



HAL
open science

Structures moléculaire et perception tannique des raisins et des vins (Cabernet-Sauvignon, Merlot) du Bordelais

Kleopatra Chira

► To cite this version:

Kleopatra Chira. Structures moléculaire et perception tannique des raisins et des vins (Cabernet-Sauvignon, Merlot) du Bordelais. Ingénierie des aliments. Université de Bordeaux Ségalen (Bordeaux 2), 2009. Français. NNT: . tel-02824895

HAL Id: tel-02824895

<https://hal.inrae.fr/tel-02824895>

Submitted on 6 Jun 2020

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.

THESE

pour le

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 2

Mention : Sciences Biologiques et Médicales

Option : Œnologie et Ampélogie

Présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2009 par

CHIRA Kleopatra

Née le 7 août 1980 à Thessalonique, Grèce

**STRUCTURES MOLÉCULAIRES ET PERCEPTION TANNIQUE DES
RAISINS ET DES VINS (CABERNET-SAUVIGNON, MERLOT) DU
BORDELAIS**

Membres du Jury

Pr. Jorge RICARDO-DA-SILVA, Universidade Técnica de Lisboa (Portugal)	Rapporteur
Pr. François MURISIER, Agroscope Changins-Wädenswil ACW (Suisse)	Rapporteur
Pr. Nikolaos NIKOLAOU, Faculty of Agriculture, Thessaloniki (Grèce)	Examineur
Pr. Bernard DONECHE, Université Victor Segalen Bordeaux 2	Examineur
Pr. Pierre-Louis TEISSEDRE Université Victor Segalen Bordeaux 2	Directeur

À mes parents

à ma sœur

pour leur présence de tous les instants et leur soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de mes études. Avec toute mon affection et reconnaissance.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté d'Œnologie de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur Pierre-Louis Teissedre. Je le remercie de m'avoir confié ce sujet et de m'avoir soutenue tout au long de ce travail. Sa motivation, sa disponibilité, ses compétences, ses encouragements et son aide ont été déterminants pour moi et pour ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère et profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du jury pour leur collaboration à l'examen de ce travail et leur participation à la soutenance.

Je remercie profondément Messieurs les Professeurs Jorge Ricardo-da-Silva, de l'Universidade Technica de Lisboa (Portugal) et François Murisier de la station de Recherche Agroscope-Changins- Wädenswil ACW du département Fédéral de l'Économie en Suisse qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je suis très honorée de leur présence dans ce jury, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier Monsieur Nikolaos Nikolaou, Professeur à l'Université Aristote de Thessalonique, Faculté d'Agriculture (Grèce), pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Bernard Donèche, Doyen de la Faculté d'Œnologie qui a accepté de présider ce jury. Je suis honorée par votre présence ainsi que pour l'intérêt que vous avez portée à ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Gilles de Revel, Professeur à la Faculté d'Œnologie pour sa gentillesse et ses conseils dans la réalisation des analyses sensorielles.

Pour ses encouragements et son assistance morale au cours de cette thèse, je remercie sincèrement Monsieur Cédric Saucier, Maître de Conférences à la Faculté d'Œnologie.

J'adresse également toute mon estime à Madame Laurence Gény, Maître des Conférences, et aux membres du réseau de maturité de la Faculté d'Œnologie pour les échantillons de raisins et les analyses qu'ils m'ont fournis.

Je tiens encore à remercier le Ministère de La Recherche et de l'Enseignement Supérieur ainsi que le CIVB (Conseil Interprofessionnel des Vins de Bordeaux) et la Région Aquitaine qui ont soutenu financièrement ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les étudiants, stagiaires, personnels administratifs et scientifiques de la Faculté d'Œnologie que j'ai côtoyée au cours de ces trois années de thèse.

Parmi eux, je veux adresser des remerciements tant professionnels que personnels à Séverine et à Soizic. Votre aide et soutien pour ce travail a été déterminante, merci à tout les deux pour votre efficacité et votre disponibilité. Séverine, tes qualités pédagogiques, tes conseils, ta gentillesse et ton aide à la correction de ce manuscrit ont été déterminants et je t'en remercie vivement. Soizic, ta présence, ta sympathie, ta gentillesse, ton attention, ton humeur et ton aide ont rendu la soutenance de la thèse plus légère. Soyez assurés Séverine et Soizic de toute mon amitié.

Maria et Yiouli, je vous exprime toute mon amitié et ma reconnaissance pour l'aide et le soutien que vous m'avez apporté. Votre disponibilité, votre écoute attentive, votre bonne humeur et votre soutien permanent ont été déterminants pour l'achèvement de ce travail. Sans votre présence et vos encouragements il m'aurait été plus difficile de terminer ce travail. Merci pour tous les moments passés ensemble au travail et ailleurs. Avec toute mon affection, je vous souhaite beaucoup de réussite!

Merci à Greg, Maria et Katharina d'être arrivés "à temps", de m'avoir supportée et tant aidée au cours de ces trois années au laboratoire. Vos aides, vos présences et votre bonne humeur et sympathie m'ont été précieuses, aussi bien à la Faculté qu'à l'extérieur, et je tiens à vous assurer de ma sincère gratitude. Je n'oublierai pas nos discussions fructueuses et parfois hautement philosophiques ainsi que nos nombreux fous rires. Je vous souhaite de pouvoir réaliser tous vos projets personnels et professionnels!

Leila, à notre amitié ainsi qu'à nos sacrées discussions! Je t'exprime mes sincères remerciements pour tes précieux conseils, ta gentillesse, ta disponibilité, ta patience devant les changements d'humeur et pour tous les moments passés ensemble au travail et ailleurs. Je

n'oublierai pas tout ce que nous avons partagé au cours de ces années. Je te souhaite tout le meilleur!

A Kheira, qui fut si importante, pendant ma rédaction. Malgré le stress et la fatigue accumulée, la solidarité et le « tonixity » nous ont permis de rester calme, de garder le sens de l'humeur et de passer de bons moments. Tes encouragements et ta bonne humeur Kheira ont facilité la rédaction de la thèse. Je suis sûre que tu réaliseras tous tes projets personnels et professionnels.

J'adresse un sincère remerciement à Michael pour ses conseils en chimie et l'intérêt qu'il a porté à la correction de ce manuscrit. Je tiens à remercier sincèrement et très chaleureusement aussi Guilherme, Andrea, Julien, Isabelle et Bénédicte qui ont su animer le laboratoire et avec qui j'ai passé des bons moments.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Manu. Merci pour ta disponibilité, ta patience, ton aide et ta bonne humeur au cours de ces trois années de thèse.

Ce travail n'aurait pas abouti sans l'aide précieuse des stagiaires qui y ont participé : Giorgia, Ann, Chiara, Nicolas. Je leur suis extrêmement reconnaissante et les remercie sincèrement et chaleureusement. Un grand merci également à tous les valeureux dégustateurs de la faculté d'œnologie.

Je dédie ce travail à ma famille pour m'avoir fait confiance et m'avoir soutenue, aidée, encouragée et surtout « supportée » pendant ces longues années d'étude.

VALORISATION DES TRAVAUX DES RECHERCHES

I. PUBLICATIONS INTERNATIONALES ISSUES DES TRAVAUX DE THÈSE

Chira, K.; Saucier C., Teissedre, P. L., Potential implication of soil type and observed sensory perception of tannin profile trends in Bordeaux red grape varieties (Cabernet Sauvignon and Merlot) (soumise, *American Journal of Enology and Viticulture*)

Chira, K.;Schmauch, G.; Saucier, C.; Fabre, S.; Teissedre, P. L., Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from bordeaux wine grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2009**, 57 (2), 545-553

Chira, K.; Suh, J. H.;Saucier, C.;Teissedre, P. L., Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie* **2008**, 6 (2), 75-82

II. AUTRES PUBLICATIONS

Qian, Y.; Agne, A.; **Chira, K.;** Teissedre, P.-L.; Décordé, K.; Ventura, E.; Cristol, J.-P.; Rouanet, J.-M., A moderate consumption of Côtes du Rhône red wines affects the progression of aortic lesions, and reduces oxidative stress and p22phoxNADPH oxidase activation in an experimental model of diet-induced atherosclerosis, according to the vinification process. *European Food Research and Technology* **2009** 229 (3), 485-493

Guebailia HA; **Chira K;** Richard T; Mabrouk T; Furiga A; Vitrac X; Monti JP; Delaunay JC; JM., M., Hopeaphenol: the first resveratrol tetramer in wines from North Africa. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, 54 (25), 9559-64

III. COMMUNICATIONS AU COURS DE CONGRES INTERNATIONAUX

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of Bordeaux wine grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007). **XXXII OIV World Congress, Zagreb, Croatie 28 june-3 july 2009.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Varietal discrimination of Cabernet-Sauvignon and Merlot skins extracts from Bordeaux vineyards according to their anthocyanic composition. **International Congress « In Vino Analytica Scientia » Angers, France 2-4 july 2009.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: HPLC analysis of flavan-3-ols and anthocyanins in grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) from Bordeaux vineyards using detection by DAD and fluorescence: Validation study. **International Congress « In Vino Analytica Scientia » Angers, France 2-4 july 2009.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Influence of grape variety and terroir on proanthocyanidin composition and sensorial perception. **II International Congress, Macrowine, Montpellier, France 4-6 june 2008.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Vintage (2006, 2007) and variety (Cabernet Sauvignon, Merlot) effect on proanthocyanidin seed composition of grapes. **XXIV International Conference on Polyphenols, Salamanca, Spain 8-11 july 2008.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Grape variety and terroir effect on proanthocyanidin composition and sensorial perception. **International Conference on the Wine Active Compounds Beaune, France 27-29 march 2008.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Extraction optimisation of grape (Cabernet Sauvignon, Merlot) tannins and anthocyanins from different Bordeaux terroirs. **VIII International Symposium of Enology of Bordeaux, France 25-27 june 2007.**

K. Chira, C. Saucier, P.-L. Teissedre: Extraction optimisation of grape (Cabernet Sauvignon, Merlot) tannins and anthocyanins from different Bordeaux terroirs. **XXX OIV World Congress, Budapest, Hungary, 10-16 june 2007.**

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
GÉNÉRALITÉS.....	- 4 -
I. LES COMPOSÉS NON FLAVONOÏDES	- 6 -
II. LES COMPOSÉS FLAVONOÏDES.....	- 8 -
II.1 Les flavonols, les flavones, les flavanones et les flavanonols.....	- 9 -
II.2 Les flavan-3-ols et les proanthocyanidines (tanins condensés).....	- 9 -
II.3 Les anthocyanes.....	- 13 -
I.1.1 Les équilibres des anthocyanes en fonction du pH.....	- 15 -
II.3.1 Équilibre des anthocyanes en présence de SO ₂	- 17 -
III. RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES AU COURS DE LA VINIFICATION ET DU VIEILLISSEMENT DU VIN ...	- 18 -
III.1 La dégradation des anthocyanes au cours de la vinification et du vieillissement du vin.....	- 18 -
III.1.1 Les réactions de dégradation des anthocyanes.....	- 18 -
III.1.1.1 La dégradation thermique des anthocyanes	- 18 -
III.1.1.2 La dégradation oxydative des anthocyanes.....	- 19 -
III.1.2 Copigmentation	- 20 -
III.2 Polymérisation directe des flavanols	- 20 -
III.3 Polymérisation indirecte des flavanols	- 23 -
III.4 Polymérisation directe entre flavanols et anthocyanes	- 24 -
III.5 Polymérisation indirecte entre flavanols et anthocyanes	- 25 -
IV. NATURE COLLOÏDALE DU VIN. RÔLE DES TANINS CONDENSÉS	- 26 -
IV.1 La matière colloïdale du vin	- 26 -
IV.2 Rôle des tanins condensés	- 27 -

IV.3 Interactions des tanins avec les polysaccharides des vins rouges.....	- 28 -
IV.3.1 Origine et nature des polysaccharides présents dans les vins rouges.....	- 28 -
IV.3.2 Mécanismes d'interaction des tanins et des polysaccharides.....	- 29 -
IV.4 Interactions des tanins avec les protéines des vins rouges.....	- 29 -
IV.4.1 Origine et nature des protéines des vins rouges.....	- 29 -
IV.4.2 Mécanismes d'interaction des tanins et des protéines.....	- 29 -
V. LES PROPRIÉTÉS SENSORIELLES DES TANINS.....	- 30 -
V.1 L'astringence : une sensation tactile ou un goût ?.....	- 31 -
V.2 L'amertume.....	- 32 -
V.3 Propriétés physicochimiques de la salive. Rôle dans la perception de l'astringence et de l'amertume ...	- 32 -
V.4 Mécanismes d'action de l'astringence. Interactions avec la salive.....	- 33 -
V.5 Mécanismes d'action de l'amertume.....	- 34 -
V.6 Astringence et amertume des flavan-3-ols des raisins et des vins rouges.....	- 35 -
V.7 Astringence et amertume des produits dérivés des flavan-3-ols.....	- 37 -
V.8 Modulation de la perception de l'astringence et de l'amertume.....	- 38 -
V.8.1 Influence de la concentration et de la composition structurale.....	- 38 -
V.8.2 Influence des protéines.....	- 39 -
V.8.3 Influence de la solubilité des tanins.....	- 40 -
V.8.4 Influence des facteurs du milieu.....	- 40 -
V.8.5 Influence de la persistance.....	- 41 -
V.8.6 Influence de la salive.....	- 41 -
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	42
DESCRIPTION DES MATÉRIELS.....	- 43 -
I. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP).....	- 43 -
I.1 Chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à la spectrométrie de masse.....	- 43 -
II. SPECTROPHOTOMÉTRIE.....	- 43 -
III. RÉACTIFS.....	- 44 -
IV. ÉTUDE STRUCTURALE DES PROANTHOCYANIDINES ET DES ANTHOCYANES DES RAISINS.....	- 44 -
IV.1 Conditions climatiques des millésimes 2006, 2007 et 2008.....	- 58 -
IV.2 Adaptation des méthodes de fractionnement et de purification pour les tanins de pépins et de pellicules.....	- 60 -
IV.2.1 Préparation des échantillons.....	- 61 -
IV.2.2 Extraction des procyanidines oligomères de tanins de pépins de raisin.....	- 63 -
IV.2.3 Extraction des procyanidines oligomères de tanins de pellicules de raisin.....	- 63 -
IV.2.4 Caractérisation des fractions de tanins de pépins et de pellicules de raisin.....	- 64 -
IV.2.4.1 Identification et quantification des oligomères de tanins par chromatographie liquide haute performance (CLHP).....	- 64 -
IV.2.4.2 Détermination du degré de polymérisation moyen (DPM) par phloroglucinoanalyse.....	- 65 -
IV.3 Adaptation d'une méthode d'extraction des anthocyanes de pellicules.....	- 69 -

IV.3.1	Identification et quantification des anthocyanes par chromatographie liquide haute performance (CLHP)	- 70
	-	
V.	ANALYSES DES VINS	- 72 -
V.1	Analyses chimiques	- 73 -
V.1.1	Indices chromatiques	- 73 -
V.1.1.1	Intensité colorante (IC) et (IC')	- 73 -
V.1.1.2	Teinte (T)	- 73 -
V.1.1.3	Composition de la couleur	- 74 -
V.1.2	Dosage des composés phénoliques	- 74 -
V.1.2.1	Dosage des anthocyanes	- 74 -
V.1.2.2	Dosage des tanins	- 74 -
V.1.3	Mesures de quelques paramètres de la composition chimique du vin	- 75 -
V.1.3.1	pH	- 75 -
V.1.3.2	Acidité totale	- 75 -
V.1.3.3	Titre Alcoométrique Volumique (TAV % vol)	- 76 -
V.1.4	Identification et quantification des oligomères de tanins par chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à un détecteur de fluorescence	- 76 -
V.1.5	Détermination du degré de polymérisation (DPM) moyen par phloroglucinolyse	- 77 -
V.1.5.1	Préparation des échantillons de vins	- 77 -
V.1.6	Identification et quantification des anthocyanes par chromatographie liquide haute performance (CLHP-UV-MS)	- 78 -
VI.	ÉVALUATION DE L'ASTRINGENCE ET DE L'AMERTUME DES EXTRAITS DE RAISINS (PÉPINS ET PELLICULES) ET DES VINS	- 79 -
VI.1	Constitution du panel de dégustateurs	- 79 -
VI.1.1	Entraînement des dégustateurs	- 79 -
VI.2	Constitution des échantillons	- 81 -
VI.2.1	Constitution des échantillons d'extraits de tanins de pépins et de pellicules	- 81 -
VI.2.2	Constitution des échantillons de vins	- 81 -
VI.2.3	Conditions de dégustation	- 81 -
VII.	ANALYSES STATISTIQUES	- 84 -
VII.1	Analyses statistiques sur les paramètres chimiques	- 84 -
VII.2	Analyses statistiques sur les dégustations	- 85 -
CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES TANINS ET DES ANTHOCYANES DES RAISINS DE BORDEAUX.....		86
I.	ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PARCELLE SUR LA COMPOSITION EN TANINS ET EN ANTHOCYANES DES RAISINS AINSI QUE SUR LEUR PERCEPTION TANNIQUE POUR TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008).	- 89 -
I.1	Effet de la parcelle sur la composition en tanins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)	- 90 -
I.1.1	Composition d'extraits de tanins de raisins pour trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)	- 90 -
I.1.2	Extraits des raisins de Cabernet-Sauvignon	- 96 -
I.1.2.1	Extraits de pépins de Cabernet-Sauvignon	- 96 -
I.1.2.2	Extraits de pellicules de Cabernet-Sauvignon	- 100 -

I.1.3 Extraits des raisins de Merlot	- 103 -
I.1.3.1 Extraits de pépins de Merlot.....	- 103 -
I.1.3.2 Extraits de pellicules de Merlot.....	- 107 -
I.2 Effet de la parcelle sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins pour trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).....	- 111 -
I.2.1 Extraits de raisins de Cabernet-Sauvignon.....	- 111 -
I.2.2 Extraits des raisins de Merlot	- 116 -
I.3 Composition en anthocyanes des extraits de pellicules pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).....	- 121 -
I.4 Effet de la parcelle sur la composition en anthocyanes pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).....	- 123 -
I.4.1 Extraits des raisins de Cabernet-Sauvignon.....	- 123 -
I.4.2 Extraits de raisins de Merlot.....	- 127 -
II. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU CÉPAGE (CS ET M) SUR LA COMPOSITION DES TANINS DE RAISINS AINSI QUE SUR LEUR PERCEPTION TANNIQUE POUR LES TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008)	- 130 -
II.1 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2006	- 131 -
II.1.1 Extraits de pépins.....	- 131 -
II.1.2 Extraits de pellicules.....	- 132 -
II.2 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2007	- 134 -
II.2.1 Extraits de pépins.....	- 134 -
II.2.2 Extraits de pellicules.....	- 135 -
II.3 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2008	- 137 -
II.3.1 Extraits de pépins.....	- 137 -
II.3.2 Extraits de pellicules.....	- 138 -
II.4 Analyses sensorielles des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).....	- 144 -
II.4.1 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2006	- 144 -
II.4.2 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2007.	- 146 -
II.4.3 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2008.	- 146 -
II.4.4 Synthèse des résultats d'analyse sensorielle	- 147 -
III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU CÉPAGE (CS ET M) SUR LA COMPOSITION DES ANTHOCYANES DES RAISINS POUR TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008).	- 151 -
III.1 Composition en anthocyanes d'extraits de pellicules pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).....	- 151 -
III.1.1 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2006	- 151 -

III.1.2 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2007	- 153 -
III.1.3 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2008	- 155 -
IV. CONCLUSION	- 159 -
CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES TANINS ET DES ANTHOCYANES DES VINS ROUGES DE BORDEAUX	165
I. ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET SENSORIELLES DES VINS ROUGES	- 167 -
I.1 Influence du millésime	- 168 -
I.2 Influence du cépage.....	- 187 -
II. CONCLUSION	- 191 -
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	- 194 -
REFERENCES	- 210 -
RÉFÉRENCES	- 211 -

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structures chimiques des acides phénols.	- 6 -
Figure 2: Structure chimique du <i>trans</i> -resvératrol.	- 7 -
Figure 3: Structure chimique générale des flavonoïdes.	- 8 -
Figure 4: Structure chimique des flavonols aglycones du raisin.	- 9 -
Figure 5 : Structures chimiques des flavan-3-ols.	- 10 -
Figure 6 : Structure générale des proanthocyanidines condensées du raisin.	- 11 -
Figure 7 : Structure des principales procyanidines.	- 12 -
Figure 8 : Structure chimique des anthocyanes du raisin et du vin.	- 14 -
Figure 9 : Les différentes formes des anthocyanines d'après Brouillard (Brouillard, 1978).	- 15 -
Figure 10 : Évolution de la proportion des différentes formes des anthocyanes en fonction du pH d'après Glories (Glories, 1984), pKa = 3,41 ; pKh = 2,93 ; Kt = 0,61.	- 16 -
Figure 11 : Mécanisme de dégradation thermique (100 °C) de la malvidine-3,5-O-diglucoside proposé par Piffaut <i>et al.</i> , 1994.	- 19 -
Figure 12 : Différentes voies d'évolution des procyanidines en présence ou en absence de monomères de flavanols libres en milieu acide modéré (Vidal <i>et al.</i> , 2002). X, Y et Z = flavan-3-ols.	- 21 -
Figure 13 : Exemple de polymérisation oxydative de la (+)-catéchine avec formation de dehydrocatéchine B (Guyot <i>et al.</i> , 1996).	- 22 -
Figure 14 : Structure de condensation entre la catéchine et l'acide glyoxylique et/ou acétaldéhyde (Drinkine <i>et al.</i> , 2005).	- 23 -
Figure 15 : Molécules de condensation directe entre anthocyanes et tanins (Remy-Tanneau <i>et al.</i> , 2003, Salas <i>et al.</i> , 2003).	- 24 -
Figure 16 : Condensation entre catéchine et malvidine-3-O-glucoside (Timberlake et Bridle, 1976).	- 26 -
Figure 17 : Interactions des protéines avec les tanins (Asano <i>et al.</i> , 1982).	- 30 -

Figure 18: Intensité de l'astringence et de l'amertume en fonction du degré de polymérisation des procyanidines (Lea et. al 1992).	- 36 -
Figure 19: Intensité de l'astringence et de l'amertume en fonction du DPm (degré moyen de polymérisation) des procyanidines de pellicules et de pépins (Mirabel, 2000).	- 36 -
Figure 20: Modèle de précipitation des protéines par les polyphénols (Haslam, 1981).....	- 39 -
Figure 21 : Localisation géographique des parcelles étudiées.	- 45 -
Figure 22 : Chromatogrammes à 280 nm d'extrait de pellicule de raisin (0,5 g/l) après extraction avec les trois systèmes de solvants testés.....	- 62 -
Figure 23 : Bilan des étapes de la préparation d'extraits tanniques de pépins de raisin.....	- 63 -
Figure 24 : Bilan des étapes de la préparation d'extraits en tanins de pellicules de raisin.....	- 64 -
Figure 25: Principe de la réaction de phloroglucinylation : exemple pour un dimère.	- 67 -
Figure 26 : Exemple d'une fiche de dégustation.	- 83 -
Figure 27 : Chromatogramme établi par CLHP-UV en phase inverse pour un extrait de tanins après extractions liquide/liquide de pépins de raisin.....	- 90 -
Figure 28 : Chromatogramme établi par CLHP-UV-SM en phase inverse d'extrait des tanins après extractions liquide/liquide de pépins pour la détermination du DPm, du % G et du %P.....	- 91 -
Figure 29 : Représentation ACP des individus (LIMARG, SABLIM 1, LIMSAB, SABLIM 2, LIM) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins CS).	- 98 -
Figure 30 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins CS).....	- 99 -
Figure 31 : Représentation ACP des individus (LIMARG, SABLIM 1, LIMSAB, SABLIM 2, LIM) et des variables (C, EC, B3, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).....	- 102 -
Figure 32 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).....	- 103 -
Figure 33 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (C, EC, ECG, B2, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins M).	- 105 -
Figure 34 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B3, B4, T, % G, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins M).	- 106 -

Figure 35 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (EC, B1, B3, DPm,% P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules M).....	- 109 -
Figure 36 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, B1, B3, % P, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules M).....	- 110 -
Figure 37 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de CS.	- 114 -
Figure 38 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de CS.	- 114 -
Figure 39 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de CS.....	- 115 -
Figure 40 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de CS.....	- 116 -
Figure 41 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de M.....	- 118 -
Figure 42 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de M..	119 -
Figure 43 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de M.....	- 119 -
Figure 44 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de M.....	- 120 -
Figure 45 : Chromatogramme CLHP-UV en phase inverse d'extraits de pellicules.....	- 121 -
Figure 46 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (Dp, Pt, Pn, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).....	- 125 -
Figure 47: Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (Cy, Pn, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par la première et la troisième composante principale (pellicules CS).....	- 126 -
Figure 48 : Effet du type de sol sur les teneurs en anthocyanes des extraits de pellicules de M.....	- 129 -
Figure 49 : Effet du millésime sur les teneurs en anthocyanes des extraits de pellicules de M.	- 129 -
Figure 50: Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (C, B1, B3, T, % G, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins 2006).....	- 132 -
Figure 51 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (EC, B3, T, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2006).....	- 134 -

Figure 52 : Effet du cépage sur le % P et sur le % G (pourcentage de prodelphinidines et de galloylation) d'extrait de pellicules issus de raisins du millésime 2007.....	136 -
Figure 53 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (EC, ECG, B4, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par la première et la troisième composante principales (pépins 2008).	138 -
Figure 54 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (C, EC, B3, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2008).....	139 -
Figure 55 : Représentation ACP des individus (2006, 2007,2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPm,% G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour les extraits de pépins....	143 -
Figure 56 : Représentation ACP des individus (2006, 2007,2008) et des variables (C, EC, B3, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour les extraits de pellicules.	143 -
Figure 57 : Influence du millésime sur l'intensité moyenne d'astringence et d'amertume des extraits des tanins de pépins et de pellicules pour les trois millésimes (2006, 2007 et 2008)	149 -
Figure 58 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2006). ...	153 -
Figure 59 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2007). ...	155 -
Figure 60: Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2008). ...	156 -
Figure 61 : Représentation ACP des individus (millésimes) et des variables déterminées pour le CS (Composés phénoliques, Anthocyanes, Tanins, % G, % P, DPm, C, EC, Teinte et IC') dans l'espace défini par les deux premières composantes principales.....	175 -
Figure 62 : Représentation ACP des individus (millésimes) et des variables déterminées pour le M (Composés phénoliques, Anthocyanes, Tanins, % G, % P, DPm, C, EC, Teinte et IC') dans l'espace défini par la première et la troisième composantes principales.....	176 -
Figure 63 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépages CS et M et le degré de polymérisation moyen (DPm).....	180 -
Figure 64 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépage CS et le pourcentage de galloylation (% G).....	181 -
Figure 65 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépages CS et M et le millésime.-	182 -
Figure 66 : Corrélation entre la teinte des vins issus des cépages CS et M et le millésime.	182 -
Figure 67 : Corrélation entre le DPm des tanins issus de cépages CS et M et le millésime.....	183 -
Figure 68 : Corrélation entre les teneurs en tanins totaux issus des cépages CS et M et le millésime.	184 -

Figure 69 : Corrélation entre la teneur en (+)-catéchine issu de cépages CS et M et le millésime.	- 184 -
Figure 70: Corrélation entre la teneur en (-)-épicatéchine issu de cépages CS et M et le millésime.	- 185 -
Figure 71 : Corrélation entre la teneur en composés phénoliques totaux issus des cépages CS et M et le millésime.....	- 185 -
Figure 72 : Effet du millésime sur l'intensité d'amertume pour les vins issus des cépages CS et M.....	- 186 -
Figure 73 : Effet du cépage sur l'astringence et l'amertume des vins des cépages.	- 189 -
Figure 74 : Variation de Titre alcoométrique volumique (% vol) des vins et de l'intensité d'amertume.	- 190 -
Figure 75 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le cépage et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les pépins et les pellicules.....	- 196 -
Figure 76 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le type de sol et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les raisins de CS.	- 198 -
Figure 77 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le type de sol et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les raisins de M.....	- 199 -
Figure 78 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de CS pour les trois millésimes selon le type de sol.	- 201 -
Figure 79 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de CS selon le millésime. .-	- 201 -
Figure 80 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de CS pour les trois millésimes selon le type de sol.	- 202 -
Figure 81 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de CS selon le millésime.....	- 203 -
Figure 82 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de M pour les trois millésimes selon le type de sol.	- 203 -
Figure 83 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de M selon le millésime....	- 204 -
Figure 84 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de M pour les trois millésimes selon le type de sol.....	- 205 -

Figure 85 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de M selon le millésime.	- 205 -
Figure 86 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le cépage et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les vins	- 206 -
Figure 87 : Échelle - en ordre croissant - des DPm en fonction du millésime pour les vins de CS (cépage prédominant) et de M.	- 207 -
Figure 88 : Variation de l'intensité moyenne de l'astringence en fonction du DPm pour les vins CS (cépage prédominant) et M.	- 208 -

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les principaux composés phénoliques du vin.....	- 5 -
Tableau 2 : Caractéristiques des parcelles étudiées.....	- 46 -
Tableau 3 : Caractéristiques du sol de la parcelle P1 M.....	- 46 -
Tableau 4 : Caractéristiques du sol de la parcelle P1 CS	- 47 -
Tableau 5 : Caractéristiques du sol de la parcelle P2 M.....	- 48 -
Tableau 6 : Caractéristiques du sol de la parcelle P2 CS	- 49 -
Tableau 7 : Caractéristiques du sol de la parcelle P3 M.....	- 50 -
Tableau 8 : Caractéristiques du sol de la parcelle P3 CS	- 51 -
Tableau 9 : Caractéristiques du sol de la parcelle P4 M.....	- 52 -
Tableau 10 : Caractéristiques du sol de la parcelle P4 CS	- 53 -
Tableau 11 : Caractéristiques du sol de la parcelle P5 M.....	- 54 -
Tableau 12 : Caractéristiques du sol de la parcelle P5 CS	- 55 -
Tableau 13 : Caractéristiques de maturité des raisins de Merlot (M) et de Cabernet-Sauvignon (CS) en 2006, 2007 et 2008.....	- 56 -
Tableau 14 : Caractéristiques climatiques et phénologiques des millésimes étudiés. (A) Dates de maturité, (B) Indicateurs climatiques.....	- 59 -
Tableau 15 : Gradient d'élution pour l'identification et la quantification des monomères et des oligomères d'extraits de tanins de pépins et de pellicules.	- 65 -
Tableau 16 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-UV.....	- 65 -

Tableau 17 : Gradient d'élution pour la détermination du DPm d'extraits de tanins de pépins et de pellicules.-	67
-	
Tableau 18 : Composés formés lors de la phloroglucinolyse et masses moléculaires d'ionisation spécifique. -	68 -
Tableau 19 : Gradient d'élution pour l'identification et la quantification des anthocyanes d'extraits de pellicules.-	70 -
Tableau 20 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-UV.....	- 71 -
Tableau 21 : Masses moléculaires d'ionisation spécifique des anthocyanes étudiées.....	- 71 -
Tableau 22 : Caractéristiques des vins rouges étudiés.	- 72 -
Tableau 23 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-fluorescence.	- 76 -
Tableau 24 : Gradient d'élution pour la détermination du DPm d'extrait de vin.....	- 78 -
Tableau 25 : Composition des échantillons.....	- 81 -
Tableau 26 : Exemple de Codage et d'ordre de présentation des échantillons lors des dégustations.....	- 84 -
Tableau 27 : Composition en tanins oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de CS issus des différentes parcelles pour les trois millésimes.	- 93 -
Tableau 28 : Composition en tanins oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de M issus des différentes parcelles pour les trois millésimes.	- 94 -
Tableau 29 : Degré moyen de polymérisation (DPm), pourcentage de galloylation (% G), pourcentage des prodéphinidines (% P) des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de CS pour les trois millésimes.	- 95 -
Tableau 30 : Degré moyen de polymérisation (DPm), pourcentage de galloylation (% G), pourcentage des prodéphinidines (% P) des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de M pour les trois millésimes.	- 95 -
Tableau 31 : Effet du type de sol et du millésime sur les extraits de tanins de pépins de CS.	- 97 -
Tableau 32 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pépins de CS.....	- 97 -
Tableau 33 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pellicules de CS.	- 101 -
Tableau 34 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pellicules de CS.	- 101 -
Tableau 35 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pépins de M.	- 104 -
Tableau 36 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur les variables étudiées pour les extraits de pépins de M.	- 104 -

Tableau 37 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pellicules de M.	- 107 -
Tableau 38 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pellicules de M.	- 108 -
Tableau 39 : Effet de la parcelle sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007, 2008).....	- 112 -
Tableau 40 : Effet du type de sol et du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de CS.....	- 113 -
Tableau 41 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de CS.....	- 113 -
Tableau 42 : Effet de la parcelle sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007, 2008).....	- 117 -
Tableau 43 : Effet du type de sol du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de M.....	- 117 -
Tableau 44 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de M.....	- 118 -
Tableau 45 : Composition en anthocyanes des extraits de pellicules de CS pour les trois millésimes.	- 122 -
Tableau 46 : Composition en anthocyanes des extraits de pellicules de M pour les trois millésimes.....	- 123 -
Tableau 47 : Effet du type de sol et du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de CS.....	- 124 -
Tableau 48 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de CS.....	- 124 -
Tableau 49 : Effet du type de sol et du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules.	- 127 -
Tableau 50 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de M.	- 128 -
Tableau 51 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2006 pour les extraits de pépins.	- 131 -
Tableau 52 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2006 pour les extraits de pellicules.	- 133 -
Tableau 53 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2007 pour les extraits de pépins.	- 135 -
Tableau 54 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2007 pour les extraits de pellicules.	- 136 -
Tableau 55 : Effet du cépage sur les variables étudiées pour les extraits de pépins en 2008.	- 137 -
Tableau 56 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2008 pour les extraits de pellicules.	- 139 -
Tableau 57 : Effet du cépage et du millésime sur les variables étudiées.....	- 140 -
Tableau 58 : Comparaison entre l'effet du cépage et l'effet du millésime sur la composition en tanins des extraits de pellicules et de pépins.....	- 141 -

Tableau 59 : Effet du cépage sur la perception d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2006.	145 -
Tableau 60 : Effet du cépage sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2007.	146 -
Tableau 61 : Effet du cépage sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2008.	147 -
Tableau 62 : Effet du cépage (CS et M) et du millésime (2006, 2007 et 2008) sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins.	148 -
Tableau 63 : Comparaison entre l'effet du cépage (CS et M) et l'effet du millésime (2006, 2007 et 2008) sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins.....	148 -
Tableau 64 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules du millésime 2006.	152 -
Tableau 65 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules du millésime 2007.	154 -
Tableau 66 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules en 2008.	155 -
Tableau 67 : Effet du cépage et du millésime sur la composition en anthocyanes des pellicules.	157 -
Tableau 68 : Comparaison entre l'effet du cépage (CS et M) et du millésime (2006 2007 et 2008) sur la composition en anthocyanes.	158 -
Tableau 69 : Marqueurs de tanins pour le millésime et le cépage pour les extraits des pépins.....	159 -
Tableau 70 : Marqueurs de tanins, des anthocyanes et de la perception tannique pour le millésime et le cépage pour les extraits de pellicules.	160 -
Tableau 71 : Marqueurs des tanins et de la perception tannique pour le type de sol et le millésime pour les extraits de pépins de Cabernet-Sauvignon.	161 -
Tableau 72 : Marqueurs des tanins et des anthocyanes pour le type de sol et le millésime pour les extraits de pellicules de Cabernet-Sauvignon.....	162 -
Tableau 73 : Marqueurs de tanins par type de sol et millésime pour les extraits de pépins de Merlot.	163 -
Tableau 74 : Marqueurs de tanins et des anthocyanes par le type de sol et millésime pour les extraits de pellicules de Merlot.....	164 -
Tableau 75 : Concentration en anthocyanes pour les vins issus des cépages CS (cépage prédominant) et M.-	169 -
Tableau 76 : Comparaison de la couleur, des teneurs en composés phénoliques, de l'acidité totale (AT), du titre alcoométrique volumique (TAV) et du pH des vins de CS (cépage prédominant).	170 -
Tableau 77 : Comparaison de la couleur, des teneurs en composés phénoliques, de l'acidité totale (AT), du titre alcoométrique volumique (TAV) et du pH des vins de M.	171 -
Tableau 78 : Comparaison de la composition en tanins des vins de CS (cépage prédominant).....	172 -

Tableau 79 : Comparaison de la composition en tanins des vins des M.	- 173 -
Tableau 80 : Comparaison de l'astringence et l'amertume des vins CS (cépage prédominant). et M pour les différents millésimes.	- 178 -
Tableau 81 : Corrélations entre les données sensorielles et les données chimiques à $p \leq 0,05$	- 179 -
Tableau 82 : Effet du cépage sur les variables étudiés des vins des cépages.	- 187 -
Tableau 83 : Comparaison sur l'astringence et l'amertume de vins des cépages.	- 188 -
Tableau 84 : Comparaison entre l'effet du millésime et l'effet cépage pour les vins issus de CS (cépage prédominant) et M.	- 192 -
Tableau 85 : Marqueurs pour l'effet cépage.	- 193 -
Tableau 86 : Influence du millésime sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, plus significative (+), moins significative (-).	- 197 -
Tableau 87 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPM), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (% P), d'intensité d'astringence et d'amertume des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules pour les trois millésimes selon le cépage.	- 197 -
Tableau 88 : Influence du millésime et du type de sol sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, plus significative (+), moins significative (-), pas significative (/).	- 200 -
Tableau 89 : Influence du millésime et du type de sol sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, significative (+), pas significative (/).	- 207 -

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviations courantes

ACP	Analyse en Composantes Principales
Al	Anthocyanes à l'état libre
ApH1	Potentiel en anthocyanes
ApH3,2	Anthocyanes facilement extractibles
AT	Acidité totale
At	Anthocyanes totales
C	(+)-Catéchine
C.E.C	Capacité d'Echange Cationique
CLHP	Chromatographie liquide haute performance
C-P	(+)-Catéchine-phloroglucinol
CS	Cabernet Sauvignon
Cy	Cyanidine-3- <i>O</i> -glucoside
DO ₂₈₀	Densité optique à 280 nm
Dp	Delphinidine-3- <i>O</i> -glucoside
DPm	Degré de polymérisation moyen
EA (%)	Extractibilité des anthocyanes
EC	(-)-Epicatéchine
ECG	Epicatéchine gallate
EC-P	(-)-Epicatéchine phloroglucinol
EGC	(-)-Epigallocatechine
EGC-P	(-)-Epigallocatechine-phloroglucinol
ET	Ecart type
% G	Pourcentage de galloylation
GPCR	<i>Glycoprotein coupled receptor</i>
h	Heure
HCl	Acide chlorhydrique
IC	Intensité colorante
IPT	Indice de polyphénols totaux
LIM	Limoneux
LIMARG	Limono-argileux
LIMARGSAB	Limono argilo-sableux
LIMSAB	Limono-sableux
M	Merlot
Mp	Maturité des tanins des pépins
Mv	Malvidine-3- <i>O</i> -glucoside
Mv-acet	Malvidine-3- <i>O</i> -glucoside acétylé
Mv- coum	Malvidine-3- <i>O</i> -glucoside coumaroylée
N	Normalité

% P	Pourcentage de prodelphinidines
Pn	Paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside
Pn-acet	Paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside acétylé
Pn-acet+Mv-acet	Somme des anthocyanes acétylés
Pn-coum	Paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside coumaroylée
Pn-coum+Mv-coum	Somme des anthocyanes coumaroylés
PRP	Protéines riches en proline
Pt	Petunidine-3- <i>O</i> -glucoside
S	Teneurs en sucres
SA	Sulfate d'aluminium
SAB	Sableux
SABLIM	Sablo-limoneux
SM	Spectrométrie de masse
SQ	Sulfate de quinine
T	Trimère
TAV % vol	Titre Alcoométrique Volumique
TFA	Acide trifluoracétique
UV	Ultraviolet
v	Volume

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le Cabernet-Sauvignon et le Merlot sont les cépages les plus répandus dans le monde. Le Cabernet-Sauvignon doit sa reconnaissance internationale au vignoble de Bordeaux. Ce cépage s'est propagé de la France à l'Europe puis dans toutes les nouvelles régions viticoles telles que la Californie, l'Australie, le Chili, l'Argentine, l'Afrique du Sud (Robinson, 2006) et le Brésil (Falcao *et al.*, 2007). C'est le produit d'un croisement entre "un Cabernet franc" et un "Sauvignon blanc" réalisé par hasard au XVII^e siècle dans le sud-ouest de la France. Le Merlot est aujourd'hui cultivé en France et en Californie, mais aussi dans le reste du monde (Italie, Suisse, Bulgarie, Moldavie, Australie, Nouvelle Zélande, Chili, Argentine, Afrique du sud). En France il est surtout présent dans le Bordelais (Clarke Oz, 2001).

