur les premières estimations des teneurs de (*E*)-resvératrol (Rsv) et de (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf), deux composés à haute valeur ajoutée, dans les coproduits viticoles les plus représentatifs du terroir savoyard : les sarments et les souches de Jacquère et de Mondeuse. Le Rsv et la Vf sont des composés de type stilbénolide particulièrement étudiés en raison de leurs propriétés antioxydantes, anticancéreuses, antifongiques, etc., et présents dans tous les coproduits de la vigne (Billard et al., 2002; Privat et al., 2002; Romain et al., 2012; Schnee et al., 2013a). Les travaux présentés dans ce manuscrit montrent que les coproduits viticoles des Pays de Savoie sont une source de Rsv et de Vf aussi intéressante que les sarments de Pinot Noir, cépage connu pour être particulièrement riche en ces deux composés. En effet, les teneurs mesurées dans les sarments et les souches de Jacquère et de Mondeuse sont de l'ordre de 2500-4100  $mg_{(Rsv)}.kg^{-1}$  et de 1700-5300  $mg_{(Vf)}.kg^{-1}$  en fonction du coproduit et du cépage tandis que, d'après la littérature, les sarments de Pinot Noir contiennent en moyenne 3200  $mg_{(Rsv)}.kg^{-1}$  et 1700  $mg_{(Vf)}.kg^{-1}$  (Karacabey et Mazza, 2008; Rayne et al., 2008; Vergara et al., 2012; Lambert et al., 2013; Sáez et al., 2018). L'effet de la durée de stockage sur l'accumulation de Rsv dans les sarments, connu de la littérature et confirmé par ces travaux de thèse, montre qu'il est possible de multiplier par deux les teneurs en Rsv en quelques mois (Gorena et al., 2014; Houillé et al., 2015b). La biosynthèse des stilbènes par la vigne étant activée en réponse à divers stress (UV, stress hydrique, infection, etc.), ce phénomène ouvre la voie à de nombreuses pistes d'investigation, afin d'augmenter leurs teneurs, en particulier

pour les souches de vigne pour lesquelles de telles expérimentations n'ont pas encore été menées.

Ces travaux ont également permis, grâce à la méthodologie des plans d'expériences, de consolider les connaissances concernant l'impact de différents paramètres d'extraction, tels que la température, la composition du solvant, la granulométrie du broyat, etc., sur les masses de stilbènes extraites. Ces conditions optimisées, ont été utilisées pour déterminer plus précisément les teneurs en Rsv et en Vf des sarments et des souches de vignes savoyardes. Cette étude a aussi mis en évidence que l'utilisation d'ultrasons n'améliorait pas les rendements d'extraction. Néanmoins, des expérimentations complémentaires pourront être menées, notamment en élargissant l'intervalle de puissances acoustiques étudiées, afin peut-être d'observer un effet des ultrasons sur la dégradation de la matière végétale (Chemat et al., 2017). Le cas échéant, des analyses de microscopie pourraient également permettre d'observer ce phénomène.

Ces trois années de thèse se sont terminées par une collaboration entre le laboratoire et l'Agroscope, un centre de recherche suisse spécialisé, entre autres, dans la protection phytosanitaire de la vigne. Les résultats qui en découlent ont mis en évidence la présence d'un ou plusieurs composés inhibiteurs du développement des pathogènes responsables du mildiou et de la pourriture grise chez la vigne, dans les extraits de sarments et de souches de vignes savoyardes. Ces observations sont en accord avec divers travaux de la littérature mais nécessitent davantage d'investigations pour déterminer si les propriétés antifongiques des extraits sont dues à des composés connus, notamment certains stilbènes, ou à des molécules non identifiées à ce jour (Schnee et al., 2013a; Gabaston et al., 2017).

En combinant l'intégralité des résultats obtenus au cours de cette thèse, un bilan annuel des retombées de l'interdiction de la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles, propre aux Pays de Savoie a pu être dressé. Avant son interdiction sur le territoire, il a été estimé que le brûlage à l'air libre concernait 1110 t de coproduits viticoles. Cette pratique générait ainsi près de 17 t de particules ultrafines (PM<sub>1</sub>), ayant la capacité de pénétrer les voies respiratoires profondes et constituées d'espèces cancérigènes, telles que le benzo[a]pyrène. De plus, 1600 t de CO<sub>2</sub>, un des gaz à effet de serre, et des quantités considérables d'autres composés néfastes pour la santé et l'environnement, tels que du CO ou des NOx, étaient également émises. Les sarments contribuent à hauteur de 76 % de la masse de coproduits viticoles brûlés à l'air libre. Les souches de vigne sont très peu concernées par cette pratique mais, pour des raisons sanitaires, elles nécessitent tout de même d'être extraites des parcelles viticoles après leur arrachage. En ne considérant que la part de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse brûlée à l'air libre, ces deux coproduits permettraient cependant d'obtenir potentiellement au moins 2,5 t de stilbènes (Rsv et Vf) chaque année. Ces estimations correspondent à des masses brutes et une évaluation des pertes engendrées par les étapes de purification des deux composés serait à prendre en considération pour évaluer plus

précisément les quantités de Rsv et de Vf récupérables. D'autre part, les extraits obtenus à partir des sarments et des souches de vigne pourraient, à terme, permettre d'élaborer de nouveaux produits phytosanitaires bio-sourcés et utilisables en viticulture. Le résidu obtenu après extraction pourrait, quant à lui, entrer dans la composition de matériaux bio-sourcés, utilisables comme fourniture viticole notamment (Ecocep, 2020; Vitis Valorem, 2020).

Ce bilan, s'inscrivant dans une démarche d'économie circulaire, pourra être présenté à la filière viticole locale afin d'engager une réflexion commune sur la mise en place d'une filière de valorisations en cascade des sarments et des souches de vigne sur le territoire. Ainsi, un modèle économique, auquel la profession viticole pourrait éventuellement participer financièrement et humainement, pourra également être discuté. D'autre part, une analyse de cycle de vie (ACV) pourra être conduite afin d'évaluer la viabilité économique et environnementale de la filière mise en place. A ce titre, les facteurs d'émissions du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles définis au cours de ces travaux de thèse viendront compléter la base de données utilisées par les spécialistes en ACV.

Il est envisageable que les résultats présentés dans ce manuscrit puissent être utilisés par les agences de qualité de l'air pour dresser des bilans de l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles et ainsi motiver les politiques publiques à prendre des mesures plus restrictives sur le territoire français à l'égard de cette pratique. En effet, les FE utilisés jusqu'à présent pour caractériser ses émissions étaient largement sous-estimés par rapport aux valeurs obtenues au cours de ces travaux (Atmo AURA, 2011).

La valorisation des coproduits de pépinières viticoles n'a pas été envisagée au cours de ces travaux en raison des problématiques liées à la présence de paraffine et de terre résiduelle. Toutefois, dans le cadre du projet VITIVALO, une étude a été menée en collaboration avec la plateforme de compostage de Grand Chambéry en Savoie afin de déterminer la validité, d'un point de vue réglementaire, du compost produit à partir des différents coproduits viticoles. Les résultats montrent que l'ensemble de cette biomasse, y compris les coproduits de pépinières viticoles, est utilisable en mélange avec d'autres résidus végétaux pour l'élaboration de compost industriel.

De manière générale, un retour au sol de la matière organique est préconisé, lorsque cela n'est pas contre-indiqué pour des raisons sanitaires, afin de préserver la qualité du sol de culture. Toutefois, l'utilisation importante de produits phytosanitaires, et notamment du cuivre, en viticulture pose la question de leur accumulation dans le sol. Une étude menée dans le cadre du projet VITIVALO sur la commune de la Motte-Servolex (73290, Savoie, France) a montré que des parcelles amendées avec du broyat de coproduits viticoles présentaient des teneurs importantes en cuivre par rapport à celles où de la paille ou du fumier avaient été incorporés. La valorisation de la biomasse, dont les coproduits agricoles, est par ailleurs vivement encouragée par l'Union Européenne (Directive Européenne 2009/28/CE). Les

résultats obtenus dans le cadre de cette thèse pourraient inciter à développer davantage de filières de valorisation des résidus de la vigne et contribuer au changement progressif des pratiques viticoles.



## SECTION EXPERIMENTALE

---

<b>PARTIE 1 - Pollution atmosphérique émise par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles .....</b>	<b>183</b>
A. Prélèvement des émissions.....	183
A.1. Dispositif d'échantillonnage .....	183
A.1.1. Présentation générale.....	183
A.1.2. Eléments essentiels pour les calculs des facteurs d'émissions.....	184
A.2. Localisation et période de prélèvement .....	185
A.3. Coproduits viticoles testés.....	185
A.4. Protocole de mise à feu.....	186
A.5. Mesures en ligne.....	186
A.5.1. Emissions gazeuses.....	186
A.5.2. Emissions particulières.....	186
A.5.2.1. Particules totales (TSP).....	186
A.5.2.2. Particules fines (PM).....	187
B. Caractérisation chimique des particules totales.....	187
B.1. Solvants et solutions standards.....	187
B.2. Mesure gravimétrique des particules totales .....	187
B.3. Traitement des filtres collecteurs de TSP .....	187
B.3.1. Détermination de la fraction carbonée .....	187
B.3.2. Extraction de la fraction soluble dans l'eau.....	188
B.3.3. Extraction de la fraction insoluble dans l'eau .....	188
B.4. Protocoles d'analyses des extraits.....	189
B.4.1. Analyse des monosaccharides anhydres et des polyols.....	189
B.4.2. Analyse des HAP non-substitués.....	189
B.4.1. Analyse des autres composés organiques.....	189
B.4.2. Analyse de la fraction ionique .....	191
C. Expression des résultats .....	191
C.1. Masse des combustibles .....	191
C.2. Facteurs d'émissions et efficacité de combustion.....	191
C.2.1. Particules totales.....	191
C.2.2. Particules fines .....	192
C.2.3. Gaz .....	192
C.2.4. Efficacité de combustion.....	193
C.3. Composés des particules totales .....	193
C.4. Tests statistiques .....	194
<b>PARTIE 2 - Valorisation chimique des sarments et des souches de vigne .....</b>	<b>194</b>
A. Analyses chimiques.....	194
A.1. Solvants et solutions standards.....	194
A.2. Correction des masses de stilbènes extraites d'après le taux d'humidité des coproduits viticoles.....	194

A.3.	Identification et quantification du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine.....	194
A.4.	Constitution chimique de la biomasse en polymères structuraux.....	195
B.	Etude préliminaire des teneurs en ( <i>E</i> )-resvératrol et en ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine des coproduits viticoles des Pays de Savoie.....	196
B.1.	Biomasse viticole.....	196
B.2.	Impact de la durée de stockage.....	196
B.3.	Impact de l'âge de la vigne.....	196
B.4.	Procédé d'extraction.....	196
C.	Optimisation du procédé d'extraction du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine à partir de coproduits viticoles.....	196
C.1.	Méthodologie des plans d'expériences.....	196
C.1.1.	Biomasse viticole.....	196
C.1.2.	Construction et validation du plan d'expériences.....	197
C.1.3.	Réalisation des essais.....	197
C.2.	Etude de l'impact des ultrasons sur l'extraction du ( <i>E</i> )-resvératrol et de la ( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments et de souches de vigne.....	199
C.2.1.	Biomasse viticole.....	199
C.2.2.	Equipement ultrasonore.....	199
C.2.2.1.	Ultrasons de basses fréquences.....	199
C.2.2.2.	Ultrasons de hautes fréquences.....	199
C.2.2.3.	Détermination de la puissance acoustique volumique par mesures calorimétriques.....	199
C.2.3.	Extractions en conditions ultrasonores.....	200
C.2.4.	Extractions en conditions silencieuses.....	200
C.3.	Estimation des teneurs du gisement 2018-2019.....	201
C.3.1.	Biomasse viticole.....	201
C.3.2.	Procédé d'extraction.....	201
D.	Tests des propriétés antifongiques.....	201
D.1.	Essais à partir d'extraits bruts.....	201
D.1.1.	Préparation des extraits bruts.....	201
D.1.2.	Essais sur <i>Plasmopara viticola</i> .....	201
D.1.2.1.	Préparation des solutions de traitement.....	201
D.1.2.2.	Procédure de traitement et d'inoculation.....	202
D.1.3.	Essais sur <i>Botrytis cinerea</i> .....	202
D.1.3.1.	Préparation des solutions de traitement.....	202
D.1.3.2.	Procédure de traitement et d'inoculation.....	202
D.2.	Essais à partir des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse.....	202
D.2.1.	Fractionnement de l'extrait brut de souches de Mondeuse.....	202
D.2.2.	Essais sur <i>Botrytis cinerea</i> et sur <i>Plasmopara viticola</i> .....	203
E.	Tests statistiques.....	203

## SECTION EXPERIMENTALE

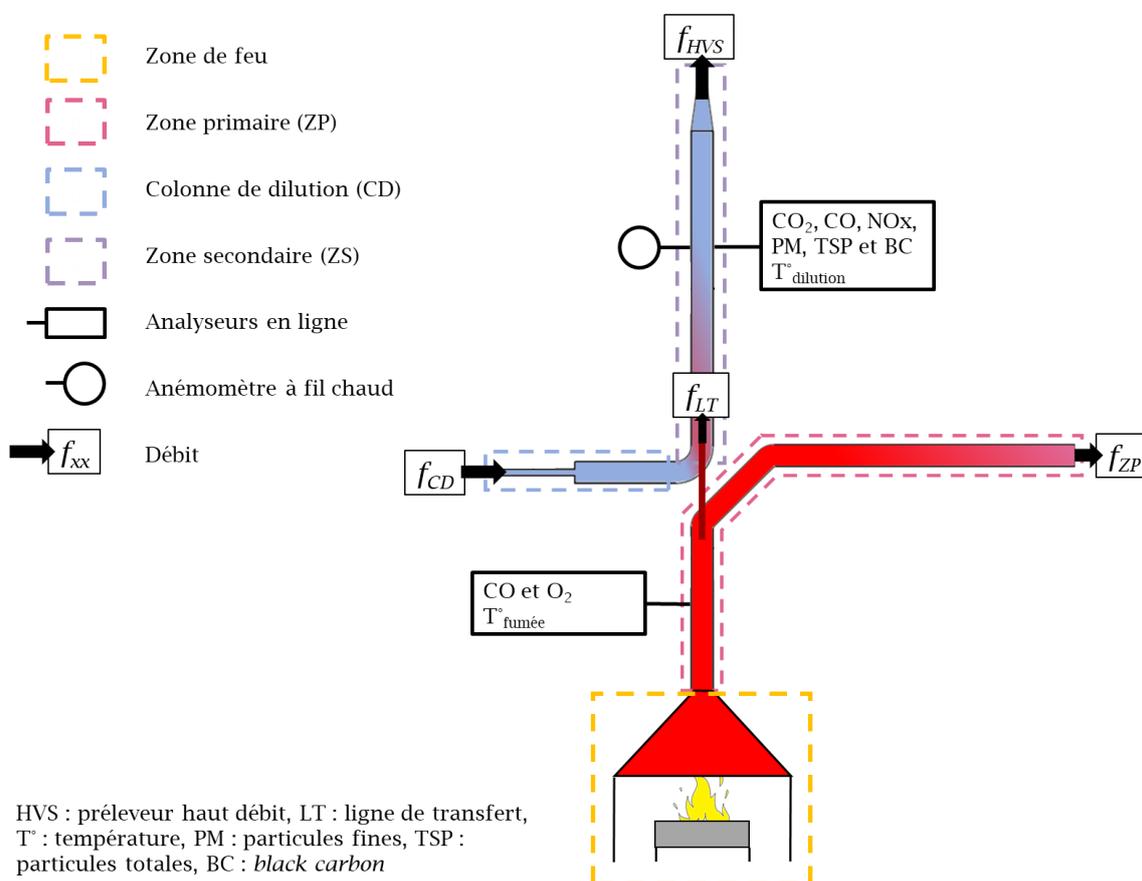
### PARTIE 1 - POLLUTION ATMOSPHERIQUE EMISE PAR LE BRULAGE A L'AIR LIBRE DES COPRODUITS VITICOLES

#### A. Prélèvement des émissions

##### A.1. Dispositif d'échantillonnage

###### A.1.1. Présentation générale

Le dispositif d'échantillonnage utilisé dans ces travaux pour prélever les émissions de combustion à l'air libre des coproduits viticoles a été conçu au Laboratoire EDYTEM. Sa représentation schématique est donnée sur la **Figure 61**.



**Figure 61.** Schéma du dispositif d'échantillonnage des fumées utilisé dans ces travaux.

Davantage d'informations sur ses dimensions sont disponibles en ANNEXES (**Figure A1**). Une publication scientifique relatant la caractérisation du dispositif est actuellement en cours de rédaction. Son fonctionnement global est le suivant :

- 1) Les fumées émises par la combustion dans la zone de feu sont canalisées dans la zone primaire (ZP) grâce à l'aspiration d'une turbine située en sortie de la ZP. Un analyseur en

ligne de CO et un anémomètre, placés dans la ZP, permettent de connaître la concentration en CO et la température des fumées primaires ;

- 2) Une fraction de ces émissions primaires est transférée dans la zone secondaire (ZS) grâce à une ligne de transfert entre la ZP et la ZS ;
- 3) Dans la ZS, les fumées primaires sont diluées 26 fois en moyenne grâce à l'apport d'air ambiant par une colonne de dilution (CD). Cet apport est possible grâce au flux imposé par un préleveur haut débit (HVS), relié à l'extrémité de la ZS.

Les émissions diluées sont alors analysées grâce à des analyseurs en ligne de CO<sub>2</sub>, de CO, de NOx et de particules fines (PM). Leur température est également connue grâce à un anémomètre. Un filtre en fibre de tissu quartz placé au sommet de la ZS permet de collecter les particules totales (TSP). Le dispositif a été élaboré et optimisé par une approche associant la modélisation des phénomènes d'écoulement et la réalisation en parallèle d'essais réels. Sa conception devait satisfaire plusieurs paramètres :

- Un fractionnement des fumées vers la zone de dilution réalisé dans des conditions isocinétiques afin d'assurer un échantillonnage correct des particules émises ;
- Un temps de résidence (2 s) des émissions dans la ZS et un abaissement de la température (proche de la température ambiante) avant leur prélèvement suffisants pour obtenir des échantillons représentatifs de conditions ambiantes ;
- Un facteur de dilution stable et maîtrisé entre les essais de combustion successifs.

### A.1.2. Éléments essentiels pour les calculs des facteurs d'émissions

Plusieurs éléments propres au dispositif d'échantillonnage sont à prendre en considération pour permettre les calculs des divers facteurs d'émissions (FE) des polluants analysés. Les termes essentiels sont :

- Le facteur de dilution  $F_D$  : il permet d'accéder à la composition gazeuse (CO<sub>2</sub> et NOx en l'occurrence) des fumées primaires en l'absence d'analyseurs dans la ZP ;
- Le facteur de prélèvement  $F_{prélév.}$ , à partir duquel peuvent être estimées les émissions particulaires totales ;
- Le débit de la colonne de dilution  $f_{CD}$  : il permet de corriger les émissions particulaires avec les concentrations ambiantes.

Ces valeurs sont calculées à chaque essai de combustion et permettent d'accéder aux facteurs d'émissions des gaz et particules analysés.

Pour la suite, les débits sont exprimés en m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> et dénommés " $f_x$ " où  $x$  est la partie du dispositif où a été estimé le débit. Les abréviations utilisées sont celles indiquées sur la **Figure 61**.

Le débit des analyseurs en ligne dans la ZS est négligeable par rapport au débit de la CD ( $f_{analyseurs}/f_{CD} < 1\%$ ). Ainsi :

$$f_{HVS} = f_{CD} + f_{LT} \quad (11)$$

Et,

$$F_D = \frac{[CO]_{mass.ZP}}{[CO]_{mass.ZS}} = \frac{f_{HVS}}{f_{LT}} \quad (12)$$

Avec  $F_D$  le facteur de dilution défini comme étant le ratio des concentrations massiques de CO corrigées en température (d'après la loi des gaz parfaits) entre la ZP et la ZS.  $F_D$  est calculé pour chaque minute et moyenné pour chaque essai. En raison des incertitudes liées aux mesures de CO à faibles concentrations, les valeurs  $F_D$  des trois premières et des trois dernières minutes de chaque essai ont systématiquement été écartées.  $F_D$  représente aussi le ratio entre les débits du HVS et de la LT.  $f_{CD}$  est connu grâce à un compteur volumétrique placé au début de la CD alors que  $f_{HVS}$  et  $f_{LT}$  sont inconnus. Cependant, la combinaison des équations (11) et (12) donne :

$$f_{LT} = \frac{f_{CD}}{F_D - 1} \quad (13)$$

Et enfin,

$$F_{prélèv.} = \frac{f_{ZP}}{f_{LT}} \quad (14)$$

$f_{ZP}$  est connu grâce à la calibration de la turbine générant le flux dans la ZP.

Par ces méthodes, le facteur de dilution et le facteur de prélèvement ont pu être évalués systématiquement à chaque essai. Les valeurs moyennes obtenues sont de  $26 \pm 3$  et  $288 \pm 34$  pour  $F_D$  et  $F_{prélèv.}$  respectivement.

## A.2. Localisation et période de prélèvement

Le site de prélèvement se situait à Saint-Pierre-d'Albigny (73250, Savoie, France, 45°33'37.3"N 6°09'38.5"E) en milieu rural et à proximité des vignes et des montagnes. La campagne de prélèvement s'est déroulée en Février 2020.

## A.3. Coproduits viticoles testés

Les coproduits viticoles ont été généreusement donnés par les viticulteurs et pépiniéristes viticoles aux alentours. Trois types de biomasses ont été testés : des sarments avec un taux d'humidité de 40-50 %, des souches de vigne à 20 % d'humidité et des écarts de tri de pépinières viticoles (ETPV) à 50 % d'humidité. Les taux d'humidité ont été vérifiés à chaque journée d'essais grâce à un hygromètre. Il a été estimé, par mesure gravimétrique, que les ETPV étaient constitués de 6 % massiques de paraffine résiduelle.

## A.4. Protocole de mise à feu

Pour chaque essai de combustion, 1 kg (masse fraîche) de coproduits à tester a été taillé au dimension du contenant accueillant le foyer (60 × 60 cm) et déposé sur sa charge d'allumage respective. Le feu a ensuite été initié par le bas du foyer, à l'aide d'un briquet ou d'un chalumeau.

La charge d'allumage n°1 (pour les sarments et les ETPV) est constituée de : quatre briquettes (~ 50 g) de bois compressé (marque Domédia) + 200 g de sarments secs (10 % d'humidité) + ~ 5 cL de bioéthanol (marque Domédia).

La charge d'allumage n°2 (pour les souches de vigne) est quant à elle constituée de : quatre briquettes (~ 50 g) de bois compressé (marque Domédia) + 200 g de sarments secs (10 % d'humidité) + 800 g de souches de vigne sèches (10 % d'humidité) + ~ 5 cL de bioéthanol (marque Domédia).

## A.5. Mesures en ligne

### A.5.1. Emissions gazeuses

Les concentrations en CO<sub>2</sub>, en CO et en NO<sub>x</sub> ont été mesurées en continu sur une journée d'essais. Un analyseur ThermoFisher Scientific, modèle 42i, a été utilisé pour la mesure des NO<sub>x</sub> dans la ZS, un analyseur Testo, modèle 330, a été utilisé pour mesurer le CO et la température dans la ZP et un analyseur Envea, modèle CO12e, a été utilisé pour la mesure CO/CO<sub>2</sub> dans la ZS. Un anémomètre à fil chaud placé dans la ZS a permis de connaître la température des fumées diluées. La température et la pression ambiantes ont été données par la station météo la plus proche (73800 Montmélian, Savoie, France), située à 13 km du site de prélèvement.

### A.5.2. Emissions particulières

#### A.5.2.1. Particules totales (TSP)

Le prélèvement des particules totales (TSP) a été réalisé avec des filtres en fibre de tissu quartz (PALLFLEX, Ø 150 mm, surface impactée 153,9 cm<sup>2</sup>), préalablement calcinés (5 h à 525 °C) et pesés. Les filtres ont été conservés dans des feuilles d'aluminium dans un sac plastique fermé jusqu'à leur utilisation.

**TSP de combustion de biomasse.** Pour chaque essai de brûlage, un filtre a été placé au sommet de la ZS et retiré à la fin de l'essai.

**TSP de l'air ambiant.** Trois prélèvements des TSP de l'air ambiant, de deux à quatre jours chacun, ont été réalisés afin de connaître sa composition et pouvoir déduire à chaque essai la part des émissions particulières provenant de l'air de dilution. Un préleveur haut-débit de type DH-77 (30 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) muni d'un filtre en fibre de tissu quartz a été utilisé pour échantillonner les TSP de l'air ambiant. La concentration ambiante en TSP du site de prélèvement a été estimée à 12,8 ± 1,4 µg.m<sup>-3</sup> en moyenne.

### A.5.2.2. Particules fines (PM)

Le suivi des concentrations massiques des particules fines émises ( $PM_{15}$ ,  $PM_{10}$ ,  $PM_4$ ,  $PM_{2,5}$  et  $PM_1$ ) a été effectué grâce à un analyseur photométrique TSI EDT-DRX Environmental de type Dust-Trak™ relié à la ZS. Trois prélèvements de l'air ambiant, de deux à quatre jours chacun, ont également été réalisés pour déduire à chaque essai la part des émissions particulaires provenant de l'air de dilution. La concentration moyenne en PM de l'air ambiant a été estimée à  $10,6 \pm 1,9 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $PM_{15}$ ,  $10,3 \pm 1,8 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $PM_{10}$ ,  $9,6 \pm 1,7 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $PM_4$ ,  $9,3 \pm 1,7 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $PM_{2,5}$  et  $8,9 \pm 1,7 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les  $PM_1$ .

## B. Caractérisation chimique des particules totales

### B.1. Solvants et solutions standards

Tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable et tous étaient de grade analytique. Des solutions de standards commerciaux composées des différents congénères ont été préparées pour doser les espèces chimiques. De l'eau ultrapure a systématiquement été utilisée pour les analyses.

### B.2. Mesure gravimétrique des particules totales

La masse de TSP collectées pour chaque essai de combustion a été estimée par mesure gravimétrique des filtres en fibre de tissu quartz. Avant et après utilisation, tous les filtres ont été laissés au dessiccateur 24 h afin d'éliminer l'excès d'humidité. Chaque filtre a été pesé trois fois (avant et après utilisation) à l'aide d'une microbalance (précision 0,00001 g) à température et humidité relative constantes (20 °C, 33 %) avec au moins 24 h passées au dessiccateur entre chaque pesée. La variabilité expérimentale liée à la pesée a été estimée à 3 %. La différence entre les masses d'un filtre avant et après son utilisation a été considérée comme la masse totale de TSP impactée sur le filtre pendant l'essai (notée  $m_{TSP_{ZS}}$ ) et utilisée pour l'estimation des facteurs d'émissions des TSP. Après la dernière pesée, des poinçons des filtres de 1 cm<sup>2</sup> et 1,5 cm<sup>2</sup> ont été prélevés en vue des différentes analyses de spéciation chimique des TSP, incluant des poinçons de réserve pour la réalisation d'analyses complémentaires, dont celle des métaux. L'ensemble a été conservé à -20 °C jusqu'à utilisation.

### B.3. Traitement des filtres collecteurs de TSP

#### B.3.1. Détermination de la fraction carbonée

Les poinçons de 1 cm<sup>2</sup> des filtres collecteurs de TSP ont été envoyés à l'IGE pour la détermination simultanée du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) par mesure thermo-optique avec un analyseur EC/OC Sunset Lab. Le programme de montée en température, EUSAAR2 (Cavalli et al., 2010), est présenté dans le **Tableau 22**.

**Tableau 22.** Programme de montée en température utilisé pour la détermination du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC).

Durée totale de l'analyse : 19 min 25 s	
Analyse de l'OC, 100 % d'hélium	
Palier 1	120 s, 200 °C
Palier 2	150 s, 300 °C
Palier 3	180 s, 450 °C
Palier 4	180 s, 650 °C
Analyse de l'EC, 100 % d'oxygène	
Palier 5	120 s, 500 °C
Palier 6	120 s, 550 °C
Palier 7	70 s, 700 °C
Palier 8	80 s, 850 °C

### B.3.2. Extraction de la fraction soluble dans l'eau

Les poinçons de 1,5 cm<sup>2</sup> des filtres collecteurs de TSP ont été envoyés à l'IGE pour extraction et analyses de la fraction des TSP soluble dans l'eau. Pour obtenir cette fraction, les poinçons ont été vortexés 30 min dans 15 mL d'eau ultrapure puis filtrés (Acrodisc, 0,22 µm).