La connaissance de la composition phénolique du Cabernet-Sauvignon et du Merlot présente un grand intérêt dans la région vitivinicole du bordelais, où ces deux variétés sont implantées. Parmi les composés phénoliques des vins rouges, les tanins et les anthocyanes sont des familles des molécules essentielles pour la couleur, l'astringence et l'amertume des vins (Ribéreau-Gayon, 1963, Glories, 1978, Arnold *et al.*, 1980). L'astringence et l'amertume sont deux caractéristiques majeures dans la définition de la qualité des vins rouges.

Des comparaisons du contenu en polyphénols de différentes variétés de raisins, de jus et de vins (Soleas *et al.*, 1997 ; González-Neves *et al.*, 2004 ; Fernandez *et al.*, 2007 ; Threlfall *et al.*, 2007) ont déjà été rapportées. La détermination des composés phénoliques afin d'évaluer, l'origine (Forina *et al.*, 1986) et l'authenticité (Arvanitoyannis *et al.*, 1999) des cépages ont également été réalisées. La composition phénolique et la perception

sensorielle des vins issus des cépages Gamay, Dornfelder (Preys *et al.*, 2006), Syrah (Gawel *et al.*, 2007), ainsi que de vins issus de divers cépages italiens (Boselli *et al.*, 2004) et croates (Budić-Leto *et al.*, 2008) ont été étudiées. De même, ces caractéristiques (composition phénolique et perception sensorielle) ont été établies pour des vins de Cabernet-Sauvignon et de Merlot issus de l'état de Washington (Landon *et al.*, 2008).

Mais la composition en polyphénols de raisins, provenant des vignobles bordelais et des vins issus de ces mêmes cépages (Cabernet-Sauvignon et Merlot) ainsi que leur perception tannique n'ont pas, jusqu'à aujourd'hui, fait l'objet d'une étude approfondie.

Ainsi, le but de notre étude est d'étudier la composition en tanins et en anthocyanes des raisins et des vins du bordelais issus du Cabernet-Sauvignon et du Merlot ainsi que leur perception tannique.

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous présentons une synthèse bibliographique. Elle concerne les caractéristiques physico-chimiques des principaux composés phénoliques des vins et des raisins, les mécanismes d'évolution dans lesquels ils sont impliqués ainsi que leurs propriétés sensorielles.

Le second chapitre traite des matériels et des différentes techniques d'analyses pour les tanins et les anthocyanes des raisins et des vins ainsi que les méthodes d'analyses sensorielles utilisées.

Le troisième chapitre porte sur les résultats obtenus concernant la composition phénolique et les perceptions sensorielles (astringence, amertume) associés des raisins rouges représentatifs de la diversité du vignoble bordelais. L'effet de la parcelle et celui du cépage sur la composition en tanins et en anthocyanes ainsi que sur la perception tannique est recherché. Plus particulièrement l'influence potentielle du sol et du millésime sur ces différents paramètres sera explorée. L'influence du cépage sur la composition en tanins et anthocyanes ainsi que sur leur perception tannique est étudiée.

Le quatrième chapitre traite de la relation entre la composition chimique et l'analyse sensorielle de vins rouges issus de Cabernet-Sauvignon ou de Merlot pour différents millésimes. Des corrélations entre les analyses chimiques et les analyses sensorielles seront mises en évidence.

CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

GÉNÉRALITÉS

Selon un rapport de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) concernant le marché mondial du fruit, le raisin est le deuxième fruit le plus produit après l'orange, ce qui représente 14,6 % de la production mondiale de fruits, soit près de 68 millions de tonnes de raisins produit annuellement (FAO, 2000).

Le raisin est une source majeure de polyphénols qui constituent une famille de molécules organiques caractérisées par la présence de plusieurs groupements phénols associés en structures plus ou moins complexes et généralement de haut poids moléculaire. Ces composés sont des produits du métabolisme secondaire des plantes. En œnologie, ils jouent un rôle important : par exemple, dans les vins rouges, ils confèrent la couleur, certaines saveurs, et participent à la stabilité colloïdale.

De nombreuses études épidémiologiques réalisées depuis plusieurs années ont montré l'existence d'une corrélation négative entre la consommation régulière et modérée de vin et l'incidence des risques de maladies cardiovasculaires (Frankel *et al.*, 1993 ; Teissedre *et al.*, 1996 ; Teissedre et Landrault, 2000), des maladies neurodégénératives (Orgogozo *et al.*, 1997) et de certains cancers (Renaud et De-Lorgeril, 1992 ; Renaud *et al.*, 1999) car ils possèdent des activités antioxydantes (Ricardo Da Silva *et al.*, 1991b ; Aruoma *et al.*, 1993 ; Gronbaek *et al.*, 1995 ; Spranger *et al.*, 2008). Ce phénomène, appelé "French Paradox", serait probablement dû aux polyphénols, présents en forte concentration dans le vin. Une consommation de 3 verres de vin rouge par jour apporte entre 0,4 et 1,2 g de polyphénols, ce qui est nettement supérieur aux quantités de vitamines antioxydantes recommandées.

Les composés phénoliques ou polyphénols sont extraits au cours de la vinification. Leurs structures évoluent ensuite au cours de l'élevage et du vieillissement (Teissedre, 2008). L'étude de ces réactions et de leurs effets sur les qualités organoleptiques des vins rouges a fait l'objet de nombreuses études (Timberlake et Bridle, 1976 ; Dournel, 1985 ; Galvin, 1993 ; Gacon *et al.*, 1996 ; Castillo-Sánchez *et al.*, 2006). Ces molécules correspondent à une famille de composés particulièrement nombreux car sous cette dénomination sont regroupées toutes les molécules qui possèdent au moins un cycle benzénique substitué par un nombre variable de groupements hydroxyles. Cependant, cette famille est scindée en deux grands groupes: les non-flavonoïdes présents principalement dans la pulpe du raisin et les flavonoïdes contenus

dans les parties solides du raisin (pépins, pellicules). Les principaux composés phénoliques du vin sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Les principaux composés phénoliques du vin.

Principaux composés phénoliques du vin						
	Vins rouges			Vins blancs		
	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.	Moy.
Acides phénols						
Série benzoïque						
Acide gallique	2	130	95	1	18	7
Acide protocatéchique	0,2	20	12			
Acide p-hydroxybenzoïque	0,2	15	5			
Acide vanillique	0,3	10	4			
Acide syringique	1,3	15	8			
Acide synapique	0,3	2	1			
Série cinnamique						
Acide hydroxycinnamique	3	26	10	0,4	8	4
Acide caféique	0,4	15	6			
Acide p.coumarique	7	200	60	1	225	50
Acide férulique						
Acide caféoyltartrique	7	200	60	1	225	50
Acide p-coumaroyltartrique	2	20	15	0,2	70	15
Acide 2-S-gluthionylcaféoyltartrique				5	50	20
Divers						
Tyrosol	0,9	18	8			
Tryptophol	0,6	10	1,5	nd	1,1	0,04
Trans-resvératrol	0,2	3	0,7	0,011	0,221	0,056
Cis-resvératrol	1	4	1,5	0,02	0,45	0,16
Trans-picéide	0,3	2	0,3	0,025	0,45	0,12
Flavonoïdes						
Anthocyanes						
3-glucoside de delphinidol	2	70		0		
3-glucoside de cyanidol	0,4	30		0		
3-glucoside de pétunidol	4	60		0		
3-glucoside de malvidol	24	240		0		
Flavonols						
3-glucoside de myricétol	2	6		Traces		
3-glucoside de quercétol	3	30				
Myricétol	2	20				
Quercétol	3	20				
Rutine	2	35				
Flavanols						
Catéchine	8	400	190	1	46	35
Epicatechine	6	160	80	0,1	60	20
Procyanidol B1	25	200	80	0,1	55	6
Procyanidol B2	2	152	40	0,1	11	4
Procyanidol B3	1	55	17	0,02	3	2
Procyanidol B4	5	250	50	0,01	8	1,5
Procyanidol A2	1	12	6	0,1	1	0,3
Procyanidol B1-3-O-gallate	0,5	6		0,02	0,1	
Procyanidol B2-3-O-gallate	1	7		0,04	1	
Procyanidol B2-3'-O-gallate	0,5	3		0,02	0,1	
Procyanidol C1	7	50		0,1	7	
Procyanidol C2	7	66		0,1	2	

Teneurs en mg/L. D'après Cabanis J.C. *et al.* (1998), Min.: teneur minimale ; Moy.: teneur moyenne, Max.: teneur maximale

I. LES COMPOSÉS NON FLAVONOÏDES

Les composés non flavonoïdes regroupent les acides phénols (100-200 mg/L dans un vin rouge, 10-20 mg/L dans un vin blanc) et les stilbènes (20-80 mg/L dans le vin rouge). Les acides phénols sont divisés en deux classes : les dérivés de l'acide benzoïque (acide gallique, tannique...) et ceux de l'acide hydroxycinnamique (acide coumarique, férulique...). Les structures chimiques des acides phénols présents dans le raisin sont présentées dans la Figure 1.

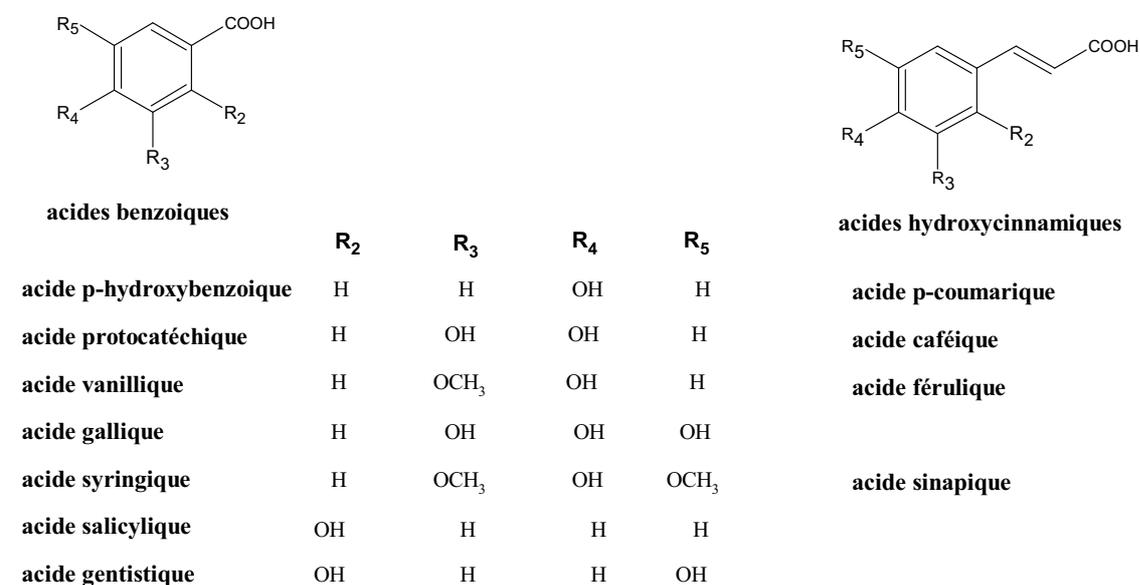


Figure 1: Structures chimiques des acides phénols.

Les acides benzoïques possèdent un squelette carboné de type C₆-C₁, ils existent dans le raisin, surtout sous forme de combinaisons hétérosidiques et de type ester (tanins galliques et ellagiques) (Biau, 1996). Leur principal représentant dans le raisin est l'acide gallique (Figure 1) dont la teneur est comprise entre 100 et 230 mg/kg (Chira *et al.*, 2008). Les formes libres sont présentes, notamment dans le vin rouge. Elles résultent de l'hydrolyse de combinaisons précédentes et des réactions de dégradation de molécules plus complexes, les anthocyanes, sous l'action de la chaleur (Galvin, 1993).

Les acides hydroxycinnamiques possèdent, quant à eux, le squelette carboné C₆-C₃ (Figure 1). Ils se trouvent principalement dans les pellicules du raisin, essentiellement sous

forme estérifiée par l'acide tartrique (Ribéreau-Gayon, 1963) mais ils peuvent également se lier aux sucres, aux acides organiques, aux polyamines ou aux polysaccharides pariétaux (Weidner *et al.*, 2000). Les acides acétiques, *p*-coumarique et caféique peuvent se trouver estérifiés par le glucose des anthocyanes monoglucosides formant ainsi les anthocyanes acylées. Les acides hydroxycinnamiques sont particulièrement oxydables et sont à l'origine du brunissement du moût blanc (Cheynier *et al.*, 1989a ; Cheynier *et al.*, 1989b), impliquant particulièrement l'acide caftarique. L'acide caftarique (ester caféoyl-tartrique) est un composé majeur du raisin avec une teneur avoisinant 200 mg/kg (Chira *et al.*, 2008). Sur le plan organoleptique, ces constituants ne présentent ni une saveur, ni une odeur particulière, mais sont des précurseurs de phénols volatils tels que l'éthyl-phénol ou l'éthylgaiacol (vin rouge) pouvant conduire à des déviations aromatiques. Ces composés proviennent essentiellement de la dégradation de l'acide *p*-coumarique et de l'acide férulique (Chatonnet, 1995).

Les stilbènes sont des composés qui ont une structure C₆-C₂-C₆, correspondant à deux noyaux benzéniques reliés par une chaîne éthane où éthène. A partir de cette structure, il existe une variété de composés dont la nature varie en fonction du nombre et de la position des groupements hydroxyles, de la substitution par des sucres ou des résidus méthoxy, ainsi que de la conformation stérique (*trans* ou *cis*) de la molécule. Ils sont produits par les plantes en réponse à des attaques fongiques, bactériennes ou virales. Les plus abondants sont le resvératrol et son dérivé glycosylé (Ribeiro de Lima *et al.*, 1999). Le resvératrol (Figure 2) se trouve sous forme *cis* et *trans*, mais est surtout présent dans les tissus végétaux sous forme de *trans*-resvératrol-3-*O*-glucosides (*trans*-picéide et *trans*-astringine). Le *trans*-resvératrol a été identifié aussi dans les pellicules de *Vitis vinifera* à des teneurs voisines de 20 µg/g de matière fraîche à maturité (Jeandet *et al.*, 1991). Il existe également des formes oligomères des stilbènes, identifiées dans le raisin, comme le pallidol et les viniférines (Vitrac *et al.*, 2005) ou l'hopéaphénol, tétramère de resvératrol identifié plus récemment (Guebailia *et al.*, 2006).

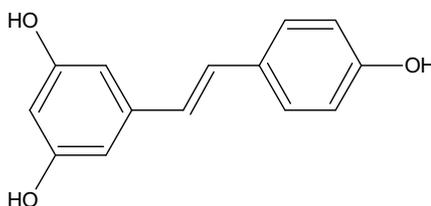


Figure 2: Structure chimique du *trans*-resvératrol.

II. LES COMPOSÉS FLAVONOÏDES

D'après Ribéreau-Gayon (Ribéreau-Gayon, 1968) les flavonoïdes forment une grande famille de composés phénoliques qui possèdent une structure de base commune constituée par 15 atomes de carbone organisés en C₆-C₃-C₆ (Figure 3). Deux cycles benzéniques sont reliés par un hétérocycle oxygéné pour former une unité flavane. Le cycle A est nommé cycle phloroglucinol. Le cycle B est appelé cycle catéchol si un atome d'hydrogène est en position 5' ou cycle pyrogalloyl s'il s'agit d'un groupement hydroxyle. Le cycle C est un cycle pyrane.

Ce sont les composés les plus abondants parmi tous les composés phénoliques. Ce sont des métabolites secondaires des végétaux, chez lesquels ils ont des rôles variés, puisqu'ils sont impliqués dans la pigmentation, la stimulation des nodules de fixation de l'azote ainsi que dans les processus de défenses contre les UV, et contre les attaques pathogènes par exemple (Cotoras *et al.*, 2001 ; Prasad *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, 2009).

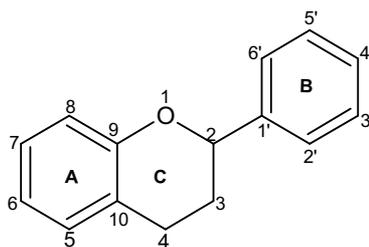


Figure 3: Structure chimique générale des flavonoïdes.

Cette famille est divisée en plusieurs groupes en fonction du degré d'insaturation de leur cycle C : les flavonols, flavones, flavanones, flavanonols, flavanols et anthocyanes. Les flavanols monomères et polymères (tanins) présentent un cycle pyrane complètement saturé. Dans le cas des anthocyanes, le cycle C possède une charge cationique (cation flavylum) et des unités de flavanol, après rupture des liaisons interflavanes en milieu acide. Dans ce cas, le cycle C réagit comme électrophile.

Les anthocyanes et les flavan-3-ols sont les sous-familles de flavonoïdes quantitativement les plus représentées dans le raisin. Les flavonols et les flavanonols, sont les sous-familles minoritaires dans le raisin.

II.1 Les flavonols, les flavones, les flavanones et les flavanonols

Les flavonoïdes présentent une structure de deux cycles benzéniques reliés par un hétérocycle oxygéné, dérivant soit du cycle 2-phényl chromone (pour former les flavones et les flavonols), soit du cycle 2-phényl chromanone (pour former les flavanones et les flavanonols). Les flavonols sont les plus répandus. Ces composés sont des pigments jaunes qui contribuent à la coloration des baies. Ils sont présents dans les pellicules de raisin noir et blanc, sous forme de glucosides en position 3 (Ribéreau-Gayon, 1964 ; Cheynier et Rigaud, 1986). La Figure 4 représente les quatre principaux flavonols du raisin sous la forme aglycone : kaempférol, quercétol, myricétol et isorhamnétol. Ces pigments sont présents dans le raisin noir (Ribéreau-Gayon, 1964 ; Castillo-Muñoz *et al.*, 2009), le raisin blanc contenant seulement la quercétine et le kaempférol (Ribéreau-Gayon, 1964 ; Masa et Vilanova, 2008). Dans le vin rouge, leur concentration peut atteindre 100 mg/L et dans le vin blanc leur concentration est de 1 mg/L à 3 mg/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

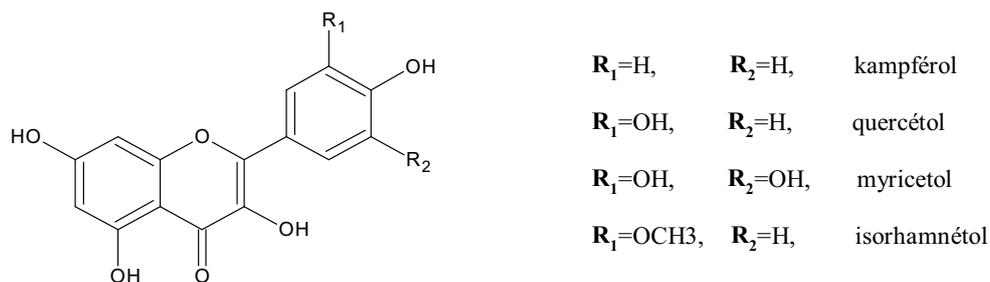


Figure 4: Structure chimique des flavonols aglycones du raisin.

Le flavanonol principalement identifié dans le raisin et dans le vin est la dihydroquercétine.

II.2 Les flavan-3-ols et les proanthocyanidines (tanins condensés)

Les tanins condensés du raisin, également nommés proanthocyanidines sont, par définition, des substances capables de donner des combinaisons stables avec les protéines (Bate-Smith et Swain, 1965), les polysaccharides (Riou *et al.*, 2002) les alcaloïdes et la gélatine (Bate-Smith et Swain, 1965). Le terme « tanin » recouvre plusieurs familles différant par la nature des molécules élémentaires. Dans les raisins l'on trouve seulement les tanins condensés. Les tanins hydrolysables retrouvés dans le vin proviennent du bois des barriques lors de la conservation ou des tanins œnologiques ajoutés (issus de bois de chêne) lors de la vinification. Les tanins condensés sont extraits pendant la fermentation alcoolique et la

macération post-fermentaire. Leur teneur dans les vins rouges est comprise entre 1 et 4 g/L suivant le cépage et le mode de vinification. Dans le cas des vins blancs cette teneur est comprise entre 100 et 300 mg/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Outre le mode de vinification, ces teneurs dépendent également de nombreux facteurs tels que la nature du cépage (Fang *et al.*, 2008 ; Chira *et al.*, 2009), le terroir ou le climat (Downey *et al.*, 2003 ; De Andrés-de Prado *et al.*, 2007).

Sur le plan chimique, les tanins condensés sont des polymères d'unités flavan-3-ols dont les principales structures chimiques sont présentées dans la Figure 5.

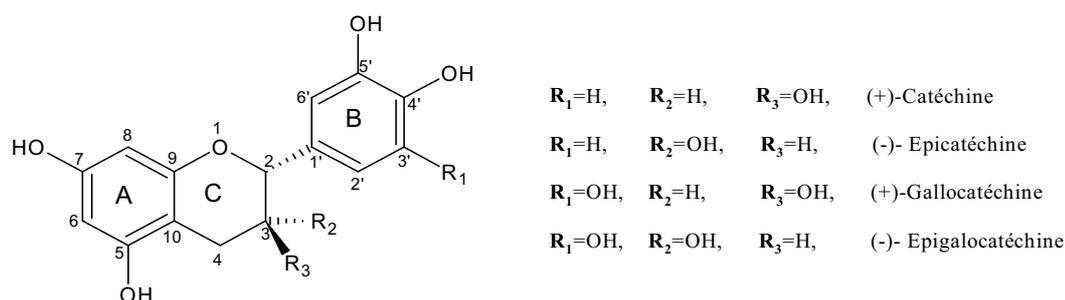


Figure 5 : Structures chimiques des flavan-3-ols.

Différentes classes de tanins se distinguent selon le degré d'hydroxylation du cycle B des unités constitutives. Parmi ces classes nous pouvons distinguer les procyanidines et les prodelphinidines. La dénomination de ces deux groupes provient de leurs propriétés à se transformer en milieu chaud et acide en anthocyanidines de couleur rouge (Bate-Smith, 1954) respectivement en cyanidine et en delphinidine. Les procyanidines sont des polymères de (+)-catéchine et de (-)-épicatéchine, et les prodelphinidines des polymères de (+)-gallocatéchine et (-)-epigallocatéchine. La condensation des flavanols est réalisée entre une unité flavan-3-ol électrophile (en position 4) et une unité flavan-3-ol nucléophile (positions 6 et/ou 8), ce qui conduit à la formation de liaisons interflavanes C_4/C_8 et/ou C_4/C_6 (Figure 6) (Hemingway *et al.*, 1982). Les flavan-3-ols peuvent se rencontrer sous forme estérifiée, notamment par l'acide gallique en position 3 du cycle C. La présence de (-)-épicatéchine galloylée en tant que monomère ou dans les polymères de flavan-3-ols est assez importante dans les pépins (Somers, 1971 ; Ricardo Da Silva *et al.*, 1991c).

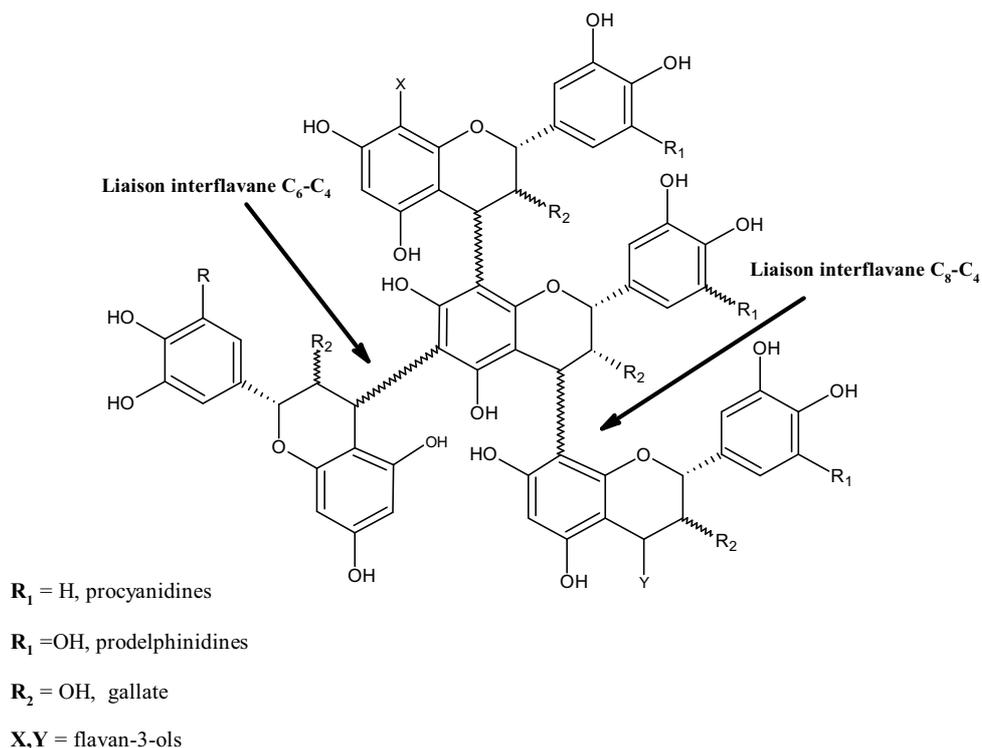


Figure 6 : Structure générale des proanthocyanidines condensées du raisin.

La structure et la taille des tanins varient selon leur origine. En termes de poids moléculaire, les polymères de flavan-3-ols ont été estimés entre 500 et 20 000 Da (Haslam, 1980). A cela s'ajoute l'infinité d'isomères possibles due à la diversité des unités monomères et des types liaisons interflavanes. L'étude structurale et le fractionnement de tels polymères est assez difficile. Seules les procyanidines dimères et trimères sont connues, isolées et caractérisées (De Freitas, 1995 ; Carando *et al.*, 1999b ; Sun *et al.*, 1999a).

Les tanins sont principalement localisés dans la rafle et dans les parties solides du raisin c'est-à-dire, les pépins et la pellicule.

Dans la pellicule, les tanins se trouvent sous forme libre dans les vacuoles mais aussi liés aux protéines et aux polysaccharides de la paroi cellulaire et du tonoplaste (Amrani Joutei *et al.*, 1994 ; Thorngate et Singleton, 1994 ; Geny *et al.*, 2003 ; Gagné *et al.*, 2006).

Au niveau des pépins, ils sont présents dans les enveloppes externes et internes situées sous la cuticule et les cellules épidermiques. Certains auteurs (Amrani Joutei, 1993 ; Thorngate et Singleton, 1994) estiment que seuls les tanins localisés dans les trois ou quatre premières couches de cellules de l'enveloppe externe sont extractibles.

Les structures des principales procyanidines des raisins sont présentées dans la Figure 7.

Le nombre d'unités monomériques, défini comme le degré de polymérisation moyen (DPM) peut aller jusqu' à 18 dans une fraction issue de pépins et avoisine les 30 unités dans un extrait de pellicule (Prieur *et al.*, 1994 ; Souquet *et al.*, 1996).

Les pépins contiennent généralement des quantités de tanins plus importantes que les pellicules et en particulier des proportions d'unités galloylées plus élevées (Prieur *et al.*, 1994). Plus particulièrement, les proanthocyanidines de pellicules diffèrent de celles des pépins, du fait de la présence de prodéphinidines, d'un degré de polymérisation plus élevé et d'un pourcentage de galloylation inférieur (Somers, 1971 ; Gawel, 1998).

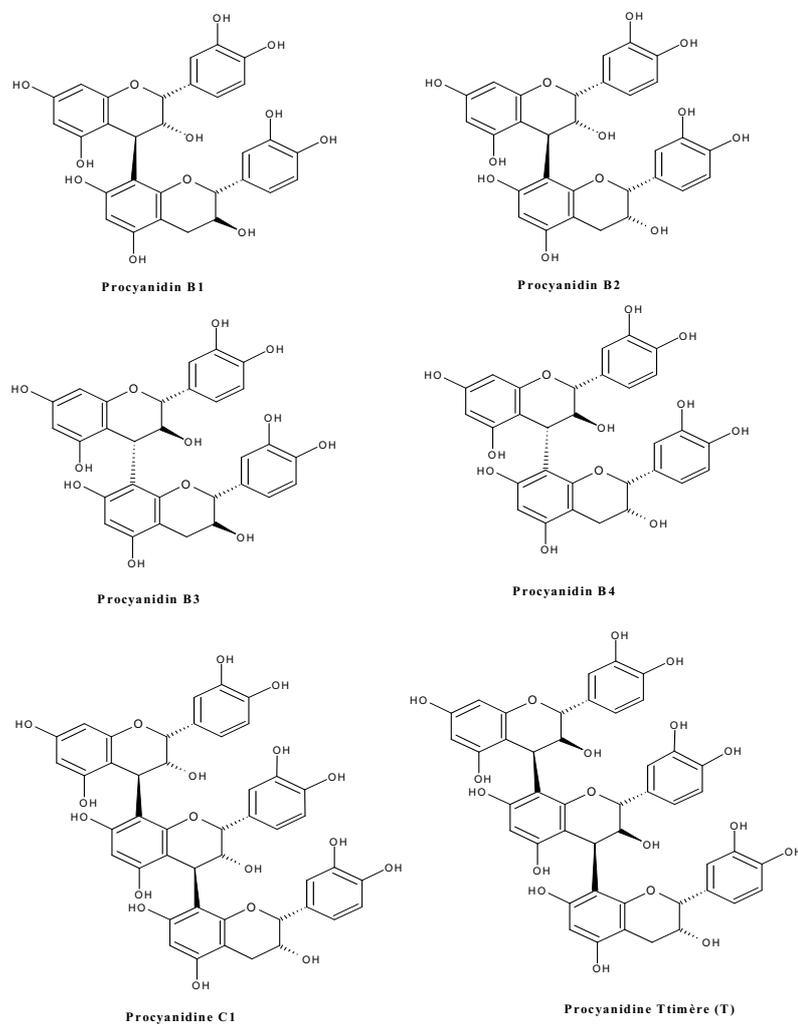


Figure 7 : Structure des principales procyanidines

II.3 Les anthocyanes

Les anthocyanes (du grec *anthos* = fleur et *kianos* = bleu) sont les pigments rouges des raisins. Elles sont localisées uniquement dans les vacuoles des cellules épidermiques, c'est-à-dire dans les pellicules ainsi que dans les cellules de la pulpe pour les cépages teinturiers (Pecket et Small, 1980 ; Amrani Joutei et Glories, 1995). Elles commencent à s'accumuler environ trois semaines avant le changement de couleur (Darné, 1991), puis leurs teneurs augmentent très significativement à partir de la véraison. Une stabilisation, voire une légère diminution des teneurs est observée à maturité. Elles sont extraites par la macération pré-fermentaire et la fermentation alcoolique, plus où moins facilement en fonction de la composition en pectines, en cellulose et en glucanes des parois des cellules de la pellicule (Ortega-Regules *et al.*, 2006).

La concentration en anthocyanes varie entre 350 et 1500 mg/L pour les vins rouges issus du raisin du genre *Vitis vinifera* (Leone *et al.*, 1984). Concernant les raisins, la teinte des baies et son intensité dépend du niveau de maturité (Pérez-Magariño et González-San José, 2006). Les teneurs sont dépendantes de nombreux facteurs comme le stress hydrique (Roby *et al.*, 2004 ; Koundouras *et al.*, 2006), la température (Mori *et al.*, 2005), les apports en nutriments et en régulateurs de croissance (Pirie et Mullins, 1976 ; Delgado *et al.*, 2004). Le terroir et le cépage sont aussi des facteurs déterminants pour la composition en anthocyanes (Vivas De Gaulejac *et al.*, 2001) mais également les conditions climatiques (Mori *et al.*, 2007).

Les anthocyanes sont formées à partir des anthocyanidines (aglycones) et des anthocyanines (glycosylées). Ces molécules ont une structure de base commune constituée de deux cycles benzéniques reliés par le cation flavylum (cycle C), un hétérocycle oxygéné, insaturé et cationique, qui dérive du noyau 2-phényl-benzopyrilium.

Les anthocyanes se différencient par les caractéristiques suivantes : le nombre de groupements hydroxyle et le degré de méthylation de ces groupements sur le cycle B, le nombre et la nature des sucres liés, ainsi que le nombre et la nature des acides aliphatiques ou aromatiques estérifiant le sucre (Figure 8). Les formes glycosylées (anthocyanines) sont plus stables que les aglycones (anthocyanidines).

Les principales anthocyanes de l'espèce *Vitis vinifera* et du vin peuvent être classées en 5 "genres" et 3 "familles" selon le type de substitution du cycle B et selon la nature et

position de la molécule de sucre dans la structure (Figure 8). Dans les raisins de *Vitis vinifera* et dans les vins correspondants, seules les anthocyanines monoglucosides sont identifiées. Celles-ci peuvent également être estérifiées au niveau du glucose principalement par différents acides (acide acétique, acide *p*-coumarique et caféique) (Fong *et al.*, 1971). Des anthocyanes diglucosides sont aussi présentes chez *Vitis non Vinifera*.

Malgré des variations en terme de quantité relative, la malvidine-3-*O*-glucoside est la plus abondante des anthocyanes des raisins : son abondance varie de 90% des anthocyanes dans le Grenache à un peu moins de 50% dans le Sangiovese (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998). Cependant, la proportion relative de chaque anthocyane est caractéristique du cépage.

Les anthocyanes sont chimiquement très instables à l'état libre. Leur stabilité et l'intensité de leur couleur, dans un milieu donné, dépendent non seulement de leur concentration mais aussi des propriétés physico-chimiques du milieu dans lequel elles se trouvent (pH, SO₂.....) (Brouillard *et al.*, 1978 ; Glories, 1984 ; Brouillard et Lang, 1990).

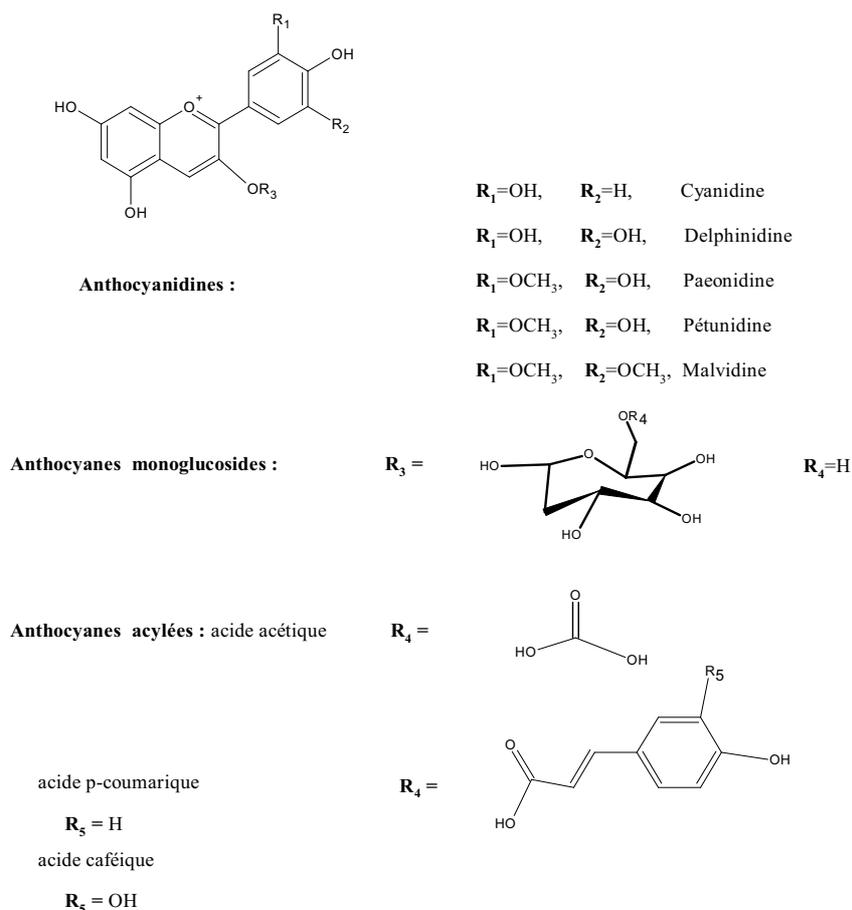


Figure 8 : Structure chimique des anthocyanes du raisin et du vin.

I.1.1 Les équilibres des anthocyanes en fonction du pH

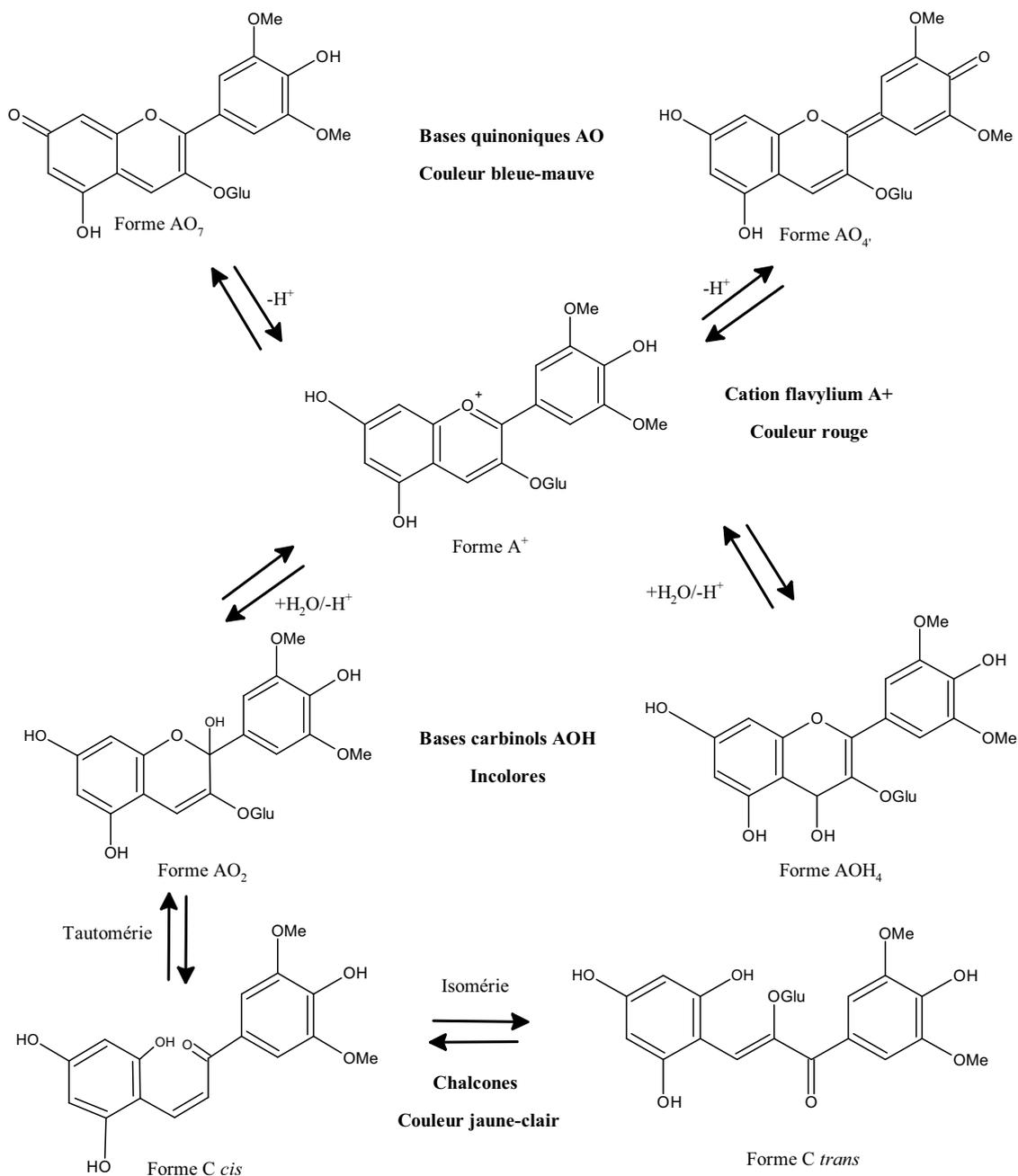


Figure 9 : Les différentes formes des anthocyanines d'après Brouillard (Brouillard, 1978).

La molécule d'anthocyane contient un noyau flavylum possédant un oxygène chargé positivement. Compte tenu de cette structure, différentes formes d'anthocyanes existent selon le pH en milieu aqueux (Brouillard et Dubois, 1977 ; Glories, 1978) : la base quinonique ou base anhydre AO (mauve), le cation flavylum A⁺ (rouge), la base carbinol ou

pseudo-base AOH (incolore) et la chalcone *cis* ou *trans* (incolore ou légèrement jaune) (Figure 9).

A pH inférieur à 2, les anthocyanes se trouvent majoritairement sous forme flavylum A^+ (Figure 10). Quand le pH augmente, la concentration en A^+ diminue et celle en AOH augmente. L'équilibre entre ces deux formes est atteint pour un pH de 2,6. A ce pH, des petites quantités de chalcone (C) et de base quinonique (AO) sont aussi présentes. La quantité de ces formes ainsi que celle de la forme AOH augmente quand le pH augmente de 2,6 jusqu'à 4,5. Entre pH 4,0 et 5,5, les concentrations de A^+ sont très faibles. Entre pH 3,0 et pH 4,0 la couleur des solutions est plus rouge et plus mauve que celle de la malvidine pure. À cette échelle du pH, la forme AOH est prédominante, pouvant varier de 35,7% (pH 3,0) à 49,4% (pH 4,0) et en fonction de la température (Glories, 1984). A pH 3,2 (pH des solutions modèles classiques), seuls 26,9% des anthocyanes sont sous formes colorées (A^+ et AO) (Glories, 1984).

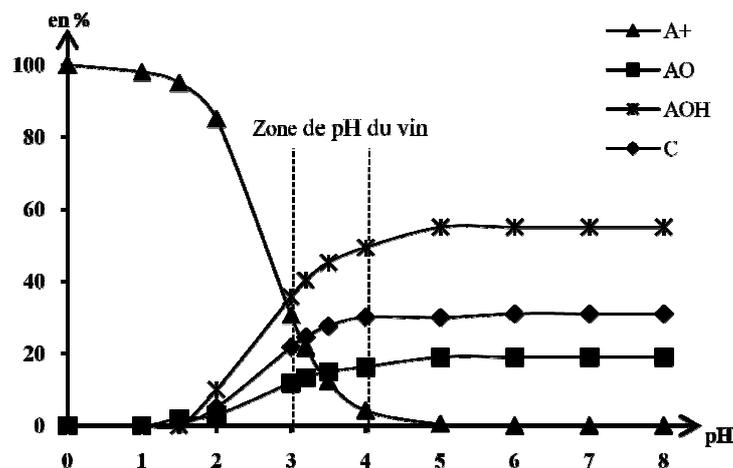


Figure 10 : Évolution de la proportion des différentes formes des anthocyanes en fonction du pH d'après Glories (Glories, 1984), $pK_a = 3,41$; $pK_h = 2,93$; $K_t = 0,61$.

A^+ = cation flavylum ; AO = base quinonique ; AOH = base carbinol ; C = chalcone

Les anthocyanes subissent de nombreuses modifications durant la vinification et si elles sont responsables de la couleur du vin rouge jeune, d'autres composés phénoliques peuvent aussi intervenir dans la couleur du vin. C'est le cas des acides phénols, des flavonols et des tanins qui agissent comme des copigments vis-à-vis des anthocyanes (Timberlake et Bridle, 1976 ; Iacobucci et Sweeny, 1983 ; Liao *et al.*, 1992 ; Davies et Mazza, 1993 ; Mirabel

et al., 1999 ; González-Manzano *et al.*, 2009). Cette copigmentation, qui est un phénomène d'association, se traduit par le déplacement de la couleur vers le mauve (effet bathochrome) et une augmentation de son intensité colorante (effet hyperchrome) (Robinson et Robinson, 1931 ; Scheffeldt et Hrazdina, 1978 ; Brouillard et Dangles, 1994).

II.3.1 Équilibre des anthocyanes en présence de SO₂

En présence de dioxyde de soufre (SO₂) les anthocyanes libres sont fortement décolorés (Timberlake et Bridle, 1976 ; Glories, 1978). A pH 3,2 96% de l'acide sulfureux H₂SO₃ se trouve sous forme hydrogénée (HSO₃⁻). HSO₃⁻ réagit avec le cation flavylum (A⁺) sur le carbone 2 ou sur le carbone 4 conduisant à la formation de composés incolores de type AHSO₃ :



La formation de ces composés incolores est fonction de la concentration en anthocyanes libres. L'effet du SO₂ sur les anthocyanes combinées et polymérisées est moindre (Glories, 1978). Cette substitution empêcherait, de plus, la condensation des anthocyanes sur d'autres molécules.

III. RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES AU COURS DE LA VINIFICATION ET DU VIEILLISSEMENT DU VIN

Les composés phénoliques subissent de profondes transformations à partir du moment où ils sont extraits du raisin. Ces modifications sont dues à la réactivité des différents cycles (A, B et C) des anthocyanes et à celles des flavonoïdes, qui induisent d'une part des réactions de dégradation, notamment des anthocyanes et d'autre part des combinaisons entre les différents composés du vin, (réactions d'association des anthocyanes, polymérisation des flavanols et condensation anthocyanes-flavanols).

III.1 La dégradation des anthocyanes au cours de la vinification et du vieillissement du vin

Les molécules d'anthocyanes n'étant pas chimiquement très stables, leur concentration dans le vin diminue très fortement pendant les premiers mois d'élevage et elles disparaissent après quelques années de vieillissement bien que le vin soit toujours rouge. Cette baisse est due à des réactions d'association avec divers composés du vin, notamment les tanins, ainsi qu'à des réactions de dégradation. La stabilité des anthocyanes dépend de différents facteurs : le type de molécule, le pH, la température, l'oxygène, la lumière et la nature des solvants.

III.1.1 Les réactions de dégradation des anthocyanes

III.1.1.1 La dégradation thermique des anthocyanes

Les réactions de dégradation sont d'autant plus importantes que le pH, la lumière et la température augmentent (Jurd, 1969). A pH acide, la liaison glucosidique peut être hydrolysée, entraînant un déplacement de l'équilibre vers la forme chalcone (Adams, 1973 ; Preston et Timberlake, 1981), suivi d'une rupture de la chaîne carbonée de la chalcone avec formation d'acides benzoïques et des benzaldéhydes par réarrangements en milieu acide (transfert de protons). Les produits de dégradation formés dépendent des anthocyanes qui sont à leur origine : le 2,4,6 trihydroxybenzaldéhyde est commun à toutes les anthocyanes car il est formé à partir du cycle A ; l'autre produit formé est fonction des substitutions du cycle latéral B des anthocyanes (Furtado *et al.*, 1993). Dans le cas de la malvidine-3-O- glucoside, le produit formé est l'acide syringique (Piffaut *et al.*, 1994) (Figure 11).

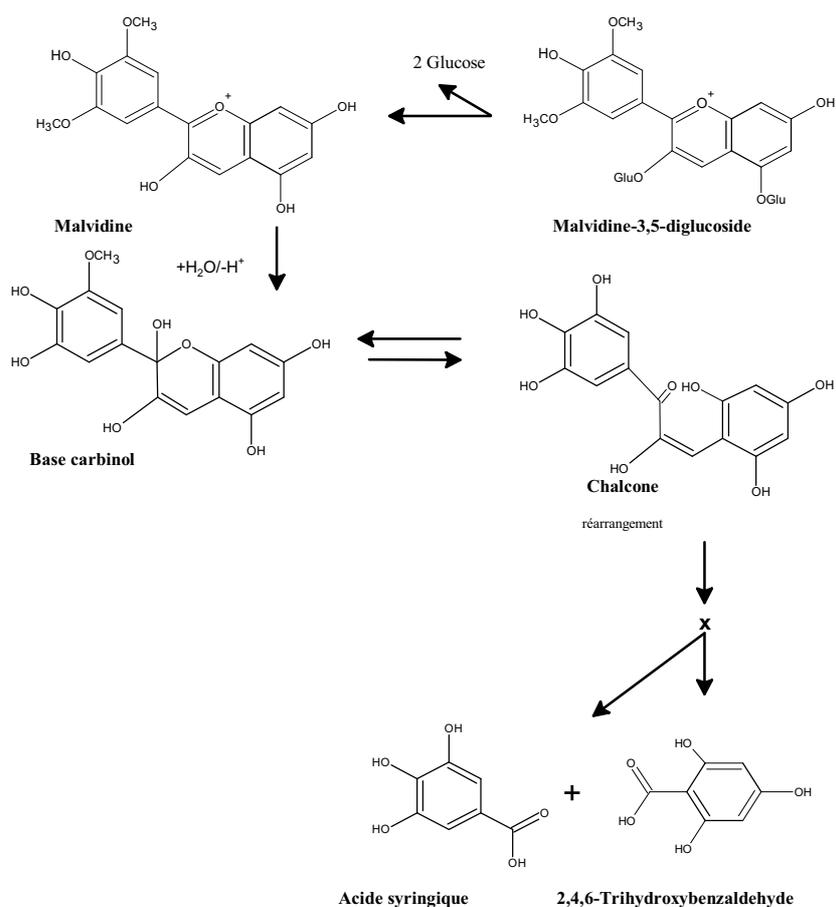


Figure 11 : Mécanisme de dégradation thermique (100 °C) de la malvidine-3,5-O-diglucoside proposé par Piffaut *et al.*, 1994.

III.1.1.2 La dégradation oxydative des anthocyanes

La présence des métaux de transition, tels que le fer et le cuivre en solution rend l'oxygène actif sous forme de peroxyde, ce qui accélère la dégradation des anthocyanes (Meschter, 1953). Hrazdina (1970) a montré que la malvidine-3,5-O-diglucoside peut subir une attaque nucléophile par le peroxyde qui conduit à la formation d'esters benzoyloxy-phenylacétiques (malvones). La malvone peut ensuite former l'acide syringique et le 2,4,6-trihydroxy-phenylacétique ou une coumarine selon le pH (Hrazdina et Franzece, 1974). Lopes (2005) a mis en évidence la dégradation de la malvidine-O-glucoside en milieu acide conduisant à la formation de divers composés tels que : le 2,4,6-trihydroxybenzaldéhyde, l'acide syringique, la malvidone A et différentes chalcones. Les anthocyanes pourvus de deux groupements hydroxy sur le cycle B (*ortho*-diphénols ou *o*-diphénols) peuvent former des *ortho*-quinones (*o*-quinones) par oxydation. Les anthocyanes dépourvus de ces 2

groupements hydroxy sur le cycle B, comme la malvidine-3-*O*-glucoside peuvent réagir avec les *o*-quinones.

III.1.2 Copigmentation

La copigmentation concerne des phénomènes de complexation préférentielle entre une anthocyane, sous forme cation flavylum (A^+) et/ou sous forme de base quinonique (AO), et un copigment (Robinson et Robinson, 1931 ; Asen *et al.*, 1972). Le complexe est stabilisé en milieu aqueux par la mise en jeu de liaisons non covalentes de type interactions de Van der Waals et hydrophobes permettant l'établissement d'un *stacking* π - π (Sweeny *et al.*, 1981 ; Brouillard et Dangles, 1994). La copigmentation déplace également les équilibres entre les différentes formes des anthocyanes vers les formes impliquées dans la copigmentation (A^+ et AOH) (Boulton, 2001). Ceci se traduit par une augmentation de l'intensité colorante (effet hyperchrome) et le déplacement de la couleur vers le mauve (effet bathochrome) (Robinson et Robinson, 1931 ; Scheffeldt et Hrazdina, 1978). D'après Boulton (2001), la copigmentation est responsable d'environ 50% de la couleur des vins jeunes.

La copigmentation dépend de la structure, de la concentration du pigment et du rapport pigment/copigment mais aussi du pH, du solvant, de la force ionique et de la température (Mazza et Brouillard, 1990).

Les copigments peuvent être des composés phénoliques, des alcaloïdes, des acides aminés et des nucléotides. Les copigments les plus étudiés sont les acides phénols (acide caféique et férulique) (Markovic *et al.*, 2000), l'acide chlorogénique, les flavonols (Davies et Mazza, 1993), les tanins hydrolysables, les purines et les pyrimidines (Brouillard *et al.*, 1991). Parmi les tanins condensés, la (-)-épicatechine est le copigment le plus efficace (Brouillard *et al.*, 1991) pour former des complexes. La présence d'un groupe gallique semble augmenter son efficacité (Berké et De Freitas, 2005). Les anthocyanes peuvent former entre elles de tels complexes par auto-association (Hoshino, 1991).

III.2 Polymérisation directe des flavanols

Des réactions de réarrangement entre proanthocyanidines se produisent au cours de l'élevage et du vieillissement du vin (Haslam, 1980). Elles sont la résultante de réactions de dépolymérisation/polymérisation des flavanols n'impliquant pas le cycle B des procyanidines. En l'absence d'oxygène et en milieu acide, la dépolymérisation s'effectue par rupture des

liaisons interflavanes C₄-C₈ ou C₄-C₆ des tanins condensés et conduit à la formation d'une unité flavanol et d'un carbocation C₄⁺, qui devient alors le siège d'addition nucléophile (Figure 12).

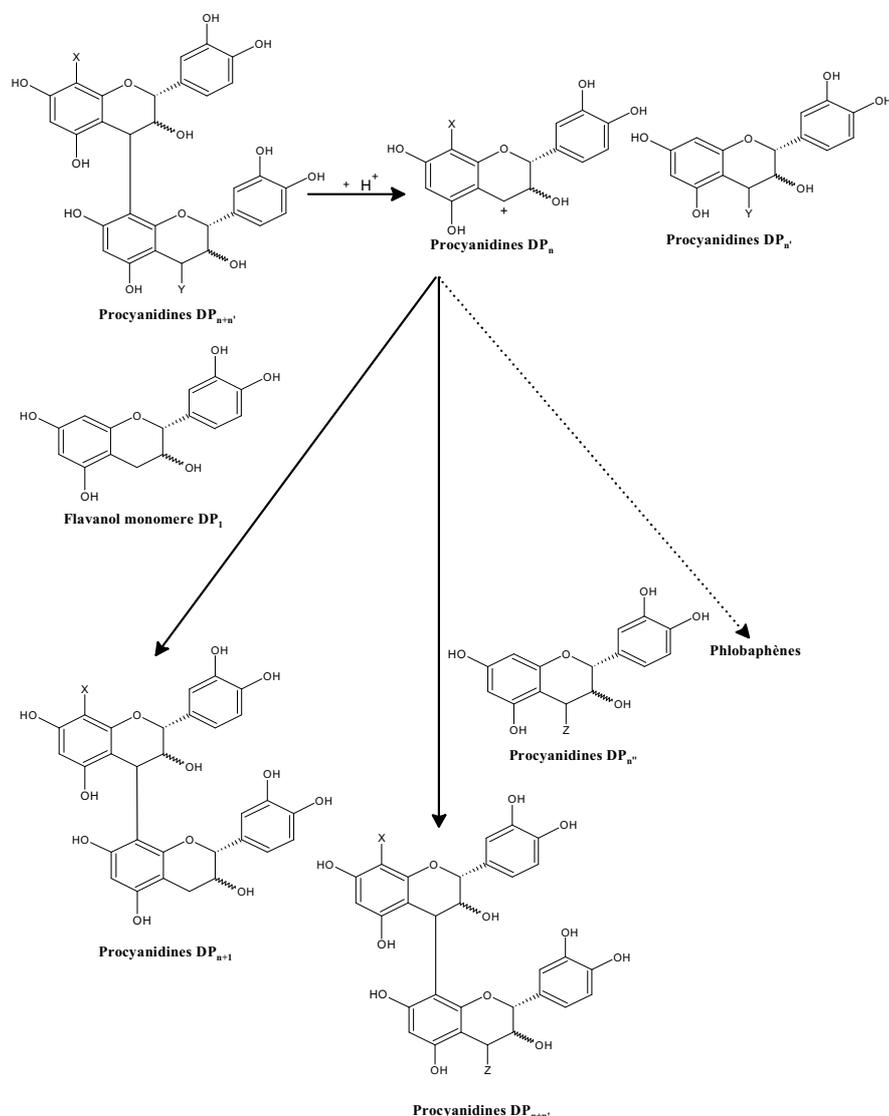


Figure 12 : Différentes voies d'évolution des procyanidines en présence ou en absence de monomères de flavanols libres en milieu acide modéré (Vidal *et al.*, 2002). X, Y et Z = flavan-3-ols.

Dans les conditions du vin, ce carbocation va réagir avec un sommet nucléophile (C₆ ou C₈) des flavanols monomères ou polymères en expansion (Haslam, 1974). Les carbocations peuvent aussi se réarranger entre eux et aboutir à des formes complexes et encore non caractérisées nommées phlorobaphènes (Haslam, 1980 ; Vidal *et al.*, 2002). Le carbocation peut aussi être stabilisé par réaction avec d'autres éléments nucléophiles tels que les thiols (Matthews *et al.*, 1997). Cette technique est utilisée pour déterminer la stéréochimie

des unités flavan-3-ols et le degré de polymérisation moyen (Prieur *et al.*, 1994 ; Souquet *et al.*, 1996).

En présence d'oxygène, les flavanols peuvent s'oxyder en semi-quinones et quinones avec la formation de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Guyot *et al.*, 1996). Les quinones sont des espèces très réactives et d'une courte durée de vie. Leur présence a été démontrée lors de l'oxydation enzymatique de la (+)-catéchine par la polyphénol oxydase de raisin (PPO) (Guyot *et al.*, 1996) (Figure 13). Cette condensation, qui est aussi nommée « polymérisation désordonnée » des tanins, en opposition avec la « polymérisation ordonnée », n'implique que le cycle B des procyanidines. Les réactions d'autoxydation sont favorisées par la présence des métaux comme Fe³⁺ (Dournel, 1985 ; Oszmianski *et al.*, 1996).

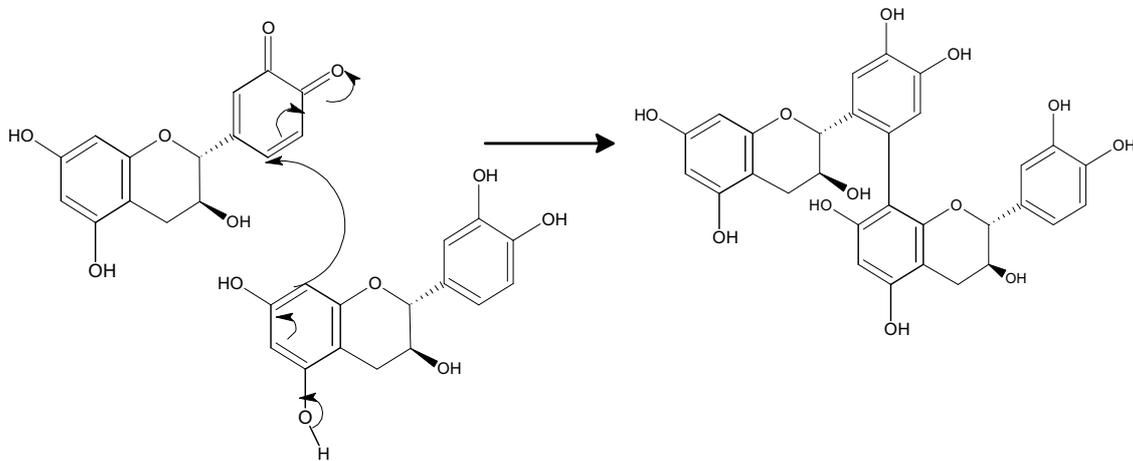


Figure 13 : Exemple de polymérisation oxydative de la (+)-catéchine avec formation de dehydrocatéchine B (Guyot *et al.*, 1996).

Parmi les unités flavan-3-ols, la (-)-épicatéchine est plus oxydable que la (+)-catéchine. Pour la même unité de base [(-)-épicatéchine] plus le degré de polymérisation augmente, plus la sensibilité à l'oxydation diminue (De Freitas *et al.*, 1998) .

Dans les vins, la dégradation des procyanidines est beaucoup plus lente qu'en solution modèle, probablement en raison de la présence de composés plus oxydables qui protègent les procyanidines de l'oxydation (De Freitas *et al.*, 1998). Ces mécanismes de polymérisation des procyanidines contribuent à la modification de la sensation d'astringence au cours du vieillissement (Cheynier *et al.*, 2006).

III.3 Polymérisation indirecte des flavanols

Différentes études ont montré que l'acétaldéhyde (Saucier *et al.*, 1997a ; Saucier *et al.*, 1997b ; Es-Safi *et al.*, 1999a), l'acide glyoxylique (Fulcrand *et al.*, 1997 ; Es-Safi *et al.*, 2000b ; Es-Safi *et al.*, 2002 ; Clark *et al.*, 2003), le furfural et ses dérivés (Es-Safi *et al.*, 2000a) sont des composés naturels du vin pouvant réagir avec les sites nucléophiles (C₆ ou C₈). L'intervention de l'acétaldéhyde dans la polymérisation des flavanols est supposée depuis longtemps (Timberlake et Bridle, 1976 ; Glories, 1978). L'acétaldéhyde dans le vin est produit de manière biochimique par les levures (Romano *et al.*, 1994) ou par l'oxydation chimique de l'éthanol (Wildenradt et Singleton, 1974). L'acide glyoxylique serait le produit d'oxydation de l'acide tartrique en acide dihydroxytartrique par Fe³⁺ ou Cu²⁺ (Baraud, 1954 ; Fulcrand *et al.*, 1997 ; Clark *et al.*, 2003). Quant au furfural et à ses dérivés, ils sont extraits des fûts de chêne après chauffage des douelles (Fernandez de Simon *et al.*, 1996 ; Blanchard *et al.*, 2001). Le furfural est présent aussi dans les vendanges pourries.

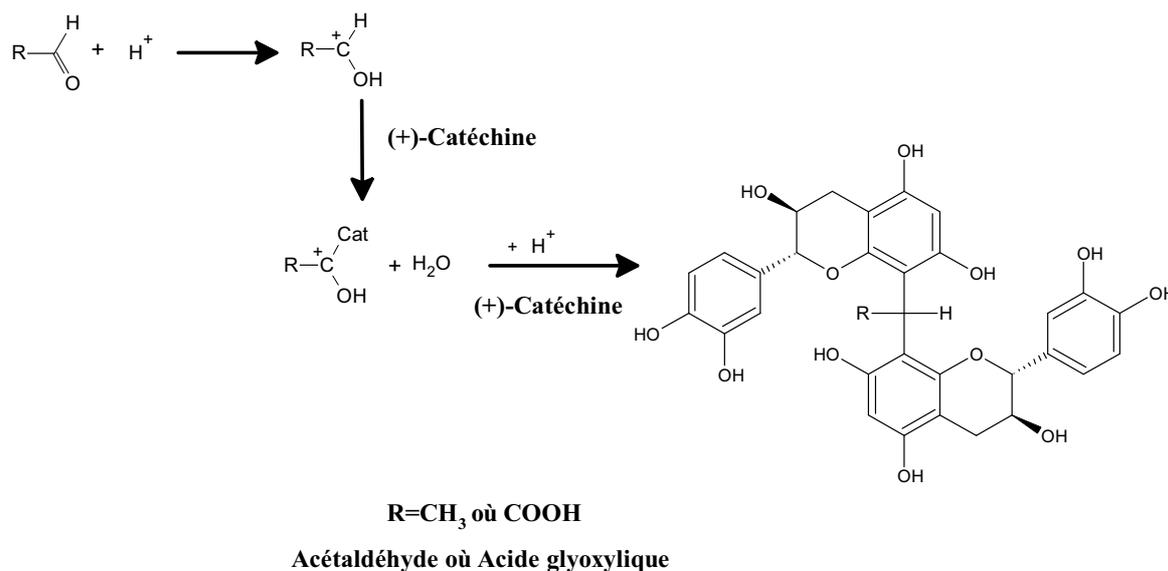


Figure 14 : Structure de condensation entre la catéchine et l'acide glyoxylique et/ou acétaldéhyde (Drinkine *et al.* 2005).

Des études récentes ont montré que les compétitions entre acide glyoxylique et acétaldéhyde pouvaient aboutir à des copolymères à ponts éthyle et carboxyméthyle (Drinkine *et al.*, 2005) (Figure 14). Dans les vins, seuls les dimères reliés par des ponts éthyle ont été retrouvés (Saucier *et al.*, 1997c). Le dosage de ce pont éthyl pourrait être un marqueur d'évolution des tanins du vin rouge (Drinkine *et al.*, 2007b;a).

III.4 Polymérisation directe entre flavanols et anthocyanes

Ces réactions se produisent naturellement entre les tanins et les anthocyanes et aboutissent généralement à des produits jaune-orange qui contribuent à l'évolution de la couleur des vins jeunes vers une teinte tuilée. La condensation directe entre le cycle pyrylium (hétérocycle C) électrophile de l'anthocyane et le cycle aromatique d'un autre composé phénolique nucléophile, comme la catéchine, a été montrée par Jurd (1967). En particulier, pour une solution de malvidine-3,5-O-diglucoside et de (+)-catéchine, l'intensité colorante de la solution diminue, la malvidine-3,5-O-diglucoside disparaît et un nouveau composé incolore apparaît. Il est le résultat de la condensation directe de l'anthocyane et de la (+)-catéchine (Bishop et Nagel, 1984).

La Figure 15 présente les différents produits obtenus selon le type d'addition : A^+-T dans le cas où l'anthocyane agit en tant qu'électrophile ; $T-A^+$ dans le cas contraire.

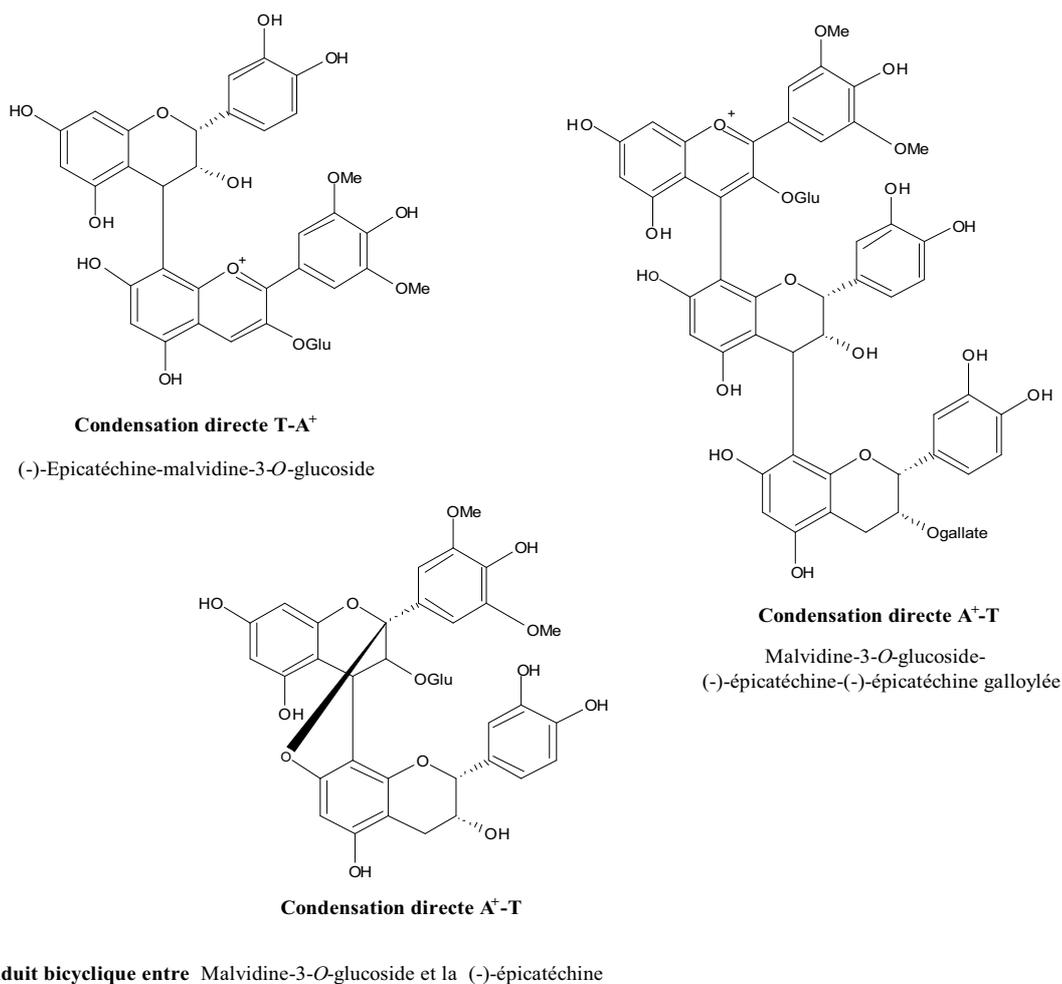


Figure 15 : Molécules de condensation directe entre anthocyanes et tanins (Remy-Tanneau *et al.*, 2003, Salas *et al.*, 2003)

Pour former les T-A⁺, l'anthocyane est liée au tanin par son carbone 6 ou 8 (cycle A) et devient une unité terminale (Haslam, 1980). Le tanin est lié à l'anthocyane par son carbone 4 (hétérocycle C). La formation de structure de type T-A⁺ est conditionnée par la disponibilité des unités flavan-3-ols issues de la rupture en milieu acide des liaisons interflavanes de procyanidines (Salas *et al.*, 2004).

Pour les A⁺-T, l'anthocyane se lie aux sommets 6 ou 8 du tanin par son carbone 4. Le dimère ainsi formé est oxydable et peut conduire à la formation d'un sel de xanthylum de couleur jaune (Santos-Buelga *et al.*, 1995).

Un autre produit A-T de type bicyclique a été obtenu par hémisynthèse à partir de la malvidine-3-O-glucoside et de la (-)-épicatechine et sa structure identifiée par RMN (Remy-Tanneau *et al.*, 2003).

Ce type de réaction intervient rapidement au cours de la vinification et de l'élevage du vin puisque les anthocyanes à l'état libre dans le vin diminuent très rapidement et sont remplacées par des formes colorées plus complexes qui contribuent à 85% de la couleur des vins rouges âgés de dix ans (Somers, 1971).

III.5 Polymérisation indirecte entre flavanols et anthocyanes

Le principe réactionnel est similaire à celui de la polymérisation des flavan-3-ols par l'intermédiaire de l'éthanal. Le type de composé obtenu est représenté en Figure 16.

La formation de ce type de composés de couleur rouge-violet (Dallas *et al.*, 1996) a été signalé dans les vins rouges. La réaction s'arrêterait lorsque les deux extrémités du produit de condensation sont occupées par des anthocyanes.

Les flavan-3-ols et les anthocyanes peuvent aussi se condenser indirectement par l'intermédiaire de petites molécules (acide glyoxylique, furfural), par un mécanisme analogue à celui décrit précédemment. En effet, en présence d'acétaldéhyde (Bishop et Nagel, 1984 ; Dallas *et al.*, 1996 ; Es-Safi *et al.*, 1999b) de furfural et de ses dérivés (Es-Safi *et al.*, 2000a), de nouveaux composés, contenant des anthocyanes et des flavan-3-ols liés par des ponts éthyl ou furfuryl respectivement apparaissent en solution modèle contenant de la malvidine-3-glucoside et des flavan-3-ols.

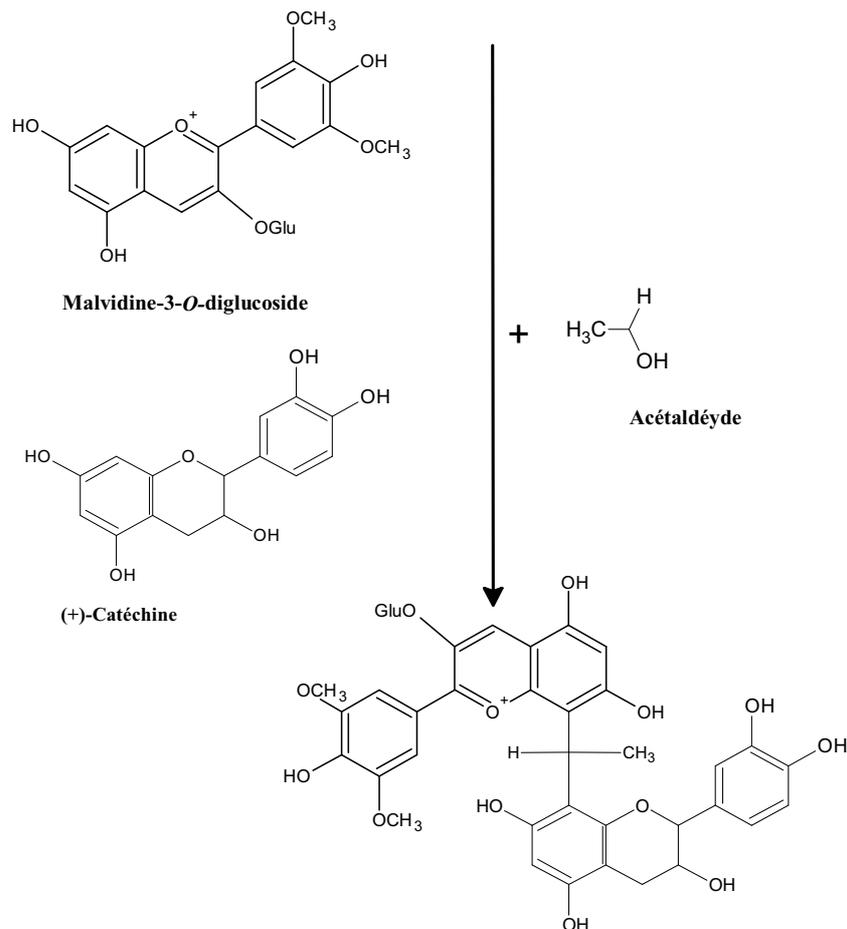


Figure 16 : Condensation entre catéchine et malvidine-3-O-glucoiside (Timberlake et Bridle, 1976).

IV. NATURE COLLOÏDALE DU VIN. RÔLE DES TANINS CONDENSES

IV.1 La matière colloïdale du vin

Le vin rouge est un milieu très complexe, car il est composé d'un ensemble de molécules de réactivités diverses qui peuvent interagir entre elles et donner de nouveaux composés. D'un point de vue macroscopique, le vin est le siège des équilibres physicochimiques faisant intervenir principalement des colloïdes. Une solution est dite colloïdale lorsqu'elle contient des particules dont la dimension est comprise entre 10 nm et 1 µm environ et maintenues dispersées dans un liquide par un ensemble de forces qui empêchent leur agrégation et donc leur floculation. Le vin contient de nombreuses petites molécules (éthanol, acides, esters, etc...), mais également d'autres molécules qui sont, de part leurs poids moléculaires, naturellement à l'état colloïdal : il s'agit des protéines et des

polysaccharides (Saucier, 1997). Enfin, certaines petites molécules peuvent s'associer entre elles ou avec d'autres macromolécules pour former des colloïdes : on a alors un véritable équilibre thermodynamique entre les molécules dissociées et associées. Il existe deux types de colloïdes :

- les colloïdes micellaires qui sont constitués d'agrégats de molécules simples, reliées entre elles par des liaisons chimiques covalentes ou des liaisons physiques de faible énergie (Van der Waals, hydrogène, hydrophobe....) qui assurent leur cohésion.
- les colloïdes macromoléculaires qui sont formés de macromolécules comme les polysaccharides et les protéines, faisant intervenir uniquement des liaisons chimiques covalentes. La taille et le caractère souvent hydrophile explique leur stabilité.

Les interactions colloïdales jouent un rôle déterminant dans la stabilité et le goût des vins. Les polyphénols, en particulier les tanins, sont très instables en solution. De ce fait, leurs propriétés sont en grande partie attribuables à leur capacité à interagir entre eux, par polymérisation, mais aussi avec d'autres macromolécules. Les polysaccharides, les protéines et les formes polymérisées des tanins et des anthocyanes composent la structure colloïdale des vins rouges.

IV.2 Rôle des tanins condensés

Le rôle joué par les tanins condensés est particulièrement important dans les phénomènes colloïdaux car leur nature et leur comportement comme polymères en font des acteurs principaux des interactions colloïdales du vin.

Les tanins possèdent la propriété de s'auto-associer pour former des particules puis des agrégats. Cette auto-association s'effectue par des interactions π - π entre les cycles phénoliques : la délocalisation des électrons est ainsi favorisée et contribue à la formation de micelles stables (Lilley *et al.*, 1992). L'étude de la formation de tanins oligomériques en solution modèle a permis d'estimer leurs tailles à environ 400 nm (Saucier *et al.*, 1997a). Les interactions colloïdales les plus étudiées concernent celles qui font intervenir les tanins et les protéines.

IV.3 Interactions des tanins avec les polysaccharides des vins rouges

IV.3.1 Origine et nature des polysaccharides présents dans les vins rouges

Les polysaccharides ou polysides représentent une des fractions moléculaires les plus complexes possédant les masses moléculaires les plus élevées parmi les éléments du vin. Différentes origines sont attribuées aux polysaccharides solubles, présents en quantité non négligeable dans les vins.

Les polysaccharides des raisins proviennent essentiellement de la solubilisation et de la dégradation d'une partie des substances pectiques contenues dans la paroi des cellules de la pulpe et de la pellicule. Ils sont représentés par la cellulose et les pectines (homogalacturonanes, rhamnogalacturonanes RG-I et RG-II, arabinanes et galactanes). Les arabinogalactanes représentent globalement 30 à 40% des polysaccharides totaux solubles du vin (300 mg/L). La teneur des rhamnogalacturonanes I (RG-I) dans les vins est faible (< 20 mg/L) (IFV Sud-Ouest, 2003).