### B.3.3. Extraction de la fraction insoluble dans l'eau

Le reste des filtres a été traité au Laboratoire EDYTEM pour en extraire la fraction des TSP insoluble dans l'eau. L'extraction a été réalisée à l'aide d'un extracteur sous pression et température Dionex, modèle ASE 200 selon les programmes présentés dans le **Tableau 23**. A la fin des programmes, les différentes fractions d'une même extraction ont été rassemblées et l'extrait total a été évaporé sous flux d'azote. Son volume a ensuite été complété jusqu'à 1 mL avec de l'acétone avant filtration (PTFE, 0,22 µm).

**Tableau 23.** Programmes d'extraction des filtres collecteurs des TSP à l'aide d'un extracteur sous pression et température (ASE).

Paramètres	1 <sup>er</sup> programme	2 <sup>ème</sup> programme
Solvants (v/v)	Méthanol/dichlorométhane 1:9	Acétone/dichlorométhane 1:1
Pression (bar)	100	100
Température (°C)	100	100
Chauffage (min)	5	5
Phase statique (min)	5	5
Volume de rinçage (% de la cellule)	10	10
Purge (s)	60	60
Nombre de cycles	2	1

## B.4. Protocoles d'analyses des extraits

### B.4.1. Analyse des monosaccharides anhydres et des polyols

Les monosaccharides anhydres issus de la fraction des TSP soluble dans l'eau, ont été analysés à l'IGE par chromatographie liquide à haute performance Dionex, modèle ICS5000+, équipée d'un détecteur ampérométrique pulsé du même modèle. Leur séparation a été réalisée sur une colonne Metrostep Carb2 en mode isocratique avec 30 mM d'hydroxyde de sodium et 0,6 mM d'acétate de sodium (Waked et al., 2014; Chevrier, 2016). Les monosaccharides analysés sont le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan.

### B.4.2. Analyse des HAP non-substitués

Les HAP non-substitués, issus de la fraction des TSP insoluble dans l'eau, ont été analysés au Laboratoire EDYTEM par chromatographie liquide à haute performance Perkin Elmer, modèle Série 200, équipée d'un détecteur par fluorescence, modèle Série 200a. L'éluion des composés a été réalisée sur colonne en phase inverse (Macherey Nagel Nucleosil 100-5 C18 PAH, 250 × 4,6 mm, 5 µm).

Avant analyse, chaque extrait a été évaporé sous flux d'azote et complété avec 1 mL de méthanol. Les solvants d'éluion étaient du méthanol (A) et de l'eau (B). Le programme d'éluion était comme suit : 80 % A 1 mL.min<sup>-1</sup> (0-2 min), de 80 % à 83 % A 1 mL.min<sup>-1</sup> (2-17 min), de 83 % à 90 % A 1 mL.min<sup>-1</sup> (17-22 min), de 90 % à 100 % A 1 mL.min<sup>-1</sup> (22-32 min), 100 % A 1,6 mL.min<sup>-1</sup> (32-77 min) et de 100 % à 80 % A 1 mL.min<sup>-1</sup> (77-82 min). Le programme du détecteur de fluorescence et la liste des HAP analysés sont présentés dans le **Tableau 24**.

**Tableau 24.** Programme de détection utilisé lors de l'analyse des HAP en HPLC-fluorescence.

Temps de rétention (min)	λ d'excitation (nm)	λ d'émission (nm)	HAP détectés
12,1	250	362	Phe
15	244	400	Ant
18,5	286	460	Fla
20,8	333	382	Pyr
24	265	380	Tri, BaA, Chr et Ret
32,4	261	415	BbF et BeP
35,2	296	405	BkF, BaP, BghiP et DbahA
46	300	500	IP
58	300	444	Cor

### B.4.1. Analyse des autres composés organiques

Les autres composés issus de la fraction insoluble dans l'eau ont été analysés au Laboratoire EDYTEM par chromatographie gazeuse Perkin Elmer, modèle Clarus, 580 équipée d'un détecteur à spectrométrie de masse Perkin Elmer, modèle MS 560.

**Tableau 25. Paramètres d'analyses des composés analysés en GC-MS.**

		Alcanes et HAP méthylés	Méthoxyphénols
<b>Injecteur</b>	Mode d'injection	Splitless	Splitless
	Volume d'injection (µL)	1,0	1,0
	Température (°C)	300	280
<b>GC</b>	Débit d'hélium (mL.min <sup>-1</sup> )	1	1
	Gradient	2 min à 65 °C 65-340°C, 6,5 °C.min <sup>-1</sup> 340 °C pendant 20 min	5 min à 60 °C 60-200°C, 10 °C.min <sup>-1</sup> 200-340 °C, 100 °C.min <sup>-1</sup> 340 °C pendant 10 min
	Température de la source (°C)	200	230
	Energie d'ionisation (eV)	70	70
<b>MS</b>	Intervalle de masses (uma)	35-400	35-470

La colonne utilisée était une colonne semi-polaire (Macherey-Nagel Optima 5 MS, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). Avant analyse, les composés polaires (méthoxyphénols) ont été dérivatisés : 100 µL de N,O-bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétimide (BSTFA) ont été ajoutés à 100 µL d'extrait et le mélange a été incubé à 50 °C pendant 2 h sous vortex. Les programmes d'élution sont présentés dans le **Tableau 25** et la liste des composés analysés et leurs paramètres de détection dans le **Tableau 26**.

**Tableau 26. Composés analysés en GC-MS et conditions de détection.**

Composés	m/z de quantification
<b>Alcanes (acquisition SCAN)</b>	
C <sub>11</sub> -C <sub>40</sub> , pristane et phytane	85
6,10,14-triméthyl-2-pentadécane	58
<b>Méthoxyphénols (acquisition SCAN)</b>	
Vanilline	194
Syringol	196
Acétovanillone et acétosyringone	223
Acide vanillique	297
4-Méthylsyringol	210
Coniféraldéhyde	220
Guaiacylacétone	209
Acide homovanillique	326
4-Propenylsyringol	236
Acide syringique	327
Sinapylaldéhyde	222
Syringylacétone	239

Composés	m/z de quantification
<b>HAP méthylés (acquisition SIR)</b>	
2-MethNa	142
1MethFlu	165
2MethAnt, 1MethPhe, 2MethPhe, 3MethPhe et 4/9MethPhe	192
1+3MethFla, 2MethFla, 7+8MethFla, 1MethPyr et 4MethPyr	216
MethChr/MethBaA et 3MethChr	242

### B.4.2. Analyse de la fraction ionique

La fraction ionique a été analysée à partir de la fraction des TSP soluble dans l'eau à l'IGE par chromatographie ionique Dionex, modèle ICS-3000. Pour les anions, l'élution a été réalisée sur une colonne AS11HC en mode gradient avec de l'hydroxyde de potassium et pour les cations sur une colonne CS16 en mode isocratique avec de l'acide méthanesulfonique à 27 mM (Waked et al., 2014; Chevrier, 2016).

Les composés ioniques inorganiques analysés sont les suivants : chlorure (Cl), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ) magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

## C. Expression des résultats

### C.1. Masse des combustibles

La masse des combustibles a été systématiquement convertie en masse sèche en tenant compte des taux d'humidité (mesurés sur le terrain à l'aide d'un hydromètre) et des proportions respectives des coproduits à tester et de leur charge d'allumage. La masse de bois résiduelle après combustion a également été déduite de la masse initiale.

### C.2. Facteurs d'émissions et efficacité de combustion

#### C.2.1. Particules totales

Les facteurs d'émission des TSP ont été déterminés à partir de la masse totale de TSP par filtre,  $mTSP_{ZS}$ , estimée par mesure gravimétrique.  $mTSP_{ZS}$  résulte de la collecte des TSP totales dans la ZS et a donc été corrigée par la masse de TSP apportée par l'air de dilution. La masse de TSP apportée par la colonne de dilution (CD),  $mTSP_{CD}$  exprimée en g, a été estimée selon l'équation (15) :

$$mTSP_{CD} = [TSP]_{\text{ambient}} \times d_{\text{brûlage}} \times f_{CD} \quad (15)$$

Avec  $[TSP]_{\text{ambient}}$ , exprimée en  $\text{g.m}^{-3}$  et estimée à partir des analyses des filtres de prélèvement de l'air ambiant (SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe A.5.2.1),  $d_{\text{brûlage}}$  la durée totale du brûlage exprimée en min et  $f_{CD}$  le débit de la colonne de dilution (CD), exprimé en  $\text{m}^3.\text{min}^{-1}$ , et connu grâce à un compteur volumétrique à l'entrée de la CD.

La masse de TSP résultant uniquement des émissions primaires des fumées,  $mTSP_{\text{brûlage}}$ , devient alors :

$$mTSP_{\text{brûlage}} = mTSP_{ZS} - mTSP_{CD} \quad (16)$$

$mTSP_{brûlage}$  correspond à la masse de TSP issues de la fraction des émissions primaires des fumées prélevées par le dispositif de prélèvement. Ainsi, le facteur d'émissions des TSP,  $FE_{TSP}$  exprimé en  $g.kg^{-1}$ , a été déterminé d'après l'équation (17) :

$$FE_{TSP} = \frac{mTSP_{brûlage}}{m_{combustible}} \times F_{prélèv.} \quad (17)$$

Avec  $F_{prélèv.}$  déterminé selon l'équation (14) et  $m_{combustible}$  la masse sèche de combustible brûlé exprimée en kg.

### C.2.2. Particules fines

Les facteurs d'émissions des PM ont été déterminés à partir des mesures du Dust-Trak™ installé en ligne sur le dispositif de prélèvement. Les résultats donnés par l'appareil étaient d'abord exprimés en  $mg.min.m^{-3}$ , notés  $[PM]_{min}$ .  $mPM_{ZS}$ , exprimée en mg, a été estimée selon l'équation (18) :

$$mPM_{ZS} = \sum_{k=1}^{d_{brûlage}} ([PM]_{min_k} \times f_{CD}) \quad (18)$$

Avec  $d_{brûlage}$  la durée totale du brûlage exprimée en min et  $f_{CD}$  exprimé en  $m^3.min^{-1}$  connu grâce à un compteur volumétrique à l'entrée de la CD.

Le facteur d'émissions des PM,  $FE_{PM}$  exprimé en  $g.kg^{-1}$ , a ensuite été déterminé selon la même démarche que pour les TSP et en prenant en compte les équations (16) et (17).

### C.2.3. Gaz

Les facteurs d'émission des gaz ont été déterminés à partir des mesures de gaz données par les analyseurs de  $CO_2$ , de CO et de NOx installés en ligne sur le dispositif de prélèvement. Les mesures réalisées par les appareils étaient initialement données en concentrations volumiques,  $[gaz]_{vol}$ , exprimées en  $ppmv.min^{-1}$ . Ces concentrations ont été corrigées en déduisant les concentrations en gaz de l'air ambiant. Elles ont également été converties en concentrations massiques,  $[gaz]_{mass.}$ , exprimées en  $g.m^{-3}.min^{-1}$ , en tenant compte des variations du volume molaire des gaz en fonction de la température de prélèvement.

Deux analyseurs de CO, placés dans la ZP et la ZS, ont permis de calculer le facteur de dilution  $F_D$  selon l'équation (12). La concentration en CO des émissions primaires était donc directement accessible grâce à l'analyseur de CO dans la ZP. En revanche, les concentrations en  $CO_2$  et en NOx ont été mesurées uniquement après dilution des émissions primaires, dans la ZS. Les concentrations massiques moyennes en  $CO_2$  et en NOx dans la ZP au cours de l'essai ont été estimées selon l'équation (19) :

$$[gaz]_{mass.ZP} = [gaz]_{mass.ZS} \times F_D \quad (19)$$

Tout comme pour le calcul du facteur de dilution  $F_D$ , les trois premières et des trois dernières minutes de chaque essai ont systématiquement été écartées pour calculer la moyenne.

A partir de la concentration massique des gaz dans la ZP, le facteur d'émissions,  $FE_{gaz}$  exprimé en  $g.kg^{-1}$ , a pu être déterminé selon l'équation (20) :

$$FE_{gaz} = \frac{[gaz]_{mass.ZP} \times f_{ZP} \times d_{brûlage}}{m_{combustible}} \quad (20)$$

Avec  $d_{brûlage}$  la durée totale du brûlage exprimée en min,  $f_{ZP}$  le débit dans la ZP exprimé en  $m^3.min^{-1}$  et  $m_{combustible}$  la masse sèche de combustible brûlé exprimée en kg.

#### C.2.4. Efficacité de combustion

L'efficacité de combustion (MCE) moyenne de chaque essai a été déterminée d'après les calculs de Ward et Radke (1993). Les concentrations volumiques moyennes de CO et CO<sub>2</sub> dans la ZP au cours de l'essai,  $[CO]_{vol.ZP}$  et  $[CO_2]_{vol.ZP}$  ont ainsi permis d'estimer la MCE selon l'équation (2) :

$$MCE = \frac{[CO_2]_{vol.ZP}}{[CO_2]_{vol.ZP} + [CO]_{vol.ZP}} \quad (2)$$

### C.3. Composés des particules totales

Les résultats des analyses chimique présentées précédemment (**SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 1, paragraphe B**) étaient initialement donnés en masse de composé extrait par filtre collecteur de TSP.

Grâce à l'analyse de filtres de prélèvement d'air ambiant, la concentration de l'air ambiant en chaque composé analysé,  $[Composé]_{ambiant}$  exprimée en  $mg.m^{-3}$ , a pu être estimée. La masse de composé impactée sur le filtre provenant de l'air de dilution a été déterminée en appliquant l'équation (15).

L'équation (16) a alors permis de trouver la masse de composé issue des émissions primaires des fumées,  $m_{Composé}_{brûlage}$ . La concentration du composé par rapport à la masse de TSP impactée sur le filtre,  $[Composé]_{TSP}$  exprimée en  $\mu g.g^{-1}$  ou  $mg.g^{-1}$ , a été déterminée selon l'équation (21) :

$$[Composé]_{TSP} = \frac{m_{Composé}_{brûlage}}{m_{TSP}_{brûlage}} \quad (21)$$

## C.4. Tests statistiques

Les tests statistiques utilisés pour identifier des signatures chimiques particulières spécifiques au coproduit viticole brûlé ont été réalisés à l'aide du logiciel Ellistat 6.21 (Pillet, 74000 Annecy, Haute-Savoie, France). La normalité et l'homoscédasticité des données ont été vérifiées avec les tests appropriés (ANOVA, Kruskal–Wallis, t test) et  $\alpha = 0,05$  comme niveau de significativité.

# PARTIE 2 - VALORISATION CHIMIQUE DES SARMENTS ET DES SOUCHES DE VIGNE

## A. Analyses chimiques

### A.1. Solvants et solutions standards

Tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification préalable et tous étaient de qualité analytique, à l'exception de l'éthanol (Acros, 96 %). En particulier, le (*E*)-resvératrol (> 98 %) a été fourni par Evolva et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine ( $\geq 95$  %) par Extrasynthese. L'étalon interne utilisé pour la quantification des deux composés, le 2-hydroxybenzothiazole (> 98 %) a été fourni par Alfa Aesar. De l'eau ultrapure ou à minima distillée a systématiquement été utilisée.

### A.2. Correction des masses de stilbènes extraites d'après le taux d'humidité des coproduits viticoles

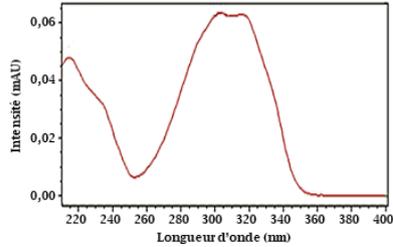
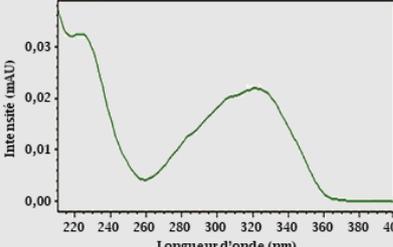
Toutes les masses de coproduits viticoles sont exprimées en masses sèches. Celles-ci ont été estimées par mesures gravimétriques de la masse d'un échantillon du coproduit testé avant et après séchage à 50 °C pendant 48 h dans une étuve. La perte entre les deux masses a permis de définir le taux d'humidité de la biomasse étudiée et les masses extraites ont systématiquement été corrigés en tenant compte du taux d'humidité de la biomasse utilisée.

### A.3. Identification et quantification du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine

Après extraction et filtration (0,22  $\mu\text{m}$ , PTFE) les extraits bruts ont été analysés au Laboratoire EDYTEM par chromatographie liquide à haute performance Waters, équipée d'un détecteur à barrettes de diodes (DAD), modèle 996. L'élution des extraits a été réalisée sur colonne en phase inverse (Macherey Nagel Nucleosil 100-5 C18 PAH, 250 mm  $\times$  4,6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ). Les solvants d'élution étaient du méthanol acidifié avec 0,1 % d'acide acétique (A) et de l'eau (B). Le débit a été fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup>. Le programme d'élution était comme suit : de 25 % à 50 % A (0-30 min), de 50 % à 99 % A (30-30,5 min), 99 % A (30,5-45 min), de 99 % à 25 % A (45-45,5 min) et 25 % A (45,5-50 min).

La longueur d'onde de détection était de 290 nm. Le (*E*)-resvératrol (Rsv) et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) ont été identifiés à partir de solutions standards et leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 27**. Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été déterminées pour chaque composé d'après les directives du Conseil International d'harmonisation (ICH) :  $LD = 3,3\delta/s$  et  $LQ = 10\delta/s$ , avec  $\delta$  l'écart-type du bruit de fond et  $s$  le coefficient directeur des droites de calibration. La quantification des deux composés a été réalisée d'après les droites de calibrations, faites à partir de solutions standards de Rsv et de Vf et d'un étalon interne, le 2-hydroxybenzothiazole (temps de rétention = 24,6 min), ajouté juste avant analyse pour éliminer les potentielles dérives dues à l'appareil analytique.

**Tableau 27.** Caractéristiques analytiques des deux stilbènes étudiés au cours de ces travaux par HPLC-DAD.

Composés détectés	Temps de rétention (min)	LD <sup>a</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ <sup>b</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Spectres UV-VIS	$\lambda_{\max}$ (nm)
( <i>E</i> )-resvératrol	19,8	0,4	0,6		304, 320
( <i>E</i> )- $\epsilon$ -viniférine	29,3	0,5	0,8		285, 310, 322

<sup>a</sup> LD : limite de détection, <sup>b</sup> LQ : limite de quantification

#### A.4. Constitution chimique de la biomasse en polymères structuraux

La caractérisation de la constitution chimique des différents coproduits en extractibles, en cellulose, en hémicellulose et en lignine a été réalisée à l'Institut Jean-Pierre Bourgin, UMR1318 INRAE-AgroParisTech (78026 Versailles, Yvelines, France). Le taux d'extractibles a été estimé par mesure gravimétrique après extraction de la biomasse, à 60 °C dans de l'eau puis dans de l'éthanol à l'aide d'un extracteur sous pression, et séchage à 50 °C pendant 48 h. Les compositions en cellulose, en hémicellulose et en monosaccharides ont été évaluées d'après les protocoles de Updegraff (1969) et de Harholt et al. (2006). La composition en lignine a été estimée après l'extraction des extractibles d'après le protocole de Dence (1992) et de Lapierre et al. (1999).

## **B. Etude préliminaire des teneurs en (*E*)-resvératrol et en (*E*)- $\epsilon$ -viniférine des coproduits viticoles des Pays de Savoie**

### **B.1. Biomasse viticole**

L'ensemble des coproduits utilisés pour l'étude de l'impact des paramètres indépendants du procédé d'extraction a été collecté au cours de l'hiver 2017-2018 dans deux exploitations viticoles différentes. Les coproduits viticoles étaient constitués de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse. Une fois récupérée, la biomasse a été stockée dans un local fermé, à température ambiante et à l'abri de la lumière directe.

### **B.2. Impact de la durée de stockage**

L'impact de la durée de stockage a été évalué sur des sarments de Jacquère et de Mondeuse issus de la même exploitation viticole. Au cours du stockage de la biomasse, des prélèvements d'une dizaine de sarments ont été opérés à deux, six et neuf mois de stockage. La biomasse a ensuite été broyée à une granulométrie inférieure à 0,2 mm à l'aide d'un broyeur Fritsch, modèle pulverisette 19.

### **B.3. Impact de l'âge de la vigne**

L'impact de l'âge de la vigne a été évalué à partir de sarments de Jacquère provenant de deux exploitations viticoles différentes. Pour chacune des exploitations, des sarments ont été collectés sur une vigne âgée de cinq ans environ et sur une vigne âgée de vingt ans environ. La biomasse a ensuite été stockée six mois avant d'être broyée à une granulométrie inférieure à 0,2 mm à l'aide d'un broyeur Fritsch, modèle pulverisette 19.

### **B.4. Procédé d'extraction**

Le protocole d'extraction utilisé est inspiré des travaux de Romero-Pérez et al. (2001). Le procédé mis en place consistait en une extraction de 1 g de broyat de sarments ou de souches de vigne, de granulométrie 0,2 mm, dans 30 mL d'éthanol/eau 80:20 (v/v) pendant 60 min à 60 °C sous agitation modérée. Chaque extraction a été réalisée au moins en triplicat. A la fin de l'extraction, l'extrait obtenu a été filtré (PTFE 0,22  $\mu$ m) puis analysé en HPLC-DAD.

## **C. Optimisation du procédé d'extraction du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine à partir de coproduits viticoles**

### **C.1. Méthodologie des plans d'expériences**

#### **C.1.1. Biomasse viticole**

La biomasse utilisée pour étudier les effets de divers paramètres sur l'extraction du Rsv et de la Vf était constituée de sarments et de souches de Mondeuse collectés au cours de l'hiver

2018-2019 dans trois exploitations viticoles différentes des Pays de Savoie. Après leur collecte, les coproduits ont été stockés pendant huit mois à température ambiante et sans accès direct à la lumière du soleil. Chaque coproduit a ensuite été broyé à deux granulométries différentes, inférieure à 0,5 mm et inférieure à 4 mm, à l'aide d'un broyeur Fritsch, modèle pulverisette 19. Les broyats de 4 mm ont été tamisés pour former trois granulométries supplémentaires : inférieure à 1,6 mm, inférieure à 2,2 mm et inférieure à 3 mm.

### C.1.2. Construction et validation du plan d'expériences

La conception du plan d'expériences à surface de réponse composite centré (RSM) a été assistée par le logiciel Ellistat 6.21 (Pillet, 74000 Annecy, Haute-Savoie, France). Les diagrammes de surface de réponse ont été réalisés avec le logiciel OriginPro 8 (OriginLab). La matrice d'expériences du plan RSM est présentée dans le **Tableau 28**. Les points expérimentaux oranges et verts clairs correspondent aux points issus du plan factoriel tandis que le reste des points correspondent aux points centraux et axiaux ajoutés pour obtenir un plan RSM composite centré. Les régressions polynomiales obtenues à l'issue du plan RSM étaient de la forme suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^6 a_i X_i + \sum_{i=1}^6 a_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^5 \sum_{j>i}^6 a_{ij} X_i X_j \quad (10)$$

Avec  $y$  la réponse mesurée,  $a_0$  le terme constant,  $a_i$  le coefficient du facteur  $i$ ,  $X_i$  le niveau du facteur  $i$ ,  $a_{ii}$  le coefficient quadratique du facteur  $i$  et  $a_{ij}$  le coefficient résultant de l'interaction entre les facteurs  $i$  et  $j$ . Les modélisations ont été validées d'après les valeurs de leurs coefficients de corrélation ajustés,  $R^2_{aj} > 0,84$ .

### C.1.3. Réalisation des essais

Chaque essai a été réalisé selon les conditions indiquées dans le **Tableau 28**, directement dans un ballon placé dans un bain thermostaté et équipé d'un agitateur magnétique régulant la vitesse d'agitation. Après chaque extraction, l'extrait obtenu a été filtré (PTFE 0,22  $\mu\text{m}$ ) puis analysé en HPLC-DAD. Les masses de Rsv et de Vf extraites calculées pour chaque essai sont détaillées en ANNEXES (**Tableau A2**).

**Tableau 28.** Plan d'expériences à surface de réponse composite centré à six facteurs et cinq niveaux, utilisé pour étudier l'impact des principaux paramètres d'extraction sur l'extraction du (E)-resvératrol et de la (E)- $\epsilon$ -viniférine à partir de coproduits viticoles.

	Ethanol (% v/v)	Ratio (g.mL <sup>-1</sup> )	Durée (min)	Agitation (rpm)	Température (°C)	Granulométrie (mm)
Terminologie	1	2	3	4	5	6
Niveau -2,38 (- $\alpha$ )	0	5	5	200	20	0,5
Niveau -1	30	15	21	400	37	1,6
Niveau 0	50	23	33	550	50	2,2
Niveau +1	70	30	44	700	63	3
Niveau +2,38 (+ $\alpha$ )	100	40	60	900	80	4

Ordre standard	Facteurs						Ordre standard	Facteurs					
	1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25	-1	-1	-1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	26	1	-1	-1	1	1	1
3	-1	1	-1	-1	-1	1	27	-1	1	-1	1	1	1
4	1	1	-1	-1	-1	-1	28	1	1	-1	1	1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1	1	29	-1	-1	1	1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	-1	30	1	-1	1	1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	-1	31	-1	1	1	1	1	-1
8	1	1	1	-1	-1	1	32	1	1	1	1	1	1
9	-1	-1	-1	1	-1	1	33	0	0	0	0	0	0
10	1	-1	-1	1	-1	-1	34	0	0	0	0	0	0
11	-1	1	-1	1	-1	-1	35	0	0	0	0	0	0
12	1	1	-1	1	-1	1	36	0	0	0	0	0	0
13	-1	-1	1	1	-1	-1	37	0	0	0	0	-2,38	0
14	1	-1	1	1	-1	1	38	0	0	0	0	2,38	0
15	-1	1	1	1	-1	-1	39	0	0	0	-2,38	0	0
16	1	1	1	1	-1	-1	40	0	0	0	2,38	0	0
17	-1	-1	-1	-1	1	1	41	0	0	-2,38	0	0	0
18	1	-1	-1	-1	1	-1	42	0	0	2,38	0	0	0
19	-1	1	-1	-1	1	-1	43	0	-2,38	0	0	0	0
20	1	1	-1	-1	1	1	44	0	2,38	0	0	0	0
21	-1	-1	1	-1	1	-1	45	-2,38	0	0	0	0	0
22	1	-1	1	-1	1	1	46	2,38	0	0	0	0	0
23	-1	1	1	-1	1	1	47	0	0	0	0	0	-
24	1	1	1	-1	1	-1	48	0	0	0	0	0	2,38

## **C.2. Etude de l'impact des ultrasons sur l'extraction du (*E*)-resvératrol et de la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine à partir de sarments et de souches de vigne**

### **C.2.1. Biomasse viticole**

La biomasse utilisée pour étudier l'effet des ultrasons sur l'extraction du Rsv et de la Vf était constituée de sarments et de souches de Jacquère collectés au cours de l'hiver 2018-2019 dans trois exploitations viticoles différentes des Pays de Savoie. Après leur collecte, les coproduits ont été stockés pendant huit mois à température ambiante et sans accès direct à la lumière du soleil. Chaque coproduit a ensuite été broyé à une granulométrie inférieure à 0,5 mm ou inférieure à 4 mm à l'aide d'un broyeur Fritsch, modèle pulverisette 19.

### **C.2.2. Equipement ultrasonore**

#### **C.2.2.1. Ultrasons de basses fréquences**

Les extractions sous ultrasons de basses fréquences, 20 kHz, ont été menées grâce à un générateur d'ultrasons de 20 kHz Branson, modèle Digital Sonifier. La source émettrice était une sonotrode de 45 mm de diamètre placée au fond d'un réacteur à double enveloppe en Pyrex® de dimensions 45 mm  $\times$  205 mm. La température du milieu a été mesurée grâce à une sonde de température à résistance de platine (Pt100). La température a été régulée en alimentant la double enveloppe de liquide de refroidissement lorsque la température du milieu dépassait la température désirée de 2 °C.

#### **C.2.2.2. Ultrasons de hautes fréquences**

Les extractions sous ultrasons de hautes fréquences, 800 kHz, ont été menées grâce à un générateur d'ultrasons de 800 kHz conçu au Laboratoire EDYTEM. La source émettrice était composée d'une céramique P1-89 de 470 mm de diamètre fixée à un disque en Pyrex® de 3,5 mm d'épaisseur. Des lames de contact e88n cuivre (6  $\mu$ m  $\times$  35  $\mu$ m d'épaisseur) ont été soudées sur la céramique pour fournir le contact électrique avec le générateur. Une résine époxyde à faible pression de vapeur a été utilisée pour coller les disques de protection à la céramique. La source émettrice était placée au fond d'un réacteur à double enveloppe en Pyrex® de dimensions 45 mm  $\times$  205 mm. La température du milieu a été mesurée grâce à une sonde de température à résistance de platine (Pt100). La température a été régulée en alimentant la double enveloppe en liquide de refroidissement lorsque la température du milieu dépassait la température désirée de 2 °C.