Les polysaccharides des microorganismes sont principalement issus des levures mais une partie peut provenir des champignons fongiques comme *Botrytis cinerea*. Parmi les levures, *Saccharomyces cerevisiae* est la source principale : durant la fermentation alcoolique, une grande quantité de manoprotéines est libérée dans le milieu hydro-alcoolique (Llaubères *et al.*, 1987). Elles sont libérées pendant la phase de croissance exponentielle des levures mais aussi par autolyse cellulaire des levures (Charpentier *et al.*, 1986).

Dans le cas d'attaques fongiques, des molécules de glucanes peuvent également être produites par *Botrytis cinerea*. Ce champignon est un parasite qui se développe à la surface du raisin. Selon le type du vin (rouge ou blanc liquoreux), la présence de ce champignon est à éviter (pourriture grise) ou à rechercher (pourriture noble). Il produit un polysaccharide qui est un glucane en β (1→3) β (1→6) (Dubourdiou et Ribereau-Gayon, 1981). Les chaînes de glucanes s'associent entre elles pour former des fibres très longues de 1,5 nm de diamètre ; et de masses de particules de l'ordre de 10^9 - 10^{10} Da ont été mesurées (Stahmann *et al.*, 1995). Ces phénomènes d'association entraînent un colmatage des filtres, lors de la clarification des moûts et des vins issus des raisins pourris. Il est alors possible d'utiliser une préparation enzymatique contenant des activités β -glucanase pour dégrader le glucane et ainsi améliorer la séparation (Dubourdiou et Ribereau-Gayon, 1981).

IV.3.2 Mécanismes d'interaction des tanins et des polysaccharides

Les mécanismes d'interactions entre les tanins et les polysaccharides sont mal connus. Cependant, il semble que ces interactions soient principalement de type ionique et électrostatique car elles sont susceptibles de se rompre lors de l'augmentation de la force ionique du milieu (Peyron *et al.*, 1993). L'effet résultant de ces phénomènes d'association a généralement pour conséquence une stabilisation des tanins.

IV.4 Interactions des tanins avec les protéines des vins rouges

IV.4.1 Origine et nature des protéines des vins rouges

Les protéines du vin proviennent du raisin et des microorganismes (levures et bactéries) (Llaubères *et al.*, 1987). Dans les vins rouges, il s'agit essentiellement des glycoprotéines dont la taille est comprise entre 10 et 200 kDa (Yokotsuka *et al.*, 1994 ; Yokotsuka et Singleton, 1997). Leur faible teneur de 20 à 100 mg/L rend leur isolement et leur caractérisation structurale difficiles (Yokotsuka *et al.*, 1994). Dans les vins rouges, la forte teneur en tanins fait précipiter rapidement une grande partie des protéines.

IV.5 Mécanismes d'interaction des tanins et des protéines

La nature des interactions entre les tanins et les protéines est schématisée à la Figure 17 (Asano *et al.*, 1982). Les interactions hydrophobes (forces attractives de Van der Waals) constituent le mode d'interaction prédominant (Oh *et al.*, 1980 ; McManus *et al.*, 1981), compte tenu de la nature hydrophobe du squelette carboné des tanins et des régions apolaires des protéines. Les liaisons hydrogène occupent également une place importante dans les interactions tanin-protéines. Elles se produisent de préférence, entre les fonctions carbonyle des peptides (Luck *et al.*, 1994) et les fonctions hydroxyle des phénols (Haslam, 1974 ; Hagerman et Butler, 1980). Les interactions du type ionique ou covalent ne sont pas exclues lorsqu'il s'agit d'équilibres physicochimiques où la moindre variation de température ou de pH peut les modifier.

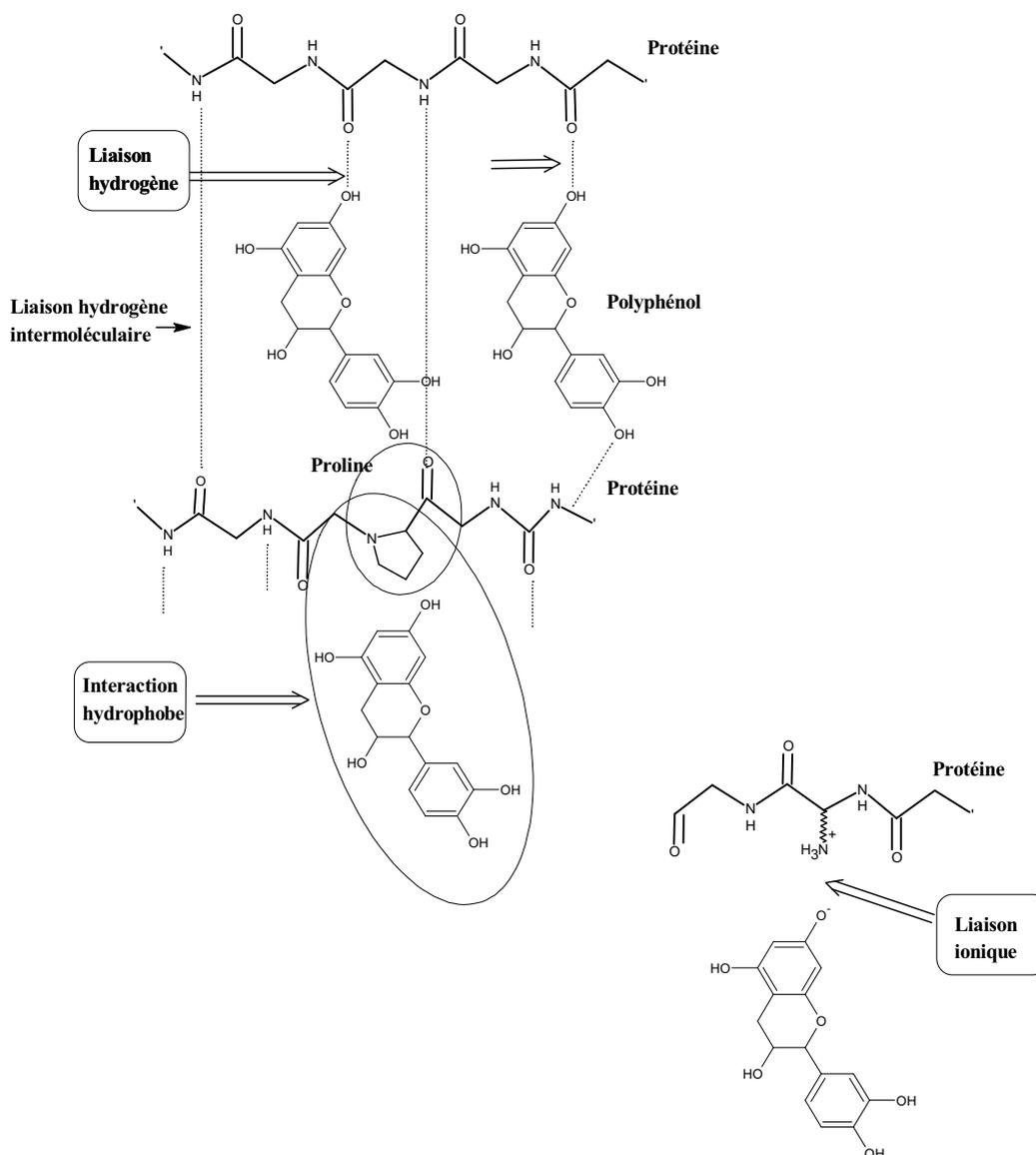


Figure 17 : Interactions des protéines avec les tanins (Asano *et al.* 1982).

V. LES PROPRIÉTÉS SENSORIELLES DES TANINS

Les tanins sont responsables des qualités organoleptiques des vins rouges en intervenant au niveau de la couleur (Asen *et al.*, 1972 ; Liao *et al.*, 1992) et des sensations perçues en bouche (Arnold *et al.*, 1980).

Les connaissances sur la matière du vin progressent de plus en plus. Il est désormais possible d'identifier et de doser un grand nombre de composés, d'expliquer leur apparition mais leur impact gustatif est souvent mal compris. Cela est principalement dû à la complexité

du goût du vin. En effet, celui-ci ne peut pas être assimilé à une pure construction chimique de composés présents dans le vin. « Le goût est davantage une affaire de physiologie que de chimie » (Uziel *et al.*, 1987). Pour la description du vin, le dégustateur et l'œnologue font appel à des descripteurs positifs (corps, rondeur, structure) ou négatifs (maigreur, agressivité, sécheresse). On parle couramment de « bons » et de « mauvais » tanins mais on ignore à quelle réactivité chimique se rapportent ces qualités.

Il est largement admis que les polymères de flavan-3-ols communément appelés tanins condensés sont principalement responsables de l'astringence d'un vin rouge, tandis que les monomères contribuent de façon significative à son amertume (Lea et Arnold, 1978). La littérature fait état de nombreuses données en ce qui concerne l'astringence et l'amertume (Gawel, 1998 ; Brossaud *et al.*, 2001) mais elles sont hétérogènes et difficilement comparables car obtenues par des méthodes différentes. D'autre part, les résultats des analyses sensorielles concernent souvent un milieu d'étude simple qui diffère de celui plus complexe que constitue le vin.

V.1 L'astringence : une sensation tactile ou un goût ?

L'astringence est une propriété sensorielle encore mal définie d'un point de vue physico-chimique. Diverses hypothèses sont proposées quant à la caractérisation de l'astringence, certains auteurs la considérant comme un goût (Lea et Arnold, 1978) d'autres la qualifiant plutôt de sensation tactile (Bate-Smith, 1954 ; Breslin *et al.*, 1993).

L'astringence se manifeste, en bouche, par une sensation de sécheresse, de dureté, de rugosité, de manque de lubrification. L'astringence n'est pas détectée par une région spécifique de la bouche ou de la langue, mais elle est perçue à travers toute la cavité buccale, comme une sensation diffusée (Bate-Smith, 1954). Pour cette raison, elle est plus considérée comme un stimulus tactile que gustatif. Cette hypothèse a été testée par Breslin *et al.* (1993) qui ont montré que des rinçages à base de solutions lubrifiantes, produisaient une réduction de la perception de l'astringence de l'alun de fer. Par ce résultat, ils concluent que les sensations tactiles causées par l'augmentation des frictions peuvent être la base physico-chimique du mécanisme de l'astringence.

L'intensité de l'astringence d'un vin augmente avec des ingestions répétées (Guinard *et al.*, 1986b). A *contrario*, l'intensité de tous les goûts est censée diminuer, étant donné l'adaptation qui se produit au cours des ingestions répétées (O'Mahony, 1986).

V.2 L'amertume

L'amertume est l'une des cinq saveurs élémentaires, à l'instar du sucré, du salé, de l'acidité et de l'umami (Peynaud et Blouin, 1991). Elle est détectée sur la partie centrale arrière de la langue et est ressentie tout de suite après ingestion du vin (Noble, 1990). L'essentiel de l'amertume est causé par des sels métalliques, des acides aminés, des peptides, des alcaloïdes (Singleton et Esau, 1969) et des composés phénoliques tels que les tanins, les anthocyanes ou les acides phénols (Vèrette *et al.*, 1988). Bien que certaines procyanidines puissent être amères (Arnold *et al.*, 1980), l'amertume est essentiellement due à des composés phénoliques de faible poids moléculaire (Peleg *et al.*, 1999).

Très rarement une amertume accidentelle -la maladie de l'amer- résultant de la dégradation du glycérol par certaines bactéries lactiques a pu être observée (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998).

V.3 Propriétés physicochimiques de la salive. Rôle dans la perception de l'astringence et de l'amertume

La salive joue un rôle important au niveau sensoriel puisqu'elle assure le transport des molécules sapides vers les bourgeons du goût permettant ainsi la perception de l'amertume. En revanche, en ce qui concerne l'astringence, cela est plus complexe, car la nature de la sensation n'étant pas bien définie (s'agit-il d'une sensation tactile ou gustative?), l'explication de sa perception est certainement plus complexe. Cependant, la salive y participe vraisemblablement.

La salive est produite principalement par les glandes parotides, sous maxillaires et sublinguales (Dawes et Wood, 1973). La salive est un fluide aqueux (plus de 99% d'eau) qui contient des protéines, des glycoprotéines (ou mucines), des lipides, des sucres, des hormones et des ions inorganiques (Wu *et al.*, 1994). La production de salive est d'environ 0,75 mL/min (Weatherell *et al.*, 1992). La sécrétion salivaire est en grande partie contrôlée par le système nerveux autonome. La salivation est activée par différents facteurs physiques (odeur, vue), chimiques (substances acides) ou biologique (microbisme intense). La mastication déclenche les mécanismes sécrétoires. La salivation peut être inhibée par les émotions, les médicaments ou des substances astringentes. Un des rôles majeurs de la salive est de protéger et de lubrifier les tissus oraux en constituant une barrière contre les substances irritantes (Humphrey et Williamson, 2001). Il est généralement admis que les propriétés lubrifiantes de la salive sont

dues aux protéines salivaires, principalement : les mucines et les protéines riches en proline (PRP).

Les PRPs constituent environ 70 % des protéines secrétées par les glandes sous-maxillaires et parotidiennes (Kauffman et Keller, 1979). Il existe trois classes de protéines riches en proline : les PRP glycosylées, les PRP à caractère basique et les PRP à caractère acide qui représentent respectivement 17, 23 et 30% de la totalité des protéines salivaires secrétées par les deux glandes précédemment citées (Pellerin et Pellat, 1986).

Les mucines constituent jusqu'à 26 % des protéines de la salive (Fox *et al.*, 1985). Elles sont secrétées majoritairement par les glandes sublinguales et accessoires (Hensten-Pettersen, 1975) mais également par les glandes sous-maxillaires. Elles sont constituées principalement par les deux sous-unités, MG1 et MG2 : MG1 constitue un groupe de protéines de haut poids moléculaire (MM= 2000 à 2500 kDa) hautement glycosylées alors que MG2 est composée d'une seule structure peptidique de faible poids moléculaire (MM= 150-200 kDa) (Nieuw Amerongen *et al.*, 1995).

D'autres protéines de la salive, de faibles poids moléculaires, secrétées par les glandes sous-maxillaires et parotidiennes sont riches en histidine, arginine et lysine (Lamkin et Oppenheim, 1993). Yan et Bennick (1995) ont rapporté que les histatines sont plus efficaces que certains PRP pour précipiter les tanins condensés au pH du vin. Les auteurs attribuent cette propriété à la formation d'interactions hydrophobes entre les chaînes latérales des acides aminés (arginine et lysine) et la partie aromatique des polyphénols.

V.4 Mécanismes d'action de l'astringence. Interactions avec la salive

Le terme astringence est issu du latin *astringere* (serrer, constiper), signifiant se coupler, ce qui fait référence à la capacité des composés astringents à s'associer et à précipiter les protéines (Lyman et Green, 1990). Les tanins sont des molécules qui ont la propriété de stabiliser la peau animale fraîche en la transformant en cuir (tannage). La réaction caractéristique est la combinaison avec les protéines et plus particulièrement avec le collagène constitutif de la peau.

D'un point de vue gustatif, plusieurs mécanismes d'interactions avec les protéines buccales ont été proposés. Parmi ceux-ci, les deux principaux font intervenir les glycoprotéines des cellules épithéliales de la muqueuse buccale et les protéines salivaires. Dans le premier cas, les substances astringentes pourraient interagir directement avec les

mécanorécepteurs de l'épithélium buccal (Thorngate III et Noble, 1995). Dans le second cas, les substances astringentes forment des complexes avec les protéines salivaires avant d'entrer en interaction avec les protéines de l'épithélium (Guinard *et al.*, 1986b ; Kallithraka *et al.*, 2001). Cette dernière hypothèse, repose sur la formation, par précipitation, de complexes entre les composés astringents et les protéines salivaires, réduisant ainsi la viscosité de la salive et augmentant les frictions (Bate-Smith, 1973 ; Green, 1993 ; Smith *et al.*, 1996).

L'association des tanins aux protéines salivaires pourrait expliquer la perte de l'effet lubrifiant de la salive et provoquer une crispation des tissus des muqueuses, qui se traduirait par une impression de rugosité (McManus *et al.*, 1981). Kallithraka *et al.* (1998) ont observé des changements du profil protéique de la salive après mise en contact avec des solutions astringentes. L'astringence serait principalement due à l'interaction entre les tanins et les PRPs et les mucines (Green, 1993). Ces protéines présentent une forte affinité pour les tanins en raison de leurs multiples séquences riches en proline (Hagerman et Butler, 1981).

Les mécanismes d'interaction tanins-protéines salivaires ont été beaucoup étudiés. Néanmoins, il semblerait que ces interactions ne soient pas vraiment spécifiques d'un acide aminé particulier mais qu'elles soient plutôt régies par les conformations spatiales des protéines favorisant ainsi l'établissement d'interactions hydrophobes et des liaisons hydrogènes avec les acides aminés les plus exposés.

V.5 Mécanismes d'action de l'amertume

Lea et Arnold (1978) ont défini l'amertume comme résultant de l'interaction des molécules polaires et des parties lipidiques de la papille de la membrane gustative. D'autres études ont montré que les récepteurs de deux goûts amer et sucré sont liés (Breslin, 1996 ; Drewnowski et Gomez-Carneros, 2000). Les mécanismes de transduction de l'amer et du sucré sont relativement identiques et impliquent tous deux des récepteurs couplés à des protéines G (GPCRs, glycoprotein coupled receptor) (Adler *et al.*, 2000). Ces récepteurs sont des protéines transmembranaires dont l'interaction avec la molécule amère est hautement spécifique (Adler *et al.*, 2000). Vingt-cinq GPCRs humains ont été identifiés comme médiateur du goût amer (Adler *et al.*, 2000). Mais, le nombre et la diversité des molécules amères laissent supposer l'existence d'une grande variété de récepteurs et de plusieurs mécanismes de transduction de l'amertume (Andres-Barquin et Conte, 2004). Néanmoins, la

spécificité de cette interaction entre les molécules amères et les récepteurs sensoriels reste encore très mal connue à ce jour.

V.6 Astringence et amertume des flavan-3-ols des raisins et des vins rouges

La littérature rapporte que les monomères et polymères de flavan-3-ols induisent des sensations astringentes et amères. Mais l'explication de leur perception est assez controversée. Les flavan-3-ols monomères (Rossi et Singleton, 1966) sont connus depuis longtemps pour contribuer à l'amertume. Leur implication dans la perception d'astringence reste en revanche sujette à débat. En effet, pour certains auteurs la (+)-catéchine et la (-)-épicatéchine sont à la fois amères et astringentes (Lea et Arnold, 1978 ; Robichaud et Noble, 1990 ; Thorngate III et Noble, 1995 ; Kallithraka *et al.*, 1997 ; Peleg *et al.*, 1999).

D'après Robichaud et Noble (1990), l'amertume de la (+)- catéchine dans le vin augmente plus rapidement avec la concentration (en mg/L) que son astringence. Thorngate et Noble (1995) ont observé que l'astringence et l'amertume de la (-)-épicatéchine tendent à atteindre des maxima plus élevés et sont plus persistantes que celles de la (+)-catéchine. Dans une solution modèle de vin, la (-)-épicatéchine est plus astringente et amère que la (+)-catéchine (Kallithraka *et al.*, 1997). La modification de conformation, contrôlée par la stéréochimie du groupement hydroxyle en position 3 de l'hétérocycle, serait à l'origine d'une meilleure interaction avec les protéines (Thorngate III et Noble, 1995).

Guinard *et al.* (1986a) ont montré que plus les concentrations de flavan-3-ols augmentaient, plus l'intensité maximale et la durée de la perception, pour l'amertume et l'astringence s'amplifiaient. De plus, à des concentrations généralement rencontrées dans le vin rouge, les monomères atteignent un maximum d'intensité de perception plus bas, plus rapidement et persistent moins longtemps en bouche que les polymères. Des résultats concordants ont été apportés par le travail d'Arnold *et al.* (1980) : à concentrations égales (mg/L), l'astringence augmente avec le DPm (Degré moyen de polymérisation), mais comparativement, les flavan-3-ols très polymérisés et les monomères sont plus amers que les dimères, les trimères et les tétramères.

Des courbes d'intensité de l'astringence et de l'amertume en fonction de la masse moléculaire sont établies par Lea (1992). D'après cet auteur, l'amertume semble être maximale en présence de procyanidines tétramères, tandis que l'astringence augmente jusqu'à l'heptamère et diminue ensuite (Figure 18).

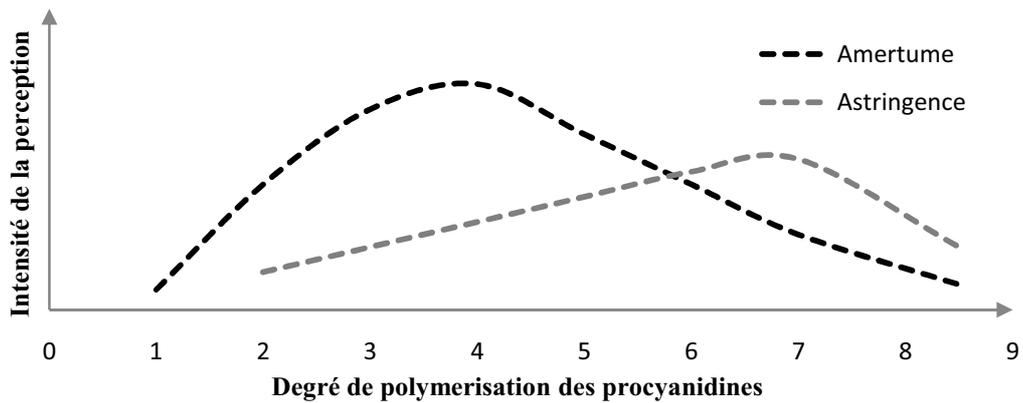


Figure 18: Intensité de l'astringence et de l'amertume en fonction du degré de polymérisation des procyanidines (Lea et. al 1992).

Les travaux de Mirabel (2000) réalisés sur les tanins de raisins ont montré que l'astringence et l'amertume des tanins de pépins augmentent avec le DPm jusqu'à un DPm 7 ; l'astringence croit ensuite plus rapidement que l'amertume et atteindrait un pallier pour un DPm de 8. L'amertume diminue ensuite, puis réaugmente à partir du décimère. Pour les tanins de pellicules, le profil d'évolution est à peu près similaire. Mais, au delà d'un polymère de 20 unités l'astringence diminue et l'amertume a tendance à augmenter à nouveau (Figure 19).

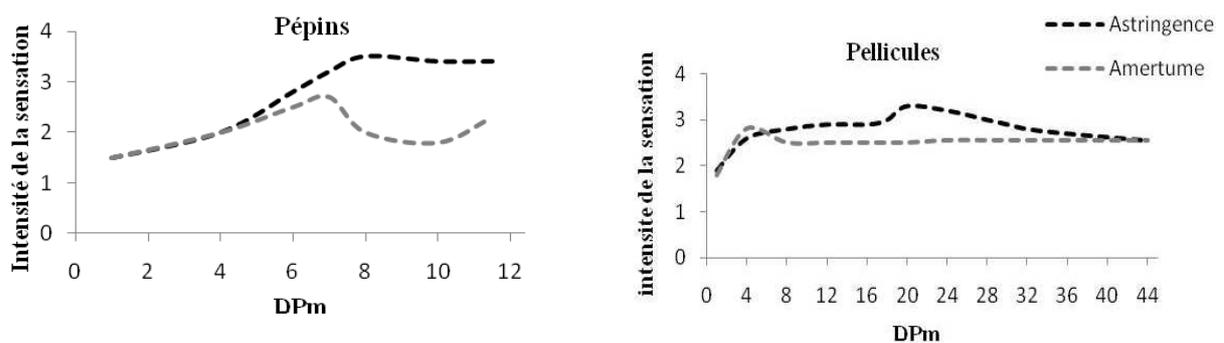


Figure 19: Intensité de l'astringence et de l'amertume en fonction du DPm (degré moyen de polymérisation) des procyanidines de pellicules et de pépins (Mirabel, 2000).

Brossaud *et al.* (2001) ont évalué l'astringence et l'amertume de tanins de pépins et de pellicules par la méthode «temps-intensité». Aucune différence gustative n'a été établie entre ces tanins pour le critère d'astringence. En revanche les tanins de pépins se sont révélés plus amers que ceux de pellicules.

Une des raisons de la perte d'astringence dans les vins serait liée à la précipitation de polymères les plus condensés (Noble, 1990). Les procyanidines de hauts poids moléculaires sont souvent considérées comme insolubles et ne participant pas à l'astringence des vins (Lea, 1992). Cependant, des fractions de procyanidines ayant un DPm supérieur à 20 et solubilisées dans une solution hydro-alcoolique ont été perçues comme astringentes (Vidal *et al.*, 2003).

Les seuils d'astringence des flavan-3-ols varient d'un flavan-3-ol à l'autre et selon la matrice (eau ou vin) (Singleton et Noble, 1976 ; Delcour *et al.*, 1984). Les données issues de différentes études sont difficilement comparables. Néanmoins, la tendance qui se dégage est que plus le DPm augmente, plus le seuil de détection (mg/L) diminue.

La perception de l'astringence a un seuil de détection plus faible que l'amertume mais aussi bien l'amertume que l'astringence sont caractérisées par une longue perception de la saveur en bouche.

V.7 Astringence et amertume des produits dérivés des flavan-3-ols

Au cours de la vinification et de l'élevage, les tanins peuvent s'oxyder, se polymériser et également former des combinaisons avec les polysaccharides et d'autres polyphénols tels que les anthocyanes des vins rouges (Glories, 1978 ; Haslam, 1980). Ces transformations d'ordre physicochimique entraînent une évolution des propriétés sensorielles des tanins au cours du temps et sont fortement impliquées dans les phénomènes d'assouplissement des vins.

Des oligomères, formés à partir de (+)-catéchines oxydées, interagissent avec les protéines de la même façon que leurs isomères procyanidiques et contribuent aussi à l'astringence (Guyot *et al.*, 1996). Des réactions de recombinaison des flavan-3-ols, par l'intermédiaire de l'acétaldéhyde ou du furfural, conduisent à la formation de polymères de catéchines liés par des ponts éthyl. Dans le cas du raisin, ces composés se sont révélés plus amers et astringents que les procyanidines natives, suggérant que la liaison éthyl pourrait alors contribuer à l'amertume (Vidal *et al.*, 2004b).

Les complexes tanins-anthocyanes sont supposés avoir une implication au niveau de l'astringence des vins rouges (Singleton et Trousdale, 1992). Cette hypothèse est fondée sur l'accroissement de la solubilité engendrée par l'incorporation d'anthocyanes dans la structure polymérique des tanins. En effet, ces pigments sont glycosylés et présents sous l'aspect de sels (cation flavylum). L'augmentation de la solubilité de ces composés réduirait alors leur

capacité à interagir avec les protéines du vin. D'après Brossaud *et al.* (2001), les pigments polymérisés contribuent peu à l'astringence, car les proportions relatives de ces molécules non astringentes et des tanins astringents sont régies par le rapport anthocyanes/tanins. La dégustation en solution modèle de vin à 5 % d'éthanol des composés issus de la polymérisation de tanins et d'anthocyanes confirme l'absence de contribution à l'amertume et à la sensation de l'astringence (Vidal *et al.*, 2004b)

V.8 Modulation de la perception de l'astringence et de l'amertume

Les facteurs qui influencent la perception de l'astringence et de l'amertume sont ceux qui dirigent les interactions entre les polyphénols et les protéines. Il est intéressant de noter que ces deux caractères évoluent de façon différente quand le milieu évolue, probablement en raison de mécanismes de perception différents.

V.8.1 Influence de la concentration et de la composition structurale

La composition et la concentration de chaque composé constituent les premiers facteurs modulant la perception de l'amertume et de l'astringence. Singleton et Noble (1976) ont proposé que la balance astringence/amertume dans les vins était dépendante de la concentration en tanins. Par ailleurs, il a été montré que l'astringence augmentait linéairement avec la concentration en composés phénoliques issus de pépins de raisin alors que l'amertume était peu influencée (Vidal *et al.*, 2004a).

L'importance des associations entre diverses PRP et les tanins augmente avec le degré de polymérisation et le taux de galloylation (Ricardo Da Silva *et al.*, 1991a ; Yokotsuka et Singleton, 1995 ; Sarni-Manchado *et al.*, 1999). Le niveau d'hydroxylation des noyaux phénoliques A et B des tanins influence l'interaction tanins-protéines. Les prodelphinidines qui possèdent trois groupes hydroxyles sur le cycle B ont une plus grande affinité pour les protéines que leurs analogues procyanidines (Hagerman, 1992). L'influence des prodelphinidines sur l'astringence a été aussi confirmée par Fernandez *et al.* (2007). Ces auteurs ont démontré que les vins issus de Carmenère ont été perçus comme moins astringents que les vins issus de Cabernet-Sauvignon, malgré le fait qu'ils présentent une concentration plus élevée de proanthocyanidines et un DPM plus élevés que les vins de Cabernet-Sauvignon. Le paradoxe a été expliqué par la teneur plus élevée des prodelphinidines du Carmenère.

V.8.2 Influence des protéines

La nature des protéines en présence influence aussi les associations tanins-protéines. Pour former des complexes stables avec les protéines, les tanins doivent présenter des masses moléculaires relativement élevées de façon à établir un nombre suffisant de liaisons ; cependant si les molécules sont trop encombrantes, elles risquent de ne pas pouvoir s'approcher des sites impliqués dans les interactions. Pour de faibles quantités de protéines, les polyphénols s'associent avec elles, formant une monocouche à la surface de la protéine qui devient alors moins hydrophile. Lorsque la concentration en protéines augmente, les composés phénoliques à la surface se comportent comme des ligands qui servent de structure de pontage entre les différentes protéines. La couche superficielle hydrophobe se reforme et entraîne la précipitation des protéines (Haslam, 1981) (Figure 20) ce qui a pour conséquence d'augmenter la perception de l'astringence.

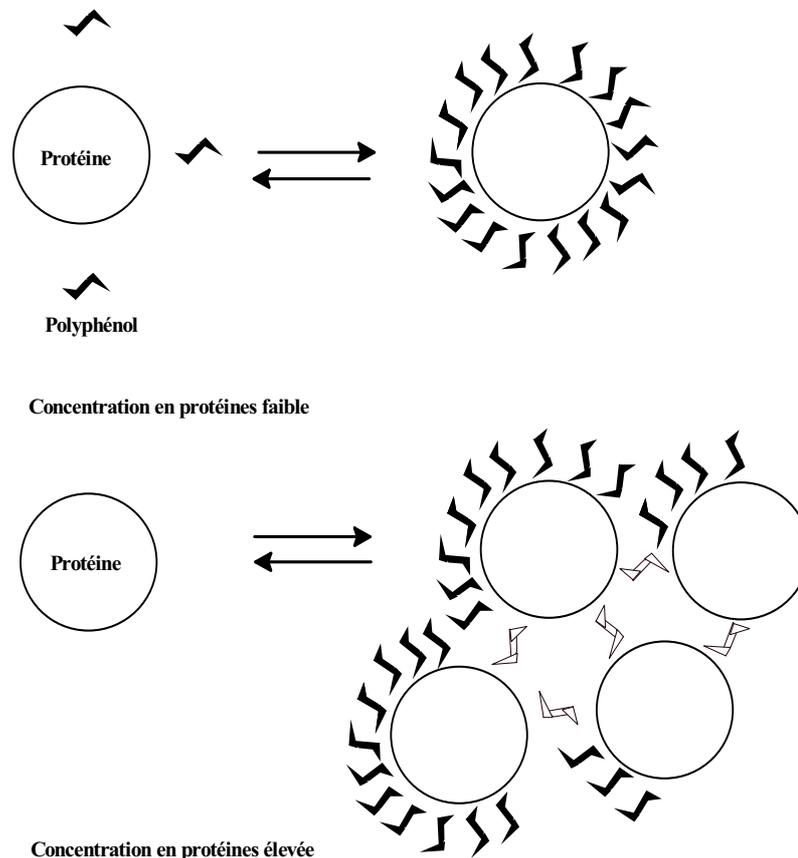


Figure 20: Modèle de précipitation des protéines par les polyphénols (Haslam, 1981).

V.8.3 Influence de la solubilité des tanins

La solubilité des tanins dans un milieu aqueux affecte leur association avec les protéines. Une faible solubilité favorise les interactions (Spencer *et al.*, 1988) : plus la solvataion des molécules de tanins par l'eau est faible, plus l'enthalpie liée à la formation de complexes tanins-protéines sera favorable. En effet, les liaisons hydrogène sont dans ce cas davantage favorisées.

V.8.4 Influence des facteurs du milieu

Les facteurs du milieu qui conditionnent les interactions tanins-protéines ont également une influence sur la perception de l'astringence et de l'amertume. Il s'agit principalement de l'éthanol, l'acidité et le pH.

L'éthanol semble être un facteur influant sur les propriétés sensorielles des tanins puisqu'il engendre une diminution de la perception d'astringence (Lea et Arnold, 1978 ; Noble, 1990 ; Fontoin *et al.*, 2008).

Selon Noble (1990) l'astringence est atténuée du fait de la solvataion des tanins par l'éthanol, accepteur des liaisons hydrogène. Celles-ci sont alors moins disponibles pour d'éventuelles associations. En solution modèle, l'éthanol renforce l'amertume de la (+)-catéchine (Fischer et Noble, 1994 ; Noble, 1994). Il a également été montré que l'éthanol avait lui-même un goût amer (Noble, 1994). Une étude plus récente, réalisée sur des extraits de tanins de pépins, a révélé qu'une augmentation de la teneur en éthanol conduirait à une augmentation de l'amertume (Fontoin *et al.*, 2008).

L'acidité et la force ionique du milieu sont également des facteurs à prendre en compte. L'acidité d'un vin ou d'une solution de composés phénoliques augmente son astringence (Guinard *et al.*, 1986a ; Peleg *et al.*, 1998). D'autre part, l'astringence des solutions oligomères de tanins n'est pas influencée par la teneur en acide tartrique tandis que leur amertume semble diminuer quand la teneur en acide tartrique augmente (Fontoin *et al.*, 2008). Le pH du milieu peut aussi fortement influencer l'astringence (Sowalsky et Noble, 1998). L'augmentation du pH a un effet très important sur la diminution de l'astringence des solutions oligomères de tanins (Fontoin *et al.*, 2008) et sur une solution des composés phénoliques (Peleg *et al.*, 1998). Concernant l'amertume, une augmentation du pH de 2,9 et 3,2 peut renforcer l'amertume, mais une variation du pH entre 3,2 et 3,8 n'a pas d'influence sur l'amertume d'un vin blanc (Fischer et Noble, 1994). En revanche, une variation du pH

entre 2,5 et 3,8 n'influence pas de façon significative l'amertume de solutions oligomères de tanins (Fontoin *et al.*, 2008).

V.8.5 Influence de la persistance

Les effets de la persistance (carry over effects) ont aussi une incidence sur la perception elle-même. Plus les concentrations en flavan-3-ols augmentent, plus l'intensité et la durée de la perception de l'astringence et de l'amertume s'amplifient (Guinard *et al.*, 1986b ; Lyman et Green, 1990). A des concentrations généralement rencontrées dans les vins rouges, les monomères atteignent un maximum d'intensité plus bas, plus rapidement et la persistance est moins longue que dans le cas de polymères. De plus, l'intensité de l'astringence et de l'amertume augmentent lors des dégustations consécutives des échantillons (Lesschaeve et Noble, 2005).

V.8.6 Influence de la salive

Les variations interindividuelles de la salive influencent le caractère et l'intensité de la sensation perçue. Le principal facteur de variation est la quantité de protéines contenues dans la bouche. Les dégustateurs avec un débit de salive faible perçoivent l'astringence maximum de façon plus intense par rapport aux dégustateurs ayant un débit de salive important dans le cas d'un vin rouge (Ishikawa et Noble, 1995) et d'un vin blanc (Fischer *et al.*, 1994). Cependant, des résultats contradictoires ont été obtenus par d'autres études, montrant que la perception de l'astringence ne variait pas avec le débit salivaire (Smith *et al.*, 1996 ; Peleg *et al.*, 1998). Ainsi, si le débit de la salive n'est pas impliqué dans la perception de l'astringence et de l'amertume, le volume salivaire jouerait alors un rôle essentiel dans la lubrification de la cavité buccale (Kallithraka *et al.*, 2001).

Malheureusement les diverses propriétés gustatives des tanins sont encore loin d'être élucidées, car elles nécessitent avant tout une parfaite connaissance de leurs structures, réactivités et comportements physicochimiques. Ainsi, il est logique d'observer des comportements gustatifs assez différents. La complexité des tanins ne permet généralement pas de les analyser dans leur ensemble et il est alors souvent nécessaire de les fractionner en fonction de leur taille.

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

DESCRIPTION DES MATÉRIELS

I. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

Les analyses par chromatographie liquide haute performance (CLHP) ont été réalisées sur un appareil de séparation et d'analyse Finnigan série Surveyor (Thermo, Electron Corporation) composé d'un module de pompes (Finnigan, 82026), d'un passeur d'échantillons (Finnigan, 82067), d'un détecteur à barrette de diodes (PDA -Finnigan, 81021) et d'un spectrofluorimètre (Finnigan El plus, 81013). Le détecteur UV est piloté par le logiciel Xcalibur et celui de fluorescence par le logiciel ChromQuest 4.2 (Thermo, Electron Corporation).

I.1 Chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à la spectrométrie de masse

Les analyses par CLHP couplé au spectromètre de masse de (système Hewlett-Packard) ont été réalisées sur un appareil CLHP Hewlett-Packard série 1100 équipé d'un module de pompe (Hewlett-Packard 1100 G1312A), d'un passeur d'échantillons (Hewlett-Packard 1100 G1313A), d'un détecteur UV-Vis (Hewlett-Packard 1100, G1314A) et couplé à un spectromètre de masse (MS) quadripôle Micromass plateforme II (Micromass-Beckman, Roissy Charles-de-Gaulle, France). Le MS est équipée d'une source d'ionisation de type électrospray, fonctionnant en mode négatif. La tension de capillaire était de 3,5 kV, la tension de cône de -30 eV et la température de source de 120°C. La fenêtre d'enregistrement des spectres est fixée entre 50 et 1900 uma. Les séparations sont réalisées sur le module de séparation (CLHP) couplé à un détecteur UV Hewlett-Packard série 1100. Les deux systèmes sont pilotés par le logiciel d'acquisition Masslynx 5.0.

II. SPECTROPHOTOMÉTRIE

Le spectrophotomètre utilisé est un Uvikon 922 de marque Kontron (Kontron Instrument, Milan, Italie), permettant de travailler en mode double faisceau sur une plage de longueurs d'ondes allant de 200 à 900 nm.

III. RÉACTIFS

L'eau distillée est purifiée avant utilisation à l'aide d'un système Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). L'acétonitrile (CLHP ≥ 99 %), l'éthanol (CLHP ≥ 99 %), le méthanol (CLHP ≥ 99 %), l'acétate d'éthyle (CLHP ≥ 99 %), l'acétone (CLHP ≥ 99 %), l'acide acétique (99,5 %), l'acide L-tartrique ($\geq 99,0$ %), l'acide orthophosphorique (85,0 %), l'acétate de sodium (99,5 %), l'ammoniaque (27%), l'acide chlorydrique (37 %) et le bisulfite de sodium (97 %) ont été achetés chez Prolabo-VWR (Fontenay-sous-Bois, France). La (+)-catéchine (≥ 98 %), la (-)-épicatéchine (≥ 98 %), la (-)-epigallocatechine (≥ 98 %), la (-)-épicatéchine gallate (≥ 98 %), le phosphate d'ammonium (98,5 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France). Les dimères B1 [(-)-épicatéchine-(4-8)-(+)-catéchine] (≥ 98 %) et B2 [(-)-épicatéchine-(4-8)-(-)-épicatéchine] (≥ 98 %), la cyanidine-3-*O*-glucoside (≥ 98 %), la delphinidine-3-*O*-glucoside (≥ 98 %), la paeonidine-3-*O*-glucoside (≥ 98 %) et la malvidine-3-*O*-glucoside (≥ 98 %) ont été achetés auprès d'Extrasynthèse (Genay, France). La petunidine-3-*O*-glucoside (≥ 98 %) a été fournie par le Laboratoire des Polyphénols (Laboratory Polyphenols, Norvège). Les dimères B3 [(+)-catéchine-(4-8)-(+)-catéchine] et B4 [(+)-catéchine-(4-8)-(-)-épicatéchine] ainsi que le trimère (T) [(+)-catéchine-(4-8)-(+)-catéchine-(4-8)-(-)-épicatéchine] ont été synthétisés au sein du Laboratoire : Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université Bordeaux 1 (Tarascou *et al.*, 2006).

IV. ÉTUDE STRUCTURALE DES PROANTHOCYANIDINES ET DES ANTHOCYANES DES RAISINS

L'étude a été réalisée avec des échantillons provenant des cinq parcelles de la région bordelaise (Sud-Ouest de la France), situées à Pauillac (P1), Margaux (P2), Saint Emillion (P3), Saint Emillion (P4) et en Côtes de Bourg (P5). Ces parcelles appartenant au réseau de suivi de maturité de la faculté d'Œnologie (Figure 21) ont été sélectionnées pour leur diversité d'encépagement et des types de sol. En effet, elles étaient plantées avec *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet-Sauvignon (CS) ou *Vitis vinifera* L. cv. Merlot (M). Les parcelles P1, P2, P3, P4, P5 ont été étudiées au cours de trois millésimes consécutifs : 2006, 2007 et 2008. Concernant l'étude des parcelles P6 (Pessac-Léognan) et P7 (Entre-deux-Mers), elle n'a pu être réalisée que sur un millésime 2007. En effet, pour les deux autres millésimes, 2006 et 2008, nous n'avons pas pu disposer de raisins. Ainsi, considérant chaque millésime comme répétition, les

parcelles 6 et 7 n'ont malheureusement pu être intégrées dans l'étude comparative et statistique.

Chaque parcelle représente un type de sol différent (Tableau 2). Dans les Tableaux 3 à 11, nous présentons les caractéristiques des sols des 5 parcelles étudiées. Les raisins, soit 1200 baies réparties sur trois rangs identifiés, ont été prélevés au moment de la maturité de façon aléatoire, afin de rendre l'échantillonnage le plus représentatif possible de la parcelle. Un total de 10 échantillons (deux cépages pour chacune des cinq parcelles) a été prélevé pour chacun des millésimes étudiés.



Figure 21 : Localisation géographique des parcelles étudiées.

Tableau 2 : Caractéristiques des parcelles étudiées.

Appellation	Parcelle	Cépage	Année de plantation	Densité de plantation (cépages/ha)	Texture de sol
Pauillac	P1 M	M	/	6410	Limoneux
	P1 CS	CS	/	9090	Limono-argileux
Margaux	P2 M	M	1976	6666	Sableux
	P2 CS	CS	1962	6666	Sablo-limoneux 1
Saint Emilion 1	P3 M	M	1974	5555	Limono-sableux 1
	P3 CS	CS	1987	6666	Limono-sableux
Saint Emilion 2	P4 M	M	1971	6060	Limono-sableux 2
	P4 CS	CS	1948	6060	Sablo-limoneux 2
Côtes de Bourg	P5 M	M	1979	6490	Limono argilo-sableux
	P5 CS	CS	1985	4780	Limoneux

CS, Cabernet Sauvignon; M, Merlot.

Tableau 3 : Caractéristiques du sol de la parcelle P1 M

PROFONDEUR (cm)	0-20	20-45	45-70	70-90	90-155
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	30	38	0	8	0
TERRE FINE (%)	70	62	100	92	100
Argiles	15	14	36	30	38
Limons fins	6	5	15	17	17
Limons grossiers	10	7	15	18	20
Sables fins	13	13	32	33	24
Sables grossiers	56	61	2	2	1
AZOTE TOTAL (%)	0,084	0,075	0,064	0,056	0,063
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,37	1,05	0,28	0,23	0,33
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,79	0,61	0,16	0,13	0,19
C/N	9,5	8,1	-	-	-
pH eau	7,8	8	7,9	7,9	8
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES					
P₂O₅ ass. JORET HEBERT (%)	0,026	0,03	0,017	0,017	0,01
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)					
C.E.C.*	68	51	98	92	96
Potassium	2,7	2,5	2,8	2	1,9
Magnésium	6,2	5,9	7,9	6,2	4,9
Calcium	86,4	83,9	123,2	116,4	123,9
Sodium	0,4	0,3	0,8	1	1
S (Somme des cations)	95,7	92,6	134,7	125,6	131,7
Calcaire Total (%)	-	0,3	-	-	-

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 4 : Caractéristiques du sol de la parcelle P1 CS

PROFONDEUR (cm)	0-40	40-80	80-120	120-180
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	59	66	68	71
TERRE FINE (%)	41	34	32	29
Argiles	22	17	28	28
Limons fins	10	9	2	3
Limons grossiers	8	8	3	1
Sables fins	8	10	4	4
Sables grossiers	52	56	63	64
AZOTE TOTAL (%)	0,106	0,115	0,045	0,035
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,44	2,05	0,12	0,06
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,83	1,19	0,07	0,03
C/N	7,9	10,4	-	-
pH eau	7	6	6,6	6,7
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES P₂O₅ ass. JORET HEBERT (%)	0,022	0,029	0,007	0,006
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)				
C.E.C*	87	78	49	39
Potassium	3,8	4,2	4,5	3,2
Magnésium	11,2	10,6	5,1	3,9
Calcium	107,8	57,8	42,1	29,2
Sodium	0,5	0,5	0,6	0,7
S (Somme des cations)	123,3	73,1	52,3	37

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 5 : Caractéristiques du sol de la parcelle P2 M

PROFONDEUR (cm)	0-20	20-40	40-85	85-115	115-140	140-190
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	65	32	59	48	59	56
TERRE FINE (%)	35	68	41	52	41	44
Argiles	6	4	10	2	18	3
Limons fins	7	4	12	3	5	3
Limons grossiers	7	3	9	2	5	2
Sables fins	8	3	11	2	3	2
Sables grossiers	72	86	58	91	69	90
AZOTE TOTAL (%)	0,113	0,041	0,051	0,023	0,03	0,02
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,78	0,56	0,55	0,17	0,18	-
CARBONE ORGANIQUE (%)	1,03	0,33	0,32	0,1	0,1	-
C/N	9,2	8	6,3	-	-	-
pH eau	7,9	7,4	5,3	5,6	5,4	5,7
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES						
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,036	0,027	0,024	0,009	0,004	0,004
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)						
C.E.C.	46	21	36	5	20	7
Potassium	2,2	1,5	2,4	0,9	2,5	0,8
Magnésium	5,3	2,2	1,4	0,5	2,3	0,5
Calcium	++	++	12,6	3,9	15,5	0,8
Sodium	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
S (Somme des cations)	++	++	16,7	5,6	20,7	2,4
Calcaire Total (%)	1,2	-	-	-	-	-

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 6 : Caractéristiques du sol de la parcelle P2 CS

PROFONDEUR (cm)	0-30	30-50	50-65	65-85	85-110	110-150
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	63	80	59	55	26	60
TERRE FINE (%)	37	20	41	45	74	40
Argiles	10	9	4	4	14	15
Limons fins	12	4	2	5	6	7
Limons grossiers	9	3	3	5	11	9
Sables fins	11	2	3	8	4	4
Sables grossiers	58	82	88	78	65	65
AZOTE TOTAL (%)	0,067	0,053	0,03	0,03	0,032	0,032
MATIERE ORGANIQUE (%)	0,75	0,23	0,07	0,1	0,03	0,04
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,44	0,13	0,04	0,06	0,02	0,02
C/N	6,6	-	-	-	-	-
pH eau	6,4	5,3	5,3	5,3	4,9	4,7
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,019	0,009	0,005	0,004	0,004	0,001
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)						
C.E.C.	38	38	14	17	47	23
Potassium	3,6	2,8	1,4	1,5	2,7	2,3
Magnésium	3,7	1,6	0,6	0,8	2	1,9
Calcium	++	17,1	4,2	5,8	15,1	12,8
Sodium	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5
S (Somme des cations)	++	21,8	6,5	8,5	20,2	17,5

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 7 : Caractéristiques du sol de la parcelle P3 M

PROFONDEUR (cm)	0-15	15-30	30-45
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	14	60	21
TERRE FINE (%)	86	40	79
Argiles	20	33	17
Limons fins	18	23	14
Limons grossiers	11	13	11
Sables fins	16	9	13
Sables grossiers	35	22	45
AZOTE TOTAL (%)	0,115	0,097	0,07
MATIERE ORGANIQUE (%)	2,53	1,64	1,26
CARBONE ORGANIQUE (%)	1,47	0,95	0,73
C/N	12,8	9,9	10,4
pH eau	8,2	8,3	8,4
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES			
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,053	0,019	0,041
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)			
C.E.C.*	92	124	73
Potassium	5,7	3,9	1,5
Magnésium	11,1	14,8	8,3
Calcium	++	++	++
Sodium	0,4	0,4	0,4
S (Somme des cations)	++	++	++
Calcaire Total (%)	34,7	13	40,2
Calcaire Actif (%)	9	8	10

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 8 : Caractéristiques du sol de la parcelle P3 CS

PROFONDEUR (cm)	0-40	40-60	60-90
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	17	32	81
TERRE FINE (%)	83	68	19
Argiles	15	13	10
Limons fins	21	19	22
Limons grossiers	11	11	8
Sables fins	14	18	12
Sables grossiers	39	39	48
AZOTE TOTAL (%)	0,067	0,036	0,035
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,58	0,77	0,62
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,92	0,45	0,36
C/N	13,8	12,3	10,1
pH eau	8,4	8,5	8,7
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES			
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,063	0,058	0,031
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)			
C.E.C.*	70	44	35
Potassium	2,5	1,5	0,5
Magnésium	8,6	4,8	3,4
Calcium	++	++	++
Sodium	0,3	0,3	0,4
Calcaire Total (%)	54,9	55,7	83,5
Calcaire Actif (%)	11,5	13	15

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 9 : Caractéristiques du sol de la parcelle P4 M

PROFONDEUR (cm)	0-40	40-65	65-110	110-140	140-170
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	36	55	58	52	43
TERRE FINE (%)	64	45	42	48	57
Argiles	11		10	9	9
Limons fins	10		3	9	10
Limons grossiers	9		3	7	9
Sables fins	16		5	12	10
Sables grossiers	54		79	63	62
AZOTE TOTAL (%)	0,083		0,024	0,046	0,035
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,61		0,25	0,61	0,83
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,94		0,15	0,35	0,48
C/N	11,3		6,1	7,76	13,8
pH eau	7,8		8,2	8,1	7,9
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES					
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,036		0,009	0,014	0,005
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)					
C.E.C.*	66		37	54	45
Potassium	1,7		1	1,3	1,2
Magnésium	4,9		2,5	2,1	2
Calcium	++		++	++	++
Sodium	0,3		0,4	0,3	0,3
S (Somme des cations)	115,6		67,1	67,6	64,2

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 10 : Caractéristiques du sol de la parcelle P4 CS

PROFONDEUR (cm)	0-20	20-50	50-110	110-170	170-180
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	45	43	36	25	64
TERRE FINE (%)	55	57	64	75	36
Argiles	7	9	6	5	3
Limons fins	8	7	8	9	3
Limons grossiers	8	6	6	7	2
Sables fins	12	11	10	10	3
Sables grossiers	65	67	70	69	89
AZOTE TOTAL (%)	0,101	0,046	0,041	0,028	0,017
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,5	0,85	0,53	0,36	0,11
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,87	0,49	0,31	0,21	0,06
C/N	8,6	10,8	7,6	7,4	-
pH eau	6,9	7,1	7,6	7,4	7,3
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,042	0,02	0,013	0,006	-
COMPLEXE ADSORBANT (még/kg)					
C.E.C.	54	42	36	35	19
Potassium	4	3,3	2,2	2	0,4
Magnésium	3,8	3,7	1,9	1	0,3
Calcium	++	39,6	35,6	29,5	13,9
Sodium	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3
S (Somme des cations)	++	++	++	32,9	14,9

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 11 : Caractéristiques du sol de la parcelle P5 M

PROFONDEUR (cm)	0-40	40-60	60-150
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	<2	<2	<2
TERRE FINE (%)	>98	>98	>98
Argiles	21	26	31
Limons fins	20	20	20
Limons grossiers	30	27	25
Sables fins	13	12	11
Sables grossiers	16	15	15
AZOTE TOTAL (%)	0,06	-	-
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,04	0,57	0,14
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,6	0,33	0,08
C/N	9,4	-	-
pH eau	8,4	7,9	7,4
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES			
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,039	-	-
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)			
C.E.C.	72	78	87
Potassium	2,6	2,3	1,4
Magnésium	2,6	2,7	7
Calcium	++	64,4	62,4
Sodium	1,2	1,3	1,3
S (Somme des cations)	++	71	73

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Tableau 12 : Caractéristiques du sol de la parcelle P5 CS

PROFONDEUR (cm)	0-50	50-150	150-200
ELEMENTS GROSSIERS (% > 2 mm)	<2	<2	<2
TERRE FINE (%)	>98	>98	>98
Argiles	15	11	15
Limons fins	18	22	24
Limons grossiers	33	38	32
Sables fins	17	17	17
Sables grossiers	17	12	12
TEXTURE G.E.P.P.A.	L	L	L
AZOTE TOTAL (%)	0,065	0,033	0,033
MATIERE ORGANIQUE (%)	1,27	0,38	0,23
CARBONE ORGANIQUE (%)	0,74	0,22	0,13
C/N	11,4	6,7	-
pH eau	8,2	8	7,8
ELEMENTS MAJEURS ASSIMILABLES			
P2O5 ass. JORET HEBERT (%)	0,011	-	-
COMPLEXE ADSORBANT (méq/kg)			
C.E.C.	62	46	44
Potassium	7,3	1,5	0,2
Magnésium	6,3	1,8	1,9
Calcium	++	++	++
Sodium	0,4	0,4	0,4
S (Somme des cations)	++	++	++
Calcaire Total (%)	1,8	-	-

* (C.E.C.), Capacité d'Echange Cationique. Ceci témoigne de la bonne capacité du sol à retenir les éléments minéraux. Données obtenues par Giraudon Claire; Geny Laurence; Marguerit Elisa; Van Leeuwen Kees

Entre 500 et 550 baies ont été prélevées pour le pressurage et les analyses classiques : poids des baies, sucre, pH, acidité totale, extractibilité des anthocyanes, indice de polyphénols totaux, maturité des pépins. Les analyses sont effectuées par le réseau de maturité de la Faculté d'Œnologie (Tableau 13). Les baies restantes ont été congelées à -40 °C jusqu'à extraction pour l'identification et la quantification des tanins et des anthocyanes.

Tableau 13 : Caractéristiques de maturité des raisins de Merlot (M) et de Cabernet-Sauvignon (CS) en 2006, 2007 et 2008.

M	Millésime	Poids de 100 baies	Acidité totale en acide tartrique (g/l)	Sucres			Potentiel total en anthocyanes	Extractibilité des anthocyanes	Indice de polyphénols totaux	Maturité des tanins des pépins
				g/l	S/AT	pH				
Parcelle		Poids (g)	AT (g/l)	g/l	S/AT	pH	ApH1 (mg/l)	EA %	IPT	Mp %
P1M	2006	144	4,3	256	60,1	3,4	1244	81	61	34
P2M		165	5,4	238	43,7	3,4	1365	76	46	10
P3M		130	4,4	253	57,4	3,4	1771	62	50	12
P4M		162	4,6	244	53,5	3,4	1750	55	54	29
P5M		132	6,2	238	38,5	3,1	2203	49	62	30
Moyenne		146,6	5,0	246	50,6	3,3	1667	65	55	23
P1M	2007	179,2	5,2	212,8	40,8	3,5	938	56	47	20
P2M		160,3	5,3	208,3	39,3	3,4	877	43	42	17
P3M		155,9	4,8	217,4	44,9	3,5	922	43	44	16
P4M		163,9	5,1	212,8	42	3,4	908	46	47	22
P5M		146,2	4,8	208,3	43,5	3,4	926	49	44	15
Moyenne		161,1	5,0	211,9	42,1	3,4	914	48	45	18
P1M	2008	163,3	6,9	229,4	33,2	3,2	1750	37	37	30
P2M		167,7	6,5	227,3	35,2	3,2	1738	37	37	30
P3M		162,7	6,3	221,2	35,1	3,2	1883	34	32	20
P4M		194,0	6,8	215,5	31,9	3,2	1738	32	33	31
P5M		171,7	6,8	208,3	30,9	3,2	1957	31	35	32
Moyenne		171,9	6,6	220,3	33,3	3,2	1813	34	35	29

CS	Millésime	Poids de 100 baies	Acidité totale en acide tartrique (g/l)	Sucres			Potentiel total en anthocyanes	Extractibilité des anthocyanes	Indice de polyphénols totaux	Maturité des tanins des pépins
				g/L	S/AT	pH				
Parcelle		Poids (g)	AT (g/L)	g/L	S/AT	pH	ApH1 (mg/L)	EA %	IPT	Mp %
P1CS	2006	110	5,9	189	32,1	3,2	2086	50	50	26
P2CS		125	7,6	192	25,3	3,2	2065	51	51	19
P3CS		109	6,4	215	33,6	3,1	2546	57	57	28
P4CS		140	7,4	200	26,9	3,1	2184	43	43	28
P5CS		148	5,3	200	37,8	3,4	2156	49	49	38
Moyenne		126,4	6,5	199	31,2	3,2	2207	50	50	28
P1CS	2007	119	5,8	210,5	36,3	3,5	1113	59	49	5
P2CS		120	5,8	210,5	36,3	3,4	1022	60	44	15
P3CS		117	6	224,7	37,3	3,5	985	48	47	7
P4CS		113	5,7	217,4	37,9	3,4	877	48	44	15
P5CS		121	6,5	210,5	32,6	3,3	896	53	47	10
Moyenne		117,8	6,0	214,7	36,1	3,4	979	53	46	10
P1CS	2008	122,3	9,2	223,2	24,4	3,1	1892	35	41	36
P2CS		126	8,25	211,9	25,7	3,1	2475	28	32	12
P3CS		121,7	8,4	195,3	23,3	3	2615	38	47	16
P4CS		116,7	7,65	186,6	24,4	3,2	2697	41	49	9
P5CS		130	9,75	192,3	19,7	3,1	1939	41	42	24
Moyenne		123,3	8,6	201,9	23,5	3,1	2323	37	42	19

Les teneurs en sucres (S en g/L), l'acidité totale (AT en g/L acide tartrique), l'extractibilité des anthocyanes (EA en %), l'IPT (indice de polyphénols totaux), la maturité des tanins des pépins (Mp %) sont déterminées comme suit :

Au laboratoire, les grappes sont égrénées ; les baies sont comptées et pesées, pour obtenir le poids moyen de 500 baies.

Deux lots de 500 baies sont séparés pour doser les composés phénoliques sur les baies entières pour l'un, sur les pellicules et les pépins séparés pour l'autre.

Les 500 baies du premier lot (destinées aux analyses des composés phénoliques sur les baies entières) sont pressées manuellement. Le jus ainsi obtenu est utilisé pour :

déterminer la richesse en sucres par réfractométrie (OIV, 1990),

déterminer l'acidité totale (AT) (OIV, 1990).

L'autre lot de baies (500g de baies) est broyé 1 minute dans un broyeur à jus de fruit (Braun Mx 2050, vitesse 1) de façon à obtenir une bouillie.

De cette bouillie sont prélevés deux échantillons de 50 mL chacun, versés dans 2 fioles erlenmeyers de 250 mL à col large.

Au 1^{er} échantillon sont ajoutés 50 mL de **solution aqueuse à pH 3,2** (5 g acide tartrique en poudre, 800 mL d'eau distillée, le pH étant ajusté à 3,2 en ajoutant 22,2 mL de NaOH 1N et le volume étant ajusté à 1 L avec de l'eau distillée).

Au 2^{ème} échantillon sont ajoutés 50 mL de **solution aqueuse à pH 1** (solution HCl N/10 correspondant à 8,33 mL d'HCl 37% dans 1 L d'eau distillée).

Après homogénéisation, repos et filtration, deux solutions à pH 3,2 et pH 1 sont obtenues. Sur ces solutions, la méthode établie par Glories (1991) est utilisée pour préciser :

- l'extractibilité des anthocyanes (EA en %), qui est calculée à partir des résultats du potentiel en anthocyanes (ApH1) et des anthocyanes facilement extractibles (ApH3,2), selon la formule :
- $EA(\%) = 100 \times (ApH1 - ApH3,2) / (ApH1)$
- les polyphénols totaux, qui sont déduits des anthocyanes facilement extractibles (ApH3,2) selon la relation :

- $RPT = 2 d.o_{280} \times 100$
- (Mesure de la densité optique à 280 nm sous 1cm par rapport à de l'eau distillée, dilution au 1/100ème)
- le niveau de maturation des tannins de pépins (Mp en 100 %), qui est calculé à partir des résultats des phénols totaux des baies (D280 baies) et des anthocyanes facilement extractibles (ApH3,2), selon la formule :
- $Mp = [(IPT - dpell) / IPT] \times 100$
- $dpell = A_{pH\ 3,2} / 1000$ (où $A_{pH\ 3,2}$ est exprimé en mg/l)

IV.1 Conditions climatiques des millésimes 2006, 2007 et 2008

Les baies ont été prélevées au cours des trois millésimes consécutifs présentant des conditions climatiques différentes (Tableau 14).

Le millésime 2006 a été marqué par une alternance de fortes chaleurs (juillet, septembre) et de fraîcheur en août. Au début du mois de juillet, le déficit hydrique était largement supérieur à celui observé en 2005. Il s'est maintenu durant tout le mois de juillet, malgré quelques événements orageux du 15 au 18 juillet. Un stress hydrique précoce, intense et prolongé, a conduit à une floraison et un début de véraison rapides et avancés. Ces conditions ont favorisé la production des composés phénoliques des raisins rouges mais la dégradation climatique observée en août a perturbé le début de la maturation. Le climat anormalement frais a ralenti la véraison qui avait débuté précocement. La première décade de septembre, exempte de pluie et marquée par des températures élevées, a permis de relancer très efficacement la maturation ralentie au mois d'août avec un effet très favorable sur l'accumulation des anthocyanes. A une semaine de la date des vendanges, la richesse en sucre des raisins, équilibrée par une acidité suffisante et leur remarquable richesse phénolique permet d'envisager une très bonne qualité (Geny *et al.*, 2006).

Le millésime 2007, frais et humide de mai à août, n'a pas imposé une contrainte hydrique suffisante pour la production de raisins rouges très qualitatifs. En effet, de juin à fin août, le nombre de journées chaudes n'excéda pas 12 jours. Dans de telles conditions, les vignes qui en ont le mieux profité sont celles qui avaient bénéficié de travaux en verts - effeuillage, éclaircissage - en tout début d'été, avant la fermeture de la grappe et celles des sols à faibles réserves en eau. La véraison a débuté fin juillet, mais l'été n'est vraiment arrivé

qu'en septembre. Les conditions climatiques inhabituelles et la lenteur de la maturation expliquent que les vendanges aient été particulièrement étalées (Geny *et al.*, 2007).

Durant le millésime 2008, le mois de juillet sec et ensoleillé a permis un arrêt net de la croissance de la vigne imposé par une forte contrainte hydrique, juste avant la véraison. Le mois d'août, plus mitigé malgré un ensoleillement supérieur à celui mesuré en 2007, n'a permis qu'une maturation partielle/lente des raisins, rattrapée en partie au mois de septembre, sec et ensoleillé. Le temps des vendanges, de la fin septembre à la fin octobre, plutôt sec, frais et partiellement ensoleillé, a été responsable d'une récolte tardive et étalée, comme 2007 (Geny *et al.*, 2008).

Tableau 14 : Caractéristiques climatiques et phénologiques des millésimes étudiés. (A) Dates de maturité, (B) Indicateurs climatiques.

A		2006	2007	2008	Normale
Date de maturité	M	11-sept	24-sept	29-sept	14-sept
	CS	19-sept	04-oct	06-oct	19-sept

Normale = date moyenne déterminée entre 1996 et 2005 au domaine de la Grande Ferrade (INRA Bordeaux)

B		Avril	Mai	Juin	Juillet	Aout	Septembre	Octobre
Température (°C)	2006	13	17	21	25	20	21	18
	2007	16,1	16,7	19,5	19,8	20,2	17,5	14,2
	2008	12,3	17,1	19	20,6	20,5	17	13,7
	Normale	13	17	20	21	22	19	15
Durée d'insolation (heures)	2006	217	251	308	284	238	212	159
	2007	218	177	225	230	231	250	189
	2008	181	204	236	268	226	219	159
	Année normale	191	234	258	265	247	211	152
Précipitation (mm)	2006	36	60	23	59	72	87	61
	2007	14	142	65	53	118	38	31
	2008	77	151	79	20	83	66	90
	Année normale	97	77	62	56	70	79	102
Niveau de l'indice de stress hydrique	2006	Modéré		Fort			Modéré	
	2007	Pas de stress		Faible			Fort	
	2008	Pas de stress		Modéré			Modéré	
	Année normale	Pas de stress		Modéré			Modéré	

Année normale = moyennes des valeurs enregistrées entre 1996 et 2005 au domaine de la Grande Ferrade (INRA Bordeaux)

IV.2 Adaptation des méthodes de fractionnement et de purification pour les tanins de pépins et de pellicules

Afin d'obtenir des extraits de tanins très bien caractérisés et en quantité suffisante, des techniques de purification et de fractionnement simples et rapides existent, mais présentent certains inconvénients.

De nombreuses propriétés sont dépendantes de la structure des tanins et notamment de leur degré de polymérisation (Lea et Arnold, 1978 ; Robichaud et Noble, 1990). Une étape de préfractionnement est généralement nécessaire pour concentrer les composés, ou purifier la matrice parfois complexe. L'extraction liquide/liquide, la chromatographie basse pression ou l'extraction en phase solide sont alors utilisées.

L'extraction liquide-liquide permet la séparation des composés grâce à leur différence de polarité entre deux phases non miscibles (souvent une aqueuse et une organique). Cette technique rapide à mettre en œuvre est couramment utilisée pour purifier grossièrement les extraits de tanins.

L'extraction en phase solide consiste à adsorber dans un premier temps des composés sur un support solide (phase stationnaire), en mettant en jeu des liaisons de faibles énergie (liaisons hydrogène, différentes interactions électrostatiques), puis de les désorber par une phase mobile (éluant). Les supports de type Sephadex G-25 (McMurrough et McDowell, 1978), LH-20 (Lea et Timberlake, 1974) et TSK Toyopearl (HW-50(F)), HW-40(S)) (Ricardo Da Silva *et al.*, 1991c ; Souquet *et al.*, 1996 ; Mirabel *et al.*, 1999 ; Sun *et al.*, 1999a) sont utilisés depuis longtemps pour le fractionnement et la séparation des composés phénoliques du raisin et du vin. La séparation s'effectue théoriquement selon le principe d'exclusion (c'est-à-dire en fonction de la masse moléculaire des composés). La désorption des composés phénoliques se fait généralement par élution avec des alcools, tels que l'éthanol ou le méthanol.

Le principal inconvénient de toutes ces techniques est le faible rendement de récupération des procyanidines oligomères. En effet, les procyanidines existent essentiellement sous forme de polymères dans les tissus végétaux. Les colonnes utilisées pour ces fractionnements se trouvent rapidement saturées du fait de l'accumulation des formes polymères en tête de colonne, ce qui rend leur nettoyage et leur régénération fastidieuse.

IV.2.1 Préparation des échantillons

Les pellicules et les pépins ont été délicatement séparés manuellement de la pulpe. Puis les pépins et les pellicules de chaque échantillon ont été lyophilisés pendant 2 jours. Une fois déshydratés, les pépins et les pellicules ont été broyés à l'aide d'un mortier. Les tanins ont alors pu être extraits à partir des poudres obtenues.

De nombreuses méthodes d'extraction des polyphénols à partir de pépins ou de pellicules sont décrites dans la littérature. Elles utilisent toutes pour la plupart des solvants organiques, tels que l'éthanol, le méthanol ou bien encore l'acétone, en combinaison avec de l'eau pour extraire les composés phénoliques.

Nous avons voulu tester ces trois types de solvants afin d'optimiser la méthode d'extraction. Trois essais ont donc été réalisés avec les trois systèmes de solvants :

- Acétone/eau 70/30; 2x4 h (liquide/solide 7,5:1)
- Méthanol/eau 60/40; 2x2h30; (liquide/solide 7,5:1)
- Ethanol/eau 50/50; 2x1h30; (liquide/solide 7,5:1)

Les pépins ou pellicules lyophilisés et broyés ont été laissés sous agitation sous atmosphère inerte (azote) dans les différents mélanges de solvants puis après centrifugation, évaporation des solvants et lyophilisation, les différents échantillons ont été analysés par chromatographie liquide haute performance (CLHP-UV).

Il est généralement reconnu que l'acétone est le solvant le plus efficace pour l'extraction des proanthocyanidines. Cela a été vérifié notamment au niveau des rendements massiques, quelques proanthocyanidines (non identifiées) sont mieux extraites avec les solvants alcooliques (le méthanol étant plus efficace que l'éthanol) comme nous pouvons le voir sur la Figure 22.

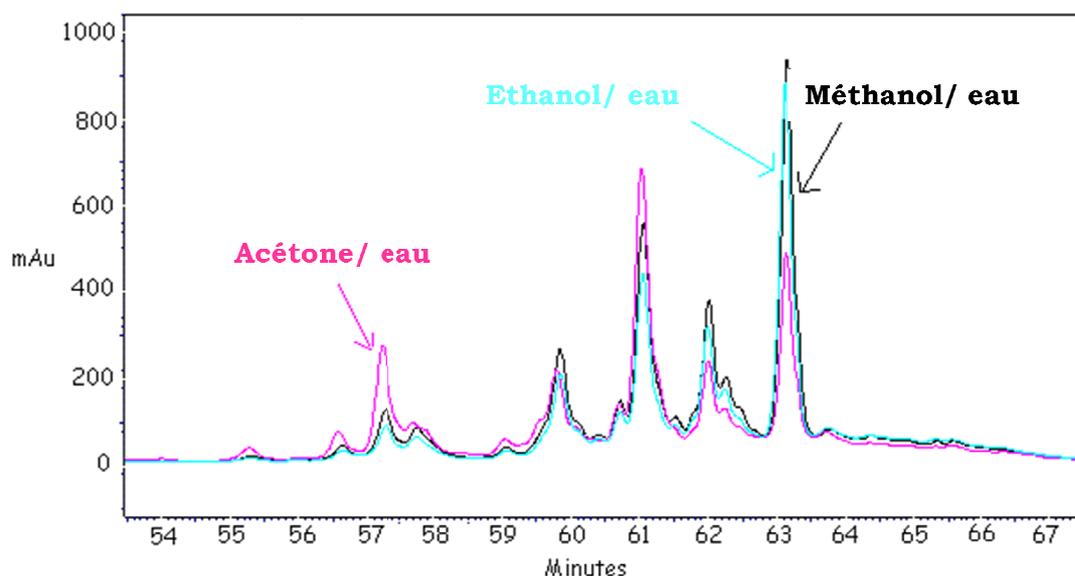


Figure 22 : Chromatogrammes à 280 nm d'extrait de pellicule de raisin (0,5 g/l) après extraction avec les trois systèmes de solvants testés.

Au final, une méthode d'extraction en deux étapes a été adoptée : une première extraction dans un mélange d'acétone et d'eau (70 /30, v /v), puis une seconde dans un mélange d'eau et de méthanol (40 /60, v /v). Le mode opératoire suivi a été le suivant :

- ✓ 45 mL d'une solution d'eau et d'acétone (70 /30, v /v) ont été ajoutés à 5 g de poudre de pépins ou de pellicules.
- ✓ Le mélange a été laissé sous azote et agitation magnétique pendant 4 h à 20°C.
- ✓ Le mélange a ensuite été centrifugé pendant 15 min à 5000 rpm.
- ✓ Le résidu solide a été extrait à nouveau dans 45 mL d'une solution d'eau et de méthanol (40/60, v/v) pendant 3 heures.
- ✓ Le mélange a ensuite été centrifugé pendant 15 min à 5000 rpm

Après centrifugation, la phase liquide a été rassemblée avec la première phase liquide (acétone/eau) et les solvants ont été évaporés.

Etant donné leur composition complexe, les extraits bruts obtenus ont alors suivi une phase de purification avant d'être injectés en CLHP-UV. Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque échantillon (pépins ou pellicules).

IV.2.2 Extraction des procyanidines oligomères de tanins de pépins de raisin

La purification basique d'extraits a été réalisée par deux extractions liquide-liquide. Une première extraction avec du chloroforme (250 mL, x 3 fois) a permis d'éliminer les chlorophylles, lipides et autres composés indésirables. Puis une extraction à l'aide d'acétate d'éthyle (250 mL, x 3 fois) a permis d'éliminer les polymères et de conserver uniquement, dans la phase organique, les procyanidines qui nous intéressaient, les monomères et les oligomères (Figure 23). Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque extrait de pépins.

Après ces deux extractions, la phase organique a été évaporée, le résidu a été lyophilisé et les extraits ont été analysés par CLHP-UV et par CLHP-UV-SM.

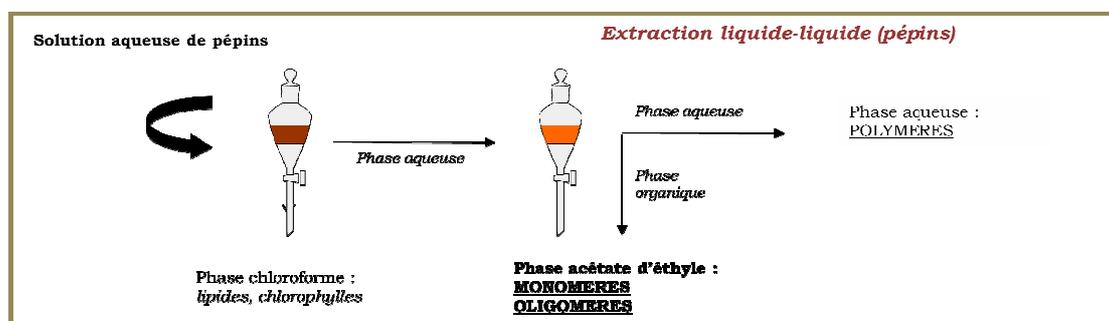


Figure 23 : Bilan des étapes de la préparation d'extraits tanniques de pépins de raisin.

IV.2.3 Extraction des procyanidines oligomères de tanins de pellicules de raisin

Les extraits bruts de tanins de pellicules, obtenus après extraction solide-liquide, ont été purifiés par extraction en phase solide sur une cartouche (60 mL, Supelco, Saint Quentin Fallavier) remplie de Fractogel TSK Toyopearl® HW-50(F) (70 x 21 mm) (Tosho, Tokyo Japon). La colonne a d'abord été équilibrée avec de l'eau (3 v). Deux grammes d'extrait brut ont été solubilisés dans 10 mL d'eau et déposés en tête de colonne. Les anthocyanes et les acides phénols ont été éliminés par percolation de 800 mL d'un mélange éthanol/eau/TFA (19,9 : 80 : 0,1, v/v). Les proanthocyanidines oligomères sont élués avec 900 mL de méthanol. Enfin, 150 mL d'un mélange acétone/eau (70 :30, v/v) ont été chargés sur la colonne afin d'éluier les polymères restants et régénérer la colonne. Toutes les fractions ont été évaporées à sec puis lyophilisées pendant 48 heures (Figure 24). Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque extrait brut de pellicules.

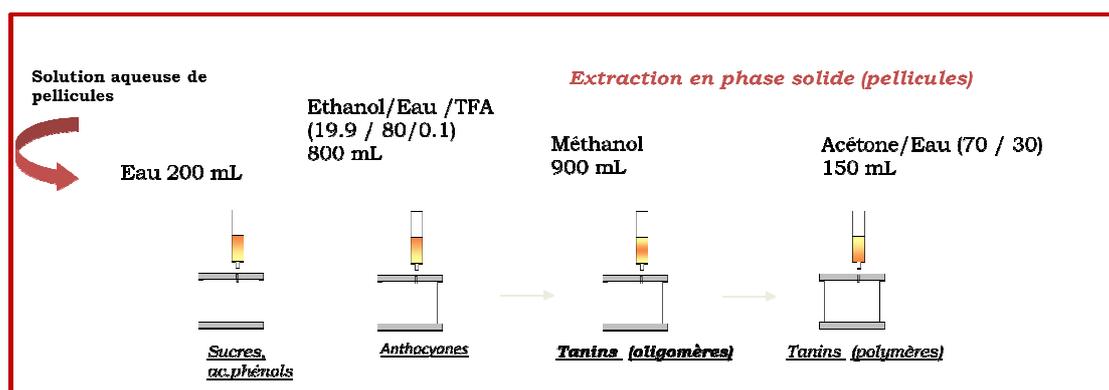


Figure 24 : Bilan des étapes de la préparation d'extraits en tanins de pellicules de raisin.

IV.2.4 Caractérisation des fractions de tanins de pépins et de pellicules de raisin

IV.2.4.1 Identification et quantification des oligomères de tanins par chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les analyses ont été réalisées sur le système de chromatographie Finnigan décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe I). Chaque échantillon a été injecté trois fois.

Les échantillons ont été préparés comme il suit : 1 mg d'extrait de tanins de pépins ou 2,5 mg d'extrait de tanins de pellicules ont été dilués dans 1 mL de mélange méthanol/eau (50/50, v/v) avant d'être injectés.

Les monomères : (+)-catéchine (C), (-)-épicatéchine (EC), (-)-épicatéchine gallate (ECG), les dimères : B1, B2, B3, B4 et le trimère (T) ont été identifiés et dosés dans l'UV.

La séparation par CLHP a été adaptée de la méthode décrite par Lamuela-Raventos *et al.* (1995). Elle a été réalisée sur une colonne phase inverse C₁₈ Agilent Nucleosil (250 mm × 4 mm, 5 μm), les phases mobiles étant : (solvant A) phosphate d'ammonium 50 mM ajusté à pH 2,6 avec l'acide orthophosphorique, (solvant B) 20 % A avec 80 % d'acétonitrile et (solvant C) 0,2 M acide orthophosphorique ajusté avec de l'ammoniaque à pH 1,5. Les gradients d'élution sont décrits dans le Tableau 15. Le débit est fixé à 0,5 mL/min, le volume d'injection à 20 μL, et les analyses ont été réalisées à température ambiante (20 °C).

Tableau 15 : Gradient d'élution pour l'identification et la quantification des monomères et des oligomères d'extraits de tanins de pépins et de pellicules.