#### **C.2.2.3. Détermination de la puissance acoustique volumique par mesures calorimétriques**

Pour chaque générateur ultrasonore, la puissance acoustique volumique a été déterminée, selon l'équation suivante (Mason et al., 1994) :

$$P_{ac} = m \times C_p \times \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t_0} \quad (22)$$

Avec  $P_{ac}$  représentant la puissance acoustique exprimée en W,  $m$  la masse de solvant irradiée exprimée en kg,  $C_p$  la capacité calorifique massique du solvant exprimée en  $J.kg^{-1}.K^{-1}$  et  $\left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t_0}$  exprimé en  $K.s^{-1}$ .  $\left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t_0}$  représente la variation de la température du solvant pendant et après irradiation ultrasonore.

La capacité calorifique massique  $C_p$  du mélange éthanol/eau 30:70 (v/v) ( $C_{\text{éthanol/eau 30:70 (v/v)}}$ ) a été déterminée selon l'équation suivante :

$$C_{\text{éthanol/eau 30:70 (v/v)}} = C_{p_{\text{éthanol}}} \times \frac{m_{\text{éthanol}}}{m_{\text{éthanol}} + m_{\text{eau}}} + C_{p_{\text{eau}}} \times \frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{éthanol}} + m_{\text{eau}}} \quad (23)$$

Avec  $C_{p_{\text{éthanol}}}$  et  $C_{p_{\text{eau}}}$  représentant les capacités thermiques massiques de l'éthanol et de l'eau respectivement et  $\frac{m_{\text{éthanol}}}{m_{\text{éthanol}} + m_{\text{eau}}}$  et  $\frac{m_{\text{eau}}}{m_{\text{éthanol}} + m_{\text{eau}}}$  les fractions massiques de l'éthanol et l'eau respectivement, dans le mélange éthanol/eau 30:70 (v/v).

$\left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t_0}$  a été déterminée par des mesures calorimétriques dans 180 mL d'éthanol/eau 30:70 (v/v) et grâce à une sonde de température à résistance de platine (Pt100), durant 5 min d'irradiation ultrasonore et 5 min de refroidissement en conditions silencieuses (Koda et al., 2003). Toutes les mesures ont été réalisées en triplicats. La puissance acoustique volumique a ensuite été obtenue en tenant compte du volume de solvant irradié.

### C.2.3. Extractions en conditions ultrasonores

Les extractions sous ultrasons ont été réalisées dans le réacteur à double enveloppe en Pyrex® associé à l'équipement ultrasonore testé. 6 g de broyat de coproduits viticole ont été incorporés dans 180 mL d'un mélange éthanol/eau 30:70 (v/v) et le milieu a été irradié pendant 30 min en maintenant sa température à 30 °C ( $\pm 2$  °C). Chaque extraction a été réalisée au moins en triplicat. A la fin de l'extraction, l'extrait obtenu a été filtré (PTFE 0,22  $\mu$ m) puis analysé en HPLC-DAD.

### C.2.4. Extractions en conditions silencieuses

Les conditions silencieuses d'extraction étaient identiques à celles des extractions sous ultrasons correspondantes, à l'exception de l'irradiation ultrasonore qui a été remplacée par une agitation à 550 rpm. Chaque extraction a été réalisée au moins en triplicat. A la fin de l'extraction, l'extrait obtenu a été filtré (PTFE 0,22  $\mu$ m) puis analysé en HPLC-DAD.

## C.3. Estimation des teneurs du gisement 2018-2019

### C.3.1. Biomasse viticole

La biomasse utilisée pour évaluer les teneurs en Rsv et en Vf des coproduits viticoles des Pays de Savoie était constituée de sarments et de souches de Jacquère, de Mondeuse, de Gamay et d'Altesse collectés au cours de l'hiver 2018-2019 dans trois exploitations viticoles différentes du territoire. Après leur collecte, les coproduits ont été stockés pendant huit mois à température ambiante et sans accès direct à la lumière du soleil. Chaque coproduit a ensuite été broyé à une granulométrie inférieure à 0,5 mm à l'aide d'un broyeur Fritsch, modèle pulverisette 19.

### C.3.2. Procédé d'extraction

Les conditions du procédé d'extraction utilisé pour estimer les teneurs en Rsv et en Vf des coproduits viticoles des Pays de Savoie ont été définies d'après les résultats du plan d'expériences. 1 g de broyat de sarments ou de souches de vigne, de granulométrie inférieure à 0,5 mm, a été extrait dans 30 mL d'éthanol/eau 80:20 (v/v) pendant 30 min à 84,5 °C (sous reflux) sous agitation (550 rpm). Chaque extraction a été réalisée en un réplicat. À la fin de l'extraction, l'extrait obtenu a été filtré (PTFE 0,22 µm) puis analysé en HPLC-DAD.

## D. Tests des propriétés antifongiques

Ces essais ont été réalisés en collaboration avec le Groupe Mycologie et Biotechnologie de l'Agroscope (1260 Nyon, Vaud, Suisse) d'après les protocoles mis en place par le laboratoire (Schnee et al., 2013a).

### D.1. Essais à partir d'extraits bruts

#### D.1.1. Préparation des extraits bruts

Les extraits bruts de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse ont été obtenus à partir de la biomasse viticole et du procédé d'extraction présentés dans les paragraphes C.3.1 et C.3.2 (SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2). À la fin des extractions, l'éthanol des extraits a été évaporé et la suspension restante lyophilisée.

#### D.1.2. Essais sur *Plasmopara viticola*

##### D.1.2.1. Préparation des solutions de traitement

Pour chaque extrait, une solution stock à 20 mg.mL<sup>-1</sup> a été préparée en dissolvant 20 mg d'extrait dans 40 µL de méthanol et 960 µL d'eau. Des solutions diluées (10, 5, 2 et 1 mg.mL<sup>-1</sup>) ont ensuite été préparées par dilution de la solution stock dans de l'eau. Deux solutions témoins, composées d'eau ou de fongicide commercial (Cuprofix®, 7.5 mg.mL<sup>-1</sup>) ont également été réalisées.

### **D.1.2.2. Procédure de traitement et d'inoculation**

Chaque solution précédemment préparée a été vaporisée sur la face abaxiale de 10 poinçons de feuilles de Cabernet Sauvignon issus de plants de vigne élevés sous serre à l'Agroscope. 24 h après le traitement, les feuilles ont été inoculées avec une suspension de zoospores de *Plasmopara viticola* ( $1,5 \cdot 10^5$  zoospores.mL<sup>-1</sup>). Les feuilles ont ensuite été laissées à température et lumière ambiantes jusqu'à l'apparition de sporulation visible sur les témoins. Les feuilles ont alors été analysées visuellement pour déterminer le pourcentage de surface foliaire infectée.

## **D.1.3. Essais sur *Botrytis cinerea***

### **D.1.3.1. Préparation des solutions de traitement**

Pour chaque extrait, une solution stock à 50 mg.mL<sup>-1</sup> a été préparée en dissolvant 350 mg d'extrait dans 700 µL de méthanol et 6,3 mL de milieu nutritif liquide (PDB pour *Potato Dextrose Broth*). Deux solutions témoins, composées d'eau ou de fongicide commercial (Switch®, 1 mg.mL<sup>-1</sup>) ajoutés au milieu nutritif liquide, ont été également réalisées.

### **D.1.3.2. Procédure de traitement et d'inoculation**

Chaque solution stock a été distribuée dans les 24 puits d'une microplaque de manière à obtenir six dilutions (20, 15, 10, 5, 2 et 1 mg.mL<sup>-1</sup>, trois réplicats pour chaque concentration) après ajout du milieu de nutritif gélosé (PDA pour *Potato Dextrose Agar*). Après solidification du milieu de culture, 50 µL d'une suspension de conidies de *Botrytis cinerea* ( $1,0 \cdot 10^5$  conidies.mL<sup>-1</sup>) ont été ajoutés à chaque puits. Les microplaques ont ensuite été incubées (80 % d'humidité relative, température constante de 20 °C, alternance jour/nuit 12h/12h) jusqu'à l'apparition d'un développement de mycélium visible sur le témoin eau.

## **D.2. Essais à partir des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse**

### **D.2.1. Fractionnement de l'extrait brut de souches de Mondeuse**

L'extrait brut de souches de Mondeuse a été préparé selon les conditions des paragraphes **C.3.1** et **C.3.2 (SECTION EXPERIMENTALE, PARTIE 2)** puis lyophilisé. Il a ensuite été divisé en quatre fractions à l'aide d'une chromatographie liquide préparative Interchim, modèle PuriFlash XS420, équipée de trois colonnes en phase inverse branchées en série (PuriFlash C18-HQ, dimensions totales : 252 mm × 21 mm, 15 µm) et d'un détecteur UV. Environ 500 mg d'extrait brut ont été injectés à chaque essai par dépôt solide sur célite. Les solvants d'élution étaient de l'acétonitrile acidifié avec 0,1 % d'acide acétique (A) et de l'eau (B). Le débit a été fixé à 17 mL.min<sup>-1</sup>. Le programme d'élution était comme suit : 20 % A (0-3 min), de 20 % à 55 % A (3-35 min), de 55 % à 100 % A (35-38 min), 100 % A (38-43 min), de 100 % à 0 % A (43-46 min) et 0 % A (46-58 min). Après élution, les différentes fractions ont été

rassemblées pour former quatre fractions principales : F1 (0-11 min), F2 (12-21 min), F3 (22-30 min) et F4 (31-58 min). Le fractionnement de 1 g d'extrait brut a donné 430 mg de F1, 252 mg de F2, 153 mg de F3 et 71 mg de F4.

### **D.2.2. Essais sur *Botrytis cinerea* et sur *Plasmopara viticola***

Les tests d'activité antifongique sur *Botrytis cinerea* et sur *Plasmopara viticola* ont été réalisés selon les protocoles des paragraphes précédents. Seules les concentrations testées sur *Botrytis cinerea* ont été modifiées : 10, 8, 6, 4, 2 et 1 mg.mL<sup>-1</sup> et réalisées en microplaques 96 puits.

## **E. Tests statistiques**

Les tests statistiques utilisés ont été réalisés à l'aide du logiciel Ellistat 6.21 (Annecy). La normalité et l'homoscédasticité des données ont été vérifiées avec les tests appropriés (ANOVA, Kruskal–Wallis, t test) et  $\alpha = 0,05$  comme niveau de significativité. Les données en pourcentages ont été transformées pour les normaliser avant d'effectuer le test.



## TABLE DES FIGURES

---

Figure 1. Nombres annuels de publications scientifiques portant sur la thématique de la valorisation chimique de la biomasse (résultats au 09 Décembre 2020 de la recherche conceptualisée par mots clés « biomass, valorization » sur SciFinder) .....	6
Figure 2. Sarments fraîchement taillés par les viticulteurs des Pays de Savoie (photographie de Marion Zwingelstein). .....	14
Figure 3. Souches de vigne fraîchement arrachées par les viticulteurs des Pays de Savoie (photographie de Marion Zwingelstein).....	15
Figure 4. Représentation schématique des étapes de production d'un plant de vigne en pépinière viticole. Entourés en vert, les coproduits majoritaires, en trait plein ceux qui constituent les quantités les plus importantes, en pointillés les plus faibles quantités. ....	16
Figure 5. Coproduits de pépinières viticoles des Pays de Savoie : écarts de tri avec des restes de paraffine (photographie de Marion Zwingelstein). .....	17
Figure 6. Différentes parties d'un plant de vigne 1) sarment, 2) bras ou charpente, 3) tronc supérieur, 4) zone de greffage, 5) tronc inférieur, 6) racines, 7) radicelles. De 3) à 6), ce qui est considéré comme étant la « souche de vigne » ou « cep » (schéma d'après Gabaston et al. (2019) et photographie de l'Université Savoie Mont Blanc – Service Communication). .....	17
Figure 7. Profils temporels d'émission de différents gaz obtenus en réacteurs de laboratoire pour A) la combustion de résidus agricoles broyés (d'après Shah et al. (2018)) et pour B) la combustion de granulés de pin (d'après Piednoir (2018)). En B), la barre verticale noire représente la limite entre les phases de flammes et de charbon. Les concentrations en gaz (ppm) en ordonnée ne sont pas à l'échelle et ne sont donc pas affichées. ....	22
Figure 8. Mécanismes de formation des particules issues de la combustion A) d'après Obernberger et al. (2007) et B) d'après Poláček et al. (2018). .....	25
Figure 9. Composition chimique globale moyenne des PM (pourcentages massiques) issues de combustions de diverses biomasses, d'après les résultats répertoriés dans la revue de Reid et al. (2005). .....	26
Figure 10. Produits majoritaires générés lors de la dégradation thermique de la cellulose (d'après Simoneit (2002)). .....	28
Figure 11. Produits majoritaires générés lors de la dégradation thermique de la lignine (d'après Simoneit (2002)). .....	29
Figure 12. Structures chimiques et abréviations de divers HAP classés selon leurs masses moléculaires (MM), en rouge les seize HAP classés prioritaires par l'US-EPA.....	30
Figure 13. Niveaux de déposition des PM dans le système respiratoire humain en fonction de leur taille (d'après Bliefert et Perraud (1997)). .....	33
Figure 14. Bilan du forçage radiatif exprimé en $W.m^{-2}$ de 2011 par rapport à 1750 de différents constituants de l'atmosphère (d'après IPCC (2013)). .....	35
Figure 15. Evolution des émissions de $PM_{10}$ d'un feu de cheminée (d'après Nussbaumer (2010)). .....	38
Figure 16. Structures de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (d'après Zhang et al. (2011)). .....	42
Figure 17. Structures des différentes sous-familles de flavonoïdes et exemples de composés présents dans la vigne. En vert le motif caractérisant la sous-famille. ....	45
Figure 18. Structures de deux tanins condensés présents dans la vigne. ....	46
Figure 19. Structures des deux sous-familles des non-flavonoïdes et exemples de composés présents dans la vigne.....	47

Figure 20. Structures chimiques de divers stilbènes présents dans la vigne (d'après Chastang (2014)).	48
Figure 21. Schéma des principales étapes du processus d'extraction solide-liquide d'un composé d'intérêt à partir d'un broyat de biomasse (d'après Aguilera (2003)).	51
Figure 22. Représentation schématique de l'étape de diffusion du soluté de l'intérieur vers l'extérieur d'une particule solide.	52
Figure 23. Représentation du phénomène de cavitation acoustique sous ultrasons (d'après Chatel (2012) et Cousin (2016)).	63
Figure 24. Exemple de l'effet du temps de stockage en local intérieur des sarments sur les teneurs ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en (E)-resvératrol, en (E)- $\epsilon$ -viniférine et pour l'ensemble des stilbènes analysés (d'après Gorena et al. (2014)).	66
Figure 25. Vignoble des Pays de Savoie (d'après La Route des Blancs (2019) et photographies de Jordy Quetard).	70
Figure 26. Brûlage à l'air libre hivernal de sarments dans le vignoble de Chignin dans la Combe de Savoie (photographie issue de <a href="http://www.lci.fr">www.lci.fr</a> , consulté le 13/02/2017).	71
Figure 27. Vue aérienne des départements de la Haute-Savoie et de la Savoie (délimités en jaune, source Google Earth). Colorées en vert, les communes de Haute-Savoie et en rouge, les communes de Savoie concernées par l'interdiction du brûlage à l'air libre.	73
Figure 28. Logo du projet VITIVALO.	74
Figure 29. Photographie prise depuis le haut du pilote d'échantillonnage à Saint-Pierre-d'Albigny, avec les vignes et les montagnes en arrière-plan (photographie de Yaël Bourgeois).	86
Figure 30. Dispositif de prélèvement utilisé pour échantillonner les fumées émises par le brûlage à l'air libre des coproduits viticoles (photographie de Yaël Bourgeois).	87
Figure 31. Coproduits viticoles testés et caractéristiques associées (photographies de Yaël Bourgeois).	89
Figure 32. Filtre en fibre quartz, utilisé pour collecter les TSP, A) avant et B) après un essai de combustion à l'air libre.	90
Figure 33. Facteurs d'émissions (FE, $\text{g.kg}^{-1}$ ) des $\text{PM}_{15}$ estimés à partir des mesures données par l'appareil Dust-Trak™, en fonction des facteurs d'émissions des TSP, estimés à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre, pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre.	91
Figure 34. Facteurs d'émissions (FE, $\text{g.kg}^{-1}$ ) de CO (en bordeaux) et de NOx (en bleu) en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.	96
Figure 35. Facteurs d'émissions (FE, $\text{g.kg}^{-1}$ ) des TSP, estimés à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre (bleu), et des $\text{PM}_{15}$ , estimés à partir des mesures données par l'appareil Dust-Trak™, en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.	97
Figure 36. Contributions (pourcentages massiques) des $\text{PM}_1$ , des $\text{PM}_{2,5}$ et des $\text{PM}_{10}$ , estimées à partir des mesures données par l'appareil Dust-Trak™, à la masse des TSP, estimée à partir des mesures de la masse de TSP échantillonnées sur filtre, en fonction du coproduit viticole brûlé à l'air libre.	98
Figure 37. Comparatif entre les résultats obtenus au cours de ces travaux pour la combustion à l'air libre de sarments et les résultats compilés par Hosseini et al. (2013) pour les combustions de diverses biomasses en fonction de l'efficacité de combustion (MCE) pour A) et D) les facteurs d'émissions en carbone élémentaire (FE EC en $\text{g.kg}^{-1}$ ), B) et E) le ratio entre carbone élémentaire et carbone total (EC/TC) et C) la concentration en carbone élémentaires des TSP ( $[\text{EC}]_{\text{TSP}}$ en $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ).	107

Figure 38. Bilans de masse moyens de la composition chimique globale et spéciation de la fraction organique des TSP émises lors de la combustion à l'air libre de coproduits viticoles.	108
Figure 39. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des ions des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	111
Figure 40. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des monosaccharides anhydres des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	112
Figure 41. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des méthoxyphénols des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	114
Figure 42. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des HAP non-substitués des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	115
Figure 43. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des HAP méthylés des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	116
Figure 44. Contributions relatives (pourcentages massiques) et concentrations massiques ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) des alcanes linéaires des TSP émises lors de la combustion à l'air libre des coproduits viticoles.	117
Figure 45. Structures chimiques du (E)-resvératrol (1) et de ses produits de dégradation thermique (2 = phénol, 3 = résorcinol, 4 = dihydroresvératrol, 5 = viniférine) d'après Silva et al. (2017).	121
Figure 46. Chromatogrammes obtenus par analyse en HPLC-DAD (détection à 290 nm) d'extraits bruts de A) sarments de Jacquère et B) souches de Jacquère, 1 : (E)-resvératrol et 2 : (E)- $\epsilon$ -viniférine.	131
Figure 47. Impact de la durée de stockage en local fermé à température ambiante sur les teneurs ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) de sarments de Jacquère et Mondeuse.	132
Figure 48. Impact de l'âge de la vigne sur les teneurs ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) de sarments de Jacquère issus de deux exploitations viticoles différentes.	134
Figure 49. Teneurs ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse collectés au cours de l'hiver 2017-2018 et estimées d'après l'ensemble des travaux préliminaires.	135
Figure 50. Représentations géométriques des domaines d'étude et des emplacements des points expérimentaux pour un plan d'expériences A) factoriel et B) composite centré à deux facteurs et deux niveaux. Des exemples de surface de réponse sont également donnés.	138
Figure 51. Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) extraites à partir de souches de vigne ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.	145
Figure 52. Impact de la puissance acoustique sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne.	151
Figure 53. Impact de la fréquence ultrasonore sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne.	152
Figure 54. Impact des ultrasons sur les rendements d'extraction moyens du (E)-resvératrol (Rsv) et de la (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) à partir de sarments et de souches de vigne pour deux granulométries de broyat différentes.	153

Figure 55. Teneurs ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en (E)-resvératrol (Rsv) et en (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) de sarments et de souches de vigne issus des principaux cépages savoyards et collectés au cours de l'hiver 2018-2019.....	155
Figure 56. Développement de sporulation caractéristique d'une infection par <i>Plasmopara viticola</i> (photographie de Marion Zwingelstein).....	161
Figure 57. Activités antifongiques des extraits bruts de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse contre <i>Plasmopara viticola</i> .....	162
Figure 58. Développement de moisissure grise caractéristique d'une infection par <i>Botrytis cinerea</i> (photographie de Marion Zwingelstein).....	163
Figure 59. Chromatogramme obtenu lors de la séparation en quatre fractions (F1-F4) d'un extrait brut de souches de Mondeuse par LC-UV (détection à 307 nm), 1 : (E)-resvératrol et 2 : (E)- $\epsilon$ -viniférine.....	166
Figure 60. Activités antifongiques des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse contre <i>Plasmopara viticola</i> .....	167
Figure 61. Schéma du dispositif d'échantillonnage des fumées utilisé dans ces travaux.....	183
Figure A1. Schéma du dispositif d'échantillonnage des fumées utilisé dans ces travaux avec les dimensions de chacune des parties.....	237
Figure A2. Masses de composés chimiques par filtre ( $\mu\text{g.filtre}^{-1}$ ) estimées d'après leur méthode d'analyse respective, en fonction des masses de particules (TSP) par filtre ( $\text{mg.filtre}^{-1}$ ) estimées à partir de la mesure gravimétrique des filtres pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.....	238
Figure A3. Concentrations massiques en composés des TSP ( $\text{mg.g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) estimées à partir de la caractérisation chimique des TSP collectées sur filtre, en fonction de l'efficacité de combustion modifiée (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.....	239
Figure A4. Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-resvératrol (Rsv) extraites à partir de sarments ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.....	246
Figure A5. Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)- $\epsilon$ -viniférine (Vf) extraites à partir de sarments ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.....	247
Figure A6. Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-resvératrol (Rsv) extraites à partir de souches de vigne ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.....	248
Figure A7. Exemples de microplaques obtenues pour les essais contre <i>Botrytis cinerea</i> .....	249

## TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1. Facteurs de conversion <b>FOM/OC</b> pour la combustion de biomasse. ....	26
Tableau 2. Facteurs d'émissions (FE) exprimés en g.kg <sup>-1</sup> de polluants émis lors de la combustion de différents résidus agricoles brûlés à l'air libre. ....	37
Tableau 3. Constitutions en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles des sarments, exprimées en pourcentages massiques. ....	43
Tableau 4. Différentes conditions d'extraction conventionnelle du Rsv et de la Vf à partir de sarments et masses extraites associées. ....	55
Tableau 5. Différentes conditions d'extraction non-conventionnelles du Rsv et de la Vf à partir de sarments de vigne et masses extraites associées. ....	61
Tableau 6. Différents procédés industriels d'extraction du Rsv et de la Vf à partir de sarments de vigne et masses extraites associées. ....	62
Tableau 7. Teneurs (mg.kg <sup>-1</sup> ) en Rsv et Vf dans les sarments et les racines de vigne (d'après Goufo et al. (2020)). ....	67
Tableau 8. Masses (tonnes sèches) annuelles et voies d'élimination (pourcentages massiques) des sarments de vigne. ....	82
Tableau 9. Bilan des masses (tonnes sèches) annuelles des coproduits viticoles et de pépinières viticoles générés en Pays de Savoie. ....	84
Tableau 10. Facteurs d'émissions (FE, g.kg <sup>-1</sup> ) et efficacités de combustion (MCE) moyens de différents polluants émis par la combustion à l'air libre de résidus agricoles. ....	93
Tableau 11. Estimation des masses de polluants atmosphériques (t.an <sup>-1</sup> , kg.an <sup>-1</sup> ou g.an <sup>-1</sup> ) émis annuellement par la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles en Pays de Savoie. ....	101
Tableau 12. Carbon Preference Index (CPI) et proportions d'alcanes biogéniques (Alc-WAX) calculés pour les émissions de différentes combustions. ....	118
Tableau 13. Bilans des valeurs moyennes des principaux outils de distinction des TSP émises par la combustion à l'air libre des coproduits viticoles. ....	120
Tableau 14. Facteurs et domaines d'études sélectionnés pour le plan d'expériences à surface de réponse composite centré, conçu pour étudier l'impact de différents paramètres sur l'extraction du (E)-resvératrol et de la (E)-ε-viniférine à partir de broyats de sarments et de souches de vigne. ....	140
Tableau 15. Coefficients de régression polynomiale normalisés obtenus pour la modélisation des masses de (E)-resvératrol (Rsv) et de (E)-ε-viniférine (Vf) extraites à partir de broyats de sarments et de souches de vigne. Seuls les termes significatifs (p < 0,05) sont présentés...	142
Tableau 16. Comparatif des masses de (E)-resvératrol (Vf) et de (E)-ε-viniférine (Vf) extraites à partir de sarments (mg .kg <sup>-1</sup> ) et obtenus pour des ratios solvant/broyat différents. ....	146
Tableau 17. Estimations des masses (kg) de (E)-resvératrol et (E)-ε-viniférine mobilisables annuellement en Pays de Savoie, par extraction de sarments et de souches de Jacquère et de Mondeuse. ....	158
Tableau 18. Activités antifongiques des extraits bruts de sarments et souches de Jacquère et de Mondeuse contre Botrytis cinerea. ....	164
Tableau 19. Activités antifongiques des fractions d'un extrait brut de souches de Mondeuse contre Botrytis cinerea. ....	168
Tableau 20. Constitutions (pourcentages massiques) en cellulose, en hémicellulose, en lignine et en extractibles des sarments et des souches des Pays de Savoie (mélange de Jacquère et de Mondeuse). ....	170

Tableau 21. Compositions des sarments et des souches des Pays de Savoie (mélange de Jacquère et de Mondeuse) en unités structurales de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose. ....	171
Tableau 22. Programme de montée en température utilisé pour la détermination du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC). ....	188
Tableau 23. Programmes d'extraction des filtres collecteurs des TSP à l'aide d'un extracteur sous pression et température (ASE). ....	188
Tableau 24. Programme de détection utilisé lors de l'analyse des HAP en HPLC-fluorescence. ....	189
Tableau 25. Paramètres d'analyses des composés analysés en GC-MS. ....	190
Tableau 26. Composés analysés en GC-MS et conditions de détection. ....	190
Tableau 27. Caractéristiques analytiques des deux stilbènes étudiés au cours de ces travaux par HPLC-DAD. ....	195
Tableau 28. Plan d'expériences à surface de réponse composite centré à six facteurs et cinq niveaux, utilisé pour étudier l'impact des principaux paramètres d'extraction sur l'extraction du (E)-resvératrol et de la (E)- $\epsilon$ -viniférine à partir de coproduits viticoles. ....	198
Tableau A1. Bilan des données collectées au cours de la campagne de prélèvement des émissions de combustion de coproduits viticoles. ....	240
Tableau A2. Détail des réponses mesurées pour chaque essai du plan d'expériences, selon les conditions présentées en section expérimentale. ....	245

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Abbas, M., Saeed, F., Anjum, F.M., Afzaal, M., Tufail, T., Bashir, M.S., Ishtiaq, A., Hussain, S., Suleria, H.A.R., **2017**. Natural polyphenols: An overview. *Int. J. Food Prop.* 20, 1689-1699.
- ACDV, **2020**. Association Chimie du Végétal - <https://www.chimieduvegetal.com/> (consulté le 08.12.20).
- Acuña-Avila, P.E., Vásquez-Murrieta, M.S., Franco Hernández, M.O., López-Cortéz, Ma. del S., **2016**. Relationship between the elemental composition of vineyards and bioactive compounds in the Cabernet Sauvignon grapes *Vitis vinifera* harvested in Mexico. *Food Chem.* 203, 79-85.
- Adams, K., Greenbaum, D.S., Shaikh, R., Erp, A.M. van, Russell, A.G., **2015**. Particulate matter components, sources, and health: Systematic approaches to testing effects. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 65, 544-558.
- ADEME, **2009**. Biomasse forestière, populicole et bocagère disponible pour l'énergie à l'horizon 2020.
- ADEME, **2013**. Bonnes pratiques bas-NOx pour chaudières à biomasse.
- ADEME, **2016a**. Qualité de l'air et solutions alternatives au brûlage à l'air libre des déchets verts - Préfiguration d'un guide et fiches pratiques.
- ADEME, **2016b**. Evaluation des performances des systèmes de réduction des émissions de polluants pour les appareils individuels de chauffage au bois.
- Aguilera, J.M., **2003**. Solid-Liquid Extraction. In: *Extraction Optimization in Food Engineering*. Marcel Dekker, New York.
- Ahmed, T., Ahmad, B., Ahmad, W., **2015**. Why do farmers burn rice residue? Examining farmers' choices in Punjab, Pakistan. *Land Use Policy.* 47, 448-458.
- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty, K.S., Ulbrich, I.M., Mohr, C., Kimmel, J.R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P.J., Canagaratna, M.R., Onasch, T.B., Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J.L., **2008**. O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4478-4485.
- Aja, I., Costa, G.D., Pedrot, É., Iglésias, M.-L., Pinto, A.P., Valls, J., Chaher, N., Ruiz-Larrea, M.-B., Mérillon, J.-M., Atmani, D., Sanz, J.I.R., Richard, T., **2019**. Unusual stilbene glucosides from *Vitis vinifera* roots. *OENO One* 53.
- Ajala, I., **2009**. Le changement climatique, le protocole de Kyoto et les relations transatlantiques. *Polit. Etrangere Printemps* 103-116.
- Akagi, S.K., Yokelson, R.J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M.J., Reid, J.S., Karl, T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., **2011**. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 4039-4072.
- Al balkhi, M.H., Mohammad, M.A., Tisserant, L.-P., Boitel-Conti, M., **2016**. Development of a liquid-liquid extraction method of resveratrol from cell culture media using solubility parameters. *Sep. Purif. Technol.* 170, 138-145.
- Albinet, A., Noblet, C., Collet, S., Lestremau, F., Besombes, J.-L., **2021**. Déconvolution des sources de particules de combustion de biomasse - SODEMASS: recherche de marqueurs ou de signatures chimiques spécifiques du chauffage domestique au bois et du brûlage à l'air libre de déchets verts.
- Alves, C., Vicente, A., Nunes, T., Gonçalves, C., Fernandes, A.P., Mirante, F.I.C., Tarelho, L.A.C., Campa, A.M.S. de la, Querol, X., Caseiro, A., Monteiro, C.M., Evtugina, M., Pio, C., **2011**. Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition. *Atmos. Environ.* 45, 641-649

- Alves, C.A., Vicente, E.D., Evtuyugina, M., Vicente, A., Pio, C., Amado, M.F., Mahía, P.L., **2019**. Gaseous and speciated particulate emissions from the open burning of wastes from tree pruning. *Atmos. Res.* 226, 110-121.
- Ameta, S.C., Ameta, R., Ameta, G., **2018**. *Sonochemistry: An Emerging Green Technology*. CRC Press.
- Amor, S., Châlons, P., Aires, V., Delmas, D., **2018**. Polyphenol Extracts from Red Wine and Grapevine: Potential Effects on Cancers. *Diseases* 6, 106.
- Anastas, P.T., Warner, J.C., **1998**. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press.
- Anderson, T.R., Hawkins, E., Jones, P.D., **2016**. CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour* 40, 178-187.
- Andre, P., Renimel, I., **2014**. Protecting and regenerating composition. EP1820492.
- Andreae, M.O., **2019**. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning - an updated assessment. *Atmospheric Chem. Phys.* 19, 8523-8546.
- Andreae, M.O., Crutzen, P.J., **1997**. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. *Science* 276, 1052-1058.
- Andreae, M.O., Gelencsér, A., **2006**. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chem. Phys.* 6, 3131-3148.
- Andreae, M.O., Merlet, P., **2001**. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 955-966.
- Article L220-2 - Code de l'Environnement.
- Article L221-1 - Code de l'Environnement.
- Atmo AURA, **2011**. Evaluation du gain en termes d'émissions polluantes de la valorisation de sarments de vigne dans le Rhône.
- Aurell, J., Gullett, B.K., Tabor, D., **2015**. Emissions from southeastern U.S. Grasslands and pine savannas: Comparison of aerial and ground field measurements with laboratory burns. *Atmos. Environ.* 111, 170-178.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M., **2013**. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *J. Food Eng.* 117, 426-436.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., **1991**. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water. Air. Soil Pollut.* 60, 279-300.
- Baillères, H., Chanson, B., Fournier, M., Tollier, M., Monties, B., **1995**. Structure, composition chimique et retraits de maturation du bois chez les clones d'Eucalyptus. *Ann. Sci. For.* 52, 157-172.
- Bascom, R., Bromberg, P.A., Costa, D.L., Delvin, R., Dockery, R., Frampton, M.W., Lambert, W., Samet, J.M., Speizer, F.E., Utell, M., **1996**. Health effects of outdoor air pollution. Part 2. Committee of the Environmental and Occupational Health Assembly of the American Thoracic Society. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 153, 477-498.
- Bavaresco, L., Pezzutto, S., Fornaroli, A., Ferrari, F., **2003**. Grapevine iron-chlorosis occurrence and stilbene root concentration as affected by the rootstock and arbuscular mycorrhizal infection. *Acta Hort.* 603, 401-410.
- Benhamou, N., Rey, P., **2012**. Stimulateurs des défenses naturelles des plantes : une nouvelle stratégie phytosanitaire dans un contexte d'écoproduction durable. I. Principes de la résistance induite. *Phytoprotection* 92, 1-23.
- Benito-González, I., Jaén-Cano, C.M., López-Rubio, A., Martínez-Abad, A., Martínez-Sanz, M., **2020**. Valorisation of vine shoots for the development of cellulose-based biocomposite films with improved performance and bioactivity. *Int. J. Biol. Macromol.* 165, 1540-1551.

- Bentsen, N.S., Felby, C., Thorsen, B.J., **2014**. Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Prog. Energy Combust. Sci.* 40, 59–73.
- Berglund, J., Mikkelsen, D., Flanagan, B.M., Dhital, S., Gaunitz, S., Henriksson, G., Lindström, M.E., Yakubov, G.E., Gidley, M.J., Vilaplana, F., **2020**. Wood hemicelluloses exert distinct biomechanical contributions to cellulose fibrillar networks. *Nat. Commun.* 11, 4692.
- Berk, Z., **2009**. *Food Process Engineering and Technology*. 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier.
- Beuchelt, T.D., Camacho Villa, C.T., Göhring, L., Hernández Rodríguez, V.M., Hellin, J., Sonder, K., Erenstein, O., **2015**. Social and income trade-offs of conservation agriculture practices on crop residue use in Mexico's central highlands. *Agric. Syst.* 134, 61–75.
- Bhattarai, C., Samburova, V., Sengupta, D., Iaukea-Lum, M., Watts, A.C., Moosmüller, H., Khlystov, A.Y., **2018**. Physical and chemical characterization of aerosol in fresh and aged emissions from open combustion of biomass fuels. *Aerosol Sci. Technol.* 52, 1266–1282.
- Bidault, S., **2015**. Matériau Composite Avec Sarments De Vigne Et Procédé D'obtention D'un Tel Matériau Composite. FR3017132 (A1).
- Bidleman, T.F., **1988**. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 361–367.
- Biesaga, M., Pyrzyńska, K., **2013**. Stability of bioactive polyphenols from honey during different extraction methods. *Food Chem.* 136, 46–54.
- Billard, C., Izard, J.-C., Roman, V., Kern, C., Mathiot, C., Mentz, F., Kolb, J.-P., **2002**. Comparative Antiproliferative and Apoptotic Effects of Resveratrol,  $\epsilon$ -viniferin and Vine-shots Derived Polyphenols (Vineatrols) on Chronic B Lymphocytic Leukemia Cells and Normal Human Lymphocytes. *Leuk. Lymphoma* 43, 1991–2002.
- Billet, K., Delanoue, G., Arnault, I., Besseau, S., Oudin, A., Courdavault, V., Marchand, P.A., Giglioli-Guivarc'h, N., Guérin, L., Lanoue, A., **2018a**. Vineyard evaluation of stilbenoid-rich grape cane extracts against downy mildew: a large-scale study. *Pest Manag. Sci.* 75, 1252–1257.
- Billet, K., Houillé, B., Besseau, S., Mélin, C., Oudin, A., Papon, N., Courdavault, V., Clastre, M., Giglioli-Guivarc'h, N., Lanoue, A., **2018b**. Mechanical stress rapidly induces E-resveratrol and E-piceatannol biosynthesis in grape canes stored as a freshly-pruned byproduct. *Food Chem.* 240, 1022–1027.
- Billet, K., Malinowska, M.A., Munsch, T., Unlubayir, M., de Bernonville, T.D., Besseau, S., Courdavault, V., Oudin, A., Pichon, O., Clastre, M., Giglioli-Guivarc'h, N., Lanoue, A., **2020**. Stilbenoid-Enriched Grape Cane Extracts for the Biocontrol of Grapevine Diseases, in *Plant Defence: Biological Control*, Springer International Publishing.
- Binnig, J., Meyer, J., Kasper, G., **2007**. Calibration of an optical particle counter to provide PM<sub>2.5</sub> mass for well-defined particle materials. *J. Aerosol Sci.* 38, 325–332.
- Bliefert, C., Perraud, R., **1997**. *Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets*. 2<sup>nd</sup> Edition, De Boeck Université.
- Bois, B., Zito, S., Calonne, A., **2017**. Climate vs grapevine pests and diseases worldwide: the first results of a global survey. *OENO One* 51, 133–139.
- Bostyn, S., Chedeville, O., Fauduet, H., **2019**. *Génie chimique et des procédés: Procédés de séparation et de réaction*. Sciences et Techniques, Dunod.
- Brandelet, B., **2016**. Caractérisation physico-chimique des particules issues du chauffage domestique au bois (PhD thesis). Université de Lorraine.
- Bravo, L., **1998**. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. *Nutr. Rev.* 56, 317–333.
- Burling, I.R., Yokelson, R.J., Griffith, D.W.T., Johnson, T.J., Veres, P., Roberts, J.M., Warneke, C., Urbanski, S.P., Reardon, J., Weise, D.R., Hao, W.M., de Gouw, J., **2010**. Laboratory measurements of trace gas emissions from biomass burning of fuel types from the southeastern and southwestern United States. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 11115–11130.

- Bustos, G., Moldes, A.B., Cruz, J.M., Domínguez, J.M., **2004**. Production of fermentable media from vine-trimming wastes and bioconversion into lactic acid by *Lactobacillus pentosus*. *J. Sci. Food Agric.* 84, 2105-2112.
- Butault, J.P., Dedryver, C.A., Guichard, L., Jacquet, F., Meynard, J.M., Nicot, P., Pitrat, M., Reau, R., Sauphanor, B., Savini, I., Volay, T., **2010**. Ecophyto R&D. Quelles voies pour réduire l'usage des pesticides ? Synthèse du rapport d'étude, INRA Editeur (France).
- Cacace, J.E., Mazza, G., **2003**. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. *J. Food Eng.* 59, 379-389.
- Calvert, J.G., Stockwell, W.R., **1983**. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 17, 428A-443A.
- Camont, L., Cottart, C.-H., Rhayem, Y., Nivet-Antoine, V., Djelidi, R., Collin, F., Beaudeau, J.-L., Bonnefont-Rousselot, D., **2009**. Simple spectrophotometric assessment of the trans-/cis-resveratrol ratio in aqueous solutions. *Anal. Chim. Acta* 634, 121-128.
- Cao, G., Zhang, X., Gong, S., Zheng, F., **2008**. Investigation on emission factors of particulate matter and gaseous pollutants from crop residue burning. *J. Environ. Sci.* 20, 50-55.
- Cavaliere, C., Foglia, P., Marini, F., Samperi, R., Antonacci, D., Laganà, A., **2010**. The interactive effects of irrigation, nitrogen fertilisation rate, delayed harvest and storage on the polyphenol content in red grape (*Vitis vinifera*) berries: A factorial experimental design. *Food Chem.* 122, 1176-1184.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.-P., **2010**. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Meas. Tech.* 3, 79-89.
- Cebrián, C., Sánchez-Gómez, R., Salinas, M.R., Alonso, G.L., Zalacain, A., **2017**. Effect of post-pruning vine-shoots storage on the evolution of high-value compounds. *Ind. Crops Prod.* 109, 730-736.
- Cebrián-Tarancón, C., Sánchez-Gómez, R., Gómez-Alonso, S., Hermosín-Gutierrez, I., Mena-Morales, A., García-Romero, E., Salinas, M.R., Zalacain, A., **2018**. Vine-Shoot Tannins: Effect of Post-pruning Storage and Toasting Treatment. *J. Agric. Food Chem.* 66, 5556-5562.
- Cecinato, A., Marino, F., Di Filippo, P., Lepore, L., Possanzini, M., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *J. Chromatogr. A* 846, 255-264. Çetin, E.S., Altinöz, D., Tarçan, E., Göktürk Baydar, N., **2011**. Chemical composition of grape canes. *Ind. Crops Prod.* 34, 994-998.
- Chambre d'Agriculture de Gironde, **2008**. Valorisation des sous-produits de la vigne : Restitution au sol des sarments, par broyage ou après compostage.
- Chambre d'Agriculture du Vaucluse, SPBPV du Vaucluse, **2015**. Etude de faisabilité d'une filière de valorisation énergétique des déchets des pépinières viticoles, expérimentation sur le site pilote des Pépinières viticoles du Comtat -Sarrians (Vaucluse).
- Charlet, L., Chapron, Y., Faller, P., Kirsch, R., Stone, A.T., Baveye, P.C., **2012**. Neurodegenerative diseases and exposure to the environmental metals Mn, Pb, and Hg. *Coord. Chem. Rev.* 256, 2147-2163.
- Chastang, T., **2014**. Etude de la synthèse du resvératrol et de ses dérivés (viniférines) par des suspensions de cellules de vigne et optimisation de la production en bioréacteur (PhD thesis). Ecole Centrale Paris.
- Chatel, G., **2017**. *Sonochemistry: new opportunities for green chemistry*. World Scientific Europe Ltd.
- Chatel, G., **2012**. Liquides ioniques et ultrasons pour l'époxydation d'oléfines : combinaison synergique plus éco-compatible (PhD thesis). Université de Grenoble.
- Chatel, G., De Oliveira Vigier, K., Jérôme, F., **2014**. Sonochemistry: What Potential for Conversion of Lignocellulosic Biomass into Platform Chemicals? *ChemSusChem* 7, 2774-2787.

- Chemat, F., **2015**. *Eco-extraction du végétal : procédés innovants et solvants alternatifs*. Dunod.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., Abert-Vian, M., **2017**. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrason. Sonochem.* 34, 540-560.
- Chen, H., Deng, Q., Ji, X., Zhou, X., Kelly, G., Zhang, J., **2016**. Glucose oxidase-assisted extraction of resveratrol from Japanese knotweed (*Fallopia japonica*). *New J. Chem.* 40, 8131-8140.
- Chen, L., Li, Q., Wu, D., Sun, H., Wei, Y., Ding, X., Chen, H., Cheng, T., Chen, J., **2019**. Size distribution and chemical composition of primary particles emitted during open biomass burning processes: Impacts on cloud condensation nuclei activation. *Sci. Total Environ.* 674, 179-188.
- Chen, T.-M., Gokhale, J., Shofer, S., Kuschner, W.G., **2007**. Outdoor air pollution: ozone health effects. *Am. J. Med. Sci.* 333, 244-248.
- Cheng, Y., He, K.B., Duan, F.K., Zheng, M., Ma, Y.L., Tan, J.H., Du, Z.Y., **2010**. Improved measurement of carbonaceous aerosol: evaluation of the sampling artifacts and inter-comparison of the thermal-optical analysis methods. *Atmospheric Chem. Phys.* 10, 8533-8548.
- Chevrier, F., **2016**. Chauffage au bois et qualité de l'air en Vallée de l'Arve : définition d'un système de surveillance et impact d'une politique de rénovation du parc des appareils anciens (PhD thesis). Université Grenoble Alpes.
- Christian, T.J., Kleiss, B., Yokelson, R.J., Holzinger, R., Crutzen, P.J., Hao, W.M., Saharjo, B.H., Ward, D.E., **2003**. Comprehensive laboratory measurements of biomass-burning emissions: 1. Emissions from Indonesian, African, and other fuels. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108, 4719.
- Chukwumah, Y.C., Walker, L.T., Verghese, M., Ogutu, S., **2009**. Effect of frequency and duration of ultrasonication on the extraction efficiency of selected isoflavones and trans-resveratrol from peanuts (*Arachis hypogaea*). *Ultrason. Sonochem.* 16, 293-299.
- CITEPA, **2019**. Gaz à effet de serre et polluants atmosphériques - Bilan des émissions en France de 1990 à 2017.
- Clark, J., Deswarte, F., **2014**. *Introduction to Chemicals from Biomass*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons.
- Climate-Data, **2020** - <https://fr.climate-data.org/europe/> (consulté le 03.12.20).
- CNIV, **2019**. Comité National des Interprofessions des Vins à appellation d'origine et à indication géographique - <https://www.intervin.fr/> (consulté le 01.12.20).
- Considine, J.A., **2004**. Grapevine productivity and yield components: A case study using field vines of Zante currant. *Aust. J. Grape Wine Res.* 10, 108-115.
- Conway, B.E., Barradas, R.G., **1966**. *Chemical physics of ionic solutions*. John Wiley & Sons.
- Cooper, C.D., Alley, F.C., **1994**. *Air Pollution Control: A Design Approach*. Waveland Press.
- Corcho-Corral, B., Olivares-Marín, M., Valdes-Sánchez, E., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., **2005**. Development of Activated Carbon Using Vine Shoots (*Vitis Vinifera*) and Its Use for Wine Treatment. *J. Agric. Food Chem.* 53, 644-650.
- Courtois, A., Garcia, M., Krisa, S., Atgié, C., Sauvant, P., Richard, T., Faure, C., **2019**. Encapsulation of  $\epsilon$ -viniferin in onion-type multi-lamellar liposomes increases its solubility and its photo-stability and decreases its cytotoxicity on Caco-2 intestinal cells. *Food Funct.* 10, 2573-2582.
- Cousin, T., **2016**. Ultrasons de puissance pour le développement d'une approche éco-compatible et l'étude des mécanismes d'oxydation d'oléfines (PhD thesis). Université Grenoble Alpes.

- Daayf, F., Lattanzio, V., **2008**. *Recent Advances in Polyphenol Research*, Volume 1, John Wiley & Sons.
- David, G., **2019**. Eco-conversion de résidus lignocellulosiques de l'agriculture en matériaux composites durables à matrice biopolyester (PhD thesis). Université de Montpellier.
- David, G., Croxatto Vega, G., Sohn, J., Nilsson, A.E., Hélias, A., Gontard, N., Angellier-Coussy, H., **2020**. Using life cycle assessment to quantify the environmental benefit of upcycling vine shoots as fillers in biocomposite packaging materials. *Int. J. Life Cycle Assess.*
- Dávila, I., Gordobil, O., Labidi, J., Gullón, P., **2016**. Assessment of suitability of vine shoots for hemicellulosic oligosaccharides production through aqueous processing. *Bioresour. Technol.* 211, 636-644.
- De Bona, G.S., Adrian, M., Negrel, J., Chiltz, A., Klinguer, A., Poinssot, B., Héloir, M.-C., Angelini, E., Vincenzi, S., Bertazzon, N., **2019**. Dual Mode of Action of Grape Cane Extracts against *Botrytis cinerea*. *J. Agric. Food Chem.* 67, 5512-5520.
- Del-Castillo-Alonso, M.Á., Castagna, A., Csepregi, K., Hideg, É., Jakab, G., Jansen, M.A.K., Jug, T., Llorens, L., Máta, A., Martínez-Lüscher, J., Monforte, L., Neugart, S., Olejnickova, J., Ranieri, A., Schödl-Hummel, K., Schreiner, M., Soriano, G., Teszlák, P., Tittmann, S., Urban, O., Verdaguer, D., Zipoli, G., Martínez-Abaigar, J., Núñez-Olivera, E., **2016**. Environmental Factors Correlated with the Metabolite Profile of *Vitis vinifera* cv. Pinot Noir Berry Skins along a European Latitudinal Gradient. *J. Agric. Food Chem.* 64, 8722-8734.
- Delgado de la Torre, M.P., Priego-Capote, F., Luque de Castro, M.D., **2012**. Evaluation of the Composition of Vine Shoots and Oak Chips for Oenological Purposes by Superheated Liquid Extraction and High-Resolution Liquid Chromatography-Time-of-Flight/Mass Spectrometry Analysis. *J. Agric. Food Chem.* 60, 3409-3417.
- Delmas, R., Lacaux, J.P., Brocard, D., **1995**. Determination of biomass burning emission factors: Methods and results. *Environ. Monit. Assess.* 38, 181-204.
- Dence, C.W., **1992**. The Determination of Lignin. In: *Methods in Lignin Chemistry*. Springer Series in Wood Science. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 33-61.
- Dennis, A., Fraser, M., Anderson, S., Allen, D., **2002**. Air pollutant emissions associated with forest, grassland, and agricultural burning in Texas. *Atmos. Environ.* 36, 3779-3792.
- Dewick, P.M., **2009**. *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons.
- Directive Européenne 2004/107/CE.
- Directive Européenne 2008/50/CE.
- Directive Européenne 2009/28/CE.
- Directive Européenne 2009/37/CE.
- Directive Européenne 2015/1480/CE.
- Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., **2009**. Ocean Acidification: The Other CO<sub>2</sub> Problem. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 169-192.
- Doulià, D.S., Anagnos, E.K., Liapis, K.S., Klimentzos, D.A., **2016**. Removal of pesticides from white and red wines by microfiltration. *J. Hazard. Mater.* 317, 135-146.
- Draye, M., Estager, J., Kardos, N., **2019a**. Organic Sonochemistry: Ultrasound in Green Organic Synthesis. In: *Activation Methods*. John Wiley & Sons.
- Draye, M., Kardos, N., Estager, L., **2019b**. Les ultrasons en synthèse organique verte. In: *Méthodes d'activation En Sonochimie, Principales Avancées Vers Une Chimie Organique Éco-Compatible*. iSTE.
- Dronne, Y., **2018**. Les matières premières agricoles pour l'alimentation humaine et animale : l'UE et la France. *INRAE Prod. Anim.* 31, 181-200.

- Durling, N., Catchpole, O., Grey, J., Webby, R., Mitchell, K., Foo, L., Perry, N., **2007**. Extraction of phenolics and essential oil from dried sage (*Salvia officinalis*) using ethanol-water mixtures. *Food Chem.* 101, 1417-1424.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H., Artaxo, P., **1995**. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: Characteristic trace elements and fluxes. *Geophys. Res. Lett.* 22, 3039-3042.
- Ecocep, **2020** - <http://www.ecocep.fr/pluxml/> (consulté le 14.12.20).
- Edward, J.T., **1970**. Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation. *J. Chem. Educ.* 47, 261.
- El Achaby, M., El Miri, N., Hannache, H., Gmouh, S., Ben youcef, H., Aboulkas, A., **2018**. Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of nanocomposite materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 117, 592-600.
- El Haddad, I., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., Jaffrezo, J.-L., **2011**. Primary sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 2039-2058.
- El Khawand, T., Courtois, A., Valls, J., Richard, T., Krisa, S., **2018**. A review of dietary stilbenes: sources and bioavailability. *Phytochem. Rev.* 17, 1007-1029.
- Elleham, T., **2004**. Grapevine resin and oleaster resin active composite resin and method for preparing the same. CN1521215 (A).
- Elsom, D., **1987**. *Atmospheric pollution: causes, effects and control policies*. Basil Blackwell, New York.
- EMEP/EEA, **2009**. Air pollutant emission inventory guidebook (6.C.e small scale waste burning).
- EMEP/EEA, **2019**. Air pollutant emission inventory guidebook.
- England, G.C., Zielińska, B., Loos, K.R., Crane, I., Ritter, K., **2000**. Characterizing PM<sub>2.5</sub> emission profiles for stationary sources: comparison of traditional and dilution sampling techniques. *Fuel Process. Technol.* 65-66, 177-188.
- Engling, G., Lee, J.J., Tsai, Y.-W., Lung, S.-C.C., Chou, C.C.-K., Chan, C.-Y., **2009**. Size-Resolved Anhydrosugar Composition in Smoke Aerosol from Controlled Field Burning of Rice Straw. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 662-672.
- Esatbeyoglu, T., Ewald, P., Yasui, Y., Yokokawa, H., Wagner, A.E., Matsugo, S., Winterhalter, P., Rimbach, G., **2016**. Chemical Characterization, Free Radical Scavenging, and Cellular Antioxidant and Anti-Inflammatory Properties of a Stilbenoid-Rich Root Extract of *Vitis vinifera*. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2016, 8591286.
- Escobar-Avello, D., Lozano-Castellón, J., Mardones, C., Pérez, A.J., Saéz, V., Riquelme, S., von Baer, D., Vallverdú-Queralt, A., **2019**. Phenolic Profile of Grape Canes: Novel Compounds Identified by LC-ESI-LTQ-Orbitrap-MS. *Molecules* 24.
- Esparza, I., Cimminelli, M.J., Moler, J.A., Jiménez-Moreno, N., Ancín-Azpilicueta, C., **2020**. Stability of Phenolic Compounds in Grape Stem Extracts. *Antioxidants* 9, 720.
- Ewald, P., Delker, U., Winterhalter, P., **2017**. Quantification of stilbenoids in grapevine canes and grape cluster stems with a focus on long-term storage effects on stilbenoid concentration in grapevine canes. *Food Res. Int.*, 100, 326-331.
- Fang, Z., Deng, W., Zhang, Y., Ding, X., Tang, M., Liu, T., Hu, Q., Zhu, M., Wang, Z., Yang, W., Huang, Z., Song, W., Bi, X., Chen, J., Sun, Y., George, C., Wang, X., **2017**. Open burning of rice, corn and wheat straws: primary emissions, photochemical aging, and secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 14821-14839.
- Farhadi, K., Esmailzadeh, F., Hatami, M., Forough, M., Molaie, R., **2016**. Determination of phenolic compounds content and antioxidant activity in skin, pulp, seed, cane and leaf of five native grape cultivars in West Azerbaijan province, Iran. *Food Chem.* 199, 847-855.

- Farina, A., Ferranti, C., Marra, C., **2006**. An improved synthesis of resveratrol. *Nat. Prod. Res.* 20, 247-52.
- Felzer, B.S., Cronin, T., Reilly, J.M., Melillo, J.M., Wang, X., **2007**. Impacts of ozone on trees and crops, Impact du changement climatique global sur la qualité de l'air à l'échelle régionale. *Comptes Rendus Geosci.* 339, 784-798.
- Fernandes, M., Brooks, P., **2003**. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. *Chemosphere* 53, 447-458.
- FFPV, **2019**. Fédération Française de la Pépinière Viticole - La pépinière viticole française en chiffres - <https://www.ffpv.fr/chiffres.html> (consulté le 01.12.20).
- Fick, A., **1855**. Ueber Diffusion. *Ann. Phys.* 170, 59-86.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **2004**. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Wood Types Grown in the Midwestern and Western United States. *Environ. Eng. Sci.* 21, 387-409.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **2002**. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1442-1451.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **2001**. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2665-2675.
- Fine, P.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **1999**. Characterization of Fine Particle Emissions from Burning Church Candles. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2352-2362.
- Flamini, R., Mattivi, F., De Rosso, M., Arapitsas, P., Bavaresco, L., **2013**. Advanced Knowledge of Three Important Classes of Grape Phenolics: Anthocyanins, Stilbenes and Flavonols. *Int. J. Mol. Sci.* 14, 19651-19669.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., **2007**. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- FranceAgriMer, **2019**. Les chiffres de la pépinière viticole 2019.
- FranceAgriMer, **2016**. L'Observatoire National des Ressources en Biomasse (ONRB) : Evaluation des ressources disponibles en France.
- Francioso, A., Mastromarino, P., Masci, A., d'Erme, M., Mosca, L., **2014**. Chemistry, stability and bioavailability of resveratrol. *Med. Chem.* 10, 237-245.
- Fujii, F., Terashima, K., Takaya, Y., Niwa, M., **2005**. Three new stilbeneoligomers from the roots of *Vitis vinifera* "Kyohou." *Heterocycles* 65, 2461-2469.
- Gabaston, J., Cantos-Villar, E., Biais, B., Waffo-Teguo, P., Renouf, E., Corio-Costet, M.-F., Richard, T., Mérillon, J.-M., **2017**. Stilbenes from *Vitis vinifera* L. Waste: A Sustainable Tool for Controlling Plasmopara Viticola. *J. Agric. Food Chem.* 65, 2711-2718.
- Gabaston, J., El Khawand, T., Waffo-Teguo, P., Decendit, A., Richard, T., Mérillon, J.-M., Pavela, R., **2018**. Stilbenes from grapevine root: a promising natural insecticide against *Leptinotarsa decemlineata*. *J. Pest Sci.* 91, 897-906.
- Gabaston, J., Leborgne, C., Waffo-Teguo, P., Valls, J., Pinto, A.P., Richard, T., Cluzet, S., Mérillon, J.-M., **2019**. Wood and roots of major grapevine cultivars and rootstocks: A comparative analysis of stilbenes by UHPLC-DAD-MS/MS and NMR. *Phytochem. Anal.* 30, 320-331.
- Garcia-Perez, J.V., García-Alvarado, M.A., Carcel, J.A., Mulet, A., **2010**. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): Influence of drying conditions. *J. Food Eng.* 101, 49-58.