Temps (min)	0	5	15	18	30	55	60	70	78	82	84	86
% de solvant A	97	97	92	0	0	0	0	0	0	0	97	97
% de solvant B	3	3	8	8	13	20	25	30	80	97	3	3
% de solvant C	0	0	0	92	87	80	75	70	20	3	0	0

Les gammes d'étalonnage ont été établies à 280 nm en utilisant les standards commerciaux (C, EC, ECG, B1, B2) ou synthétisés (B3, B4, T). Chaque échantillon a été injecté trois fois et pour chaque gamme 6 concentrations ont été utilisées (5, 10, 25, 50, 150 et 300 mg/L) et également injectées trois fois. Pour les échantillons, les concentrations inconnues ont été déterminées à partir des équations de régression et les résultats ont été exprimés par gramme de poids sec d'extrait purifié. Les seuils de détection et de quantification de chaque composé ainsi que la répétabilité et la reproductibilité de la méthode ont été évalués selon la recommandation de la résolution OIV OENO 7/2000 (2000) (Tableau 16).

Tableau 16 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-UV.

Composés	Limite de détection	Limite de quantification	Répétabilité (n=10)	Reproductibilité (n=10)
	(mg/L)	(mg/L)	%	%
C	0,89	2,97	1,75	3,67
EC	0,88	2,93	1,94	3,06
ECG	1,90	6,33	1,14	2,84
B1	1,65	5,50	2,52	5,24
B2	1,83	6,10	2,54	4,19
B3	1,54	5,13	2,69	4,80
B4	1,73	5,77	2,67	3,91
T	1,96	6,53	2,78	4,58

IV.2.4.2 Détermination du degré de polymérisation moyen (DPm) par phloroglucinolyse

Les approches utilisées pour déterminer la composition des polymères reposent sur des procédés de dégradation chimique. Une de ces approches est basée sur la dépolymérisation

des tanins par rupture des liaisons interflavanes en milieu acide et à chaud en présence d'un agent nucléophile. Elle permet de récupérer l'unité terminale et de bloquer l'unité d'extension sous la forme d'un monomère substitué par l'agent nucléophile en position C₄ du flavan-3-ol. La solution est alors analysée par CLHP en phase inverse. Il est ainsi possible, dans la mesure où la dépolymérisation est totale, de déterminer la composition en monomères et le degré de polymérisation moyen (DPM).

Le degré de polymérisation (DPM) a été évalué par phloroglucinolyse (Kennedy *et al.*, 2001 ; Peyrot des Gachons et Kennedy, 2003 ; Drinkine *et al.*, 2005) en utilisant comme agent nucléophile le phloroglucinol. Le mécanisme de la phloroglucinolyse est décrit à la Figure 25. Pour les procyanidines, les unités terminales libérées sont la (+)-catéchine (C), la (-)-épicatéchine (EC) et la (-)-épicatéchine galloylée (ECG). Les unités d'extension sont sous la forme d'adduit de phloroglucinol : adduits (+)-catéchine-phloroglucinol (C-P) 1 et 2, (-)-épicatéchine phloroglucinol (EC-P) et (-)-épicatéchine galloylée phloroglucinol (ECG-P). Les prodelphinidines libèrent en plus la (-)-epigallocatechine (EGC) et son adduit phloroglucinol (EGC-P).

Les échantillons sont préparés comme suit : 100 µL d'une solution d'extrait de tanins dans le méthanol (5 g/L), ont été placés dans un vial de 2 mL auxquels 100 µL du réactif de phloroglucinolyse ont été ajoutés. Ce réactif est un mélange de phloroglucinol (50 g/L), acide ascorbique (10 g/L) dissout dans du méthanol acidifié à 0,1 N d'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel a été chauffé à 50°C pendant 20 min. Un millilitre (5 volumes) de solution aqueuse d'acétate de sodium (40 mmol/L) a été ajouté pour arrêter la réaction. Pour chaque extrait de pépins et de pellicules, la réaction de phloroglucinolyse a été dupliquée et chaque échantillon a été injecté trois fois.

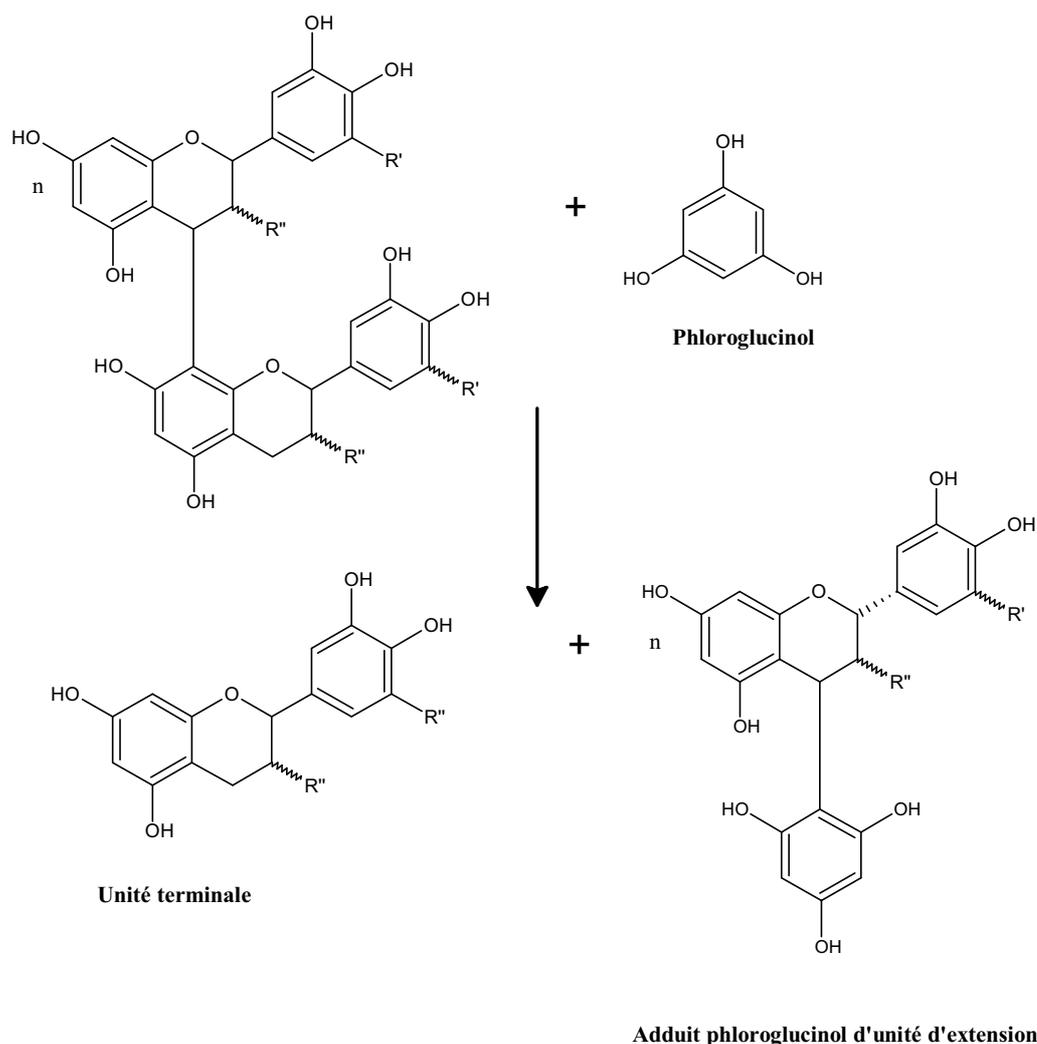


Figure 25: Principe de la réaction de phloroglucinolyse : exemple pour un dimère.

Les produits de la réaction ont été analysés au moyen du système de chromatographie Hewlett-Packard série 1100, décrit précédemment (Chapitre 2 paragraphe II). La colonne est une phase inverse Xterra RP18 (100 x 4,6 mm, 3,5 μ m) équipée d'une pré-colonne de même phase. Le solvant A est un mélange eau-acide acétique (99:1, v/v) et le solvant B méthanol. Le débit était de 1 mL/min. Vingt microlitres des échantillons ont été analysés, à température ambiante et les spectres d'absorption UV ont été enregistrés à 280 nm. Le gradient d'éluion est le suivant (Tableau 17):

Tableau 17 : Gradient d'éluion pour la détermination du DPm d'extraits de tanins de pépins et de pellicules.

Temps (min)	0	1	7	8	15	16	19	22	23
% de solvant A	95	95	92	0	0	0	0	95	95
% de solvant B	5	5	8	100	100	100	100	5	5

Grace aux coefficients d'extinction molaire spécifiques de chaque produit de réaction, les concentrations ont été calculées, exprimées en mol/L avec la formule :

$$C = \frac{\text{Aire}}{\text{Coefficient d'extinction molaire}}$$

L'identification des composés se fait par recherche de leur masse moléculaire d'ionisation spécifique (Tableau 18).

Tableau 18 : Composés formés lors de la phloroglucinylation et masses moléculaires d'ionisation spécifique.

Composés	Masses [M-H]
(-)-épigallocatechine	305
adduit (-)-épigallocatechine-phloroglucinol	565
adduit (+)-catéchine-phloroglucinol	413
adduit (+)-catéchine-phloroglucinol	413
adduit (-)-épicatéchine-phloroglucinol	413
(+)-catéchine	289
(-)-épicatéchine	289
adduit (-)-épicatéchine gallate-phloroglucinol	565
(-)-épicatéchine gallate	441

Le dosage des produits de la dégradation par CLHP en phase inverse permet le calcul du degré moyen de polymérisation (D_{Pm}), du pourcentage de prodelphinidines (% P) et du pourcentage de galloylation (% G) tels que :

$$D_{Pm} = \frac{\sum \text{Concentrations en unités terminales (flavan - 3 - ols)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension}}{\sum \text{Concentrations en unités terminales libérées (flavan - 3 - ols)}}$$

$$\% P = \frac{\sum \text{Concentrations en unités terminales (EGC)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension (EGC - P)}}{\sum \text{Concentrations en unités terminales (flavan - 3 - ols)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension}}$$

$$\% G = \frac{\sum \text{Concentrations en unités terminales (ECG)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension (ECG - P)}}{\sum \text{Concentrations en unités terminales (flavan - 3 - ols)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension}}$$

IV.3 Adaptation d'une méthode d'extraction des anthocyanes de pellicules

La méthode utilisée est celle proposée par Sriram *et al.*(1999) . Les auteurs ont étudié la cinétique de l'extraction des anthocyanes et ont constaté qu'en utilisant comme solvant le méthanol à 0,1 % d' HCl 12N, la majorité des anthocyanes était extraite après 12 h de macération. D'un point de vue pratique, les étapes sont :

- ✓ 40 mL d'une solution (0,1 % d' HCl 12N) sont ajoutés à 1 g de poudre de pellicules de raisins lyophilisées.
- ✓ Le mélange est laissé sous azote et agitation magnétique pendant 4 h à 20 °C.
- ✓ Le mélange résultant est centrifugé pendant 15 min à 5000 rpm.
- ✓ Le résidu solide est extrait à nouveau par 40 mL de la même solution pendant 12 heures et dans les mêmes conditions (azote, agitation magnétique, 20 °C).
- ✓ Le mélange est centrifugé pendant 15 min à 5000 rpm.
- ✓ Le résidu solide est extrait une troisième fois par 40 mL de solution d'extraction pendant 4 heures et dans les mêmes conditions, (azote, agitation magnétique, 20 °C) puis le milieu est centrifugé comme indiqué précédemment.
- ✓ Le mélange résultant est centrifugé pendant 15 min à 5000 rpm.
- ✓ Le résidu solide est extrait une quatrième et dernière fois, l'extraction durant ici 12 h dans les mêmes conditions (azote, agitation magnétique, 20 °C).
- ✓ Les phases liquides recueillies après chaque centrifugation ont été rassemblées, puis lyophilisées, après évaporation des solvants.

Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque échantillon de pellicules.

IV.3.1 Identification et quantification des anthocyanes par chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les anthocyanes monoglucosides (cyanidine-3-*O*-glucoside, delphinidine-3-*O*-glucoside, paeonidine-3-*O*-glucoside, malvidine-3-*O*-glucoside, petunidine-3-*O*-glucoside) et les anthocyanes acylées (paeonidine-3-*O*-glucoside, malvidine-3-*O*-glucoside) et coumaroylées (paeonidine-3-*O*-glucoside, malvidine-3-*O*-glucoside) ont été identifiées et quantifiées par CLHP-UV, en adaptant la méthode décrite par Burns *et al.* (2002). Chaque échantillon a été injecté trois fois.

Les échantillons sont préparés comme il suit : 1,5 mg d'extrait de pellicules est dissous dans 1 mL de méthanol/eau (50/50, v/v) avant injection. Les analyses ont été réalisées sur le système de chromatographie liquide haute performance Finnigan décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe I), la longueur d'onde de détection en UV-vis est de 520 nm.

La colonne utilisée est une phase inverse Agilent Nucleosil C18 (250 mm × 4 mm, 5 μm). Le débit est fixé à 1 mL/min, le volume d'injection est 20 μL, à 40°C. Le solvant A est un mélange eau-acide formique (95:5, v/v) et le solvant B acétonitrile-acide formique (95:5, v/v). Le dosage des anthocyanes se fait par une adaptation de la méthode décrite par Burns *et al.* (2002). Le gradient d'élution est présenté ci-après (Tableau 19):

Tableau 19 : Gradient d'élution pour l'identification et la quantification des anthocyanes d'extraits de pellicules.

Temps (min)	0	50	60	65	70	75
% de solvant A	95	70	20	20	95	95
% de solvant B	5	30	80	80	5	5

Les concentrations ont été exprimées par gramme de matière sèche d'extrait et en équivalent de malvidine-3-*O*-glucoside. Pour la réalisation de la gamme d'étalonnage établie à 520 nm, 6 concentrations (5, 10, 25, 50, 150, 300 mg/L) de malvidine-3-*O*-glucoside ont été utilisées et injectées trois fois chacune. Les concentrations des échantillons ont été déterminées à partir des équations de régression et les résultats ont été exprimés par gramme de poids sec. Le seuil de détection et de quantification ainsi que la répétabilité et la reproductibilité de la méthode ont été évalués selon la recommandation de la résolution OIV OENO 7/2000 (2000) (Tableau 20).

Tableau 20 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-UV.

Composés	Limite de détection	Limite de quantification	Répétabilité (n=10)	Reproductibilité (n=10)
	(mg/L)	(mg/L)	%	%
Dp	2,85	9,50	1,97	3,65
Cy	0,64	2,13	1,98	4,38
Pt	2,12	7,07	2,36	3,90
Pn	1,04	3,47	1,70	4,27
Mv	1,12	3,73	2,65	3,77

Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

Pour l'identification des composés, la CLHP a été couplée à la spectrométrie de masse sur un appareil Finnigan LCQ Deca XP équipé d'une source d'ionisation électrospray. La fenêtre d'enregistrement des spectres est comprise entre 150 et 2000 uma. Le MS fonctionnait en mode ion-positif, et la température de la source était 250°C. L'identification des composés se fait par recherche de leur masse moléculaire d'ionisation spécifique (Tableau 21).

Tableau 21 : Masses moléculaires d'ionisation spécifique des anthocyanes étudiées.

Composés	Masses [M-H ⁺]
delphinidine-3- <i>O</i> -glucoside	465
cyanidine-3- <i>O</i> -glucoside	449
petunidine-3- <i>O</i> -glucoside	479
paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside	463
malvidine-3- <i>O</i> -glucoside	493
paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside acétylé	505
malvidine-3- <i>O</i> -glucoside acétylé	535
paeonidine-3- <i>O</i> -glucoside coumaroylée	609
malvidine-3- <i>O</i> -glucoside coumaroylée.	639

Le gradient d'éluion était identique a celui décrit précédemment (Tableau 18) mais la concentration en acide formique a été diminuée; le solvant A est un mélange eau-acide formique (99:1, v/v) et le solvant B un mélange acétonitrile-acide formique (99:1, v/v).

V. ANALYSES DES VINS

Trente-et-un vins rouges des différents millésimes, ont été sélectionnés afin d'obtenir un échantillonnage des deux principaux cépages (CS et M) (Tableau 22).

Tableau 22 : Caractéristiques des vins rouges étudiés.

Origine	Cépage majoritaire	Millésime	Elevage
Pauillac	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 15 %, Petit Verdot : 2 %	1978	Barriques 98 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 15 %, Petit Verdot : 2 %	1979	Barriques 90 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 15 %, Petit Verdot : 2 %	1980	Barriques 94 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 15 %, Petit Verdot : 2 %	1981	Barriques 98 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 77 %, Cabernet Franc : 10%, Merlot : 12 %, Petit Verdot : 1%	1982	Barriques 98 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 15 %, Petit Verdot : 2 %	1983	Barriques 90 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 78 %, Cabernet Franc : 10%, Merlot : 12 %	1984	Barriques 95 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 10 %, Merlot : 12 %, Petit Verdot : 3 %	1985	Barriques 72 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 85 %, Cabernet Franc : 7 %, Merlot : 8 %	1987	Barriques 92 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 10 %, Merlot : 13 %, Petit Verdot : 2 %	1988	Barriques 78 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 75 %, Cabernet Franc : 10 %, Merlot : 13 %, Petit Verdot : 2%	1992	Barriques 72 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 80 %, Cabernet Franc : 7 %, Merlot : 13 %	1993	Barriques 63% neuves
	Cabernet-Sauvignon : 80 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 10 %, Petit Verdot : 2 %	1994	Barriques 66 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 72 %, Cabernet Franc : 9 %, Merlot : 19 %	1995	Barriques 88 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 77 %, Cabernet Franc : 10%, Merlot : 13 %	1996	Barriques 83 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 82 %, Cabernet Franc : 3 %, Merlot : 13 %, Petit Verdot : 2 %	1997	Barriques 80 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 86 %, Cabernet Franc : 2 %, Merlot : 12 %	1998	Barriques 90 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 78 %, Cabernet Franc : 4%, Merlot : 18 %	1999	Barriques 85 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 86 %, Merlot : 14 %	2000	Barriques 85 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 77 %, Cabernet Franc : 10 %, Merlot : 12 %, Petit Verdot : 1 %	2001	Barriques 90 % neuves
	Cabernet-Sauvignon : 86 %, Cabernet Franc : 2 %, Merlot : 12 %	2002	Barriques 90 % neuves
Cabernet-Sauvignon : 76 %, Cabernet Franc : 8 %, Merlot : 14 %, Petit Verdot : 2 %	2003	Barriques 94 % neuves	
Cabernet-Sauvignon : 77 %, Cabernet Franc : 10%, Merlot : 12 %, Petit Verdot : 1%	2004	Barriques 90 % neuves	
Cabernet-Sauvignon : 85 %, Cabernet Franc : 1 %, Merlot : 14 %	2005	Barriques 94 % neuves	
	1979		
	1986		
	1988		
Pomerol	100 % Merlot	1994	Barriques 66 % neuves
		1995	
		1998	
		2003	

Il s'agit de 24 vins d'un même château (Mouton Rothschild) qui se situe à Pauillac et 7 vins d'un même château (La Providence) qui se situe à Pomerol. Pour chaque vin deux bouteilles ont été utilisées pour les analyses chimiques d'une part et sensorielles d'autre part.

V.1 Analyses chimiques

Toutes les mesures de spectrophotométrie ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Uvikon 922, décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe II)

V.1.1 Indices chromatiques

La couleur du vin est définie par les densités optiques à trois longueurs d'ondes caractéristiques : 520 nm (rouge, d_{520}), 420 nm (jaune, d_{420}) et 620 nm (mauve, d_{620}), mesurées sous parcours optique de 1 mm. Ces déterminations permettent de caractériser la couleur et de calculer trois indices chromatiques : l'intensité colorante, la teinte et la composition de la couleur, indices utilisables pour la comparaison des vins.

V.1.1.1 Intensité colorante (IC) et (IC')

L'intensité colorante représente l'importance de la couleur. Elle est définie par les formules suivantes (Glories, 1984) :

$$\mathbf{(IC) = d_{520} + d_{420} \text{ et } (IC') = d_{620} + d_{520} + d_{420}}$$

V.1.1.2 Teinte (T)

La teinte correspond au niveau d'évolution de la couleur vers l'orange ; elle augmente au cours du vieillissement. Elle est définie par la formule suivante (Sudraud, 1958) :

$$\mathbf{Teinte(T) = \frac{d_{420}}{d_{520}}}$$

V.1.1.3 Composition de la couleur

La composition de la couleur montre la contribution (sous forme de pourcentage) de chacune des trois composantes à la couleur globale. Elle est définie par les formules suivantes (Glories, 1984) :

$$d620\% = \frac{d620}{IC'} \times 100 \quad d520\% = \frac{d520}{IC'} \times 100$$

$$d420\% = \frac{d420}{IC'} \times 100$$

V.1.2 Dosage des composés phénoliques

V.1.2.1 Dosage des anthocyanes

Les anthocyanes totales (At) se trouvent dans le vin sous plusieurs formes : les anthocyanes à l'état libre (Al) et les anthocyanes combinées aux tanins (Ac) dont une fraction est décolorable par le SO₂ et l'autre insensible (Ribereau-Gayon et Stonestreet, 1965).

Dans un premier temps, une solution a été préparée par addition de: 1 mL de vin, 1 mL d'éthanol à 0,1% d'acide chlorhydrique (HCl 12N) et 20 mL à 2% d'acide chlorhydrique (HCl 12N). Dans un premier tube à essai, 10 mL de la solution précédente ont été ajoutés à 4 mL d'eau distillée. Dans un deuxième tube à essai, 10 mL de la solution précédente ont été ajoutés à 4 mL de bisulfite de sodium à 15 % (solution du commerce d = 1,24 g/mL diluée au ½)

Après incubation pendant 20 min à température ambiante, l'absorbance à 520 nm est mesurée pour un parcours optique de 10 mm. La concentration a été calculée, en mg/L par la formule suivante :

$$\text{Anthocyanes (mg/L)} = 875 \times (\Delta d)$$

V.1.2.2 Dosage des tannins

Le dosage des tanins facilement extractibles est réalisé en utilisant la réaction de Bate-Smith, qui est basée sur la propriété des proanthocyanidines à se transformer, en anthocyanidines colorées par chauffage à 100° C en milieu acide, (Ribereau-Gayon et

Stonestreet, 1966). La liaison interflavane est rompue en créant une anthocyanidine. On compare la différence de coloration avec un témoin non chauffé, par spectrophotométrie à 550 nm.

Dans deux tubes à essai, ont été ajoutés 2 mL de vin dilué au 1/50, 1 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique (HCl 12N). Un des deux tubes, hermétiquement fermé, a été placé au bain marie à 100°C pendant 30 min, puis a été refroidi pendant 10 min dans la glace. Enfin, 0,5 mL d'éthanol a été ajouté dans les deux tubes. La densité optique des deux tubes a été mesurée à 550 nm par rapport à l'eau sous 1 cm de parcours optique.

La concentration a été calculée en g/L par la formule suivante :

$$\text{Tanins(g/L)} = 19,33 \times (\Delta d)$$

V.1.3 Mesures de quelques paramètres de la composition chimique du vin

V.1.3.1 pH

Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre CG825 (Schott-Gerate, Allemagne), après étalonnage (pH = 4,01 et pH = 6,87).

V.1.3.2 Acidité totale

L'acidité totale est la somme des acides titrables lorsqu'on amène le vin à pH 7 par addition d'une solution alcaline titrée (OIV, 2006).

L'acidité totale a été titrée par une solution de soude N/10 en employant comme indicateur coloré le bleu de bromothymol (BBT) qui vire du vert au bleu vert.

Pratiquement, 5 mL de vin décarboniqué ont été mélangés à 10 mL d'eau distillée et 4 à 5 gouttes de BBT à 4 g/L ont été ajoutées. Ce mélange a ensuite été titré à la soude N/10 fraîchement préparée, en ajoutant n mL jusqu'au virage coloré.

L'acidité totale (AT) exprimée en milléquivalents a été calculée comme suit :

$$\text{AT} = 20 \times n \text{ méq/L}$$

soit en acide tartrique $\text{AT} = 1,5 \times n \text{ g/L}$.

V.1.3.3 Titre Alcoométrique Volumique (TAV % vol)

Le Titre Alcoométrique Volumique a été mesuré par méthode indirecte, faisant intervenir la distillation et l'entraînement à la vapeur. Nous avons utilisé l'appareil conçu par Gibertini. Ce paramètre a été calculé en % vol à 20°C (OIV, 2006).

V.1.4 Identification et quantification des oligomères de tanins par chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à un détecteur de fluorescence.

Les analyses CLHP ont été réalisées sur le système de chromatographie liquide haute performance Finnigan décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe I).

Les échantillons de vins ont été injectés directement après avoir été filtré et chaque échantillon a été injecté trois fois. Comme dans le cas d'extraits de tanins de raisins, nous avons voulu identifier et doser : la (+)-catéchine, la (-)-épicatéchine, la (-)-épicatéchine gallate, les dimères B1, B2, B3, B4 et le trimère (T). La méthode utilisée était identique à celle décrite précédemment (Tableau 15). Par contre, le mode de détection a été modifié puisque nous avons choisi de coupler la CLHP à un détecteur de fluorescence. La détection dans l'UV des tanins n'est parfois pas assez sensible pour leur détermination. En effet, l'intérêt de disposer d'une détection fluorimétrique est l'amélioration de la limite de détection et de la quantification qui peut aller jusqu'à un facteur 10 à 15 par rapport à la détection UV (Tableau 23). De plus, le vin étant un milieu particulièrement complexe, la détection par fluorescence apporte un niveau de sélectivité supplémentaire (les anthocyanes ne sont pas fluorescents) pour l'identification précise des composés (Vinas *et al.*, 2000). Les longueurs d'excitation et d'émission ont été établies à 280 nm et à 320 nm respectivement (Carando *et al.*, 1999a ; Gómez-Alonso *et al.*, 2007).

Tableau 23 : Limite de détection et quantification des composés étudiés, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-fluorescence.

Composés	Limite de détection (mg/L)	Limite de quantification (mg/L)	Répétabilité (n =10) %	Reproductibilité (n=10) %
C	0,069	0,23	1,49	3,23
EC	0,064	0,21	1,65	2,89
B1	0,126	0,42	2,26	4,57
B2	0,138	0,46	2,53	4,02
B3	0,370	1,22	2,89	4,62
B4	0,501	1,67	2,08	3,01
T	1,120	3,74	2,25	3,34

La gamme d'étalonnage a été réalisée avec la (+)-catéchine. Six concentrations (5, 10, 25, 50, 150, 300 mg/L) ont été injectés trois fois chacune. Les concentrations des échantillons ont été déterminées à partir des équations de régression et les résultats ont été exprimés en mg/L par rapport à la concentration de (+)- catéchine.

V.1.5 Détermination du degré de polymérisation (DPm) moyen par phloroglucinolyse

Le degré de polymérisation (DPm) a été évalué par phloroglucinolyse (Kennedy *et al.*, 2001 ; Peyrot des Gachons et Kennedy, 2003 ; Drinkine *et al.*, 2005), dont le principe est rappelé précédemment (Chapitre 2, paragraphe V.1.1.2).

V.1.5.1 Préparation des échantillons de vins

Une préparation est nécessaire afin de purifier les vins et de concentrer les échantillons (Kennedy *et al.*, 2001 ; Peyrot des Gachons et Kennedy, 2003 ; Drinkine *et al.*, 2005).

Cinq millilitres de vin ont été concentrés sous pression réduite afin de retirer l'éthanol (1-2 mL). Le volume a ensuite été ajusté à 20 mL avec de l'eau distillée. Une étape de purification sur cartouche C₁₈ (12 g) (Supelco, Saint Quentin Fallavier, France) a été ensuite réalisée. Après conditionnement de deux cartouches avec du méthanol (1 v) et avec de l'eau distillée (1 v) 10 mL d'échantillon ont été déposés en tête de la colonne. Après un lavage à l'eau (50 mL), l'élution a été réalisée avec 50 mL de méthanol.

Les fractions méthanol sont associées, évaporées à sec sous pression réduite puis reprises dans 2 mL de méthanol. L'échantillon est ainsi concentré 2,5 fois par rapport au vin de départ. Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque vin.

Pour la réaction de dépolymérisation, le mélange réactionnel composé de 100 µL d'échantillon et 100 µL de réactif de phloroglucinolyse (Chapitre 2, paragraphe V.1.1.1.2) a été chauffé à 50°C pendant 20 min. Cinq volumes de la solution aqueuse d'acétate de sodium (40 mmol/L) sont ajoutés pour arrêter la réaction. Chaque réaction de phloroglucinolyse est dupliquée. Chaque échantillon a été injecté trois fois.

Les produits de la réaction ont été analysés au moyen du système de chromatographie Hewlett-Packard série 1100, décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe II). La colonne est une phase inverse Xterra RP18 (100 x 4,6 mm, 3,5 µm) équipée d'une pré-colonne de la même phase. Le débit est fixé à 1 mL/min, le volume d'injection est de 20 µL et la longueur d'onde de détection est de 280 nm. Les analyses ont été réalisées à température ambiante

(20 °C). Le solvant A était un mélange eau-acide acétique (99:1, v/v) et le solvant B du méthanol. Le gradient d'élution est le suivant (Tableau 24):

Tableau 24 : Gradient d'élution pour la détermination du DPm d'extrait de vin

Temps (min)	0	25	45	70	71	80	85
% de solvant A	95	95	80	60	100	100	5
% de solvant B	5	5	20	40	0	0	95

L'identification des composés a été possible par la recherche de leur masse moléculaire d'ionisation spécifique (Tableau 18). Le dosage des produits par CLHP en phase inverse de la dégradation permet le calcul du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de prodelphinidines (% P) et du pourcentage de galloylation (% G) (Chapitre 2, paragraphe IV. 2.4.2).

V.1.6 Identification et quantification des anthocyanes par chromatographie liquide haute performance (CLHP-UV-MS)

Les échantillons de vins ont été injectés directement après avoir été filtrés. Le protocole est le même avec celui utilisé pour les extraits de pellicules (Chapitre 2, paragraphe I.V.4).

VI. ÉVALUATION DE L'ASTRINGENCE ET DE L'AMERTUME DES EXTRAITS DE RAISINS (PÉPINS ET PELLICULES) ET DES VINS

Il existe plusieurs méthodes d'évaluation sensorielle, basées sur différents types d'épreuves. Selon l'objectif que l'on cherche à atteindre, l'animateur peut choisir des épreuves discriminatives, descriptives ou hédoniques. Mais il existe aussi des méthodes de mesures dynamiques telles que la méthode « temps-intensité » (de l'anglais « time-intensity »). Cette technique se justifie dès lors que la perception organoleptique d'un caractère sensoriel évolue en fonction du temps. C'est le cas de l'astringence et de l'amertume, dont la perception peut être ressentie plus ou moins rapidement après la mise en bouche. Cette technique a été largement utilisée dans l'évaluation de l'astringence, de l'amertume et de l'acidité des boissons et d'extraits polyphénoliques (Guinard *et al.*, 1986b ; Ishikawa et Noble, 1995 ; Noble, 1995 ; Brossaud *et al.*, 2001). Elle consiste à enregistrer la réponse de chaque individu à partir du moment où il porte l'échantillon à sa bouche, jusqu'à l'instant où la perception du caractère évalué disparaît. Les résultats apparaissent sous la forme de courbes et on peut obtenir l'intensité maximale perçue, la durée de la perception, etc. Cette méthode a pour principale contrainte de nécessiter l'équipement de la salle de dégustation avec un système informatique approprié ainsi qu'un temps d'adaptation des juges à ce type d'outil.

N'ayant pas accès à ce type de matériel, nous avons utilisé les épreuves classiques de l'analyse sensorielle, c'est-à-dire les épreuves descriptives. La méthode adoptée dans notre étude est la réalisation d'un profil sensoriel à deux descripteurs : l'amertume et l'astringence.

L'ensemble des analyses a été effectué dans la salle de dégustation de la Faculté d'Œnologie possédant les caractéristiques suivantes : endroit bien éclairé, neutre en odeurs thermostaté autour de 20°C.

VI.1 Constitution du panel de dégustateurs

Les dégustateurs (7 femmes et 8 hommes) habitués à la dégustation, ont subi un entraînement spécifique pour l'évaluation de l'amertume et de l'astringence.

VI.1.1 Entraînement des dégustateurs

Il est important d'entraîner les dégustateurs aux notions sensorielles que l'analyse doit évaluer. Huit séances d'entraînement ont été organisées au préalable afin de familiariser les juges avec les notions d'astringence et d'amertume et de définir les aptitudes de chaque

dégustateur à évaluer ces deux propriétés ainsi que leur manière d'utiliser l'échelle de notation de 0 (absence de perception) à 7 (très fortement présent) qui leur était imposée.

La première séance a été consacrée à la reconnaissance des goûts et sensations perçues. Différentes solutions aqueuses de sulfate de quinine (0,25 g/L), de sulfate d'aluminium (3 g/L), de (+)-catéchine (1 g/L), d'acide tartrique (4 g/L) ont été proposées pour définir l'amertume, l'astringence et l'acidité. Les juges ont été encouragés à définir l'amertume et l'astringence avec les termes les plus appropriés. Pendant la deuxième séance, les juges ont été entraînés à évaluer l'astringence et l'amertume des solutions modèles de sulfate d'aluminium et de sulfate de quinine à différentes concentrations. Il s'agit des concentrations suivantes :

- Pour l'amertume : 1, 5, 10, 15 et 30 mg/ L de sulfate de quinine
- Pour l'astringence : 50, 500, 1000, 2000 et 4000 mg/L de sulfate d'aluminium.

Pendant cette séance, nous n'avons pas déterminé les seuils d'astringence et d'amertume car cela ne faisait pas partie de l'objectif de notre étude. En revanche, nous avons déterminé la gamme de concentration pour laquelle le panel percevait majoritairement les sensations d'amertume et d'astringence afin de travailler au niveau supra-linéaire.

Les troisième, quatrième et cinquième séances ont été consacrées à la familiarisation des juges avec l'épreuve de classement. Différentes concentrations en sulfate de quinine et en sulfate d'aluminium considérées extrêmes (minimum et maximum) ont été proposées :

- Pour l'amertume : 5, 15 et 30 mg/ L de sulfate de quinine
- Pour l'astringence : 50, 1000, et 2000 mg/L de sulfate d'aluminium

Cependant la grande variabilité de sensibilité des juges pour le goût amer n'a pas permis de construire une échelle aussi précise que celle réalisée pour l'astringence.

Pendant la sixième séance, les juges ont du évaluer et classer l'intensité de l'astringence et celle de l'amertume des solutions mélangeant cette fois-ci sulfate de quinine et sulfate d'aluminium. Il s'agissait des solutions suivantes (Tableau 25):

Tableau 25 : Composition des échantillons.

Echantillons	Composition
1	5 mg/L SQ+50 mg/L SA
2	5 mg/L SQ+2000 mg/L SA
3	15 mg/L SQ+50 mg/L SA
4	15 mg/L SQ+2000 mg/L SA
5	30 mg/L SQ+50 mg/L SA
6	30 mg/L SQ+2000 mg/L SA

*SQ= sulfate de quinine, SA= sulfate d'aluminium

Les deux dernières séances ont été dédiées à l'évaluation globale de l'astringence et de l'amertume des solutions modèles de tanins à différentes concentrations (50, 500, 1000, 2000 et 3000 mg/L) à l'aide de notation de 0 à 7 dans le but de déterminer la répétabilité des dégustateurs au cours d'une séance puis d'une séance à l'autre.

VI.2 Constitution des échantillons

VI.2.1 Constitution des échantillons d'extraits de tanins de pépins et de pellicules

Les extraits de tanins oligomères de pépins et de pellicules étudiés, préparés selon les conditions d'extraction et de purification décrites précédemment (Chapitre 3 paragraphe IV.2) ont été utilisés pour les analyses sensorielles. L'astringence et l'amertume de tous ces échantillons ont été estimées en solution modèle (eau ultra pure ; 12% éthanol, 4 g/L acide tartrique ; pH 3,2) à 1g/L d'extrait.

VI.2.2 Constitution des échantillons de vins

Les vins ont été présentés aux dégustateurs sans aucune préparation préalable.

VI.2.3 Conditions de dégustation

La salle de dégustation est munie de postes individuels. Selon les études, les échantillons ont été présentés dans des verres codés, noirs dans le cas de grande différence de couleur ou transparents sous une lumière rouge quand les différences étaient très faibles. Les échantillons sont tous codés à l'aide de numéros à 3 chiffres choisis dans une table de nombres aléatoires. La présentation des échantillons a été réalisée de façon à éviter tout biais (Figure 26 et Tableau 26). Cinq échantillons par séance ont été proposés à l'évaluation. Des

solutions d'étalonnage de l'astringence (sulfate d'aluminium, 2 g/L) et de l'amertume (sulfate de quinine, 15 mg/L) préparés en solution modèle, ont été mises à la disposition des dégustateurs au début de chaque séance d'évaluation sensorielle.

Un volume de 40 mL d'échantillon a été présenté à chaque dégustateur. Le protocole de dégustation imposé était le suivant : « le dégustateur doit observer une pause entre chaque échantillon afin d'atténuer les effets rémanents de l'astringence des précédents produits goûtés, ainsi que la fatigue engendrée : ils doivent alors se rincer la bouche avec de l'eau et éventuellement manger un peu de pain. Ils ont, bien sur, l'obligation de recracher les produits testés, compte tenu de leur mode de préparation.

Nom :

Date :

Prénom :

Evaluation de l'amertume et de l'astringence

Des échantillons vous sont proposés. Prenez en bouche chaque échantillon pendant 5 à 10 s. Quelle est la sensation perçue après dégustation? Rincez-vous la bouche deux ou trois fois avec de l'eau entre chaque échantillon pendant 3-4 secondes. Il vous est demandé d'évaluer l'intensité de l'astringence et de l'amertume.

Astringence

échantillon	0	1	2	3	4	5	6	7
983								
206								
847								
417								
628								

Amertume

échantillon	0	1	2	3	4	5	6	7
983								
206								
847								
417								
628								

Figure 26 : Exemple d'une fiche de dégustation.

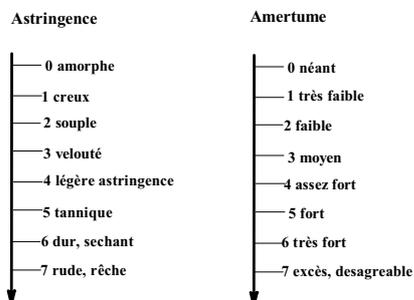


Tableau 26 : Exemple de Codage et d'ordre de présentation des échantillons lors des dégustations.

Echantillons	Codage	Ordre de présentation			
		1 ^{er} poste	2 ^{ème} poste	3 ^{ème} poste	4 ^{ème} poste
1	983	1	6	4	3
2	206	5	3	1	2
3	847	2	1	3	6
4	417	4	5	6	1
5	628	6	2	5	4

VII. ANALYSES STATISTIQUES

Les analyses statistiques sont réalisées à l'aide du logiciel Statistica 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

VII.1 Analyses statistiques sur les paramètres chimiques

Une analyse de variance à un facteur (ANOVA) a été réalisée sur les variables des différents dosages. Nous avons testé la significativité des différences de moyennes entre chaque cépage, entre chaque parcelle pour le même cépage, entre chaque millésime pour chaque cépage et chaque parcelle dans le cas d'extraits de tanins de raisins. Dans le cas des vins, nous avons testé la significativité des différences de moyennes entre cépage, entre chaque appellation et entre chaque millésime pour chaque cépage. Lorsque le test ANOVA était significatif ($p \leq 0,05$), un test post-hoc de Tukey's HSD a été réalisé pour connaître les groupes qui sont particulièrement différents les uns des autres : dans ce cas, les moyennes respectives des échantillons qui n'étaient pas significativement différentes les unes des autres constituent un groupe homogène.