- Garrido, J., Borges, F., **2013**. Wine and grape polyphenols — A chemical perspective. *Food Res. Int.* 54, 1844-1858.
- Gindro, K., Maxant, F.X., Schnee, S., Dubuis, P.H., Wolfender, J.L., Ferreira, Q.E., Godefroy, P., **2013**. Extract of grapevine obtained by extracting the grapevine from methanol and then fractioning by solid/liquid extraction using successive eluents including water/methanol, water/methanol, water/methanol and methanol. FR2990327 (A1).
- Gindro, K., Schnee, S., Righi, D., Marcourt, L., Nejad Ebrahimi, S., Codina, J.M., Voinesco, F., Michellod, E., Wolfender, J.-L., Queiroz, E.F., **2017**. Generation of Antifungal Stilbenes Using the Enzymatic Secretome of *Botrytis cinerea*. *J. Nat. Prod.* 80, 887-898.
- Gladstones, J., **2011**. *Wine, Terroir and Climate Change*. Wakefield Press.
- Gogate, P.R., Kabadi, A.M., **2009**. A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. *Biochem. Eng. J.* 44, 60-72.
- Gonçalves, C., Evtyugina, M.G., Alves, C., Monteiro, C., Pio, C., Tomé, M., **2011**. Organic particulate emissions from field burning of garden and agriculture residues. *Atmospheric Res.* 101, 666-680.
- González-Centeno, M.R., Knoerzer, K., Sabarez, H., Simal, S., Rosselló, C., Femenia, A., **2014**. Effect of acoustic frequency and power density on the aqueous ultrasonic-assisted extraction of grape pomace (*Vitis vinifera* L.) – A response surface approach. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 2176-2184.
- Gorena, T., Saez, V., Mardones, C., Vergara, C., Winterhalter, P., von Baer, D., **2014**. Influence of post-pruning storage on stilbenoid levels in *Vitis vinifera* L. canes. *Food Chem.* 155, 256-263.
- Gorham, J., **1995**. *Biochemistry of the Stilbenoids*. Springer Netherlands.
- Goufo, P., Singh, R.K., Cortez, I., **2020**. A Reference List of Phenolic Compounds (Including Stilbenes) in Grapevine (*Vitis vinifera* L.) Roots, Woods, Canes, Stems, and Leaves. *Antioxidants* 9, 398.
- Goupy, J., **2017**. *Les plans d'expériences*. 5<sup>ème</sup> Edition, Dunod.
- Grade, S., Beerling, E. a. M., Blanco, B., Cáceres, R., Checa, J.G., Lonardo, S.D., Lemmens, P., Magán, J.J., Vandecasteele, B., Veberic, R., **2019**. Circularity and/or Valorisation of Biomass: Crop Residues, By - products and Extraction of Molecules. *EIP-AGRI Focus Group – Circular horticulture Mini-paper*.
- Green, M.C., Chen, L.W.A., DuBois, D.W., Molenaar, J.V., **2012**. Fine particulate matter and visibility in the Lake Tahoe Basin: chemical characterization, trends, and source apportionment. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 1995 62, 953-965.
- Grigg, D., **2017**. An investigation into the effect of grapevine age on vine performance, grape and wine composition, sensory evaluation and epigenetic characterisation (PhD thesis). University of Adelaide.
- Grimmer, G., Brune, H., Dettbarn, G., Jacob, J., Misfeld, J., Mohr, U., Naujack, K.-W., Timm, J., Wenzel-Hartung, R., **1991**. Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 792-795.
- Guerrero, F., Yáñez, K., Vidal, V., Cereceda-Balic, F., **2019**. Effects of wood moisture on emission factors for PM<sub>2.5</sub>, particle numbers and particulate-phase PAHs from *Eucalyptus globulus* combustion using a controlled combustion chamber for emissions. *Sci. Total Environ.* 648, 737-744.
- Guerrero, R.F., Puertas, B., Fernández, M.I., Palma, M., Cantos-Villar, E., **2010**. Induction of stilbenes in grapes by UV-C: Comparison of different subspecies of *Vitis*. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11, 231-238.
- Guerrero, R.F., Biais, B., Richard, T., Puertas, B., Waffo-Teguo, P., Merillon, J.-M., Cantos-Villar, E., **2016a**. Grapevine cane's waste is a source of bioactive stilbenes. *Ind. Crops Prod.* 94, 884-892.

- Guerrero, R.F., Cantos-Villar, E., Puertas, B., Richard, T., **2016b**. Daily Preharvest UV-C Light Maintains the High Stilbenoid Concentration in Grapes. *J. Agric. Food Chem.* 64, 5139–5147.
- Halbwirth, H., Stich, K., Cheynier, V., Quideau, S., **2019**. *Recent Advances in Polyphenol Research*. Volume 6, John Wiley & Sons.
- Hansen, C.M., **1967**. The three-dimensional solubility parameter - key to paint component affinities: I. Solvents, plasticizers, polymers, and resins. II. Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibility, and pigments. III. Independent calculation of the parameter components. *J. Paint Technol.* 39, 505, 104-117.
- Harholt, J., Jensen, J.K., Sørensen, S.O., Orfila, C., Pauly, M., Scheller, H.V., **2006**. Arabinan deficient 1 is a putative arabinosyltransferase involved in biosynthesis of pectic arabinan in Arabidopsis. *Plant Physiol.* 140, 49–58.
- Hashim, S.N.N.S., Schwarz, L.J., Boysen, R.I., Yang, Y., Danylec, B., Hearn, M.T.W., **2013**. Rapid solid-phase extraction and analysis of resveratrol and other polyphenols in red wine. *J. Chromatogr. A* 1313, 284–290.
- Hashim, S.N.N.S., Schwarz, L.J., Danylec, B., Potdar, M.K., Boysen, R.I., Hearn, M.T.W., **2016**. Selectivity mapping of the binding sites of (E)-resveratrol imprinted polymers using structurally diverse polyphenolic compounds present in Pinot noir grape skins. *Talanta* 161, 425–436.
- Hassanpour, S., Maheri-sis, N., Eshratkhah, B., Mehmandar, F.B., **2011**. Plants and secondary metabolites (Tannins): A Review. *Int. J. For. Soil Eros.* 1, 47–53.
- Hayashi, K., Ono, K., Kajiura, M., Sudo, S., Yonemura, S., Fushimi, A., Saitoh, K., Fujitani, Y., Tanabe, K., **2014**. Trace gas and particle emissions from open burning of three cereal crop residues: Increase in residue moistness enhances emissions of carbon monoxide, methane, and particulate organic carbon. *Atmos. Environ.* 95, 36–44.
- Hays, M.D., Fine, P.M., Geron, C.D., Kleeman, M.J., Gullett, B.K., **2005**. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmos. Environ.* 39, 6747–6764.
- Hays, M.D., Geron, C.D., Linna, K.J., Smith, N.D., Schauer, J.J., **2002**. Speciation of Gas-Phase and Fine Particle Emissions from Burning of Foliar Fuels. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2281–2295.
- Hearn, M.T.W., Langford, S., Tuck, K.L., Harris, S., Boysen, R.I., Perchyonok, V.T., Danylec, B., Schwarz, L., Chowdhury, J., **2016**. Molecularly Imprinted Polymers. US2016288090.
- Hedberg, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E., Brorström-Lundén, E., **2006**. Is Levoglucosan a Suitable Quantitative Tracer for Wood Burning? Comparison with Receptor Modeling on Trace Elements in Lycksele, Sweden. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 1669–1678.
- Heymann, H., Noble, A.C., **1987**. Descriptive Analysis of Commercial Cabernet Sauvignon Wines from California. *Am. J. Enol. Vitic.* 38, 41–44.
- Hildebrand, J.H., Scott, R.L., **1951**. The solubility of nonelectrolytes. *J. Phys. Chem.*, 55, 4, 619–320.
- Hildemann, L.M., Cass, G.R., Markowski, G.R., **1989**. A Dilution Stack Sampler for Collection of Organic Aerosol Emissions: Design, Characterization and Field Tests. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 193–204.
- Hon, D.N.-S., **1994**. Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose* 1, 1–25.
- Hosseini, S., Urbanski, S.P., Dixit, P., Qi, L., Burling, I.R., Yokelson, R.J., Johnson, T.J., Shrivastava, M., Jung, H.S., Weise, D.R., Miller, J.W., Cocker, D.R., **2013**. Laboratory characterization of PM emissions from combustion of wildland biomass fuels. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 118, 9914–9929.
- Houillé, B., Besseau, S., Delanoue, G., Oudin, A., Papon, N., Clastre, M., Simkin, A.J., Guérin, L., Courdavault, V., Giglioli-Guivarc'h, N., Lanoue, A., **2015a**. Composition and Tissue-

- Specific Distribution of Stilbenoids in Grape Canes Are Affected by Downy Mildew Pressure in the Vineyard. *J. Agric. Food Chem.* 63, 8472-8477.
- Houillé, B., Besseau, S., Courdavault, V., Oudin, A., Glévarec, G., Delanoue, G., Guérin, L., Simkin, A.J., Papon, N., Clastre, M., Giglioli-Guivarc'h, N., Lanoue, A., **2015b**. Biosynthetic Origin of E-Resveratrol Accumulation in Grape Canes during Postharvest Storage. *J. Agric. Food Chem.* 63, 1631-1638.
- Huttunen, K., Siponen, T., Salonen, I., Yli-Tuomi, T., Aurela, M., Dufva, H., Hillamo, R., Linkola, E., Pekkanen, J., Pennanen, A., Peters, A., Salonen, R.O., Schneider, A., Tiittanen, P., Hirvonen, M.-R., Lanki, T., **2012**. Low-level exposure to ambient particulate matter is associated with systemic inflammation in ischemic heart disease patients. *Environ. Res.* 116, 44-51.
- IFV, **2017**. Atlas Projet Biomasse Vitivinicole.
- Ingólfsson, H.I., Andersen, O.S., **2011**. Alcohol's Effects on Lipid Bilayer Properties. *Biophys. J.* 101, 847-855.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., **2007**. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11, 1966-2005.
- IPCC, **2013**. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. In: *Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- Izard, J.-C., Fourneron, J.-D., **2001**. Method for extracting resveratrol and/or  $\epsilon$ -viniferin. FR2795965.
- Jayarathne, T., Stockwell, C.E., Gilbert, A.A., Daugherty, K., Cochrane, M.A., Ryan, K.C., Putra, E.I., Saharjo, B.H., Nurhayati, A.D., Albar, I., Yokelson, R.J., Stone, E.A., **2018**. Chemical characterization of fine particulate matter emitted by peat fires in Central Kalimantan, Indonesia, during the 2015 El Niño. *Atmospheric Chem. Phys.* 18, 2585-2600.
- Jean-Denis, J., **2005**. Caractérisation de polyphénols stilbéniques et de dérivés induits ou constitutifs de la vigne impliqués dans sa défense contre l'agent pathogène du mildiou de la vigne, *Plasmopara viticola* (Berk. and Curt.) (PhD thesis). Université Paris-Sud (Orsay).
- Jeandet, P., Delaunois, B., Conreux, A., Donnez, D., Nuzzo, V., Cordelier, S., Clément, C., Courot, E., **2010**. Biosynthesis, metabolism, molecular engineering, and biological functions of stilbene phytoalexins in plants. *BioFactors* 36, 331-341.
- Jen, C.N., Hatch, L.E., Selimovic, V., Yokelson, R.J., Weber, R., Fernandez, A.E., Kreisberg, N.M., Barsanti, K.C., Goldstein, A.H., **2019**. Speciated and total emission factors of particulate organics from burning western US wildland fuels and their dependence on combustion efficiency. *Atmospheric Chem. Phys.* 19, 1013-1026.
- Jenkins, B.M., Turn, S.Q., Williams, R.B., **1992**. Atmospheric emissions from agricultural burning in California: Determination of burn fractions, distribution factors, and crop-specific contributions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 38, 313-330.
- Jesus, M.S., Genisheva, Z., Romani, A., Pereira, R.N., Teixeira, J.A., Domingues, L., **2019**. Bioactive compounds recovery optimization from vine pruning residues using conventional heating and microwave-assisted extraction methods. *Ind. Crops Prod.* 132, 99-110.
- Ji, M., Li, Q., Ji, H., Lou, H., **2014**. Investigation of the distribution and season regularity of resveratrol in *Vitis amurensis* via HPLC-DAD-MS/MS. *Food Chem.* 142, 61-65.
- Jimenez, J.R., Claiborn, C.S., Dhammapala, R.S., Simpson, C.D., **2007**. Methoxyphenols and Levoglucosan Ratios in PM<sub>2.5</sub> from Wheat and Kentucky Bluegrass Stubble Burning in Eastern Washington and Northern Idaho. *Environ. Sci. Technol.* 41, 7824-7829.
- Jiménez, L., Angulo, V., Ramos, E., De la Torre, M.J., Ferrer, J.L., **2006**. Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. *Ind. Crops Prod.* 23, 122-130.

- Ju, Y., Zhang, A., Fang, Y., Liu, M., Zhao, X., Wang, H., Zhang, Z., **2016**. Phenolic compounds and antioxidant activities of grape canes extracts from vineyards. *Span. J. Agric. Res.* 14, 3.
- Karacabey, E., Mazza, G., **2008**. Optimization of Solid-Liquid Extraction of Resveratrol and Other Phenolic Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*). *J. Agric. Food Chem.* 56, 6318-6325.
- Karacabey, E., Mazza, G., Bayındırlı, L., Artık, N., **2012**. Extraction of Bioactive Compounds from Milled Grape Canes (*Vitis vinifera*) Using a Pressurized Low-Polarity Water Extractor. *Food Bioprocess Technol.* 5, 359-371.
- Karacabey, E., Bayındırlı, L., Artık, N., Mazza, G., **2013**. Modeling solid-liquid extraction kinetics of trans-resveratrol and trans- $\epsilon$ -viniferin from grape cane. *J. Food Process Eng.* 36, 103-112.
- Karanasiou, A., Minguillón, M.C., Viana, M., Alastuey, A., Putaud, J.-P., Maenhaut, W., Panteliadis, P., Močnik, G., Favez, O., Kuhlbusch, T.A.J., **2015**. Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review. *Atmospheric Meas. Tech. Discuss.* 8, 9649-9712.
- Karimi, M., Jenkins, B., Stroeve, P., **2014**. Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40, 400-421.
- Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., **1999**. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmos. Environ.* 33, 4977-4986.
- Keller, M., Steel, C.C., Creasy, G.L., **2000**. Stilbene Accumulation In Grapevine Tissues: Developmental And Environmental Effects. *Acta Hort.* 275-286.
- Keshtkar, H., Ashbaugh, L.L., **2007**. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate emission factors from agricultural burning. *Atmos. Environ.* 41, 2729-2739.
- Khanbabaee, K., van Ree, T., **2001**. Tannins: classification and definition. *Nat. Prod. Rep.* 18, 641-649.
- Kim, Y.-M., Lee, E.-W., Eom, S.-H., Kim, T.H., **2014**. Pancreatic lipase inhibitory stilbenoids from the roots of *Vitis vinifera*. *Int. J. Food Sci. Nutr.* 65, 97-100.
- Klippel, N., Nussbaumer, T., **2007**. Health relevance of particles from wood combustion in comparison to Diesel soot. Presented at the 15<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Berlin.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T., Mitome, H., **2003**. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* 10, 149-156.
- Korontzi, S., McCarty, J., Loboda, T., Kumar, S., Justice, C., **2006**. Global distribution of agricultural fires in croplands from 3 years of Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20.
- Kosović, E., Topiaš, M., Cuřínová, P., Sajfrtová, M., **2020**. Stability testing of resveratrol and viniferin obtained from *Vitis vinifera* L. by various extraction methods considering the industrial viewpoint. *Sci. Rep.* 10, 1-9.
- Kovářová, M., Bartůňková, K., Frantík, T., Koblíhová, H., Prchalová, K., Vosátka, M., **2010**. Factors influencing the production of stilbenes by the knotweed, *Reynoutria × bohemica*. *BMC Plant Biol.* 10, 19.
- Kozłowski, H., Luczkowski, M., Remelli, M., Valensin, D., **2012**. Copper, zinc and iron in neurodegenerative diseases (Alzheimer's, Parkinson's and prion diseases). *Coord. Chem. Rev.* 256, 2129-2141.
- Kulkarni, P., Baron, P.A., Willeke, K., **2011**. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons.
- La Route des Blancs, **2019** - <https://www.laroutedesblancs.com/> (consulté le 03.12.20).

- Lacis, A.A., Schmidt, G.A., Rind, D., Ruedy, R.A., **2010**. Atmospheric CO<sub>2</sub>: principal control knob governing Earth's temperature. *Science* 330, 356-359.
- Lackner, M., Palotas, A.B., Winter, F., **2013**. *Combustion: From Basics to Applications*, Wiley-VCH.
- Lahaye, J., Ehrburger-Dolle, F., **1994**. Mechanisms of carbon black formation. Correlation with the morphology of aggregates. *Carbon* 32, 1319-1324.
- Lai, H.-Y., Juang, K.-W., Chen, B.-C., **2010**. Copper concentrations in grapevines and vineyard soils in central Taiwan. *Soil Sci. Plant Nutr.* 56, 601-606.
- Lal, R., **2005**. World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environ. Int.* 31, 575-584.
- Lambert, C., **2011**. Étude du rôle des stilbènes dans les défenses de la vigne contre les maladies du bois (PhD thesis). Université Bordeaux 2.
- Lambert, C., Richard, T., Renouf, E., Bisson, J., Waffo-Téguo, P., Bordenave, L., Ollat, N., Mérillon, J.-M., Cluzet, S., **2013**. Comparative Analyses of Stilbenoids in Canes of Major *Vitis vinifera* L. Cultivars. *J. Agric. Food Chem.* 61, 11392-11399.
- Langcake, P., Pryce, R.J., **1976**. The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury. *Physiol. Plant Pathol.* 9, 77-86.
- Langcake, P., Pryce, R.J., **1977a**. The production of resveratrol and the viniferins by grapevines in response to ultraviolet irradiation. *Phytochemistry* 16, 1193-1196.
- Langcake, P., Pryce, R.J., **1977b**. A new class of phytoalexins from grapevines. *Experientia* 33, 151-152.
- Langcake, P., **1981**. Disease resistance of *Vitis* spp. and the production of the stress metabolites resveratrol,  $\epsilon$ -viniferin,  $\alpha$ -viniferin and pterostilbene. *Physiol. Plant Pathol.* 18, 213-226.
- Lapierre, C., Pollet, B., Petit-Conil, M., Toval, G., Romero, J., Pilate, G., Leplé, J.-C., Boerjan, W., Ferret, V., Nadai, V.D., Jouanin, L., **1999**. Structural Alterations of Lignins in Transgenic Poplars with Depressed Cinnamyl Alcohol Dehydrogenase or Caffeic Acid O-Methyltransferase Activity Have an Opposite Impact on the Efficiency of Industrial Kraft Pulping. *Plant Physiol.* 119, 153-164.
- Lapierre, C., Pollet, B., Rolando, C., **1995**. New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods. *Res. Chem. Intermed.* 21, 397.
- Larsson, J., Gottfries, J., Bohlin, L., Backlund, A., **2005**. Expanding the ChemGPS Chemical Space with Natural Products. *J. Nat. Prod.* 68, 985-991.
- Lee, J.J., Engling, G., Candice Lung, S.-C., Lee, K.-Y., **2008**. Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning. *Atmos. Environ.* 42, 8300-8308.
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., **2015**. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367-371.
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, D.A., **2004**. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 30, 1-32.
- Levine, J.S., **2003**. Biomass Burning: The Cycling of Gases and Particulates from the Biosphere to the Atmosphere. In: *Treatise on Geochemistry*. H.D. Holland and K.K. Turekian.
- Levine, J.S., Cofer, I.I.I., Cahoon, J., Winstead, E.L., **1995**. Biomass burning: a driver for global change. *Environ. Sci. Technol.* 29.
- Li, C., Hu, Y., Zhang, F., Chen, J., Ma, Z., Ye, X., Yang, X., Wang, L., Tang, X., Zhang, R., Mu, M., Wang, G., Kan, H., Wang, X., Mellouki, A., **2017**. Multi-pollutant emissions from the burning of major agricultural residues in China and the related health-economic effects. *Atmospheric Chem. Phys.* 17, 4957-4988.

- Li, X., Wang, S., Duan, L., Hao, J., Li, C., Chen, Y., Yang, L., **2007**. Particulate and Trace Gas Emissions from Open Burning of Wheat Straw and Corn Stover in China. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6052–6058.
- Liazid, A., Palma, M., Brigui, J., Barroso, C.G., **2007**. Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction. *J. Chromatogr. A* 1140, 29–34.
- Lindgren, A.E.G., Öberg, C.T., Hillgren, J.M., Elofsson, M., **2016**. Total Synthesis of the Resveratrol Oligomers ( $\pm$ )-Ampelopsin B and ( $\pm$ )- $\epsilon$ -Viniferin. *Eur. J. Org. Chem.* 2016, 426–429.
- Lioussé, C., Penner, J.E., Chuang, C., Walton, J.J., Eddleman, H., Cachier, H., **1996**. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 19411–19432.
- Liu, Y., Yang, H., Sakanishi, A., **2006**. Ultrasound: mechanical gene transfer into plant cells by sonoporation. *Biotechnol. Adv.* 24, 1–16.
- Lobert, J.M., Warnatz, J., **1993**. Emissions from the Combustion Process in Vegetation. In: *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*. John Wiley & Sons.
- López-Nicolás, J.M., García-Carmona, F., **2008**. Aggregation state and pKa values of (E)-resveratrol as determined by fluorescence spectroscopy and UV-visible absorption. *J. Agric. Food Chem.* 56, 7600–7605.
- Luche, J.-L., **1998**. *Synthetic Organic Sonochemistry*. Springer US.
- Lulakis, M.D., Petsas, S.I., **1995**. Effect of humic substances from vine-canecan mature compost on tomato seedling growth. *Bioresour. Technol.* 54, 179–182.
- Mandalakis, M., Gustafsson, Ö., Alsberg, T., Egeback, A.-L., Reddy, C.M., Xu, L., Klanova, J., Holoubek, I., Stephanou, E.G., **2005**. Contribution of Biomass Burning to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Three European Background Sites. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2976–2982.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., Bates, D.M., Zhao, Y., **1994**. Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor. *Ultrason. Sonochem.* 1, S91–S95.
- Mason, T.J., Peters, D., **2002**. *Practical sonochemistry: uses and applications of ultrasound*. 2<sup>nd</sup> Edition, Woodhead Publishing.
- Max, B., Salgado, J.M., Cortés, S., Domínguez, J.M., **2010**. Extraction of Phenolic Acids by Alkaline Hydrolysis from the Solid Residue Obtained after Prehydrolysis of Trimming Vine Shoots. *J. Agric. Food Chem.* 58, 1909–1917.
- McDow, S.R., Huntzicker, J.J., **1990**. Vapor adsorption artifact in the sampling of organic aerosol: Face velocity effects. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 2563–2571.
- McDow, S.R., Jang, M., Hong, Y., Kamens, R.M., **1996**. An approach to studying the effect of organic composition on atmospheric aerosol photochemistry. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 101, 19593–19600.
- McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Baker, S., Carrico, C.M., Chow, J.C., Collett Jr., J.L., Hao, W.M., Holden, A.S., Kirchstetter, T.W., Malm, W.C., Moosmüller, H., Sullivan, A.P., Wold, C.E., **2009**. Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 114.
- Meinzer, F.C., Lachenbruch, B., Dawson, T.E., **2011**. *Size- and Age-Related Changes in Tree Structure and Function, Tree Physiology*. Springer Netherlands.
- Meireles, M.A.A., **2008**. *Extracting Bioactive Compounds for Food Products: Theory and Applications*. CRC Press.
- Mendivil, M.A., Muñoz, P., Morales, M.P., Juárez, M.C., García-Escudero, E., **2013**. Chemical characterization of pruned vine shoots from La Rioja (Spain) for obtaining solid bio-fuels. *J. Renew. Sustain. Energy* 5, 033113.
- Menon, S., Hansen, J., Nazarenko, L., Luo, Y., **2002**. Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science* 297, 2250–2253.

- Meullemiestre, A., Petitcolas, E., Maache-Rezzoug, Z., Chemat, F., Rezzoug, S.A., **2016**. Impact of ultrasound on solid-liquid extraction of phenolic compounds from maritime pine sawdust waste. Kinetics, optimization and large scale experiments. *Ultrason. Sonochem.* 28, 230-239.
- Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, **2020**. Le plan Écophyto, qu'est-ce que c'est? - <https://agriculture.gouv.fr/le-plan-ecophyto-quest-ce-que-cest> (consulté le 14.12.20).
- Ministère de l'Agriculture et de l'Alimentation, **2016**. Vigne : Bilan de la surveillance en 2016 - <https://agriculture.gouv.fr/surveillance-en-sante-des-vegetaux-bilan-sanitaire-2016> (consulté le 24.12.20).
- Mohammed, N.I., Kabbashi, N., Alade, A., **2018**. Significance of Agricultural Residues in Sustainable Biofuel Development. In: *Agricultural Waste Residues*. Intechopen.
- Molina-Alcaide, E., Moumen, A., Martín-García, A.I., **2008**. By-products from viticulture and the wine industry: potential as sources of nutrients for ruminants. *J. Sci. Food Agric.* 88, 597-604.
- Moreira, M.M., Barroso, M.F., Porto, J.V., Ramalhosa, M.J., Švarc-Gajić, J., Estevinho, L., Morais, S., Delerue-Matos, C., **2018**. Potential of Portuguese vine shoot wastes as natural resources of bioactive compounds. *Sci. Total Environ.* 634, 831-842.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., **2009**. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. John Wiley & Sons.
- Naik, V., Mauzerall, D.L., Horowitz, L.W., Schwarzkopf, M.D., Ramaswamy, V., Oppenheimer, M., **2007**. On the sensitivity of radiative forcing from biomass burning aerosols and ozone to emission location. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Németh, G., Hegyi, O., Dunai, A., Kocsis, L., **2017a**. Stilbenes in the different organs of *Vitis vinifera* cv. Merlot grafted on Teleki Kober 5BB rootstock. *OENO One* 51, 323-323.
- Németh, G., Molnár, Z., Podmaniczky, P., Nyitrai-Sárdy, D., Kállay, M., Dunai, A., Kocsis, L., **2017b**. Trans-resveratrol content in grape cane and root of different scion-rootstock combinations. *Mitteilungen Klosterneubg.* 67, 256-264.
- Nitsos, C.K., Choli-Papadopoulou, T., Matis, K.A., Triantafyllidis, K.S., **2016**. Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Hardwood and Softwood Lignocellulosic Residues for Selective Hemicellulose Recovery and Improved Cellulose Enzymatic Hydrolysis. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 4529-4544.
- Ntalos, G.A., Grigoriou, A.H., **2002**. Characterization and utilisation of vine prunings as a wood substitute for particleboard production. *Ind. Crops Prod.* 16, 59-68.
- Nussbaumer, T., **2003**. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels* 17, 1510-1521.
- Nussbaumer, T., Czasch, C., Kippel, N., Johansson, L., Tullin, C., **2008**. Particulate Emissions from Biomass Combustion in IEA Countries Survey on Measurements and Emission Factors.
- Nussbaumer, T., **2010**. Overview on Technologies for Biomass Combustion and Emission Levels of Particulate Matter. Swiss Federal Office for the Environment (FOEN).
- Nussbaumer, T., **2016**. Particulate Matter (PM) from biomass combustion: An overview on particle types and measures to reduce particle emissions. Presented at the 20<sup>th</sup> ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zürich.
- Oanh, N.T., Nghiem, L.H., Phyu, Y.L., **2002**. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Toxicity, and Mutagenicity from Domestic Cooking Using Sawdust Briquettes, Wood, and Kerosene. *Environ. Sci. Technol.* 36, 833-839.
- Oanh, N.T.K., Bich, T.L., Tipayarom, D., Manadhar, B.R., Prapat, P., Simpson, C.D., Liu, L., **2011**. Characterization of particulate matter emission from open burning of rice straw. *Atmos. Environ.* 45, 2, 493-502.