Des Analyses en Composantes Principales ont été réalisées (ACP) sur les variables qui étaient significativement différentes après le test ANOVA, pour chercher une discrimination potentielle selon le cépage, la parcelle, l'appellation et le millésime sur les composés étudiés. L'ACP est une méthode statistique essentiellement descriptive, qui a pour but de représenter sous forme graphique le maximum de l'information contenue dans un tableau de données. On applique usuellement une ACP sur un ensemble de p variables aléatoires X_1, \dots, X_p caractérisant n individus. Chaque individu est alors représenté dans un espace à p dimensions par des coordonnées qui sont les valeurs prises par cet individu pour les p variables

considérées. L'ACP consiste à synthétiser l'information et visualiser les individus sur la base des nouvelles variables qui se substituent aux variables initiales. Cette méthode cherche à déterminer les axes qui expliquent le mieux la dispersion des individus. Ces axes, appelés composantes principales, sont des combinaisons linéaires des variables initiales.

VII.2 Analyses statistiques sur les dégustations

Une analyse de variance à deux facteurs (ANOVA) a été réalisée sur chaque descripteur afin de vérifier à la fois les effets juges, et les effets échantillons. Alors que le facteur échantillon est indifféremment recherché selon l'analyse, l'effet juge est à éviter. Lorsque l'effet juge est significatif, un test de classement (cluster analysis) a été réalisé dans le but d'éliminer les juges qui sont trop décalés par rapport au groupe. Après avoir vérifié que le panel était homogène un test post-hoc de Duncan a été réalisé sur les facteurs significativement différents selon les résultats de l'ANOVA ($p \leq 0,05$), pour connaître les groupes qui sont particulièrement différents les uns des autres. Pour étudier la corrélation entre les analyses chimiques et les analyses sensorielles le coefficient de corrélation Pearson a été utilisé. Il est égal à 1 dans le cas où l'une des variables est une fonction croissante de l'autre variable et à -1 dans le cas où la fonction est décroissante. Les valeurs intermédiaires renseignent sur le degré de dépendance linéaire entre les deux variables. Plus le coefficient de corrélation est proche des valeurs extrêmes -1 et 1, plus la corrélation entre les variables est forte; on emploie alors simplement l'expression « fortement corrélées » pour qualifier les deux variables. Une corrélation égale à 0 signifie que les variables sont linéairement indépendantes. Il faut noter que le coefficient de corrélation n'est pas sensible aux unités de chacune de nos variables.

**CHAPITRE 3 : ÉTUDE DES TANINS ET DES
ANTHOCYANES DES RAISINS DE BORDEAUX**

Avec 115000 hectares de vignes, dont près de 75 % en cépages rouges et presque toutes vouées à des productions de haute qualité, le vignoble bordelais est l'un des plus connus au monde, mais aussi l'un des plus étendus (Duijker et Broadbent, 1997).

Le Merlot (M) couvre à lui seul plus de 62 % des surfaces totales (CIVB, 2006): c'est le cépage du libournais par excellence (Saint-Émilion, Pomerol, Fronsac) mais il s'est largement étendu à tous les vignobles de Côtes, en particulier en Blayais-Bourgeais au-dessus de l'estuaire, en Premières Côtes de Bordeaux au-dessus de la Garonne, sur le vaste plateau de l'Entre-deux-Mers et dans les Graves, en raison de sa maturité précoce. Le Cabernet-Sauvignon (CS) est le deuxième cépage (25 %) (CIVB, 2006) le plus cultivé dans le bordelais. Il se partage surtout entre le Médoc, les Graves et l'Entre-deux-Mers, où il permet de produire, avec M les volumes les plus importants de l'appellation Bordeaux (CIVB, 2006). Le Cabernet Franc est le troisième cépage rouge (12 %), du vignoble bordelais, mais il est plutôt l'apanage du Bordeaux de la frange orientale de l'Entre-deux-Mers et du Libournais.

Les vins rouges de Bordeaux ne sont donc pas des vins des cépages mais des vins de terroirs composés de différents cépages. Tout l'art du viticulteur consiste à sélectionner les meilleures variétés (-et les meilleurs porte-greffes-) en fonction des sols, des microclimats, autant de facteurs qui sont englobés la plupart du temps dans le terme 'terroir'. Pour mieux appréhender cette notion, fortement liée à celle de typicité il est nécessaire de bien connaître

l'adaptation des cépages aux différents terroirs. Ceci est envisageable à travers l'étude des caractéristiques des raisins.

Ainsi, dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur la composition en tanins et en anthocyanes ainsi que sur la perception tannique des raisins issus de différentes parcelles bordelaises. Les résultats obtenus font l'objet de ce 3^{ème} chapitre. Plus particulièrement :

La première partie rapporte l'influence de la parcelle sur la composition des tanins et des anthocyanes des raisins ainsi que sur leur perception tannique pour les trois millésimes étudiés.

La deuxième partie de ce chapitre concerne l'influence du cépage sur la composition des tanins des raisins ainsi que sur leur perception tannique.

La troisième partie de ce chapitre concerne l'influence du cépage sur la composition des anthocyanes pour les trois millésimes étudiés.

I. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA PARCELLE SUR LA COMPOSITION EN TANINS ET EN ANTHOCYANES DES RAISINS AINSI QUE SUR LEUR PERCEPTION TANNIQUE POUR TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008)

Un terroir viticole est défini comme un écosystème, dans lequel la vigne est en interaction avec les facteurs naturels de l'environnement, comme le climat et le sol (Van Leeuwen et Seguin, 2006). Le sol, le climat et le cépage sont considérés comme les facteurs principaux dans l'expression du terroir (Van Leeuwen *et al.*, 2004). Seguin (1986) inclut aussi dans la définition de terroir les facteurs humains comme les techniques viticoles et œnologiques. Il est difficile d'étudier l'effet de tous les paramètres du terroir dans une seule expérimentation. Certains auteurs ont évalué l'impact d'un de ces paramètres sur la qualité du raisin : le climat (Huglin et Schneider, 1998 ; Jones et Davis, 2000), le sol (Van Leeuwen et Seguin, 1994), le cépage (Huglin et Schneider, 1998 ; Chira *et al.*, 2009), le porte-greffe (May, 1997). Les effets du régime hydrique et de la nutrition azotée de la vigne, liés au type de sol, ont été aussi étudiés pour le Cabernet-Sauvignon (Chone *et al.*, 2001a) et le Merlot (Tregoat *et al.*, 2002). D'autres études ont examiné les effets combinés des paramètres du terroir : le sol et le climat (Duteau *et al.*, 1981), et le sol, le climat et le cépage (Van Leeuwen *et al.*, 2004). L'influence des sols du vignoble de Bordeaux sur la maturation du raisin a aussi été étudié (Duteau *et al.*, 1981 ; Van Leeuwen et Seguin, 1994 ; Tregoat *et al.*, 2002). Les vignobles de Bordeaux peuvent varier en taille (de quelques hectares à plus de 100 hectares), en cépages et en types de sols. La qualité des raisins varie d'une parcelle à l'autre, selon le type de sol, la topographie, le cépage, l'âge des vignes et les pratiques viticoles. Une recherche récente (Van Leeuwen *et al.*, 2008) sur les sols des crus prestigieux de Bordeaux a révélé leurs effets sur le rendement et sur la qualité des raisins.

Considérant l'importance des tanins condensés et des anthocyanes pour la qualité organoleptique d'un vin, la réputation des vins rouges de Bordeaux ainsi que l'absence de donnée publiée sur l'effet des parcelles du bordelais sur la composition en tanin et en anthocyanes des raisins, les objectifs de notre étude étaient les suivants :

- évaluer la composition en proanthocyanidines de raisins rouges (CS et M) représentatifs de la diversité du vignoble bordelais.
- évaluer l'influence de la composition en proanthocyanidines des raisins du bordelais sur la perception tannique.

- déterminer la composition en anthocyanes de raisins rouges (CS et M) représentatifs de la diversité du vignoble bordelais.
- relier ces différents paramètres à l'influence potentielle du sol et du millésime.

I.1 Effet de la parcelle sur la composition en tanins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)

I.1.1 Composition d'extraits de tanins de raisins pour trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)

Les monomères (C, EC et ECG) et les procyanidines oligomères (dimères: B1, B2, B3, B4 et le trimère : T) ont été identifiés et quantifiés à l'aide de la CLHP-UV (Figure 27) dans les extraits de tanins de pépins et de pellicules obtenus à partir des raisins à maturité, pour les millésimes 2006, 2007 et 2008. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 27 pour les extraits de raisins de CS et dans le Tableau 28 pour les extraits des raisins de M.

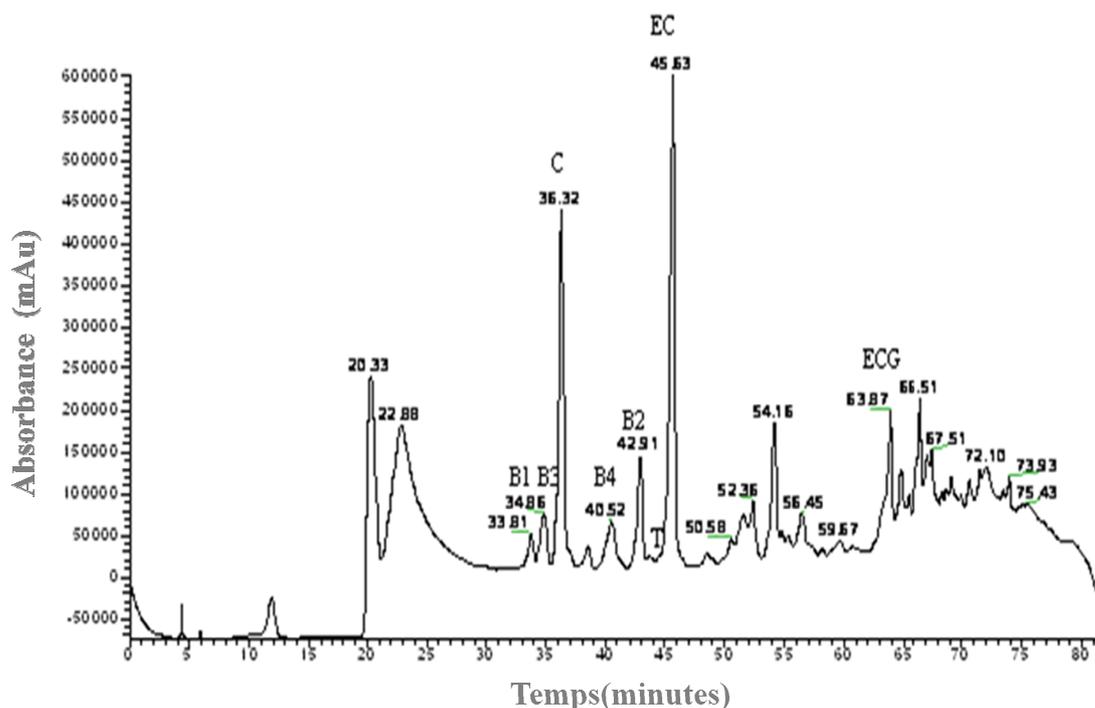


Figure 27 : Chromatogramme établi par CLHP-UV en phase inverse pour un extrait de tanins après extractions liquide/liquide de pépins de raisin.

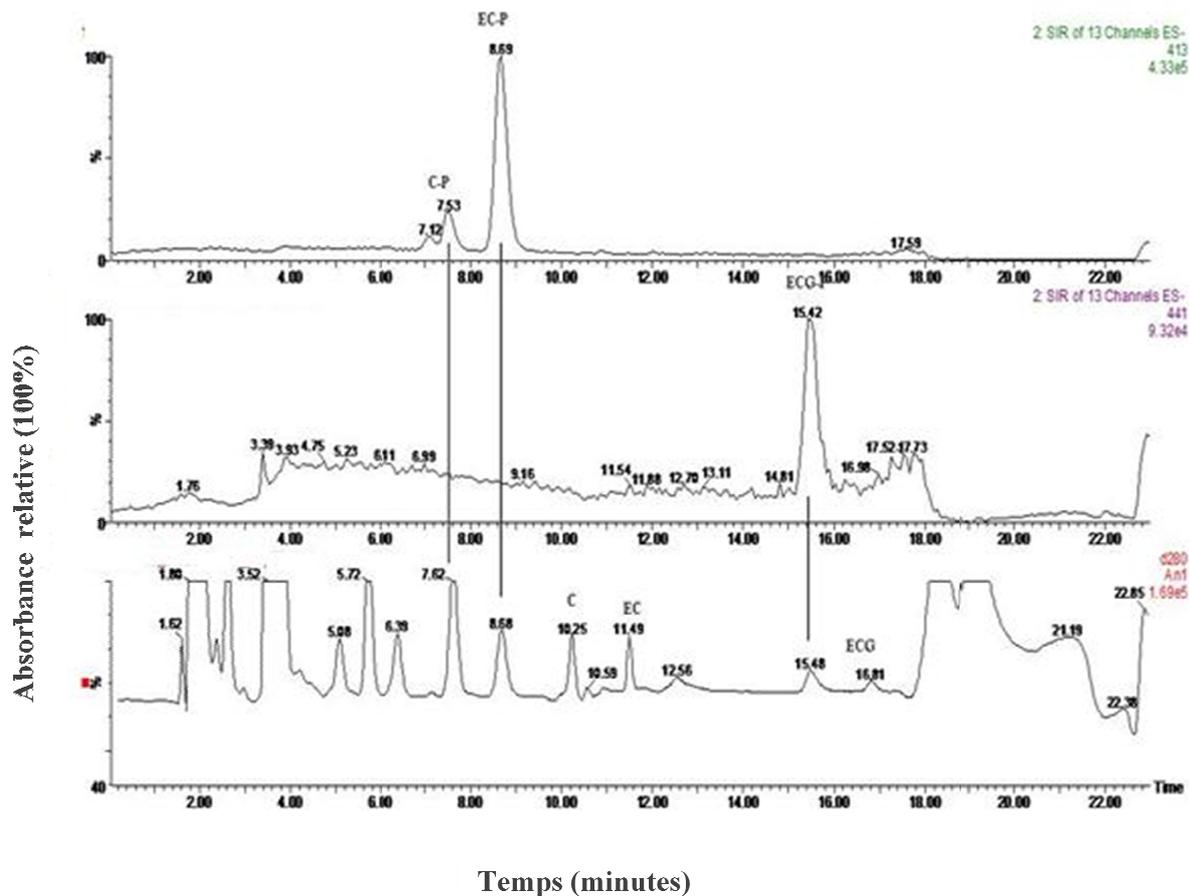


Figure 28 : Chromatogramme établi par CLHP-UV-SM en phase inverse d'extrait des tanins après extractions liquide/liquide de pépins pour la détermination du DPM, du % G et du %P.

Le pourcentage de galloylation, (% G), le pourcentage de prodelphinidines (% P), ainsi que le degré moyen de polymérisation (DPM) des procyanidines des extraits de tanins de pellicules et de pépins ont été également déterminés pour les trois millésimes à l'aide de CLHP-SM (Figure 28). Les valeurs obtenues sont présentées dans les Tableaux 29 et 30 pour les extraits de raisins de CS et de M.

Les concentrations en flavan-3-ols des extraits de pellicules indépendamment du cépage (Tableaux 27 et 28) se sont révélées plus faibles que celles des extraits de pépins, en accord avec les données de la littérature (Cheynier *et al.*, 1998). Le dimère B4 n'a pas été détecté dans les extraits de pellicules, ce qui avait également été rapporté pour des raisins noirs et blancs (De Freitas et Glories, 1999 ; Mateus *et al.*, 2001 ; Monagas *et al.*, 2003).

Le profil des procyanidines pour les extraits de pellicules diffère de celui des extraits de pépins par un % G plus faible et par un DPm plus élevé (Tableaux 29 et 30). Ces résultats sont en accord avec les résultats d'autres auteurs montrant que le DPm d'extraits de pépins varie entre 2,7 et 18,6 (Sun *et al.*, 1999b ; Monagas *et al.*, 2003 ; Vidal *et al.*, 2003). Cependant, il faut noter pour les extraits de tanins de pellicules que le DPm peut varier de façon très importante (11 à 83) en fonction de la méthode d'extraction appliquée, du cépage et des conditions climatiques (Souquet *et al.*, 1996 ; Sun *et al.*, 1999b).

Tableau 27 : Composition en tanins oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de CS issus des différentes parcelles pour les trois millésimes.

Millésime	Extraits de pépins*										Extraits de pellicules**					
	P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS	P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS	P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS	
C	2006	8,546±1,330 a	13,342±0,560 a	6,248±1,890 b	4,745±0,980 c	9,460±0,780 a	0,020±0,010 a	0,129±0,050 b	0,103±0,020 c	0,212±0,150 d	0,170±0,130 e					
	2007	6,678±0,040 a	2,876±0,010 b	15,332±1,550 c	20,951±0,980 d	41,240±4,511 e	0,292±0,001 a	1,383±0,046 b	0,592±0,037 c	0,476±0,037 d	1,067±0,008 e					
	2008	4,730±0,289 a	3,196±0,046 ab	3,694±1,453 ab	3,082±0,086 a	4,368±0,555 ab	0,097±0,001 a	0,034±0,002 b	0,022±0,012 c	0,064±0,001 d	0,007±0,000 e					
EC	2006	2,722±0,750 a	6,768±0,990 b	1,447±0,080 c	6,799±0,050 b	8,094±0,450 d	0,016±0,001 a	0,111±0,001 b	0,113±0,002 c	0,119±0,011 d	0,128±0,012 e					
	2007	4,448±0,023 ab	1,871±0,028 b	7,144±0,760 a	6,003±0,010 a	23,247±2,650 c	2,026±0,014 a	0,684±0,012 b	0,248±0,002 c	0,060±0,003 d	0,105±0,004 e					
	2008	2,057±0,557 a	2,094±0,020 ab	1,664±0,630 a	1,401±0,303 a	3,129±0,254 b	0,087±0,010 d	0,019±0,009 a	0,019±0,003 a	0,043±0,000 c	0,014±0,000 b					
EGG	2006	0,202±0,050 a	0,581±0,077 b	0,463±0,011 c	0,428±0,013 c	0,676±0,011 d	ND	ND	ND	ND	ND					
	2007	1,258±0,030 a	2,771±0,04 b	2,364±0,060 c	2,327±0,070 c	2,681±0,050 b	ND	ND	ND	ND	ND					
	2008	0,322±0,285 a	0,131±0,056 a	0,146±0,055 a	0,176±0,082 a	0,155±0,020 a	ND	ND	ND	ND	ND					
B1	2006	3,698±0,003 a	4,677±0,077 a	3,128±0,102 b	4,767±0,022 c	5,660±0,036 c	0,001±0,000 a	0,103±0,001 b	0,034±0,003 c	0,005±0,001 d	0,023±0,001 e					
	2007	0,362±0,016 ab	0,200±0,012 a	0,416±0,029 ab	2,033±0,150 c	0,551±0,015 b	0,037±0,001 a	0,131±0,018 b	ND	ND	ND					
	2008	0,090±0,020 a	0,028±0,016 a	0,068±0,025 a	0,102±0,079 a	0,240±0,039 b	0,035±0,000 a	0,037±0,002 b	0,027±0,002 c	0,111±0,001 d	0,139±0,002 e					
B2	2006	0,768±0,384 a	1,781±0,891 b	0,665±0,007 a	1,441±0,720 c	0,747±0,374 a	ND	ND	ND	ND	ND					
	2007	2,592±0,024 a	1,882±1,724 ab	0,801±0,188 b	10,711±0,161 c	17,648±0,200 d	ND	ND	ND	ND	ND					
	2008	0,905±0,009 a	0,675±0,010 a	0,714±0,156 a	0,669±0,055 a	1,871±0,224 b	ND	ND	ND	ND	ND					
B3	2006	1,092 ± 0,492 a	1,944±0,660 b	1,623 ± 0,165 a	1,070±0,135 b	1,766± 0,133 c	0,120±0,011 a	0,060±0,001 b	0,190±0,002 c	0,040±0,001 d	0,010±0,002 e					
	2007	0,415±0,210 a	0,211±0,110 a	0,753±0,430 b	1,999±0,960 c	4,998±2,540 d	0,183±0,001 a	6,799±0,032 d	0,202±0,008 ab	0,094±0,002 c	0,232±0,002 b					
	2008	0,190±0,135 a	0,015±0,006 ab	0,019±0,003 a	0,097±0,016 ab	0,027±0,005	0,178±0,000 a	0,193±0,020 b	0,247±0,051 c	0,054±0,001 d	0,119±0,007 e					
B4	2006	0,451±0,070 a	0,637±0,004 a	0,275±0,065 a	0,171±0,005 a	0,256±0,002 a	ND	ND	ND	ND	ND					
	2007	1,436±0,030 a	0,797±0,014 b	2,410±0,350 c	5,882±0,146 d	8,183±0,123 e	ND	ND	ND	ND	ND					
	2008	2,282±0,608 a	1,985±0,156 a	2,432±0,295 a	1,468±0,947 a	2,368±0,998 a	ND	ND	ND	ND	ND					
T	2006	1,001±0,240 a	0,329±0,080 b	4,263±0,049 c	2,472±0,030 d	3,423±0,139 e	ND	0,010±0,001	ND	Tr*	Tr*					
	2007	ND	ND	ND	0,265±0,020 a	0,191±0,010 b	ND	ND	ND	ND	ND					
	2008	0,047±0,004 a	0,220±0,003 bc	0,209±0,008 c	0,125±0,034 b	ND	ND	ND	ND	ND	ND					

Les valeurs sont les moyennes de deux répétitions; unités mg/g matière sèche ; ± écart type de la moyenne ; ND, non détecté ; Tr, traces (< 0,001). *ANOVA facteur parcelle pour les pépins, **ANOVA facteur parcelle pour les pellicules ; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes (p ≤ 0,05).

Tableau 28 : Composition en tanins oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de M issus des différentes parcelles pour les trois millésimes.

Millésime	Extraits de pépins*										Extraits de pellicules**					
	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M	
C	2006	3,388±1,110 ab	10,572±2,340 c	4,379±1,560 a	2,602±1,970 b	4,313±0,890 ab	0,231±0,010 a	0,040±0,002 b	0,350±0,010 c	0,330±0,030 d	0,610±0,120 e	0,149±0,020 b	0,691±0,010 d	0,065±0,001 a	0,059±0,003 a	0,252±0,012 c
	2007	9,044±0,099 a	8,484±0,054 a	10,426±0,080 ab	14,604±0,960 b	14,362±0,140 b	0,032±0,006 a	0,018±0,003 b	0,020±0,000 c	0,017±0,000 d	0,026±0,002 e	0,021±0,001 a	0,032±0,001 b	0,006±0,001 c	0,025±0,002 d	0,072±0,003 e
	2008	3,258±0,077 ab	4,033±0,893 bc	2,966±1,054 ab	3,632±0,197 c	5,036±0,067 a	0,084±0,000 a	0,154±0,004 b	0,721±0,024 c	0,717±0,030 c	0,727±0,017 c	0,010±0,001 a	0,014±0,000 a	0,014±0,000 a	0,007±0,000 b	0,032±0,006 c
EC	2006	2,411±0,430 a	3,556±0,980 a	10,101±1,120 b	9,563±2,100 b	3,798±1,870 a	ND	ND	ND	ND	ND	0,010±0,001 a	0,014±0,000 a	0,014±0,000 a	0,007±0,000 b	0,032±0,006 c
	2007	11,077±0,030 a	9,723±0,070 a	10,420±1,150 ab	11,019±0,825 b	11,156±1,240 b	0,024±0,001 d	0,002±0,001 b	0,021±0,002 c	0,013±0,003 a	0,015±0,001 a	ND	ND	ND	ND	ND
	2008	3,504±0,033 a	3,221±0,236 a	2,718±0,983 a	2,787±0,832 a	3,596±0,261 a	ND	ND	ND	ND	ND	0,010±0,001 a	0,014±0,000 a	0,014±0,000 a	0,007±0,000 b	0,032±0,006 c
ECC	2006	0,277±0,004 a	0,155±0,003 a	2,429±0,008 c	0,702±0,022 b	0,176±0,001 a	0,024±0,001 d	0,002±0,001 b	0,021±0,002 c	0,013±0,003 a	0,015±0,001 a	ND	ND	ND	ND	ND
	2007	1,075±0,014 a	0,575±0,010 b	8,107±0,020 e	2,656±0,090 d	0,697±0,010 b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2008	0,204±0,009 ab	0,377±0,062 b	0,223±0,081 ac	0,084±0,022 c	0,317±0,050 ab	0,024±0,001 d	0,002±0,001 b	0,021±0,002 c	0,013±0,003 a	0,015±0,001 a	ND	ND	ND	ND	ND
B1	2006	3,356±0,049 c	2,897±0,410 a	4,952±0,068 d	1,608±0,020 b	3,035±0,030 a	0,024±0,001 d	0,002±0,001 b	0,021±0,002 c	0,013±0,003 a	0,015±0,001 a	ND	ND	ND	ND	ND
	2007	0,518±0,038 a	0,576±0,041 ab	0,624±0,050 b	0,624±0,050 b	0,849±0,042 c	ND	ND	ND	ND	ND	0,091±0,004 a	0,059±0,004 b	0,045±0,001 c	0,078±0,001 d	0,066±0,000 b
	2008	1,598±0,015 a	0,092±0,002 a	0,144±0,086 a	0,106±0,020 a	0,220±0,020 a	0,091±0,004 a	0,059±0,004 b	0,045±0,001 c	0,078±0,001 d	0,066±0,000 b	ND	ND	ND	ND	ND
B2	2006	0,846±0,423 a	0,70±0,550 a	1,922±0,963 c	1,708±0,854 b	0,847±0,424 a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2007	4,670±0,040 a	3,818±0,091 b	4,209±0,121 c	1,002±0,082 d	5,190±0,138 e	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2008	0,074±0,001 a	1,216±0,751 b	1,104±0,507 b	0,741±0,020 ab	0,883±0,012 ab	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B3	2006	0,545±0,072 ab	1,342±0,269 d	0,767±0,834 b	0,165±0,383 c	0,478 ± 0,239 a	0,010±0,000 a	0,030±0,001 b	ND	ND	0,019±0,001 ab	0,010±0,000 a	0,030±0,001 b	ND	ND	0,019±0,001 ab
	2007	0,949±0,480 a	0,926±0,480 a	1,044±0,560 a	1,872±0,950 c	1,108±0,030 b	0,056±0,003 a	1,690 ±0,110 d	ND	0,231±0,002 b	0,445±0,011 c	0,056±0,003 a	1,690 ±0,110 d	ND	0,231±0,002 b	0,445±0,011 c
	2008	0,074±0,001 ab	0,109±0,009 b	0,048±0,014 a	0,030±0,002 a	0,063±0,002 ab	0,056±0,002 a	0,134±0,048 d	0,088±0,006 c	0,056±0,002 a	0,047±0,002 b	0,056±0,002 a	0,134±0,048 d	0,088±0,006 c	0,056±0,002 a	0,047±0,002 b
B4	2006	0,280±0,002 a	0,278±0,005 a	0,891±0,014 b	1,648±0,034 c	0,266±0,008 a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2007	2,924±0,150 c	2,642±0,015 bc	2,120±0,095 a	2,410±0,100 ab	3,648±0,145 d	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2008	1,663±0,013 b	2,254±0,095 a	3,281±1,164 a	2,559±0,022 a	2,425±0,034 a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
T	2006	0,598±0,025 a	1,597±0,016 d	0,685±0,068 c	0,595±0,073 a	0,428±0,040 b	0,035±0,001	ND	Tr	ND	ND	0,035±0,001	ND	Tr	ND	ND
	2007	9,046±0,058 d	0,080±0,006 ab	0,026±0,008 a	8,093±0,028 c	0,137±0,010 b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	2008	0,452±0,025 a	0,094±0,003 b	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Les valeurs sont les moyennes de deux répétitions; unités mg/g matière sèche ; ± écart type de la moyenne ; ND, non détecté ; Tr, traces (< 0,001). *ANOVA facteur parcelle pour les pépins, **ANOVA facteur parcelle pour les pellicules; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes (p ≤ 0,05)

Tableau 29 : Degré moyen de polymérisation (D_{Pm}), pourcentage de galloylation (% G), pourcentage des prodelphinidines (% P) des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de CS pour les trois millésimes.

	Millésime	Extraits de pépins*					Extraits de pellicules**				
		P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS	P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS
D_{Pm}	2006	4,4 a	2,7 b	3,8 c	2,5 b	4,7 a	15,7 a	25,1 b	13,8 c	27,4 d	27,7 e
	2007	3,8 a	3,9 b	7,2 c	8,8 d	4,1 e	29,4 a	15,7 b	48,8 c	7,8 d	31,9 e
	2008	2,2 ab	2,5 a	3,3 c	4,8 b	3,6 a	19,5 bc	24,5 cd	30,0 d	14,1 ab	11,3a
% G	2006	17,9 a	15,9 b	26,7c	11,6d	21,4e	1,4 a	4,6 d	2,7 b	2,0 c	2,8 b
	2007	50,1 a	46,5 b	51,3 c	11,6 d	16,1 e	2,2 a	2,5 b	9,4 c	4,2 d	3,5 e
	2008	11,0 a	22,7 b	19 b	41,7 c	28,1 b	3,2 bc	3,9 c	3,1 b	1,3 a	1,8 a
% P	2006	/	/	/	/	/	3,9 a	14,5 b	15,1 c	5,8 d	11,6 e
	2007	/	/	/	/	/	18,2 a	19,4 a	4,3 b	11,9 c	2,5 b
	2008	/	/	/	/	/	21,5 a	29,3 c	27,0 bc	24,2 ab	15,6 d

*ANOVA facteur parcelle pour les pépins, **ANOVA facteur parcelle pour les pellicules; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Tableau 30 : Degré moyen de polymérisation (D_{Pm}), pourcentage de galloylation (% G), pourcentage des prodelphinidines (% P) des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules de M pour les trois millésimes.

	Millésime	Extraits de pépins*					Extraits de pellicules**				
		P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M
D_{Pm}	2006	2,5 a	2,2 a	2,6 b	2,2 b	2,6 c	16,3 a	15,7 a	27,1 b	26,3 b	35,4 c
	2007	3,5 a	2,8 d	3,3 a	2,3 c	2,0 b	4,3 b	13,1 a	22,4 c	24,2 d	11,7 a
	2008	3,6 ab	2,4 ab	3,2 ab	2,8 ab	3,3 b	10,7 c	14,9 a	27,0 b	16,8 a	25,3 b
% G	2006	5,0 a	4,1 d	9,1 c	10,9 b	21,3 ab	1,0 d	2,4 a	0,4 b	0,8 c	2,4 a
	2007	48,7 c	34,2 a	46,5 a	17,0 a	20,3 b	1,3 a	1,4 a	1,8 a	2,3 c	0,2 b
	2008	28,1 b	17,7 a	18 a	14,3 a	22 a	1,3 a	1,2 b	1,1 ab	0,5 b	1,6 a
% P	2006	/	/	/	/	/	2,4 a	3,8 d	0,7 c	2,7 b	2,5 ab
	2007	/	/	/	/	/	4,0 b	7,8 d	2,9 ab	2,7 a	0,6 c
	2008	/	/	/	/	/	8,2 a	14,0 b	7,6 a	11,1 ab	12,1 ab

*ANOVA facteur parcelle pour les pépins, **ANOVA facteur parcelle pour les pellicules; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

I.1.2 Extraits des raisins de Cabernet-Sauvignon

Les variables des Tableaux 27 et 29 ont été soumises à une analyse de variance (ANOVA) pour étudier l'influence de la parcelle sur les caractéristiques des procyanidines (composition en tanins oligomères, DPm, % G, %P) dans le cas des extraits de pépins et de pellicules.

I.1.2.1 Extraits de pépins de Cabernet-Sauvignon

Un effet significatif de la parcelle ($p \leq 0,05$) a été observé sur les teneurs en monomères (C, EC, ECG), en dimères (B1, B2, B3), en trimère (T) ainsi que sur le DPm et le % G pour le millésime 2006. Pour le millésime 2007, la parcelle a montré une influence significative ($p \leq 0,05$) sur les monomères (C, EC, ECG), les dimères (B1, B2, B3, B4), le trimère (T), le DPm et sur le % G. En 2008, parmi les parcelles des différences significatives ($p \leq 0,05$) ont été observées sur les concentrations en monomères (C, EC), en dimères (B1, B2, B3), en trimère (T) ainsi que sur le DPm et le % G pour ($p \leq 0,05$), (Tableaux 27 et 29). Ces observations montrent l'importance de l'influence de la parcelle et du millésime sur la variation de la composition en tanins des raisins. Comme nous l'avons décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe IV), chaque parcelle représente un type de sol. La texture du sol a une influence importante sur le développement de la vigne et par conséquent sur les caractéristiques des raisins.

Tavernaraki (1999) a démontré l'influence des caractéristiques parcellaires (sol, mésoclimat, alimentation hydrique de la vigne) sur les teneurs des anthocyanes et des tanins pour les raisins de la région de Naoussa. Huglin a mis en évidence une relation entre le taux d'argile du sol et le niveau moyen de l'astringence du vin (1986). Au cours de leurs travaux sur la composition en tanins et en anthocyanes de raisins du bordelais cultivés sur des sols Sablo-argileux, Argileux, et Sableux, Chone *et al.* (2001b) ont constaté que les vins issus des sols Sablo-argileux se caractérisaient par des teneurs fortes en tanins.

Dans le but de préciser sur quelles variables le type de sol et le millésime affectent la composition en tanins des raisins, les données correspondant à chaque millésime ont été combinées et soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1 étant le type de sol (Limono-argileux, Sablo-limoneux 1, Limono-sableux, Sablo-limoneux 1, Limoneux) et le facteur 2 le millésime (2006, 2007 et 2008) (Tableaux 31 et 32).

Tableau 31 : Effet du type de sol et du millésime sur les extraits de tanins de pépins de CS.

Variable	Extraits de pépins de CS							
	Type de sol*					Millésime**		
	LIMARG n=3	SABLIM 1 n=3	LIMSAB n=3	SABLIM 2 n=3	LIM n=3	2006 n=5	2007 n=5	2008 n=5
C	6,65 ± 0,62 a	6,47 ± 1,98 a	8,42 ± 2,03 a	9,60 ± 3,30 a	18,35 ± 6,60 b	8,47 ± 0,66 a	17,42 ± 3,02 b	3,81 ± 0,14 c
EC	3,07 ± 0,41 a	3,58 ± 0,92 a	3,41 ± 1,07 a	4,73 ± 0,97 a	11,49 ± 4,20 b	5,17 ± 0,58 a	8,54 ± 1,69 b	2,07 ± 0,13 c
ECG	0,59 ± 0,13 b	1,16 ± 0,47 a	0,99 ± 0,40 ac	0,98 ± 0,40 bc	1,17 ± 0,44 a	0,47 ± 0,04 a	2,28 ± 0,14 b	0,19 ± 0,04 c
Somme des monomères	10,32 ± 0,84 a	11,21 ± 2,43 a	12,83 ± 2,85 a	15,30 ± 3,60 ab	31,02 ± 8,47 b	14,11 ± 1,48 a	28,23 ± 5,63 c	6,07 ± 0,35 b
B1	1,38 ± 0,43 a	1,64 ± 0,88 ab	1,20 ± 0,56 a	2,30 ± 0,78 b	2,15 ± 1,01 b	4,39 ± 0,20 a	0,71 ± 0,15 b	0,11 ± 0,02 c
B2	1,42 ± 0,33 a	1,45 ± 0,22 a	0,73 ± 0,03 a	4,27 ± 1,86 ab	6,75 ± 3,15 b	1,08 ± 0,97 a	6,73 ± 1,45 b	0,99 ± 0,11 a
B3	0,57 ± 0,05 a	0,72 ± 0,35 a	0,80 ± 0,27 a	1,05 ± 0,32 a	2,26 ± 0,84 b	1,49 ± 0,08 a	1,68 ± 0,47 a	0,07 ± 0,02 b
B4	1,39 ± 0,31 ab	1,14 ± 0,25 a	1,71 ± 0,41 ab	2,50 ± 0,99 ab	3,60 ± 1,37 b	0,36 ± 0,04 a	3,74 ± 0,76 b	2,11 ± 0,16 c
Somme des dimères	4,76 ± 0,28 a	4,95 ± 0,84 a	4,44 ± 0,28 a	10,12 ± 2,58 ab	14,76 ± 4,00 b	7,32 ± 0,33 a	12,86 ± 1,14 b	3,28 ± 0,24 a
T	0,52 ± 0,34 a	0,27 ± 0,04 a	2,23 ± 1,20 b	0,95 ± 0,44 ab	1,20 ± 0,64 b	2,29 ± 0,39 a	0,23 ± 0,01 b	0,15 ± 0,02 b
DPm	3,50 ± 0,38 a	3,03 ± 0,25 a	4,77 ± 0,70 b	5,37 ± 1,06 b	4,13 ± 0,18 ab	3,62 ± 0,24 a	5,56 ± 0,54 b	3,28 ± 0,34 a
% G	26,33 ± 4,89 a	28,37 ± 5,36 a	32,33 ± 5,62 a	21,63 ± 5,79 a	21,86 ± 2,04 a	18,70 ± 1,37 a	35,15 ± 4,68 b	24,50 ± 1,93 a

LIMARG, Limono-argileux ; SABLIM, Sablo-limoneux ; LIMSAB, Limono-sableux, LIM, Limoneux *ANOVA facteur sol
 **ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes de n échantillons ; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

Tableau 32 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pépins de CS.

Composition en tanins	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
C	17,188	0,00000	4,969	0,00221
EC	13,635	0,00003	8,029	0,00006
ECG	218,683	0,00000	4,121	0,00649
Somme des monomères	19,364	0,00000	5,902	0,00071
B1	393,930	0,00000	9,752	0,00001
B2	17,172	0,00000	5,430	0,00125
B3	15,005	0,00001	6,572	0,00032
B4	18,748	0,00000	3,581	0,01317
Somme des dimères	13,438	0,00003	5,546	0,00109
T	51,801	0,00000	5,482	0,00117
DPm	8,166	0,00099	5,512	0,00113
%G	14,226	0,00002	4,612	0,00346

L'interprétation de l'ANOVA permet d'observer des différences significatives globales pour les deux critères sur chaque variable étudiée (Tableaux 31 et 32).

Afin de mieux visualiser si ces différences entre les variables pourraient discriminer les types de sols et les millésimes, d'autres ACP ont alors été réalisées. La représentation des ACP fait apparaître les remarques suivantes : les types de sols ne sont pas discriminés en fonction de leur composition en tanins (Figure 29). Le profil de la composition en tanins montre une dispersion des échantillons plutôt dans la partie gauche de la première et dans la partie base de la deuxième composante principale, quel que soit le type du sol. Nous observons que le millésime influence plus significativement toutes les variables étudiées que le type du sol (Tableau 32). Ainsi, l'effet significatif du millésime domine celui du sol sur la composition en tanins.