- Obaidullah, M., Bram, S., Verma, V.K., Ruyck, J.D., **2012**. A Review on Particle Emissions from Small Scale Biomass Combustion. *Int. J. Renew. Energy Res.* 2, 147–159.
- Obernberger, I., Brunner, T.W., Baernthaler, G., **2007**. Fine particulate emissions from modern Austrian small-scale biomass combustion plants. Presented at the 15<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Berlin.
- Offenberg, J.H., Baker, J.E., **2002**. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmos. Environ.* 36, 1205–1220.
- ONU, **2020**. Population - <https://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html> (consulté le 09.12.20).
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., **2001a**. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Appl. Geochem.* 16, 1513–1544.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., **2001b**. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 2. Deciduous tree. *Appl. Geochem.* 16, 1545–1565.
- Oros, D., Abas, M.R., Omar, N.Y.M., Rahman, N.A., Simoneit, B., **2006**. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. *Appl. Geochem.* 21, 919–940.
- O'Shaughnessy, P.T., Slagley, J.M., **2002**. Photometer Response Determination Based on Aerosol Physical Characteristics. *AIHA J.* 63, 578–585.
- Ozdemir, G., Tangolar, S., Gürsöz, S., Çakır, A., **2008**. Effect of different organic manure applications on grapevine nutrient values. *Asian J. Chem.* 20, 1841–1847.
- Ozgen, S., Caserini, S., Galante, S., Giugliano, M., Angelino, E., Marongiu, A., Hugony, F., Migliavacca, G., Morreale, C., **2014**. Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets. *Atmos. Environ.* 94, 144–153.
- Padilla-González, G.F., Frey, M., Gómez-Zeledón, J., Da Costa, F.B., Spring, O., **2019**. Metabolomic and gene expression approaches reveal the developmental and environmental regulation of the secondary metabolism of yacón (*Smallanthus sonchifolius*, Asteraceae). *Sci. Rep.* 9, 13178.
- Panche, A.N., Diwan, A.D., Chandra, S.R., **2016**. Flavonoids: an overview. *J. Nutr. Sci.* 5.
- Pang, Y., Turpin, B.J., Gundel, L.A., **2006**. On the Importance of Organic Oxygen for Understanding Organic Aerosol Particles. *Aerosol Sci. Technol.* 40, 128–133.
- Pangarkar, V.G., Yawalkar, A.A., Sharma, M.M., Beenackers, A.A.C.M., **2002**. Particle–Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4141–4167.
- Patra, M., Salonen, E., Terama, E., Vattulainen, I., Faller, R., Lee, B.W., Holopainen, J., Karttunen, M., **2006**. Under the Influence of Alcohol: The Effect of Ethanol and Methanol on Lipid Bilayers. *Biophys. J.* 90, 1121–1135.
- Pawlus, A.D., Sahli, R., Bisson, J., Rivière, C., Delaunay, J.-C., Richard, T., Gomès, E., Bordenave, L., Waffo-Téguo, P., Mérillon, J.-M., **2013**. Stilbenoid Profiles of Canes from *Vitis* and *Muscadinia* Species. *J. Agric. Food Chem.* 61, 501–511.
- Pecher, V., Andre, P., **2010**. Procédé de préparation d'un extrait lipophile de vigne. FR2934160.
- Pedersen, D.U., Durant, J.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., Hemond, H.F., Lafleur, A.L., Cass, G.R., **2004**. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environ. Sci. Technol.* 38, 682–689.
- Penner, J.E., Dickinson, R.E., O'Neill, C.A., **1992**. Effects of Aerosol from Biomass Burning on the Global Radiation Budget. *Science* 256, 1432–1434.
- Pezet, R., Gindro, K., Viret, O., Richter, H., **2004**. Effects of resveratrol, viniferins and pterostilbene on *Plasmopara viticola* zoospore mobility and disease development. *VITIS - J. Grapevine Res.* 43, 145–145.

- Piednoir, B., **2018**. Comportement en combustion de résidus de biomasse : mise en évidence de synergies par mélange sous forme de granulés (PhD thesis). Université de Perpignan Via Domitia.
- Piñeiro, Z., Guerrero, R.F., Fernández-Marin, M.I., Cantos-Villar, E., Palma, M., **2013**. Ultrasound-Assisted Extraction of Stilbenoids from Grape Stems. *J. Agric. Food Chem.* 61, 12549–12556.
- Piñeiro, Z., Marrufo-Curtido, A., Serrano, M.J., Palma, M., **2016**. Ultrasound-Assisted Extraction of Stilbenes from Grape Canes. *Molecules* 21, 784.
- Piñeiro, Z., Marrufo-Curtido, A., Vela, C., Palma, M., **2017**. Microwave-assisted extraction of stilbenes from woody vine material. *Food Bioprod. Process.* 103, 18–26.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., Núñez, M.J., **2005**. Effect of Solvent, Temperature, and Solvent-to-Solid Ratio on the Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Extracts from Different Components of Grape Pomace. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2111–2117.
- Piot, C., **2011**. Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes : caractérisation chimique et sources d'émissions (PhD thesis). Université de Grenoble.
- Plan National Dépérissement du Vignoble, **2020** - <https://www.plan-deperissement-vigne.fr/> (consulté le 14.12.20).
- Planinić, M., Aliakbarian, B., Perego, P., Greganić, K., Tomas, S., Bucić-Kojić, A., **2015**. Influence of Temperature and Drying Time on Extraction Yield of Phenolic Compounds from Grape Pomace Variety "Portogizac." *Chem. Biochem. Eng. Q.* 29, 343–350.
- Plantgrape, **2019**. Catalogue des vignes cultivées en France - <https://plantgrape.plantnet-project.org/fr/> (consulté le 01.12.20).
- Pokhrel, R.P., Wagner, N.L., Langridge, J.M., Lack, D.A., Jayarathne, T., Stone, E.A., Stockwell, C.E., Yokelson, R.J., Murphy, S.M., **2016**. Parameterization of single-scattering albedo (SSA) and absorption Ångström exponent (AAE) with EC / OC for aerosol emissions from biomass burning. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 9549–9561.
- Poláček, J., Šnajdárek, L., Špiláček, M., Pospíšil, J., Sitek, T., **2018**. Particulate Matter Produced by Micro-Scale Biomass Combustion in an Oxygen-Lean Atmosphere. *Energies* 11, 3359.
- Poletto, M., **2017**. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas Cienc. Tecnol.* 19, 63–74.
- Privat, C., Telo, J.P., Bernardes-Genisson, V., Vieira, A., Souchard, J.-P., Nepveu, F., **2002**. Antioxidant Properties of trans- $\epsilon$ -Viniferin As Compared to Stilbene Derivatives in Aqueous and Nonaqueous Media. *J. Agric. Food Chem.* 50, 1213–1217.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C., **2007**. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 112.
- Qin, P., Xu, L., Cai, P., Hu, Y., Yu, A.C.H., **2013**. Subcellular impact of sonoporation on plant cells: issues to be addressed in ultrasound-mediated gene transfer. *Ultrason. Sonochem.* 20, 247–253.
- Rabot-Querci, M.-L., **2006**. Etude d'un dispositif de traitement des imbrûlés des appareils de chauffage indépendants au bois (PhD thesis). Université de Lorraine.
- Rajha, H.N., Boussetta, N., Louka, N., Maroun, R.G., Vorobiev, E., **2014**. A comparative study of physical pretreatments for the extraction of polyphenols and proteins from vine shoots. *Food Res. Int.* 65, 462–468.
- Ramanathan, V., Carmichael, G., **2008**. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nat. Geosci.* 1, 221–227.
- Raposo, R., Ruiz-Moreno, M.J., Garde-Cerdán, T., Puertas, B., Moreno-Rojas, J.M., Gonzalo-Diago, A., Guerrero, R., Ortíz, V., Cantos-Villar, E., **2016**. Grapevine-shoot stilbene extract as a preservative in red wine. *Food Chem.* 197, 1102–1111.

- Rau, J.A., **1989**. Composition and Size Distribution of Residential Wood Smoke Particles. *Aerosol Sci. Technol.* 10, 181-192.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Grieken, R., **2008**. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895-2921.
- Rayne, S., Karacabey, E., Mazza, G., **2008**. Grape cane waste as a source of trans-resveratrol and trans-viniferin: High-value phytochemicals with medicinal and anti-phytopathogenic applications. *Ind. Crops Prod.* 27, 335-340.
- Reid, J.S., Koppmann, R., Eck, T.F., Eleuterio, D.P., **2005**. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chem. Phys.* 5, 799-825.
- Reniero, F., Rudolph, M., Angioni, A., Bernreuther, A., Cabras, P., Mattivi, F., **1997**. Identification of two Stilbenoids from Vitis Roots. *Vitis* 35, 125-127.
- Ribèreau-Gayon, P., **1989**. *Atlas Les vins de France*. Hachette INAO.
- Richard, T., Abdelli-Belhad, A., Vitrac, X., Waffo-Téguo, P., Mérillon, J.-M., **2016**. Vitis vinifera canes, a source of stilbenoids against downy mildew. *OENO One* 50.
- Richards, W.T., Loomis, A.L., **1927**. The chemical effects of high frequency sound waves I. A preliminary survey. *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3086-3100.
- Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., Andreae, M.O., **2006**. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia. *Atmospheric Chem. Phys.* 6, 471-491.
- Ritchie, H., Roser, M., **2013**. Land Use. Our World Data - <https://ourworldindata.org/global-land-for-agriculture> (consulté le 06.01.21).
- Rivière, C., Pawlus, A.D., Mérillon, J.-M., **2012**. Natural stilbenoids: distribution in the plant kingdom and chemotaxonomic interest in Vitaceae. *Nat. Prod. Rep.* 29, 1317.
- Robards, K., Antolovich, M., **1997**. Analytical Chemistry of Fruit Bioflavonoids A Review. *Analyst* 122, 11R-34R.
- Robbins, C.T., Hanley, T.A., Hagerman, A.E., Hjeljord, O., Baker, D.L., Schwartz, C.C., Mautz, W.W., **1987**. Role of Tannins in Defending Plants Against Ruminants: Reduction in Protein Availability. *Ecology* 68, 98-107.
- Robinson, K., Mock, C., Liang, D., **2015**. Pre-formulation studies of resveratrol. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 41, 1464-1469.
- Rodríguez-Cabo, T., Rodríguez, I., Ramil, M., Cela, R., **2018**. Assessment of alcoholic distillates for the extraction of bioactive polyphenols from grapevine canes. *Ind. Crops Prod.* 111, 99-106.
- Rogaume, Y., **2009**. La combustion du bois et de la biomasse. *Pollut. Atmos.* 135-154.
- Rogaume, C., Rogaume, Y., Trouvé, G., Zoulalian, A., **2009**. Diagnostic environnemental du chauffage au bois dans des appareils indépendants - Environmental Assessment of wood burning in independent heating devices. *Pollut. Atmos.* 135-154.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., **1998**. Sources of Fine Organic Aerosol. 9. Pine, Oak, and Synthetic Log Combustion in Residential Fireplaces. *Environ. Sci. Technol.* 32, 13-22.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **1997**. Sources of Fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2731-2737.
- Romain, C., Gaillet, S., Carillon, J., Vidé, J., Ramos, J., Izard, J.-C., Cristol, J.-P., Rouanet, J.-M., **2012**. Vineatrol and Cardiovascular Disease: Beneficial Effects of a Vine-Shoot Phenolic Extract in a Hamster Atherosclerosis Model. *J. Agric. Food Chem.* 60, 11029-11036.
- Rombaut, N., Tixier, A.-S., Bily, A., Chemat, F., **2014**. Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 8, 530-544. Rombi, M., 1999. Complément alimentaire et procédé de traitement cosmétique à base d'un extrait de raisin riche en polyphénols. FR2790645 (B1).

- Romero-Pérez, A.I., Lamuela-Raventós, R.M., Andrés-Lacueva, C., de La Torre-Boronat, M.C., **2001**. Method for the quantitative extraction of resveratrol and piceid isomers in grape berry skins. Effect of powdery mildew on the stilbene content. *J. Agric. Food Chem.* 49, 210-215.
- Rosa, N.S.-D.L., González-Cardoso, G., Figueroa-Lara, J. de J., Gutiérrez-Arzaluz, M., Octaviano-Villasana, C., Ramírez-Hernández, I.F., Mugica-Álvarez, V., **2018**. Emission factors of atmospheric and climatic pollutants from crop residues burning. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 68, 849-865.
- Rosendahl, L., **2013**. *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*. Elsevier.
- Roubelakis-Angelakis, K.A., **2009**. *Grapevine Molecular Physiology & Biotechnology*. 2<sup>nd</sup> Edition, Springer.
- Rowe, J.W., **1989**. Natural products of woody plants: chemicals extraneous to the lignocellulosic cell wall. Springer Series in Wood Science.
- Roy, D.P., Boschetti, L., Justice, C.O., Ju, J., **2008**. The collection 5 MODIS burned area product – Global evaluation by comparison with the MODIS active fire product. *Remote Sens. Environ.* 112, 3690-3707.
- Sabir, M.A., Sosulski, F.W., Finlayson, A.J., **1974**. Chlorogenic acid-protein interactions in sunflower. *J. Agric. Food Chem.* 22, 575-578.
- Sáez, V., Gayoso, C., Riquelme, S., Pérez, J., Vergara, C., Mardones, C., von Baer, D., **2018**. C18 core-shell column with in-series absorbance and fluorescence detection for simultaneous monitoring of changes in stilbenoid and proanthocyanidin concentrations during grape cane storage. *J. Chromatogr. B* 1074-1075, 70-78.
- Saleh, R., Hennigan, C.J., McMeeking, G.R., Chuang, W.K., Robinson, E.S., Coe, H., Donahue, N.M., Robinson, A.L., **2013**. Absorptivity of brown carbon in fresh and photo-chemically aged biomass-burning emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 7683-7693.
- Sancey, B., **2011**. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental (PhD thesis). Université de Franche-Comté.
- Sánchez-Gómez, R., Zalacain, A., Alonso, G.L., Salinas, M.R., **2014**. Vine-Shoot Waste Aqueous Extracts for Re-use in Agriculture Obtained by Different Extraction Techniques: Phenolic, Volatile, and Mineral Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 62, 10861-10872.
- Sarkanen, K.V., **1971**. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. John Wiley & Sons.
- Sauvageon, T., **2017**. Caractérisation et valorisation de fibres de chanvre issues de sols et de matériels délaissés : cas du traitement par explosion à la vapeur (PhD thesis). Université de Lorraine.
- Sawda, C., Moussa, C., Turner, R.S., **2017**. Resveratrol for Alzheimer's disease. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1403, 142-149.
- Schauer, J., **1998**. Source contributions to atmospheric organic compound concentrations: emissions measurements and model predictions (PhD thesis). California Institute of Technology.
- Schmidl, C., Bauer, H., Dattler, A., Hitzenberger, R., Weissenboeck, G., Marr, I.L., Puxbaum, H., **2008a**. Chemical characterisation of particle emissions from burning leaves. *Atmos. Environ.* 42, 9070-9079.
- Schmidl, C., Marr, I.L., Caseiro, A., Kotianová, P., Berner, A., Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., **2008b**. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmos. Environ.* 42, 126-141.
- Schnee, S., Queiroz, E.F., Voinesco, F., Marcourt, L., Dubuis, P.-H., Wolfender, J.-L., Gindro, K., **2013a**. *Vitis vinifera* canes, a new source of antifungal compounds against *Plasmopara viticola*, *Erysiphe necator*, and *Botrytis cinerea*. *J. Agric. Food Chem.* 61, 5459-5467.

- Schnee, S., Voinesco, F., Dubuis, P.-H., Viret, O., Wolfender, J.-L., Queiroz, E.F., Gindro, K., **2013b**. Grapevine canes as new source of antifungal compounds. *Rev. Suisse Vitic. Arboric. Hortic.* 45, 306-312.
- Schrenk, H.H., Mountin, J.W., **1949**. *Air Pollution in Donora, Pa: Epidemiology of the Unusual Smog Episode of October 1948: Preliminary Report*. U.S. Government Printing Office.
- Schwartzberg, H. g., Chao, R.Y., **1982**. Solute diffusivities in leaching processes. *Food Technol.* 36, 73-86.
- Schwarz, L.J., Danylec, B., Harris, S.J., Boysen, R.I., Hearn, M.T.W., **2011a**. Preparation of molecularly imprinted polymers for the selective recognition of the bioactive polyphenol, (E)-resveratrol. *J. Chromatogr. A* 1218, 2189-2195.
- Schwarz, L.J., Danylec, B., Yang, Y., Harris, S.J., Boysen, R.I., Hearn, M.T.W., **2011b**. Enrichment of (E)-Resveratrol from Peanut Byproduct with Molecularly Imprinted Polymers. *J. Agric. Food Chem.* 59, 3539-3543.
- Seiler, W., Crutzen, P.J., **1980**. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Clim. Change* 2, 207-247.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., **1998**. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., **2016**. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley.
- Sereika, T., Buinevičius, K., Puida, E., Jančiauskas, A., **2017**. Biomass combustion research studying the impact factors of NO<sub>x</sub> formation and reduction. *Agron. Res.* 15, 1223-1231.
- Shah, I.A., Gou, X., Zhang, Q., Wu, J., Wang, E., Liu, Y., **2018**. Experimental study on NO<sub>x</sub> emission characteristics of oxy-biomass combustion. *J. Clean. Prod.* 199, 400-410.
- Shaito, A., Posadino, A.M., Younes, N., Hasan, H., Halabi, S., Alhababi, D., Al-Mohannadi, A., Abdel-Rahman, W.M., Eid, A.H., Nasrallah, G.K., Pintus, G., **2020**. Potential Adverse Effects of Resveratrol: A Literature Review. *Int. J. Mol. Sci.* 21.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Chowdhury, Z., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., **2003**. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 108.
- Shi, J., Mazza, G., Maguer, M.L., **2016**. *Functional Foods: Biochemical and Processing Aspects*. Volume 2, CRC Press.
- Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., Gogate, P.R., **2012**. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations - A review of current status. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 53, 10-23.
- Sigsgaard, T., Forsberg, B., Annesi-Maesano, I., Blomberg, A., Bølling, A., Boman, C., Bønløkke, J., Brauer, M., Bruce, N., Héroux, M.-E., Hirvonen, M.-R., Kelly, F., Künzli, N., Lundbäck, B., Moshhammer, H., Noonan, C., Pagels, J., Sallsten, G., Sculier, J.-P., Brunekreef, B., **2015**. Health impacts of anthropogenic biomass burning in the developed world. *Eur. Respir. J.* 46, 1577-1588.
- Silva, C.G., Monteiro, J., Marques, R.R.N., Silva, A.M.T., Martínez, C., Canle, M., Faria, J.L., **2013**. Photochemical and photocatalytic degradation of trans-resveratrol. *Photochem. Photobiol. Sci.* 12, 638-644.
- Silva, R. de C. da, Teixeira, J.A., Nunes, W.D.G., Zangaro, G.A.C., Pivatto, M., Caires, F.J., Ionashiro, M., **2017**. Resveratrol: A thermoanalytical study. *Food Chem.* 237, 561-565.
- Simoneit, B.R.T., **1984**. Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environ.* 1967 18, 51-67.
- Simoneit, B.R.T., **1985**. Application of Molecular Marker Analysis to Vehicular Exhaust for Source Reconciliations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 22, 203-232.

- Simoneit, B.R.T., Cardoso, J.N., Robinson, N., **1990**. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere* 21, 1285-1301.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., **1999**. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environ.* 33, 173-182.
- Simoneit, B.R.T., **2002**. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129-162.
- Simpson, C.D., Paulsen, M., Dills, R.L., Liu, L.-J.S., Kalman, D.A., **2005**. Determination of Methoxyphenols in Ambient Atmospheric Particulate Matter: Tracers for Wood Combustion. *Environ. Sci. Technol.* 39, 631-637.
- Sineiro, J., Domínguez, H., Núñez, M.J., Lema, J.M., **1996**. Ethanol extraction of polyphenols in an immersion extractor. Effect of pulsing flow. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 1121-1125.
- Singh, C.K., Liu, X., Ahmad, N., **2015**. Resveratrol, in its natural combination in whole grape, for health promotion and disease management. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1348, 150-160.
- Sobolev, V.S., Horn, B.W., Potter, T.L., Deyrup, S.T., Gloer, J.B., **2006**. Production of stilbenoids and phenolic acids by the peanut plant at early stages of growth. *J. Agric. Food Chem.* 54, 3505-3511.
- Sotheeswaran, S., Vinayagar, P., **1993**. Distribution of resveratrol oligomers in plants. *Phytochemistry* 32, 1083-1092.
- Soum, S., Piccirilli, A., Bataille, F., **2015**. Method for Obtaining Polyphenols from a Vegetable Raw Material Containing Same. FR2998296.
- Soural, I., Vrchatová, N., Tříška, J., Balík, J., **2019**. Changes in the Grape Cane Stilbene Content under Various Conditions of Storage. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 19584-19590.
- Soural, I., Vrchatová, N., Tříška, J., Balík, J., Horník, Š., Cuřínová, P., Sýkora, J., **2015**. Various Extraction Methods for Obtaining Stilbenes from Grape Cane of *Vitis vinifera* L. *Molecules* 20, 6093-6112.
- SPBPV du Vaucluse, **2001**. Analyse quantitative et qualitative des déchets produits par la pépinières viticole et mode de recyclage de ces déchets.
- Srivastava, D., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E., Albinet, A., **2018**. Comparison of Measurement-Based Methodologies to Apportion Secondary Organic Carbon (SOC) in PM<sub>2.5</sub>: A Review of Recent Studies. *Atmosphere* 9, 452. Standley, L.J., Simoneit, B.R.T., 1987. Characterization of extractable plant wax, resin, and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.* 21, 163-169.
- Sutkar, V.S., Gogate, P.R., **2009**. Design aspects of sonochemical reactors: Techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chem. Eng. J.* 155, 26-36.
- Syndicat Régional des Vins de Savoie, **2019** - <http://www.vindesavoie.net> (consulté le 12.08.19).
- Takahashi, A., Takeda, K., Ohnishi, T., **1991**. Light-Induced Anthocyanin Reduces the Extent of Damage to DNA in UV-Irradiated *Centaurea cyanus* Cells in Culture. *Plant Cell Physiol.* 32, 541-547.
- Tao, Y., Zhang, Z., Sun, D.-W., **2014**. Kinetic modeling of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from grape marc: Influence of acoustic energy density and temperature. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1461-1469.
- Tian, H., Lu, C., Ciais, P., Michalak, A.M., Canadell, J.G., Saikawa, E., Huntzinger, D.N., Gurney, K.R., Sitch, S., Zhang, B., Yang, J., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, G., Dlugokencky, E., Friedlingstein, P., Melillo, J., Pan, S., Poulter, B., Prinn, R., Saunoy, M., Schwalm, C.R., Wofsy, S.C., **2016**. The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere. *Nature* 531, 225-228.

- Tisserant, L.-P., Aziz, A., Jullian, N., Jeandet, P., Clément, C., Courot, E., Boitel-Conti, M., **2016**. Enhanced Stilbene Production and Excretion in *Vitis vinifera* cv Pinot Noir Hairy Root Cultures. *Molecules* 21, 1703. Trad, M., Le Bourvellec, C., Hamda, H.B., Renard, C.M.G.C., Harbi, M., **2017**. Flavan-3-ols and procyanidins in grape seeds: biodiversity and relationships among wild and cultivated vines. *Euphytica* 213, 242. Trela, B.C., Waterhouse, A.L., **1996**. Resveratrol: Isomeric Molar Absorptivities and Stability. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1253-1257.
- Tungmunnithum, D., Garros, L., Drouet, S., Renouard, S., Lainé, E., Hano, C., **2019**. Green Ultrasound Assisted Extraction of trans Rosmarinic Acid from *Plectranthus scutellarioides* (L.) R.Br. Leaves. *Plants* 8.
- Turgut, S.S., Feyissa, A.H., Baltacıoğlu, C., Küçüköner, E., Karacabey, E., **2020**. Extraction simulation of porous media by CFD: Recovery of trans-resveratrol from grape cane by pressurised low polarity water system. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 148, 107779.
- Turn, S.Q., Jenkins, B.M., Chow, J.C., Pritchett, L.C., Campbell, D., Cahill, T., Whalen, S.A., **1997**. Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel derived source profiles for herbaceous and wood fuels. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 102, 3683-3699.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., **2001**. Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602-610.
- Turpin, B.J., Saxena, P., Andrews, E., **2000**. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmos. Environ.* 34, 2983-3013.
- Tzia, C., Liadakis, G., **2003**. *Extraction Optimization in Food Engineering*. CRC Press.
- Updegraff, D.M., **1969**. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal. Biochem.* 32, 420-424.
- Urbanski, S.P., Hao, W.M., Baker, S., **2009**. Chemical Composition of Wildland Fire Emissions. In: *Wildland Fires and Air Pollution. Developments in Environmental Science* 8. Elsevier.
- Urbanski, S.P., **2013**. Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 7241-7262.
- US-EPA, **1995**. Compilation of air pollutant emission factors - Volume I: Stationary point and area sources.
- Van Loo, S., Koppejan, J., **2012**. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*. Routledge.
- Varzakas, T., Tzia, C., **2014**. *Food Engineering Handbook: Food Process Engineering*. CRC Press.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., **2010**. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* 89, 913-933.
- Vercauteren, J., Salmi, C., **2012**. Method for obtaining  $\epsilon$ -viniferin and/or resveratrol and corresponding products. WO2012156917.
- Vergara, C., von Baer, D., Mardones, C., Wilkens, A., Wernekinck, K., Damm, A., Macke, S., Gorena, T., Winterhalter, P., **2012**. Stilbene Levels in Grape Cane of Different Cultivars in Southern Chile: Determination by HPLC-DAD-MS/MS Method. *J. Agric. Food Chem.* 60, 929-933.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R., **2008a**. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39, 827-849.
- Viana, M., Lopez, J., Querol, X., Alastuey, A., García-Gacio, D., Blanco-Heras, G.A., López-Mahía, P., Piñeiro-Iglesias, M., Sanz, M.J., Sanz, F., Chi, X., Maenhaut, W., **2008b**. Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 42, 1941-1957.

- Vicente, E.D., Vicente, A.M., Musa Bandowe, B.A., Alves, C.A., **2016**. Particulate phase emission of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, azaarenes and nitrated PAHs) from manually and automatically fired combustion appliances. *Air Qual. Atmosphere Health* 9, 653-668.
- Vicente, E.D., Alves, C.A., **2018**. An overview of particulate emissions from residential biomass combustion. *Atmospheric Res.* 199, 159-185.
- Vidavalur, R., Otani, H., Singal, P.K., Maulik, N., **2006**. Significance of wine and resveratrol in cardiovascular disease: French paradox revisited. *Exp. Clin. Cardiol.* 11, 217-225.
- Vilarem, G. (Ecole N.S. de C. de T. (France) L. de C.A.I., Dumont, V., Gaset, A., **1997**. Ultrasonic assisted extraction. *Ol. Corps Gras Lipides Fr.* 4, 42-45.
- Vinatoru, M., **2001**. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrason. Sonochem.* 8, 303-313.
- Viret, O., Gindro, K., Collectif, Mayor, J.-P., **2014**. *La vigne: Volume 1, Maladies fongiques*. AMTRA.
- Vitis Valorem, **2020** - <https://www.vitis-valorem.com/> (consulté le 14.12.20).
- Vogt, T., **2010**. Phenylpropanoid biosynthesis. *Mol. Plant* 3, 2-20.
- Vršič, S., Ivančič, A., Šušek, A., Zagradišnik, B., Valdhuber, J., Šiško, M., **2011**. The World's oldest living grapevine specimen and its genetic relationships. *VITIS - J. Grapevine Res.* 50, 167-167.
- Wagner, A., Tobimatsu, Y., Phillips, L., Flint, H., Geddes, B., Lu, F., Ralph, J., **2015**. Syringyl lignin production in conifers: Proof of concept in a Pine tracheary element system. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 6218-6223.
- Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., **2014**. Source apportionment of PM<sub>10</sub> in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 3325-3346.
- Wallis, C.M., Chen, J., **2012**. Grapevine Phenolic Compounds in Xylem Sap and Tissues Are Significantly Altered During Infection by *Xylella fastidiosa*. *Phytopathology* 102, 816-826.
- Wang, H., Lou, S., Huang, C., Qiao, L., Tang, X., Chen, C., Zeng, L., Wang, Q., Zhou, M., Lu, S., Yu, X., **2014**. Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China. *Aerosol Air Qual. Res.* 14, 818-828.
- Wang, L., Weller, C.L., **2006**. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Sci. Technol.* 17, 300-312.
- Wang, W., Tang, K., Yang, H.-R., Wen, P.-F., Zhang, P., Wang, H.-L., Huang, W.-D., **2010**. Distribution of resveratrol and stilbene synthase in young grape plants (*Vitis vinifera* L. cv Cabernet Sauvignon) and the effect of UV-C on its accumulation. *Plant Physiol. Biochem.* 48, 142-152.
- Wang, X., Chancellor, G., Evenstad, J., Farnsworth, J.E., Hase, A., Olson, G.M., Sreenath, A., Agarwal, J.K., **2009**. A Novel Optical Instrument for Estimating Size Segregated Aerosol Mass Concentration in Real Time. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 939-950.
- Ward, D.E., **1990**. Factors Influencing the Emissions of Gases and Particulate Matter from Biomass Burning. In: *Fire in the Tropical Biota: Ecosystem Processes and Global Challenges, Ecological Studies*. Springer.
- Ward, D.E., Radke, L.F., **1993**. Emissions measurements from vegetation fires: A comparative evaluation of methods and results. In: *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires*. John Wiley & Sons.
- Wei, Y.-J., Zhao, S.-R., Li, J.-M., Xue, B., **2016**. Stilbene profiles in different tissues of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon and a comparison of their antioxidant activity. *Aust. J. Grape Wine Res.* 22, 226-231.

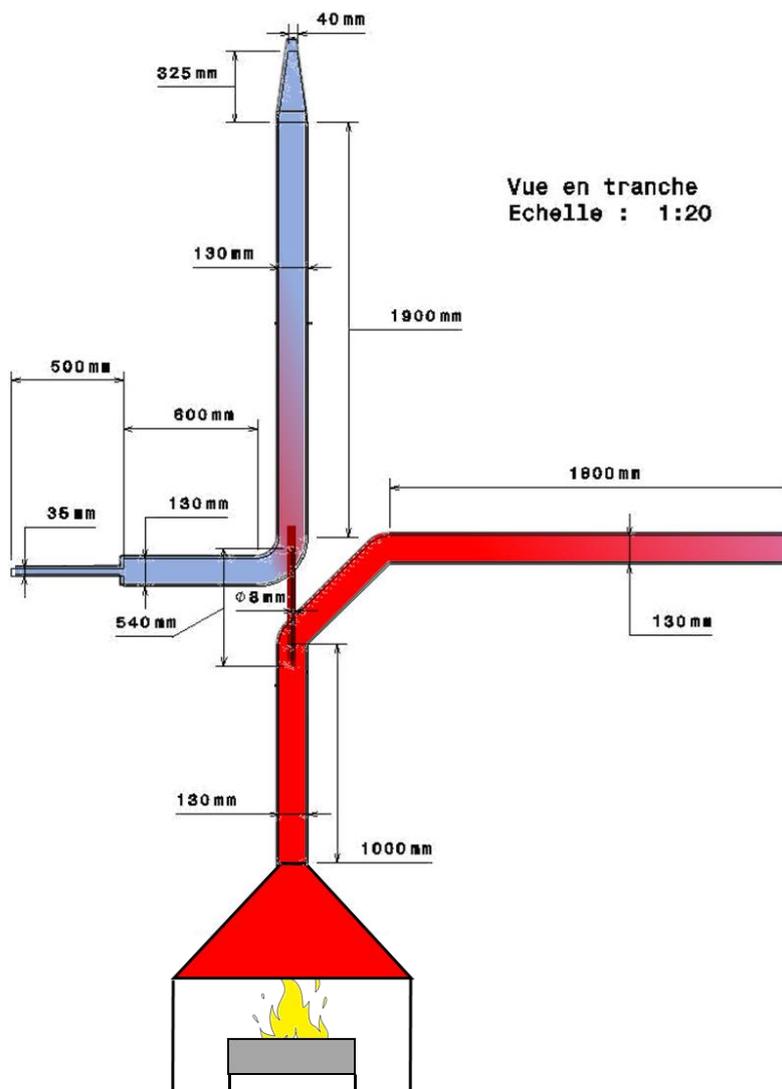
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E.-U., Ogada, T., Siagi, Z., **2000**. Combustion of agricultural residues. *Prog. Energy Combust. Sci.* 26, 1-27.
- Wiedensohler, A., Covert, D.S., **1996**. Number concentrations and size distributions of atmospheric aerosol under baseline condition at Cape Grim. *J. Aerosol Sci.* 1, S99-S100.
- Willenberg, I., Brauer, W., Empl, M.T., Schebb, N.H., **2012**. Development of a Rapid LC-UV Method for the Investigation of Chemical and Metabolic Stability of Resveratrol Oligomers. *J. Agric. Food Chem.* 60, 7844-7850.
- Williams, A., Jones, J.M., Ma, L., Pourkashanian, M., **2012**. Pollutants from the combustion of solid biomass fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38, 113-137.
- Winkler, A.J., Cook, J.A., Kliewer, W.M., Lider, L.A., **1974**. *General Viticulture*. 2<sup>nd</sup> Edition, University of California Press.
- Withoutk, H., Boeykens, A., Vanden Broucke, M., Moreira, M.M., Delerue-Matos, C., De Cooman, L., **2019**. Evaluation of the impact of pre-treatment and extraction conditions on the polyphenolic profile and antioxidant activity of Belgium apple wood. *Eur. Food Res. Technol.* 245, 2565-2578.
- World Resources Institute, **2018** - How to Sustainably Feed 10 Billion People by 2050, in 21 Charts - <https://www.wri.org/blog/2018/12/how-sustainably-feed-10-billion-people-2050-21-charts> (consulté le 12.09.20).
- Xue, J., Xue, W., Sowlat, M.H., Sioutas, C., Lolinco, A., Hasson, A., Kleeman, M.J., **2019**. Seasonal and Annual Source Apportionment of Carbonaceous Ultrafine Particulate Matter (PM<sub>0.1</sub>) in Polluted California Cities. *Environ. Sci. Technol.* 53, 39-49.
- Yadav, I.C., Devi, N.L., **2019**. Biomass Burning, Regional Air Quality, and Climate Change? In: *Encyclopedia of Environmental Health*. 2<sup>nd</sup> Edition, Elsevier.
- Yang, H.-H., Luo, S.-W., Lee, K.-T., Wu, J.-Y., Chang, C.W., Chu, P.F., **2016**. Fine particulate speciation profile and emission factor of municipal solid waste incinerator established by dilution sampling method. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 66, 807-814.
- Yazdani, A., Dudani, N., Takahama, S., Bertrand, A., Prévôt, A.S.H., El Haddad, I., Dillner, A.M., **2020**. Characterization of primary and aged wood burning and coal combustion organic aerosols in environmental chamber and its implications for atmospheric aerosols. *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 1-32.
- Yokelson, R.J., Susott, R., Ward, D.E., Reardon, J., Griffith, D.W.T., **1997**. Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 102, 18865-18877.
- Yokelson, R.J., Burling, I.R., Urbanski, S.P., Atlas, E.L., Adachi, K., Buseck, P.R., Wiedinmyer, C., Akagi, S.K., Toohey, D.W., Wold, C.E., **2011**. Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 6787-6808.
- Yokelson, R.J., Burling, I.R., Gilman, J.B., Warneke, C., Stockwell, C.E., Gouw, J. de, Akagi, S.K., Urbanski, S.P., Veres, P., Roberts, J.M., Kuster, W.C., Reardon, J., Griffith, D.W.T., Johnson, T.J., Hosseini, S., Miller, J.W., Cocker III, D.R., Jung, H., Weise, D.R., **2013**. Coupling field and laboratory measurements to estimate the emission factors of identified and unidentified trace gases for prescribed fires. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 89-116.
- Young, J.C., **1995**. Microwave-Assisted Extraction of the Fungal Metabolite Ergosterol and Total Fatty Acids. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2904-2910.
- Yu, C.K.Y., Springob, K., Schmidt, J., Nicholson, R.L., Chu, I.K., Yip, W.K., Lo, C., **2005**. A stilbene synthase gene (SbSTS1) is involved in host and nonhost defense responses in sorghum. *Plant Physiol.* 138, 393-401.
- Yu, H., **2002**. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *J. Environ. Sci. Health C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 20, 149-183.

- Yu, J., Zhang, J., He, J., Liu, Z., Yu, Z., **2009**. Combinations of mild physical or chemical pretreatment with biological pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice hull. *Bioresour. Technol.* 100, 903–908.
- Zachová, Z., Tříška, J., Vrchotová, N., Balík, J., Sajfrtová, M., Sovová, H., **2018**. Combining high-pressure methods for extraction of stilbenes from grape cane. *J. Supercrit. Fluids* 142, 38–44.
- Zhang, H., Hu, D., Chen, J., Ye, X., Wang, S.X., Hao, J.M., Wang, L., Zhang, R., An, Z., **2011**. Particle Size Distribution and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Agricultural Crop Residue Burning. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5477–5482.
- Zhang, H., Hu, J., Qi, Y., Li, C., Chen, J., Wang, X., He, J., Wang, Shuxiao, Hao, J.T., Zhang, Linlin, Zhang, Lijia, Zhang, Y., Li, R., Wang, Shulan, Chai, F.H., **2017**. Emission characterization, environmental impact, and control measure of PM<sub>2.5</sub> emitted from agricultural crop residue burning in China. *J. Clean. Prod.* 149, 629–635.
- Zhang, X., Yang, W., Blasiak, W., **2011**. Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin. *Energy Fuels* 25, 4786–4795.
- Zhou, L., Jiang, B., Zhang, T., Li, S., **2019**. Ultrasound-assisted aqueous two-phase extraction of resveratrol from the enzymatic hydrolysates of *Polygonum cuspidatum*. *Food Biosci.* 31, 100442.
- Zuin, V.G., Ramin, L.Z., **2018**. Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches. *Top. Curr. Chem. (Z)* 376, 3.
- Zupančič, Š., Lavrič, Z., Kristl, J., **2015**. Stability and solubility of trans-resveratrol are strongly influenced by pH and temperature. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 93, 196–204.

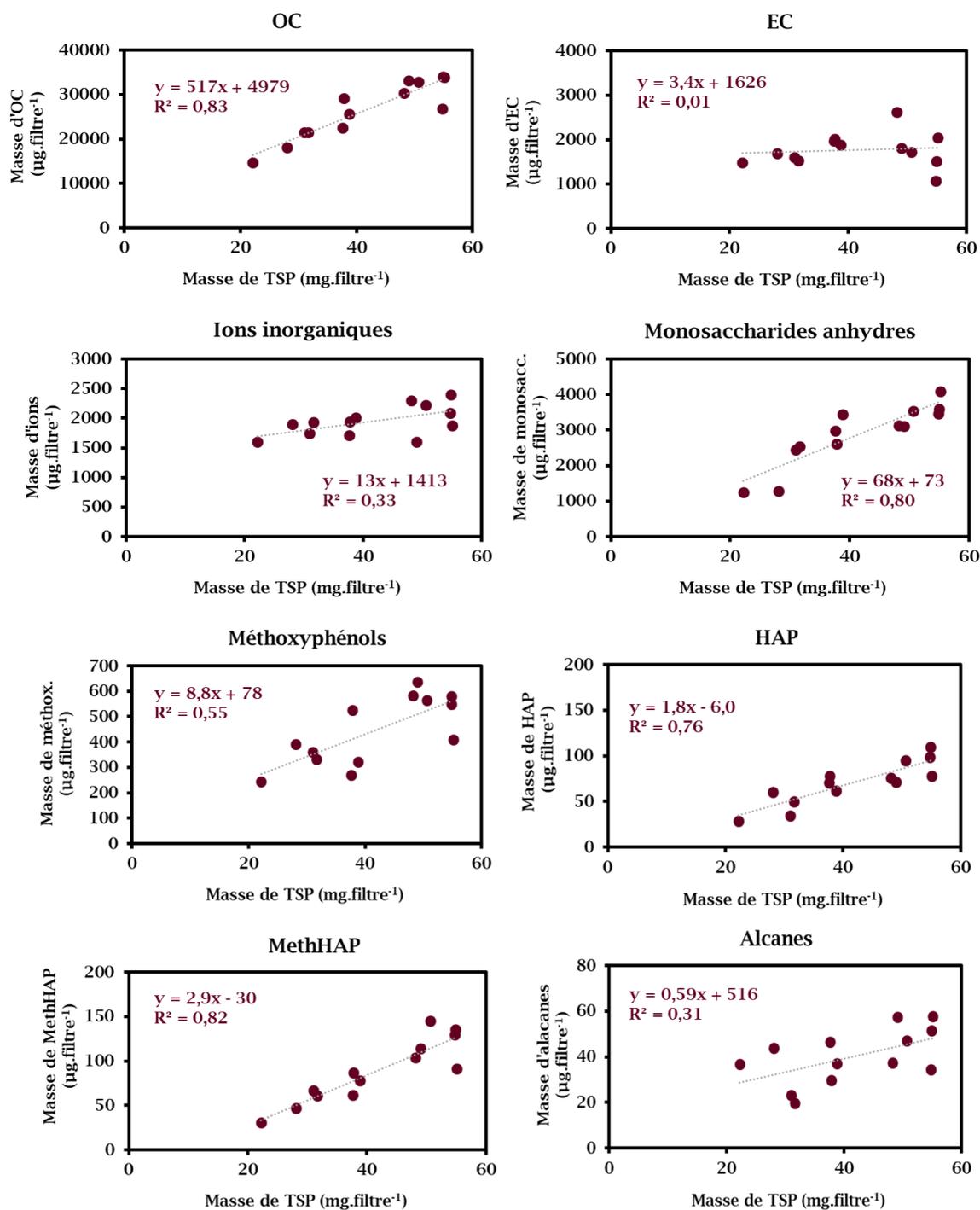


## ANNEXES

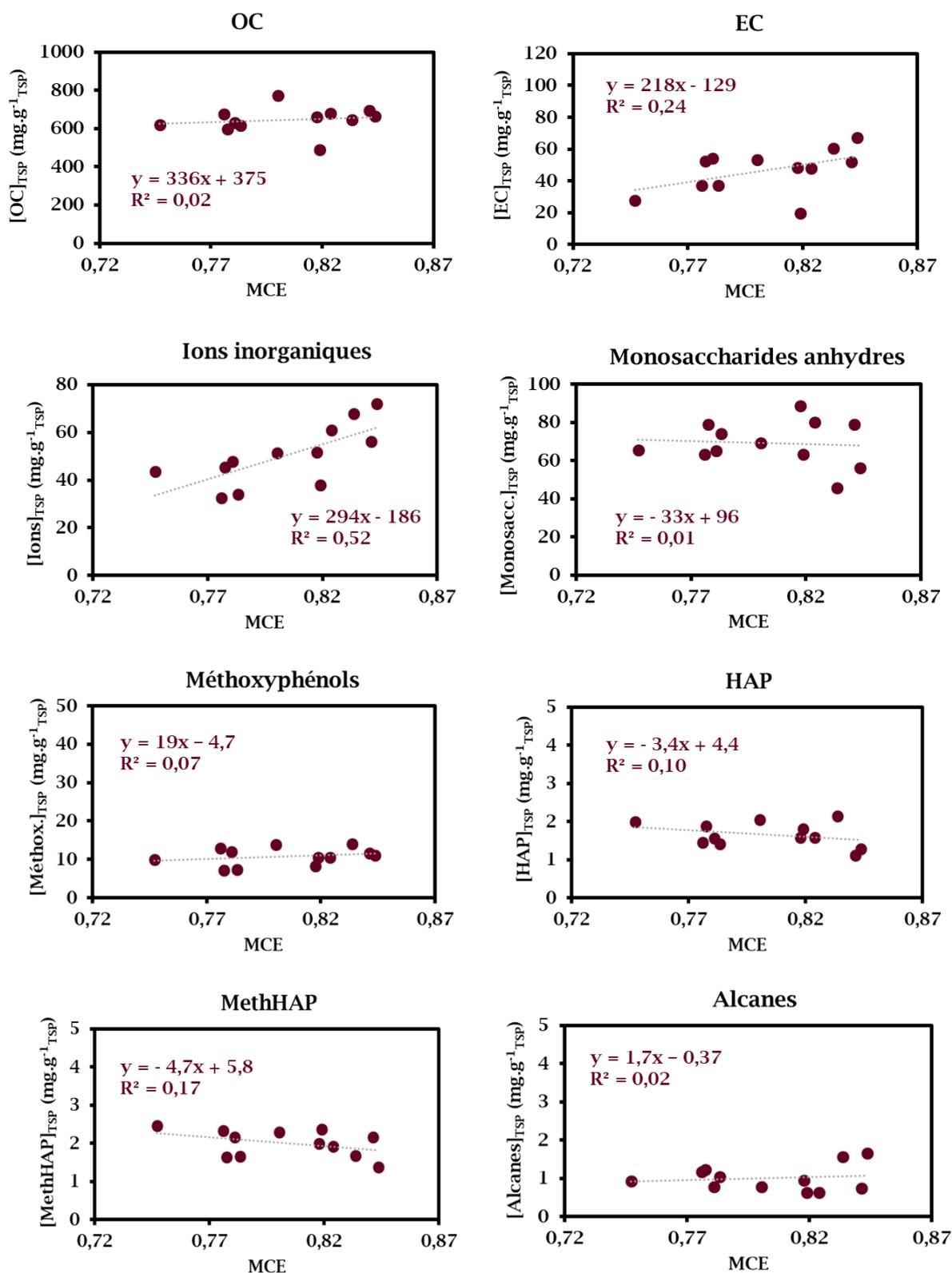
## ANNEXES DU CHAPITRE II



*Figure A1. Schéma du dispositif d'échantillonnage des fumées utilisé dans ces travaux avec les dimensions de chacune des parties.*



**Figure A2.** Masses de composés chimiques par filtre (µg.filtre<sup>-1</sup>) estimées d'après leur méthode d'analyse respective, en fonction des masses de particules (TSP) par filtre (mg.filtre<sup>-1</sup>) estimées à partir de la mesure gravimétrique des filtres pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.



**Figure A3.** Concentrations massiques en composés des TSP ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ ) estimées à partir de la caractérisation chimique des TSP collectées sur filtre, en fonction de l'efficacité de combustion modifiée (MCE) pour l'ensemble des essais de brûlage à l'air libre des sarments.

**Tableau A1. Bilan des données collectées au cours de la campagne de prélèvement des émissions de combustion de coproduits viticoles.**

		Sarments			Souches de vigne			Ecart de tri de pépinières viticoles					
Humidité (%)		40-50			20			50					
MCE		0,80 <sup>a</sup>	±	0,01 <sup>b</sup>	(12) <sup>c</sup>	0,79	±	0,01	(4)	0,83	±	0,01	(4)
<b>Facteurs d'émissions</b>													
Gaz (g.kg <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub>	1374,6	±	57,2	(12)	1203,4	±	188,4	(4)	1663,0	±	162,5	(4)
	CO	154,1	±	9,0	(12)	144,0	±	35,7	(4)	145,7	±	18,5	(4)
	NOx	1,9	±	0,1	(7)	1,3	±	0,2	(4)	2,7	±	0,2	(4)
Particules (g.kg <sup>-1</sup> )	TSP	16,7	±	1,4	(13)	15,5	±	7,9	(4)	29,5	±	4,9	(4)
	PM <sub>15</sub>	12,5	±	2,5	(8)	10,8	±	12,8	(2)	29,8	±	6,7	(4)
	PM <sub>10</sub>	12,5	±	2,5	(8)	10,8	±	12,8	(2)	29,8	±	6,7	(4)
	PM <sub>1</sub>	12,4	±	2,5	(8)	10,8	±	12,8	(2)	29,8	±	6,7	(4)
	PM <sub>2,5</sub>	12,4	±	2,5	(8)	10,8	±	12,8	(2)	29,8	±	6,6	(4)
	PM <sub>1</sub>	12,3	±	2,4	(8)	10,7	±	12,7	(2)	28,3	±	6,1	(4)
EC (g.kg <sup>-1</sup> )		0,7	±	0,0	(13)	0,8	±	0,1	(4)	0,6	±	0,1	(4)
4 HAP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Benzo[b]fluoranthène	1,0	±	0,1	(13)	0,7	±	0,1	(4)	1,0	±	0,2	(4)
	Benzo[k]fluoranthène	0,6	±	0,1	(13)	0,5	±	0,1	(4)	0,7	±	0,2	(4)
	Benzo[a]pyrène	1,8	±	0,2	(13)	1,3	±	0,3	(4)	2,0	±	0,5	(4)
	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,8	±	0,1	(13)	0,6	±	0,1	(4)	0,9	±	0,2	(4)
	<i>Total</i>	4,3	±	0,4	(13)	3,1	±	0,4	(4)	4,7	±	0,6	(4)
<b>Composition des TSP</b>													
Fraction carbonée (mg.g <sup>-1</sup> <sub>TSP</sub> )	OC	645,2	±	19,4	(13)	590,6	±	17,5	(4)	644,3	±	27,1	(4)
	OM	902,8	±	7,3	(13)	903,3	±	17,6	(4)	961,1	±	6,7	(4)
	EC	45,5	±	4,1	(13)	69,8	±	20,4	(4)	20,3	±	6,1	(4)
	<i>TC (EC + OC)</i>	690,7	±	19,8	(13)	660,5	±	26,9	(4)	664,7	±	27,8	(4)
Ions (mg.g <sup>-1</sup> <sub>TSP</sub> )	Cl <sup>-</sup>	9,2	±	0,9	(13)	6,6	±	0,9	(4)	4,8	±	0,9	(4)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,0	±	0,4	(13)	3,8	±	1,0	(4)	1,2	±	0,1	(4)
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14,1	±	1,1	(13)	8,6	±	1,3	(4)	6,4	±	1,3	(4)
	Na <sup>+</sup>	2,1	±	0,2	(13)	1,4	±	0,1	(4)	0,6	±	0,1	(4)
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,0	±	0,2	(13)	1,5	±	0,8	(4)	0,5	±	0,3	(4)
	K <sup>+</sup>	18,7	±	1,8	(13)	4,2	±	0,5	(4)	4,2	±	0,5	(4)
	Mg <sup>2+</sup>	0,3	±	0,1	(13)	0,2	±	0,0	(4)	0,1	±	0,0	(4)
	Ca <sup>2+</sup>	2,7	±	0,9	(13)	1,4	±	0,2	(4)	0,8	±	0,2	(4)
	Acide méthanesulfonique (MSA)	7,0	±	1,0	(13)	6,6	±	1,0	(4)	3,2	±	1,1	(4)

Tableau A1. (suite).

<b>Ions (mg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub>)</b>	Oxalate	1,0 ± 0,1	(13)	1,0 ± 0,1	(4)	0,5 ± 0,1	(4)
	Total - MSA - oxalate	50,1 ± 2,5	(13)	27,9 ± 2,1	(4)	18,5 ± 1,6	(4)
	Total	58,1 ± 2,6	(13)	35,5 ± 2,3	(4)	22,2 ± 2,0	(4)
<b>HAP (µg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub>)</b>	Anthracène (Ant)	17,1 ± 4,0	(13)	12,2 ± 6,7	(4)	8,5 ± 0,4	(4)
	Phénanthrène (Phe)	105,7 ± 20,6	(13)	74,0 ± 36,2	(4)	48,5 ± 3,5	(4)
	Fluoranthène (Fla)	317,1 ± 32,7	(13)	261,3 ± 93,4	(4)	225,8 ± 20,8	(4)
	Pyrène (Pyr)	350,4 ± 17,2	(13)	273,9 ± 90,3	(4)	237,0 ± 29,0	(4)
	Benzo[a]anthracène (BaA)	197,4 ± 13,9	(13)	184,1 ± 28,8	(4)	118,9 ± 12,2	(4)
	Chrysène (Chr)	111,0 ± 9,5	(13)	110,3 ± 13,2	(4)	58,8 ± 6,1	(4)
	Triphénylène (Tri)	68,3 ± 4,9	(13)	48,2 ± 14,9	(4)	36,4 ± 1,3	(4)
	Benzo[b]fluoranthène (BbF)	62,3 ± 4,8	(13)	63,3 ± 7,7	(4)	35,2 ± 4,2	(4)
	Benzo[k]fluoranthène (BkF)	39,3 ± 2,9	(13)	39,7 ± 3,6	(4)	23,3 ± 2,7	(4)
	Benzo[a]pyrène (BaP)	110,8 ± 8,1	(13)	107,9 ± 9,6	(4)	67,5 ± 8,0	(4)
	Benzo[e]pyrène (BeP)	74,1 ± 3,8	(13)	88,5 ± 8,6	(4)	47,0 ± 3,7	(4)
	Benzo[ghi]pérylène (BghiP)	74,7 ± 5,4	(13)	72,6 ± 4,5	(4)	46,5 ± 5,9	(4)
	Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IP)	49,7 ± 4,0	(13)	49,0 ± 3,2	(4)	31,9 ± 3,8	(4)
	Dibenzo[ah]anthracène (DbahA)	4,6 ± 0,4	(13)	4,0 ± 0,6	(4)	5,4 ± 3,2	(4)
	Coronène (Cor)	31,3 ± 2,3	(13)	28,4 ± 4,3	(4)	19,4 ± 2,1	(4)
	Rétène (Ret)	59,8 ± 9,9	(13)	44,7 ± 6,4	(4)	25,8 ± 2,2	(4)
	Total	1673,7 ± 48,7	(13)	1461,9 ± 140,7	(4)	1036,0 ± 40,5	(4)
<b>HAP méthylés et soufrés (µg.g<sup>-1</sup><sub>TSP</sub>)</b>	2-Méthylanthracène (2MethNa)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	1-Méthylfluorène (1MethFlu)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	2-Méthylanthracène (2MethAnt)	139,0 ± 17,4	(13)	103,6 ± 19,8	(4)	112,5 ± 9,6	(4)
	1-Méthylphénanthrène (1MethPhe)	146,4 ± 17,7	(13)	109,6 ± 22,7	(4)	124,2 ± 15,1	(4)
	2-Méthylphénanthrène (2MethPhe)	218,7 ± 28,9	(13)	157,0 ± 34,3	(4)	173,8 ± 18,5	(4)
	3-Méthylphénanthrène (3MethPhe)	136,6 ± 20,1	(13)	99,7 ± 21,5	(4)	112,1 ± 10,8	(4)
	4/9-Méthylphénanthrène (4/9MethPhe)	137,4 ± 18,7	(13)	112,0 ± 22,5	(4)	113,0 ± 13,0	(4)
	1+3-Méthylfluoranthènes (1+3MethFla)	107,9 ± 4,1	(13)	75,9 ± 15,3	(4)	64,9 ± 10,9	(4)
	2-Méthylfluoranthène (3MethFla)	137,6 ± 5,6	(13)	115,0 ± 19,9	(4)	93,2 ± 12,1	(4)
	7+8-Méthylfluoranthènes (7+8MethFla)	215,9 ± 5,9	(13)	148,4 ± 25,6	(4)	112,5 ± 14,9	(4)
	1-Méthylpyrène (1MethPyr)	417,0 ± 14,6	(13)	339,1 ± 51,5	(4)	274,2 ± 29,8	(4)

Tableau A1. (suite).

<b>HAP méthylés et soufrés</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{TSP}$ )	4-Méthylpyrène (4MethPyr)	363,5 ± 12,2	(13)	303,5 ± 34,8	(4)	223,6 ± 27,8	(4)
	Méthylchrysène/Méthylbenzo[ <i>a</i> ]anthracène (MethChr/MethBaA)	17,5 ± 1,0	(13)	19,2 ± 2,2	(4)	9,1 ± 1,2	(4)
	3-Méthylchrysène (3MethChr)	33,5 ± 1,6	(13)	31,1 ± 3,6	(4)	17,9 ± 2,6	(4)
	Dibenzothiophène (DBT)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	Phénanthro[4,5- <i>bcd</i> ]thiophène (P[45 <i>bcd</i> ]T)	2,1 ± 0,5	(13)	1,6 ± 1,4	(4)	6,9 ± 3,2	(4)
	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,1- <i>d</i> ]thiophène (BN[21 <i>d</i> ]T)	< LD	(13)	< LD	(4)	0,7 ± 1,0	(4)
	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[1,2- <i>d</i> ]thiophène (BN[12 <i>d</i> ]T)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	Benzo[ <i>b</i> ]naphtho[2,3- <i>d</i> ]thiophène (BN[23 <i>d</i> ]T)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	Benzo[ <i>b</i> ]phénanthro[2,1- <i>d</i> ]thiophène (BP[21 <i>d</i> ]T)	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
<i>Total</i>	2073,1 ± 51,5	(13)	1615,7 ± 90,7	(4)	1438,5 ± 55,7	(4)	
<b>Alcanes</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{TSP}$ )	C11	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C12	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C13	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C14	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C15	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C16	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C17	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C18	4,1 ± 3,0	(13)	< LD	(4)	11,3 ± 5,7	(4)
	C19	26,1 ± 2,9	(13)	14,6 ± 7,8	(4)	44,6 ± 10,9	(4)
	C20	25,7 ± 3,2	(13)	17,3 ± 2,9	(4)	84,8 ± 13,4	(4)
	C21	72,7 ± 8,0	(13)	40,1 ± 8,4	(4)	154,6 ± 16,1	(4)
	C22	55,6 ± 4,9	(13)	50,8 ± 5,7	(4)	190,0 ± 18,7	(4)
	C23	40,8 ± 3,8	(13)	31,0 ± 6,0	(4)	224,8 ± 28,3	(4)
	C24	30,8 ± 3,0	(13)	15,6 ± 3,2	(4)	227,0 ± 39,6	(4)
	C25	88,0 ± 9,7	(13)	17,6 ± 4,0	(4)	198,9 ± 44,5	(4)
	C26	27,9 ± 3,2	(13)	6,1 ± 1,9	(4)	137,0 ± 36,1	(4)
	C27	236,5 ± 26,6	(13)	35,0 ± 7,8	(4)	123,2 ± 29,3	(4)
	C28	49,3 ± 5,7	(13)	7,1 ± 2,1	(4)	66,4 ± 16,8	(4)
	C29	245,6 ± 31,6	(13)	34,7 ± 9,4	(4)	74,1 ± 16,1	(4)
	C30	45,0 ± 5,8	(13)	11,7 ± 2,6	(4)	32,9 ± 7,4	(4)
C31	52,1 ± 5,1	(13)	16,7 ± 3,1	(4)	32,5 ± 5,5	(4)	
C32	3,6 ± 1,4	(13)	1,5 ± 1,3	(4)	4,7 ± 2,3	(4)	

Tableau A1. (suite).

<b>Alcanes</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	C33	1,0 ± 1,1	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C34	0,5 ± 0,5	(13)	8,5 ± 11,8	(4)	< LD	(4)
	C35	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C36	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C37	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C38	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C39	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	C40	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	Pristane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	Phytane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	6,10,14-triméthylpentadécane-2-one (phytone)	33,2 ± 3,8	(13)	13,9 ± 7,2	(4)	21,0 ± 5,0	(4)
	<i>CPI</i>	3,1 ± 0,2	(13)	1,6 ± 0,2	(4)	1,1 ± 0,1	(4)
	<i>Total</i>	1038,5 ± 45,4	(13)	322,1 ± 24,6	(4)	1627,8 ± 90,0	(4)
<b>Hopanes</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	Trisnorhopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-Trisnorhopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Norhopane	< LD	(13)	< LD	(4)	1,4 ± 1,1	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-Hopane	< LD	(13)	< LD	(4)	0,8 ± 1,1	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-Homohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-Homohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-Bishomohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-Bishomohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22R-Trishomohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
	17 $\alpha$ (H)-21 $\beta$ (H)-22S-Trishomohopane	< LD	(13)	< LD	(4)	< LD	(4)
<i>Total</i>	< LD	(13)	< LD	(4)	2,1 ± 1,5	(4)	
<b>Méthoxyphénols</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	Vanilline	586,1 ± 43,0	(13)	415,1 ± 203,5	(4)	327,0 ± 57,7	(4)
	Syringol	606,3 ± 100,2	(13)	417,6 ± 198,4	(4)	243,2 ± 24,2	(4)
	Acétovanillone	350,5 ± 20,8	(13)	456,1 ± 205,6	(4)	259,4 ± 41,7	(4)
	Acide vanillique	575,3 ± 46,9	(13)	1026,8 ± 209,6	(4)	425,6 ± 75,1	(4)
	4-Méthylsyringol	1053,7 ± 94,0	(13)	686,7 ± 214,7	(4)	637,2 ± 58,9	(4)
	Coniféraldéhyde	68,2 ± 8,2	(13)	90,1 ± 38,5	(4)	21,5 ± 4,8	(4)
	Guaïacylacétone	808,6 ± 50,1	(13)	822,7 ± 274,0	(4)	692,6 ± 186,5	(4)
	Acide homovanillique	59,0 ± 3,3	(13)	117,3 ± 12,5	(4)	68,3 ± 29,1	(4)
	4-Propenylsyringol	3309,7 ± 225,3	(13)	2649,1 ± 1155,3	(4)	2623,0 ± 546,4	(4)

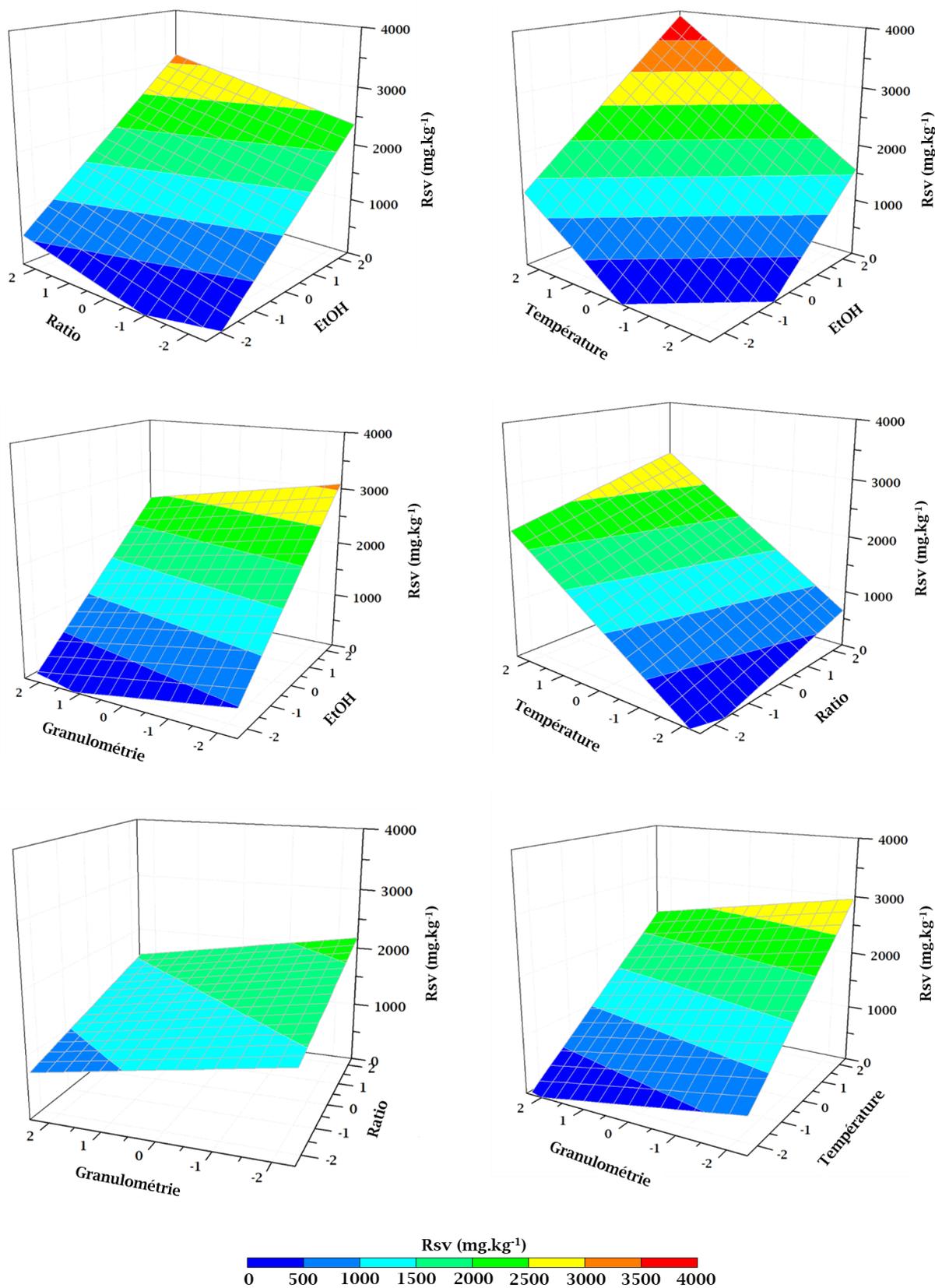
Tableau A1. (suite et fin).

<b>Méthoxyphénols</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	Acétosyringone	998,2	± 77,6	(13)	2182,0	± 412,3	(4)	906,4	± 134,9	(4)
	Acide syringique	374,7	± 34,0	(13)	791,1	± 87,9	(4)	264,7	± 46,7	(4)
	Sinapylaldéhyde	807,3	± 115,2	(13)	1179,7	± 598,4	(4)	278,5	± 45,8	(4)
	Syringylacétone	1173,9	± 79,9	(13)	2003,0	± 434,3	(4)	1100,1	± 257,9	(4)
	<i>Total</i>	<i>10834,4</i>	<i>± 321,7</i>	<i>(13)</i>	<i>12837,4</i>	<i>± 1532,6</i>	<i>(4)</i>	<i>7847,5</i>	<i>± 661,8</i>	<i>(4)</i>
<b>Monosaccharides anhydres</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	Galactosan	3525,2	± 238,3	(13)	4305,5	± 751,6	(4)	2257,9	± 220,7	(4)
	Lévoglucosan	62099,5	± 3027,7	(13)	57731,7	± 9480,6	(4)	55409,5	± 6591,0	(4)
	Mannosan	3562,7	± 192,0	(13)	4473,4	± 859,6	(4)	2458,9	± 369,9	(4)
	<i>Total</i>	<i>69187,4</i>	<i>± 3043,1</i>	<i>(13)</i>	<i>66510,7</i>	<i>± 9549,2</i>	<i>(4)</i>	<i>60126,3</i>	<i>± 6605,0</i>	<i>(4)</i>
<b>Autres composés organiques</b> ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}$ )	<i>o</i> -crésol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	<i>m</i> -crésol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	<i>p</i> -crésol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	3-Méthylcatéchol	2245,8	± 186,5	(13)	1655,6	± 546,4	(4)	2460,5	± 650,0	(4)
	4-Méthylcatéchol	966,0	± 122,0	(13)	835,4	± 414,5	(4)	961,3	± 185,2	(4)
	Arabitol	308,0	± 24,9	(13)	379,9	± 60,1	(4)	278,0	± 45,1	(4)
	4-Nitrocatechol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	3-Méthyl-5-nitrocatechol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	3-Méthyl-6-nitrocatechol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	4-Méthyl-5-nitrocatechol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	Glucose	274,4	± 23,2	(13)	205,0	± 64,1	(4)	122,9	± 52,0	(4)
	Mannitol	230,5	± 17,5	(13)	221,3	± 46,7	(4)	213,5	± 16,4	(4)
	Sorbitol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	4-Nitroguaiacol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	Cholestérol	< LD		(13)	< LD		(4)	< LD		(4)
	<i>Total</i>	<i>3997,7</i>	<i>± 226,2</i>	<i>(13)</i>	<i>3297,2</i>	<i>± 693,0</i>	<i>(4)</i>	<i>4036,3</i>	<i>± 679,6</i>	<i>(4)</i>
	<b>Total des composés caractérisés (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}</math>)</b>		<b>147,0</b>	<b>± 4,1</b>	<b>(13)</b>	<b>121,5</b>	<b>± 10,0</b>	<b>(4)</b>	<b>98,3</b>	<b>± 7,0</b>
<b>Total des composés organiques caractérisés (<math>\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TSP}}</math>)</b>		<b>96,8</b>	<b>± 3,2</b>	<b>(13)</b>	<b>93,7</b>	<b>± 9,7</b>	<b>(4)</b>	<b>79,8</b>	<b>± 6,8</b>	<b>(4)</b>
<sup>a</sup> Moyenne calculée à partir des N essais de brûlages, <sup>b</sup> Variabilité expérimentale : $\hat{\sigma}_x = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \times t$ avec $\sigma$ représentant l'écart-type, N le nombre d'essais de brûlages et t le coefficient multiplicatif de Student correspondant à N-1 degrés de liberté pour un intervalle de confiance à 68,8 %, <sup>c</sup> nombre N d'essais de brûlages.										

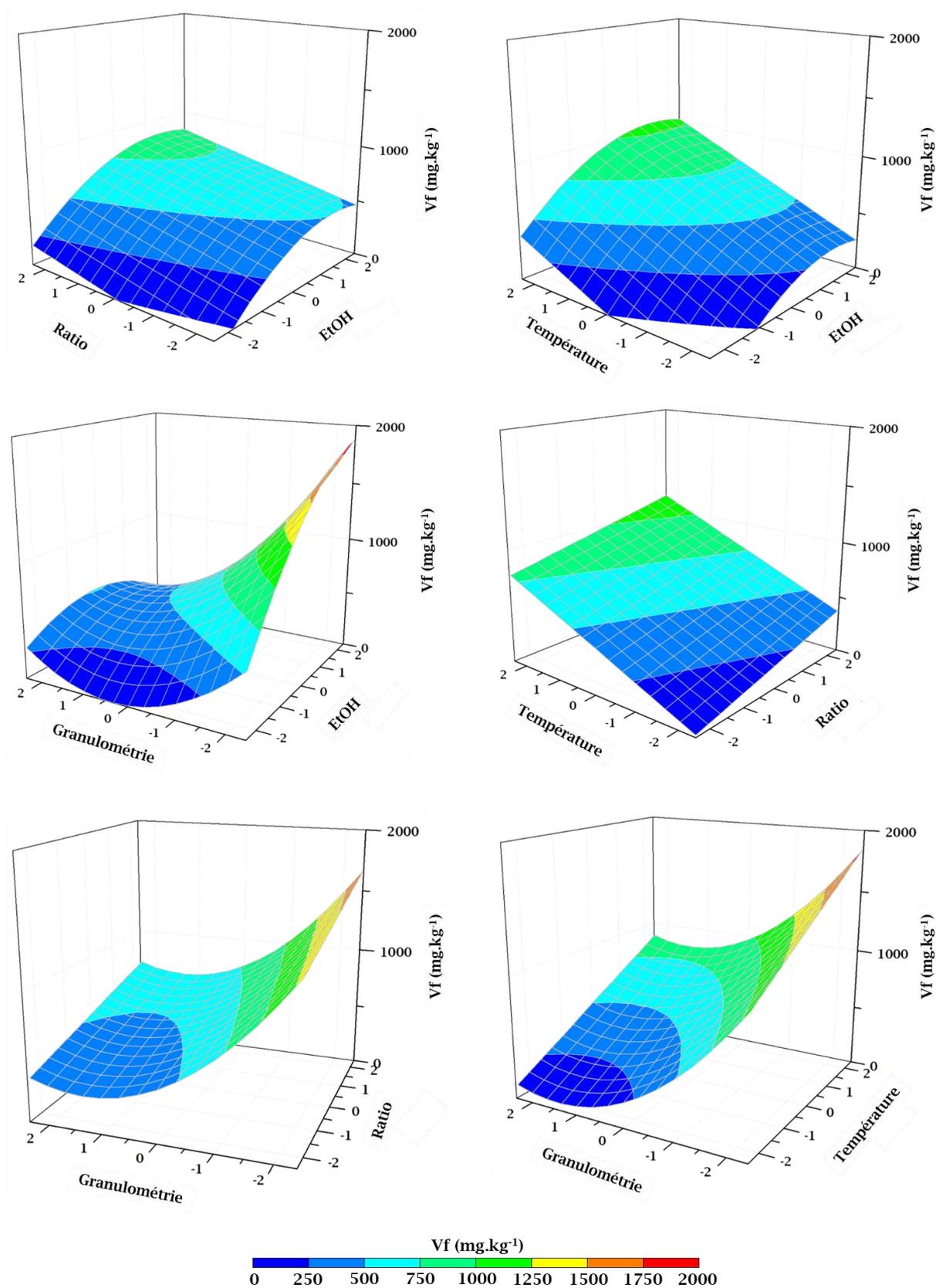
## ANNEXES DU CHAPITRE III

**Tableau A2.** *Détail des réponses mesurées pour chaque essai du plan d'expériences, selon les conditions présentées en section expérimentale.*

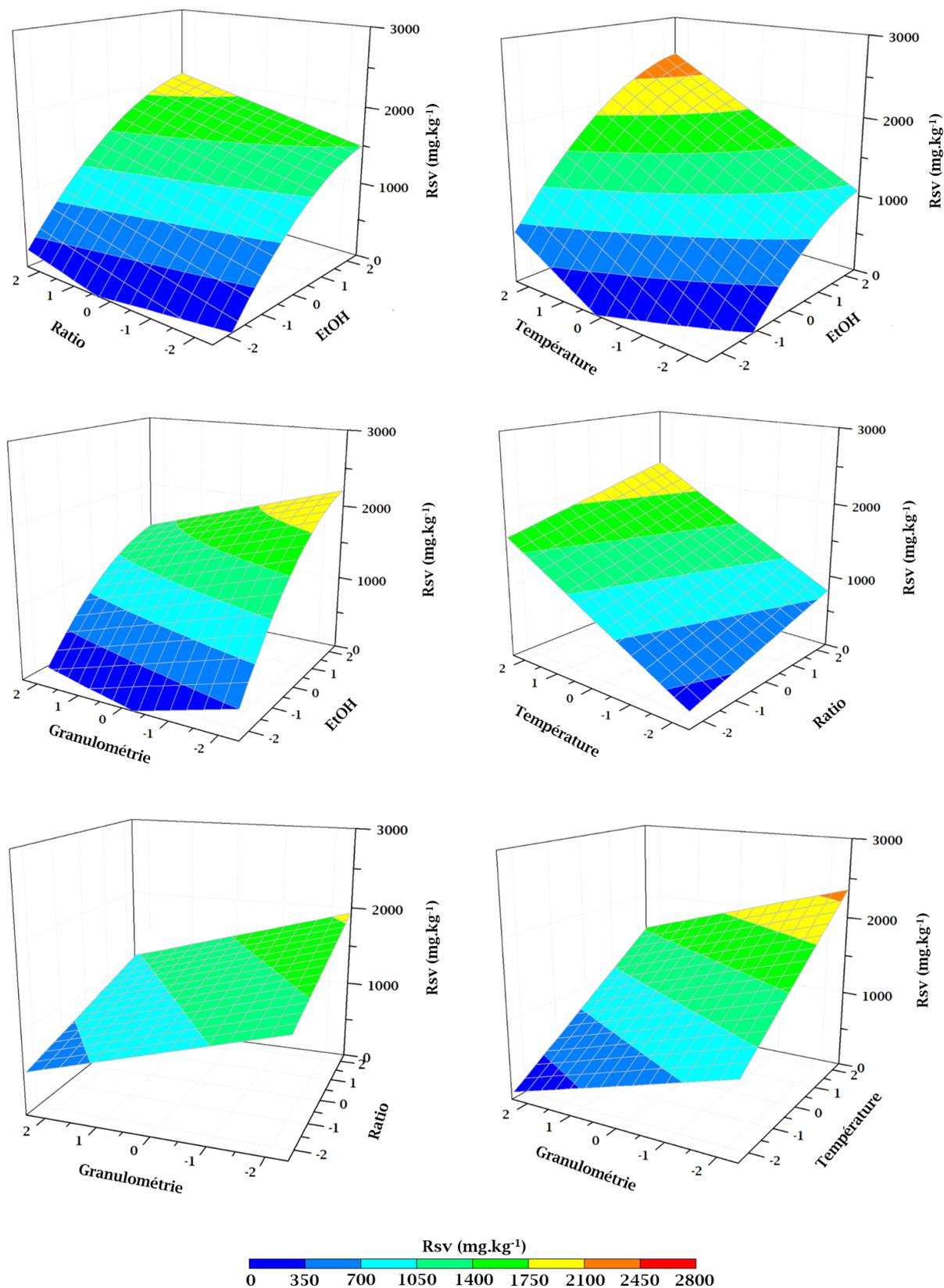
Ordre standard	Réponses (mg.kg <sup>-1</sup> )				Ordre standard	Réponses (mg.kg <sup>-1</sup> )			
	Sarments		Souches			Sarments		Souches	
	Rsv	Vf	Rsv	Vf		Rsv	Vf	Rsv	Vf
1	699	404	465	893	25	998	631	981	1686
2	1276	316	780	1259	26	2531	639	1562	1828
3	154	247	513	651	27	1226	533	1007	1298
4	2073	940	2175	2808	28	3196	1561	2332	3238
5	369	228	397	805	29	1172	424	808	1080
6	1621	827	1300	1979	30	2133	1002	2095	3164
7	839	542	559	1009	31	1780	1075	1584	2541
8	1430	500	868	1378	32	2549	851	2085	2499
9	522	194	332	535	33	1283	477	1054	1966
10	1771	882	1288	1993	34	1328	555	1340	1899
11	972	468	589	968	35	1427	522	1447	2376
12	1531	402	952	1298	36	1605	567	1117	2141
13	318	289	396	893	37	141	96	577	911
14	1406	449	1147	1453	38	3151	863	1516	2585
15	511	199	440	799	39	1499	653	1348	2104
16	1859	991	1369	2226	40	1273	500	1362	2199
17	853	445	635	1062	41	1214	337	871	1307
18	3001	1215	1863	2756	42	1196	537	1734	2445
19	1531	1138	1375	2047	43	664	381	741	1359
20	2663	581	1808	2017	44	1807	634	1199	2029
21	1116	674	1072	1776	45	76	< LD	126	< LD
22	2590	518	1769	2594	46	1745	402	1512	1288
23	1572	565	1126	1557	47	1815	1256	1652	3353
24	2925	1245	2349	2974	48	1169	467	765	1183



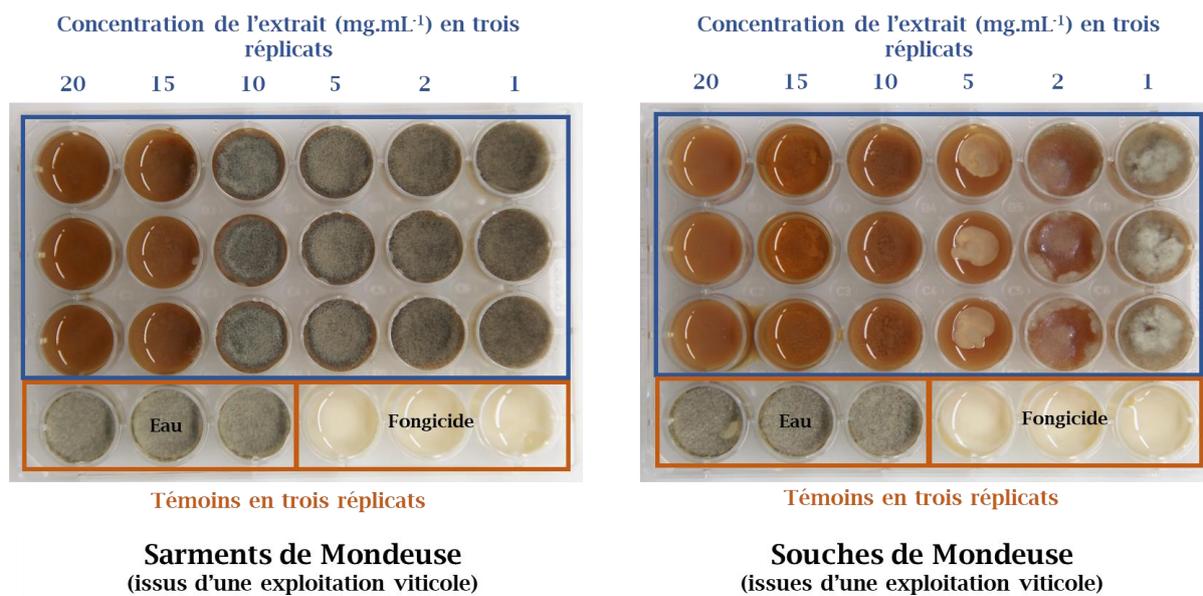
**Figure A4.** Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-resvératrol (Rsv) extraites à partir de sarments (mg.kg<sup>-1</sup>) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.



**Figure A5.** Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-ε-viniférine ( $V_f$ ) extraites à partir de sarments ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.



**Figure A6.** Diagrammes de surface de réponses des masses de (E)-resvératrol (Rsv) extraites à partir de souches de vigne (mg.kg<sup>1</sup>) en fonction des niveaux des principaux paramètres d'extraction.



**Figure A7.** Exemples de microplaques obtenues pour les essais contre *Botrytis cinerea*.

# COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES NATIONALES ET INTERNATIONALES

## Publications internationales

**Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L., Pio, C., Chatel G., 2020. Viticultural wood waste as a source of polyphenols of interest: Opportunities and perspectives through conventional and emerging extraction methods. *Waste Manag.* 102, 782–794

**Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L., Piot C., Chatel G., 2019. trans-Resveratrol and trans- $\epsilon$ -Viniferin in Grape Canes and Stocks Originating from Savoie Mont Blanc Vineyard Region: Pre-extraction Parameters for Improved Recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 8310–8316

## Communications orales

**Zwingelstein M.**, Goepfert X., Berthier D., Draye M., Besombes J.-L., Piot C., Chatel G. « Déchets viticoles et de pépinières viticoles sur le territoire savoyard : gisements et valorisation chimique »

Séminaire : Journée de printemps de la Section Rhône-Alpes de la Société Chimique de France, Juin 2018, Lyon, France

Langue : français

**Zwingelstein M.**, Chatel G., Draye M., Piot M., Besombes J.-L. « Valorization of vine waste into aromatic molecules of interest (VITIVALO project) »

Séminaire : Journée technique du Pôle AXELERA sur la valorisation de la biomasse lignocellulosique en composés aromatiques, Novembre 2018, Grenoble, France

Langue : français

**Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L., Chatel G., Piot P. « Chemical valorization of viticultural waste in Savoie Mont Blanc (France): high-value compounds extraction as an alternative to open-air burning practice »

Congrès : 5<sup>th</sup> International Symposium on Green Chemistry, Mai 2019, La Rochelle, France

Langue : anglais

**Piot C.**, Fanget P., Golly B., Carcone T., Chatel G., **Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L. « Mise au point d'un système d'échantillonnage des émissions de PM de combustion de biomasse pour la caractérisation chimique : application à la combustion des déchets bois viticoles »

Colloque : LEFE-CHAT, Juin 2019, Lyon, France

Langue : français

**Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L., Chatel G., Piot C. « Les coproduits de la vigne : du déchet à la ressource »

Séminaire : Café de la Chimie du Réseau des Jeunes Chimistes de la Section Rhône-Alpes de la Société Chimique de France, Octobre 2020, Lyon, France, communication virtuelle.

Langue : français

### **Communications par affiche**

**Zwingelstein M.**, Draye M., Besombes J.-L., Piot C., Chatel G. « Les déchets viticoles sur le territoire Savoie Mont Blanc (France) : une source de composés à haute valeur ajoutée comme alternative à la pratique du brûlage à l'air libre »

Séminaire : Colloque du groupe Chimie Durable de la Société Chimique de France, Avril 2019, Lyon, France

Langue : français

**Calen O.**, **Zwingelstein M.**, Besombes J.-L., Draye M., Piot C., Chatel G. « Valorisation de la biomasse : les déchets viticoles de Savoie comme alternative au brûlage à l'air libre »

Séminaire : Journée de printemps de la Section Régionale Rhône-Alpes de la Société Chimique de France, Juin 2019, Grenoble, France

Langue : français

## **Résumé**

Le secteur agricole est actuellement marqué par d'importants changements dont le but est d'abaisser son empreinte environnementale. Entre autres, la pratique du brûlage à l'air libre des coproduits agricoles, est de plus en plus prohibée, en faveur de la mise en place de voies de valorisation de cette biomasse. Ces travaux de thèse ont été menés dans le cadre du projet VITIVALO dont les objectifs sont d'évaluer l'impact du brûlage à l'air libre des coproduits viticoles sur la qualité de l'air du territoire des Pays de Savoie en France et de proposer des alternatives à cette pratique. Dans un premier temps, les émissions particulaires et gazeuses du brûlage à l'air libre des sarments, des souches de vigne et des écarts de tri paraffinés de pépinières viticoles ont été estimées et caractérisées chimiquement à partir d'échantillonnages réalisés sur le terrain. Un inventaire des gisements des coproduits correspondants a également permis de quantifier les émissions générées par cette pratique sur l'ensemble du territoire. Dans un second temps, la valorisation chimique de la biomasse viticole a été envisagée comme alternative au brûlage à l'air libre. Ainsi, les teneurs en deux composés à haute-valeur ajoutée, le (*E*)-resvératrol (Rsv) et la (*E*)- $\epsilon$ -viniférine (Vf), ont été mesurées dans les coproduits viticoles les plus représentatifs des Pays de Savoie. De plus, plusieurs facteurs influençant les teneurs en Rsv et en Vf ont été mis en évidence et les conditions d'extraction des deux composés ont été optimisées. Enfin, les propriétés antifongiques des extraits de sarments et de souches de vignes savoyardes, ont été explorées sur *Plasmopara viticola* et *Botrytis cinerea*, les deux pathogènes responsables de deux des maladies les plus courantes chez la vigne : le mildiou et la pourriture grise respectivement. Ces résultats, prometteurs, sont une première étape vers le développement de produits phytosanitaires formulés à partir d'extraits de sarments et de souches de vigne des Pays de Savoie.

**Mots clés** : éco-extraction, stilbènes, valorisation de biomasse, brûlage à l'air libre, facteurs d'émissions, coproduits viticoles.

## **Abstract**

The agricultural sector is currently undergoing major changes to lower its environmental footprint. Then, some practices, such as the open-air burning of agricultural by-products, are increasingly prohibited in favor of the establishment of valorization ways of this biomass. This thesis work is a part of the VITIVALO project which aims to evaluate the impact of viticultural by-products open-air burning on the air quality of Pays des Savoie territory in France and to propose alternatives to this practice. Then, the particulate and gaseous emissions of open-air burning of grape canes, grapevine stocks and waxed defective plants of grapevine nurseries were estimated and chemically characterized thanks to fields samplings. An inventory of corresponding by-products deposits burned allowed to quantify the emissions generated by this practice on the territory. In a second part, the chemical valorization of grapevine biomass was considered as an alternative to the open-air burning. Thus, the contents of two compounds with high added-value, (*E*)-resveratrol (Rsv) and (*E*)- $\epsilon$ -viniferin (Vf), were measured in the most representative viticultural by-products of the Pays de Savoie. Moreover, several factors impacting tRsv and Vf contents were highlighted and extraction yields of these compounds were optimized. Finally, the antifungal properties of the extracts of grape canes and grapevine stocks of Savoyard vine varieties were investigated on *Plasmopara viticola* and *Botrytis cinerea*, the two pathogens responsible for two of the most common diseases in grapevine: the downy mildew and gray mold, respectively. These promising results are the first step of the development of phytosanitary products formulated from Savoyard grape canes and grapevine stocks extracts.

**Keywords**: eco-extraction, stilbenes, biomass valorization, open-air burning, emissions factors, viticultural by-products.