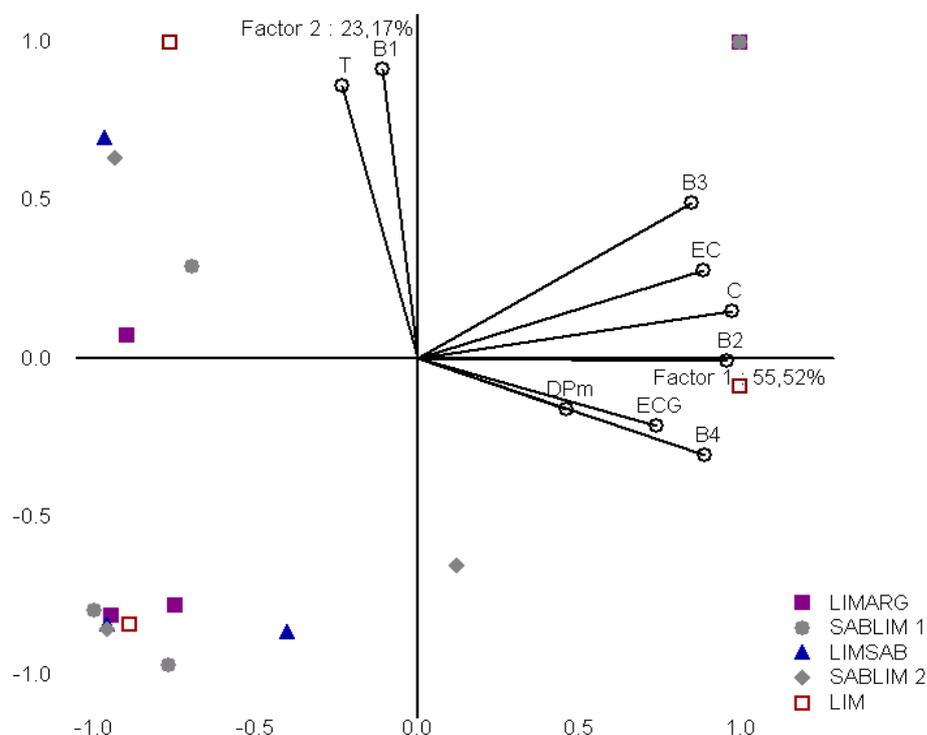


Figure 29 : Représentation ACP des individus (LIMARG, SABLIM 1, LIMSAB, SABLIM 2, LIM) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins CS).

Cependant, le Tableau 31 indique que l'extrait issu du sol Limoneux est caractérisé par les teneurs les plus fortes en C (18,35 mg/g), EC (11,49mg/g), et en dimère, B3 (2,26 mg/g) dans notre expérimentation. De plus les extraits issus du sol Limono-sableux et du sol

Limoneux présentent la concentration la plus élevée en T (2,23 mg/g et 1,20 mg/g respectivement).

En revanche, les millésimes sont assez bien discriminés selon la composition en tanins des extraits de pépins. Les trois premières composantes principales rassemblent 86,67 % de la variance totale. Le premier axe représente 49,66 % de la variance totale et le deuxième 23,40 %. Les informations optimales sont données par le plan défini par la première et la deuxième principale composante (Figure 30).

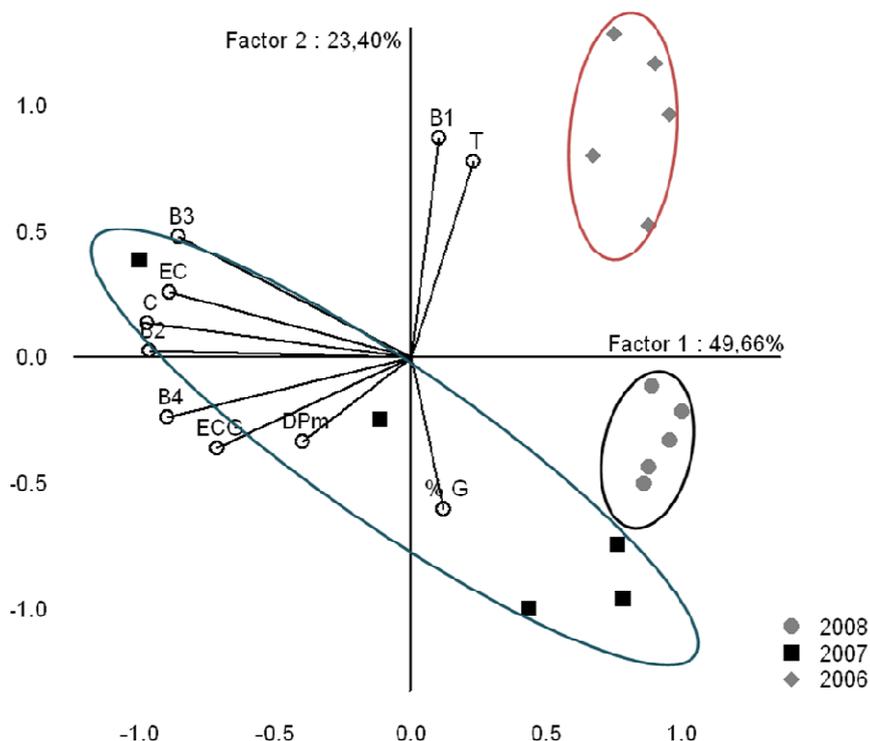


Figure 30 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins CS).

Les variables C, EC, ECG, B2, B3, B4 sont fortement négativement corrélées avec le premier axe. Le deuxième axe oppose les variables B1 et T (corrélées fortement positivement) à la variable % G (corrélée fortement négativement).

Pour le millésime 2006, les échantillons se situent dans la partie droite de la première composante principale car ils montrent des concentrations élevées en B1 et en T. Pour le millésime 2007, les échantillons montrent une grande variabilité et sont plutôt dispersés dans la partie négative de la deuxième composante. Les données de ce millésime contribuent à une bonne corrélation avec les teneurs en C, EC, B2, B4 ainsi qu'avec le DPm. Les échantillons

de l'année 2008 sont concentrés dans la partie droite de la première et basse de la deuxième composante principale car ils ont une faible corrélation avec C, EC, ECG, B2, B3, B4 et DPm.

En 2008 les teneurs en monomères de tanins (6,07 mg/g) sont les plus faibles. En 2007 les extraits de tanins de pépins sont caractérisés par des teneurs en monomères (28,23 mg/g), dimères (12,86 mg/g) ainsi que par un DPm (5,56) et un % G (35,15 %) plus élevés comparativement à ceux de 2006 et 2008 (Tableau 31).

Cette discrimination des millésimes peut être due aux différentes conditions climatiques pendant la maturation du raisin (Chapitre 2, paragraphe IV.1). Les trois millésimes sont différenciés entre eux par la durée d'ensoleillement et le niveau de stress hydrique observés de mai à août. Le rayonnement solaire ainsi que la température jouent un rôle important sur la photosynthèse et sur l'ensemble des réactions du métabolisme. Les précipitations agissent sur la croissance et la longueur du cycle. Le millésime 2006 est caractérisé par un fort stress hydrique pendant une durée assez longue qui a pu moduler la constitution des raisins. De plus, une pluviosité importante et une température fraîche durant la période de maturation favorisaient une concentration élevée en tanins au niveau des pépins.

I.1.2.2 Extraits de pellicules de Cabernet-Sauvignon

Parmi les variables étudiées, des différences significatives ($p \leq 0,05$) entre les cinq parcelles de CS (Tableaux 27 et 29) ont été observées pour les teneurs en C, EC, B1, B3 ainsi que pour le DPm, % G et pour le % P pour les trois millésimes étudiés.

Comme dans le cas des extraits de tanins de pépins, nous avons cherché à déterminer sur quelles variables le type de sol et le millésime influençaient la composition en tanins. Pour cela, les données correspondant à chaque millésime ont été combinées et soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1 étant le type de sol (Limono-argileux, Sablo-limoneux 1, Limono-sableux, Sablo-limoneux 2, Limoneux) et le facteur 2 le millésime (2006, 2007 et 2008). L'ANOVA permet d'observer des différences significatives pour les deux critères (Tableaux 33 et 34).

Tableau 33 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pellicules de CS.

Variable	Extraits de pellicules de CS							
	Type de sol*					Millésime**		
	LIMARG n=3	SABLIM 1 n=3	LIMSAB n=3	SABLIM 2 n=3	LIM n=3	2006 n= 5	2007 n= 5	2008 n= 5
C	0,14 ± 0,05 b	0,52 ± 0,25 a	0,24 ± 0,10 ab	0,25 ± 0,07 ab	0,41 ± 0,19 a	0,13 ± 0,01 a	0,76 ± 0,09 b	0,04 ± 0,00 a
EC	0,71 ± 0,36 b	0,27 ± 0,06 ab	0,13 ± 0,03 a	0,07 ± 0,01 a	0,08 ± 0,02 a	0,10 ± 0,00 a	0,62 ± 0,16 b	0,04 ± 0,00 a
ECG	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des monomères	0,85 ± 0,40 a	0,79 ± 0,35 ab	0,37 ± 0,13 ab	0,32 ± 0,09 b	0,49 ± 0,18 ab	0,13 ± 0,02 a	1,38 ± 0,18 b	0,08 ± 0,02 a
B1	0,02 ± 0,01 a	0,09 ± 0,02 a	0,03 ± 0,00 a	0,06 ± 0,02 a	0,08 ± 0,04 a	0,03 ± 0,01 a	0,08 ± 0,01 a	0,07 ± 0,01 a
B2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B3	0,16 ± 0,01 a	2,35 ± 1,00 b	0,21 ± 0,01 a	0,06 ± 0,01 a	0,12 ± 0,04 a	0,09 ± 0,01 a	1,50 ± 0,60 b	0,16 ± 0,01 a
B4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des dimères	0,18 ± 0,01 a	2,44 ± 1,23 b	0,24 ± 0,01 a	0,12 ± 0,02 a	0,20 ± 0,04 a	0,12 ± 0,02 a	1,58 ± 0,72 b	0,23 ± 0,01 ab
T	ND	0,01 ± 0,00	ND	ND	ND	0,01 ± 0,00	ND	ND
DPm	21,70 ± 2,26 a	21,77 ± 1,75 a	30,89 ± 5,70 a	16,43 ± 3,33 a	23,63 ± 3,63 a	21,96 ± 1,60 a	26,62 ± 3,76 a	19,88 ± 2,30 a
%G	2,26 ± 0,27 a	3,67 ± 0,36 ab	5,07 ± 1,25 b	2,50 ± 0,50 a	2,70 ± 0,28 a	2,72 ± 0,29 a	4,39 ± 0,70 b	2,66 ± 0,33 a
%P	14,53 ± 3,11 ab	21,07 ± 2,51 b	15,47 ± 3,78 ab	13,97 ± 3,12 a	9,90 ± 2,24 a	10,19 ± 1,02 a	11,26 ± 1,55 a	23,51 ± 1,63 b

LIMARG, Limono-argileux ; SABLIM, Sablo-limoneux ; LIMSAB, Limono-sableux, LIM, Limoneux *ANOVA facteur sol **ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes de n échantillons ; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

Tableau 34 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pellicules de CS.

Composition en tanins	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
C	44,878	0,00000	5,121	0,00254
EC	8,959	0,00078	4,413	0,00574
Somme des monomères	45,245	0,00000	3,648	0,01441
B1	1,299	0,28649	2,202	0,09030
B3	4,537	0,01817	4,952	0,00307
Somme des dimères	4,350	0,02105	5,087	0,00264
DPm	1,644	0,20862	2,343	0,07522
% G	5,514	0,00859	4,998	0,00292
% P	26,677	0,00000	4,430	0,00305

Par ailleurs, afin de mieux visualiser les différences entre les extraits de tanins de pellicules et mettre en évidence si le sol et/ou le millésime peuvent être différenciés en fonction de la composition en tanins, des ACP ont été réalisées. L'ACP ayant comme

individus les types de sols ne montre pas de discrimination selon la composition en tanins des extraits (Figure 31). La plupart des échantillons se trouve mélangé dans la partie gauche de la première composante principale, quel que soit le type du sol.

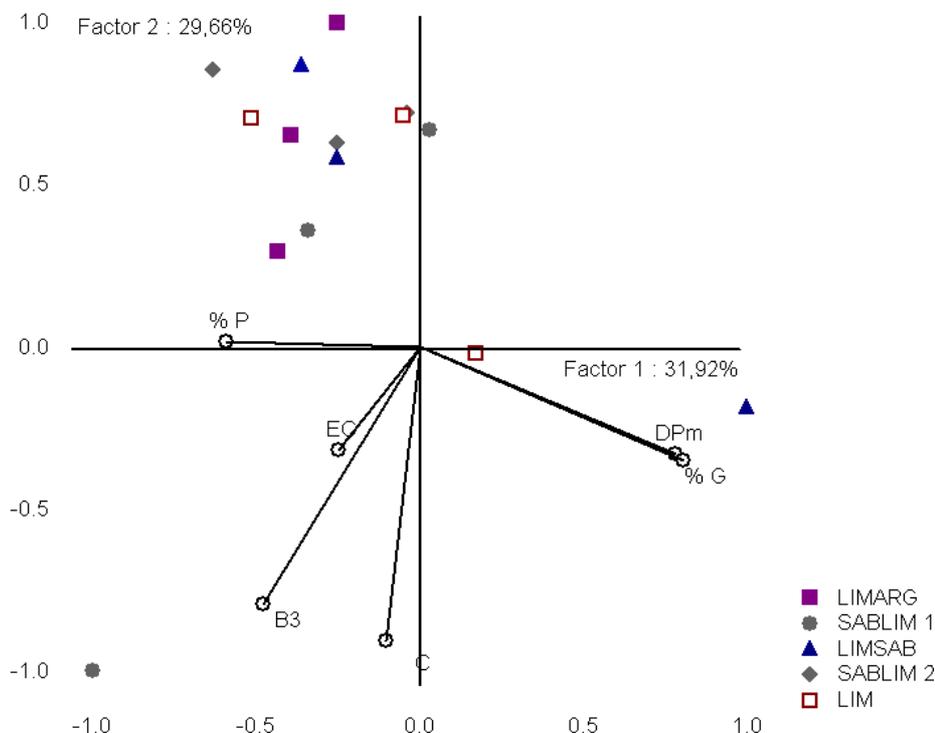


Figure 31 : Représentation ACP des individus (LIMARG, SABLIM 1, LIMSAB, SABLIM 2, LIM) et des variables (C, EC, B3, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).

L'influence du millésime surpasse celui du sol (Tableau 34). Le millésime influence plus la concentration en monomères ($F = 45,245$), le % P ($F = 26,677$) et le % G ($F = 5,514$) que le type de sol ($F = 3,244$ monomères, $F = 4,998$ % G). En revanche, le type de sol ($F = 5,087$) marque plus la teneur en dimères que le millésime ($F = 4,350$).

Le millésime semble être un facteur intéressant pour la discrimination des extraits de tanins de pellicules (Figure 32). En général, les échantillons des millésimes 2006 sont placés dans la partie positive de la deuxième composante principale. Les échantillons 2008 sont concentrés plutôt dans la partie gauche de la première composante et dans la partie positive de la deuxième composante principale. Les échantillons du millésime 2007 montrent une grande variabilité et se retrouvent dans la partie inférieure de la deuxième composante principale.

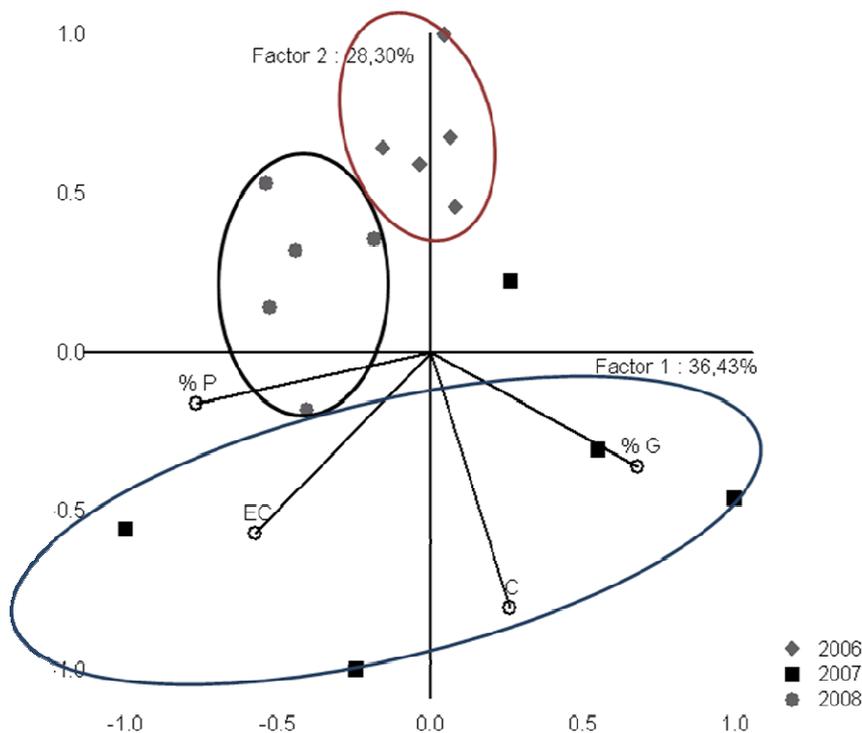


Figure 32 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).

Nous observons (Tableau 33) que les extraits de tanins de pellicules provenant du sol Sablo-limoneux 1 se caractérisent par la concentration en B3 (2,35 mg/g) la plus forte en comparaison avec les autres types de sols. De plus, pour le millésime 2007, les extraits possèdent des teneurs en tanins monomères (1,38 mg/g), et un % G (4,39 mg/g) supérieurs à ceux des autres millésimes. Comme dans le cas des extraits de pépins de CS (Chapitre 3, paragraphe I.I.2.1) les conditions climatiques de mai à août (378mm de précipitation, 863 heures d'ensoleillement) et la lenteur de la maturation peuvent expliquer ces observations.

I.1.3 Extraits des raisins de Merlot

L'influence de la parcelle sur les variables des Tableaux 28 et 30 a été évaluée par l'analyse de la variance (ANOVA) pour les deux types d'extraits de tanins.

I.1.3.1 Extraits de pépins de Merlot

Le profil des tanins pour les extraits de M a montré des différences significatives entre les parcelles ($p \leq 0,05$), Tableaux 28 et 30. Suivant l'année, la variation d'une parcelle à l'autre est aussi importante. Une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs a été réalisée

(Tableaux 35 et 36), le facteur 1 étant le type de sol (Limoneux, Sableux, Limono-sableux 1, Limono-sableux 2, Limono argilo-sableux) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 et 2008).

Tableau 35 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pépins de M.

Variable	Extraits de pépins de M					Millésime**		
	Type de sol*					2006	2007	2008
	LIM n=3	SAB n=3	LIMSAB 1 n=3	LIMSAB 2 n=3	LIMARGSAB n=3	n=5	n=5	n=5
C	5,23 ± 1,00 a	7,69 ± 1,11 ab	5,92 ± 1,32 a	6,95 ± 2,22 ab	7,90 ± 1,87 b	5,11 ± 0,64 a	11,38 ± 0,58 b	3,78 ± 0,16 a
EC	5,66 ± 1,57 ab	5,50 ± 1,22 a	7,74 ± 1,45 ab	7,79 ± 1,46 b	6,18 ± 1,44 ab	6,00 ± 0,92 a	10,65 ± 0,12 b	3,17 ± 0,08 c
ECG	0,52 ± 0,16 a	0,37 ± 0,06 a	3,59 ± 1,35 b	1,15 ± 0,07 ab	0,40 ± 0,09 a	0,75 ± 0,19 a	2,62 ± 0,63 b	0,24 ± 0,03 a
Somme des monomères	11,41 ± 2,66 a	13,56 ± 1,72 ab	17,25 ± 3,07 b	15,89 ± 3,42 ab	14,48 ± 3,56 ab	11,86 ± 1,16 a	24,65 ± 1,14 b	7,19 ± 0,47 c
B1	1,82 ± 0,48 ab	1,18 ± 0,50 a	1,91 ± 0,88 b	0,78 ± 0,25 a	1,37 ± 0,49 a	3,18 ± 0,24 a	0,64 ± 0,03 b	0,43 ± 0,15 b
B2	1,86 ± 0,82 a	1,91 ± 0,56 ab	2,41 ± 0,54 a	1,15 ± 0,17 b	2,31 ± 0,83 a	1,21 ± 0,57 a	3,78 ± 0,45 b	0,80 ± 0,09 a
B3	0,52 ± 0,15 a	0,79 ± 0,20 a	0,62 ± 0,17 a	0,69 ± 0,34 a	0,55 ± 0,18 a	0,67 ± 0,09 a	1,18 ± 0,07 b	0,07 ± 0,00 c
B4	1,62 ± 0,43 a	1,72 ± 0,42 a	2,10 ± 0,40 a	2,21 ± 0,44 a	2,11 ± 0,57 a	0,70 ± 0,12 a	2,75 ± 0,12 b	2,44 ± 0,22 b
Somme des dimères	5,82 ± 0,87 ab	5,60 ± 0,62 a	7,04 ± 0,61 b	4,83 ± 0,36 a	6,34 ± 1,46 ab	5,76 ± 0,40 a	8,35 ± 0,47 b	3,74 ± 0,25 c
T	3,37 ± 1,64 c	0,59 ± 0,30 ab	0,36 ± 0,16 a	4,34 ± 1,76 bc	0,28 ± 0,07 ab	0,78 ± 0,09 a	3,48 ± 0,93 b	0,27 ± 0,13 a
DPm	3,20 ± 0,20 b	2,46 ± 0,10 a	3,03 ± 0,13 b	2,43 ± 0,11 a	2,63 ± 0,22 a	2,41 ± 0,05 a	2,81 ± 0,15 b	3,06 ± 0,09 b
% G	27,27 ± 7,22 b	18,66 ± 5,02 a	24,53 ± 6,51 a	14,10 ± 1,01 ab	21,20 ± 0,28 ab	10,08 ± 1,38 a	33,34 ± 2,91 b	20,02 ± 1,10 c

LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux ; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux. *ANOVA facteur sol
**ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes de n échantillons ; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

Tableau 36 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur les variables étudiées pour les extraits de pépins de M.

Composition en tanins	Effet du millésime		Effet du type de sol	
	F	p	F	p
C	52,664	0,00000	2,503	0,05335
EC	63,897	0,00000	2,929	0,03319
ECG	14,923	0,00002	6,980	0,00026
Somme des monomères	130,509	0,00000	4,384	0,00518
B1	128,058	0,00000	4,444	0,00481
B2	43,941	0,00000	3,389	0,01821
B3	50,732	0,00000	1,013	0,41301
B4	40,348	0,00000	1,676	0,17574
Somme des dimères	52,053	0,00000	4,832	0,00300
T	9,210	0,00055	5,117	0,00213
DPm	11,810	0,00010	12,696	0,00000
%G	52,688	0,00000	2,786	0,04008

L'interprétation de l'ANOVA permet d'observer des différences significatives entre les extraits de tanins pour les deux critères (millésime et type de sol, Tableaux 35 et 36).

L'influence du sol est observée sur les teneurs en monomères (C, EC, ECG), en dimères (B1 et B2), en trimère (T) ainsi que sur le DPm et sur le % G, tandis que celle du millésime est établie sur toutes les variables étudiées.

La représentation des ACP révèle que les types de sols ne sont pas discriminés en fonction de la composition en tanins (Figure 33). Comme dans les cas des extraits des tanins de pépins de CS, (Chapitre 3, paragraphe I.1.2.1) les échantillons sont dispersés dans le plan défini par les deux premières principales composantes indépendamment du type du sol. L'effet de mélange des trois millésimes masque les effets sols. Le millésime est très significatif pour les teneurs en monomères ($F = 130,509$), dimères ($F = 52,053$), trimère ($F = 9,210$) ainsi que pour le % G ($F = 52,688$) et surpasse l'effet du sol (Tableau 32). Le sol influence seulement le DPm plus que le millésime ($F = 12,696$).

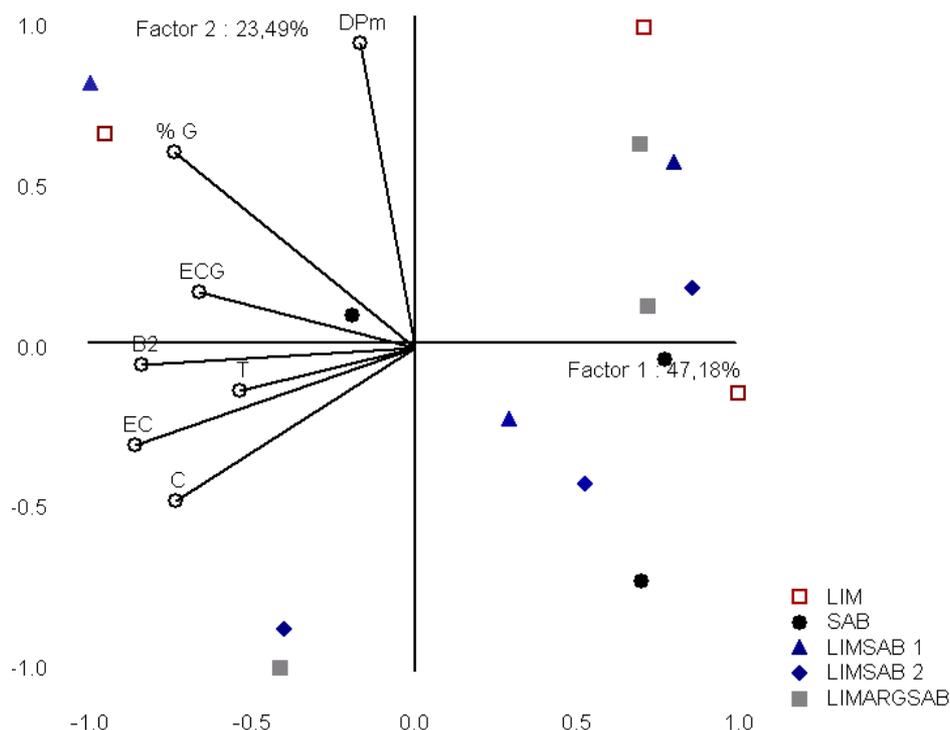


Figure 33 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (C, EC, ECG, B2, T, DPm, % G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins M).

Contrairement au sol, le millésime semble être bien discriminé par la composition en tanins des extraits. La répartition des extraits telle qu'elle est représentée à la Figure 34 montre que les extraits issus du millésime 2006 se présentent dans la partie basse de la deuxième composante et droite de la première composante principale et que ceux de 2008 se regroupent dans la partie haute de la deuxième et droite de la première composante principale, alors que ceux de 2007 se trouvent dispersés dans la partie gauche de la première composante principale et se caractérisent par une grande variabilité et une bonne corrélation avec la C, l'EC, l'ECG, le B3, le B4, le T, le DPm et le % G.

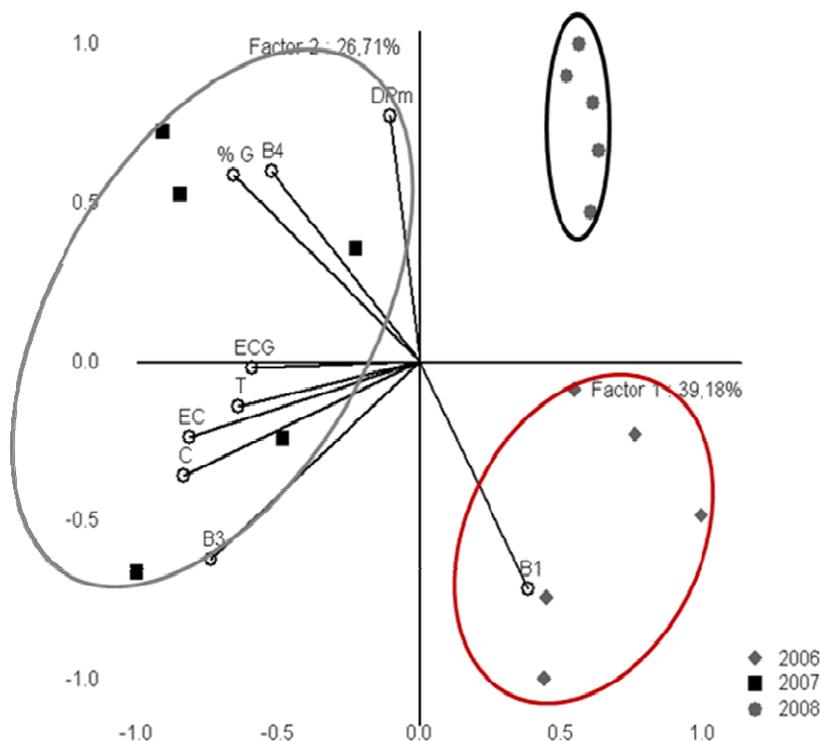


Figure 34 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B3, B4, T, % G, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins M).

Les données qui sont rassemblées dans le Tableau 35 permettent de remarquer que les extraits de pépins issus du sol Limono-sableux 1 et du sol Limoneux présentent les valeurs les plus élevées pour le DPm de l'ordre de 3,20 et de 3,03 respectivement. Le millésime 2007 est caractérisé par les concentrations maximales en marqueurs de tanins monomères (24,65 mg/g), dimères (8,35 mg/g), trimère (3,48 mg/g) ainsi que par le % G (33,34 %).

I.1.3.2 Extraits de pellicules de Merlot

Suivant le millésime, les variations des teneurs en tanins oligomères ainsi que du DPm, du %G et du % P des extraits de pellicules d'une parcelle à l'autre sont importantes ($p \leq 0,05$, Tableaux 28 et 30). Les résultats d'une deuxième ANOVA à 2 facteurs : le facteur 1 étant le type de sol (Limoneux, Sableux, Limono-sableux 1, Limono-sableux 2, Limono argilo-sableux) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 et 2008) sont présentés dans les Tableaux 37 et 38.

Tableau 37 : Effet du type de sol et du millésime sur les tanins d'extrait de tanins de pellicules de M.

	Extraits de pellicules de M							
	Type de sol*					Millésime**		
	LIM n= 3	SAB n= 3	LIMSAB 1 n= 3	LIMSAB 2 n= 3	LIMARGSAB n= 3	2006 n= 5	2007 n= 5	2008 n= 5
C	0,14 ± 0,03 a	0,25 ± 0,13 a	0,15 ± 0,04 a	0,14 ± 0,06 a	0,30 ± 0,09 a	0,31 ± 0,04 a	0,24 ± 0,06 a	0,02 ± 0,00 b
EC	0,04 ± 0,01 c	0,07 ± 0,02 ac	0,25 ± 0,09 ab	0,25 ± 0,10 ab	0,28 ± 0,13 b	0,03 ± 0,01 a	0,48 ± 0,07 b	0,02 ± 0,00 a
ECG	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des monomères	0,18 ± 0,03 a	0,32 ± 0,03 bc	0,40 ± 0,11 bc	0,39 ± 0,11 bc	0,58 ± 0,14 b	0,34 ± 0,05 a	0,72 ± 0,07 c	0,04 ± 0,00 b
B1	0,06 ± 0,02 a	0,06 ± 0,02 a	0,04 ± 0,00 a	0,05 ± 0,02 a	0,15 ± 0,09 b	0,02 ± 0,00 a	0,20 ± 0,14 b	0,07 ± 0,00 ab
B2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B3	0,04 ± 0,01 a	0,62 ± 0,30 b	0,09 ± 0,02 a	0,14 ± 0,02 a	0,17 ± 0,08 a	0,02 ± 0,00 a	0,60 ± 0,24 b	0,08 ± 0,00 a
B4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des dimères	0,10 ± 0,01 a	0,68 ± 0,30 b	0,13 ± 0,02 a	0,19 ± 0,04 a	0,32 ± 0,13 ab	0,04 ± 0,00 a	0,80 ± 0,16 b	0,15 ± 0,00 a
T	0,04 ± 0,00	ND	ND	ND	ND	0,04 ± 0,00	ND	ND
DPm	10,42 ± 1,95 b	14,57 ± 0,44 b	25,50 ± 0,90 a	22,43 ± 1,66 a	24,13 ± 3,96 a	24,12 ± 2,00 b	15,14 ± 1,97 a	18,94 ± 1,40 a
%G	1,20 ± 0,06 a	1,66 ± 0,28 a	1,10 ± 0,23 a	1,19 ± 0,18 a	1,38 ± 0,36 a	1,41 ± 0,19 a	1,40 ± 0,16 a	1,14 ± 0,08 a
%P	4,87 ± 0,99 ab	8,53 ± 1,71 c	3,73 ± 1,17 a	5,50 ± 1,61 b	5,06 ± 2,05 b	2,42 ± 0,27 a	3,60 ± 0,53 a	10,6 ± 0,53 b

LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux ; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux. *ANOVA facteur sol
 **ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes de n échantillons ; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

Le type de sol montre une influence importante sur EC, B1, B3, DPm, % P et le millésime sur la C, l'EC, le B1, le B3, le DPm et sur le % P.

Tableau 38 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur la composition en tanins pour les extraits de pellicules de M.

Composition en tanins	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
C	9,041	0,00064	1,781	0,15339
EC	40,983	0,00000	5,050	0,00238
Somme des monomères	56,691	0,00000	7,630	0,00015
B1	3,881	0,02952	5,158	0,00210
B3	9,755	0,00040	6,231	0,00062
Somme des dimères	11,540	0,00013	5,719	0,00109
D _{Pm}	17,538	0,00000	23,188	0,00000
% G	0,838	0,44063	0,452	0,77021
% P	103,394	0,00000	11,713	0,00000

Les extraits de tanins de pellicules ne sont pas discriminés de la même façon par les deux critères. Le critère du sol ne discrimine pas les extraits de tanins de pellicules (Figure 35). Nous observons une dispersion des échantillons dans le plan défini par les deux premières composantes principales. Cependant, les sols Limono-sableux 1 et Limono-sableux 2 montrent une bonne corrélation avec le D_{Pm} tandis que les sols Limoneux sont liés avec le % P.

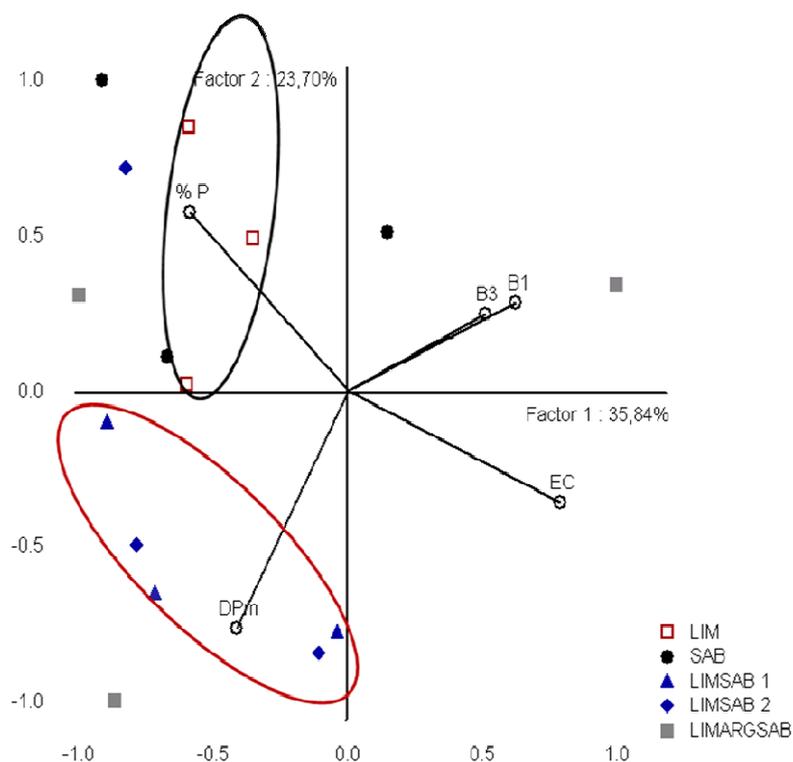


Figure 35 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (EC, B1, B3, DPm, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules M).

La somme des monomères, des dimères et le % P semblent être caractérisés plutôt par le millésime que par le sol (Tableau 38). Cependant, le DPm est marqué plus par le sol ($F = 23,188$) que par le millésime ($F = 17,538$).

L'effet du millésime est très marqué et permet la différenciation en fonction de la composition en tanins des extraits de pellicules par les deux premières composantes principales (Figure 36). Les extraits des millésimes 2006 et 2008 sont bien discriminés par la deuxième composante principale tandis que ceux du millésime 2007 montrent une grande variabilité et sont dispersés. Les extraits de 2006 sont placés dans la partie positive de la deuxième composante principale et les extraits de 2008 dans la partie négative de la deuxième composante principale. Les extraits de pellicules de 2006 montrent une bonne corrélation avec le DPm et ceux de 2008 ont une bonne affinité avec le % P.

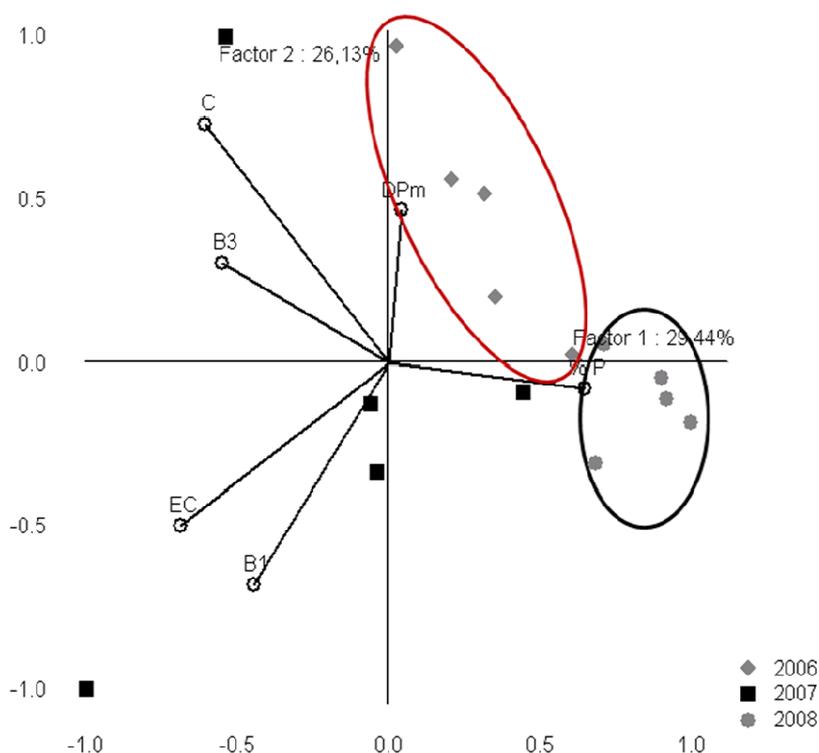


Figure 36 : Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (C, EC, B1, B3, % P, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules M).

Le profil des tanins entre les différents types de sols et millésimes montrent des différences qui pourraient être intéressantes (Tableau 37) :

- Le DPm est relativement plus élevé pour les extraits issus du sol Limono-sableux 1 (25,50), Limono-sableux 2 (22,43) et Limono argilo-sableux (24,13)
- La teneur de B3 (0,62 mg/g) et le % P (8,53 %) sont plus élevés pour les extraits issus du sol Sableux.
- Les teneurs en monomères (0,72 mg/g) et en dimères (0,80 mg/g) sont relativement plus élevées pour les extraits de 2007.
- Le DPm est plus élevé (24,18) pour les extraits de 2006.

Ces résultats confirment que les tanins sont influencés par la parcelle (Priilaid, 2007), par le millésime (Brossaud *et al.*, 1999) mais aussi qu'il est extrêmement difficile de discriminer la texture du sol en fonction de la composition en tanins pour les deux types d'extraits de tanins (pépins et pellicules), et ce pour les deux cépages (CS et M). Ces observations sont en accord avec celles de Seguin (Seguin, 1981) dont les études avaient aussi

rencontré ces difficultés dans l'établissement de corrélations entre les propriétés chimiques des sols et la qualité des vendanges et des vins. L'influence du sol repose sur ses caractéristiques morphologiques et ses propriétés physiques et chimiques qui conditionnent les réserves en eau et en minéraux, ainsi que l'extension et le développement des racines. Mais ces facteurs ne suffisent pas pour expliquer le haut niveau de qualité que l'on observe sur des terrains d'une extrême diversité ou, inversement, les grandes différences qualitatives entre les terrains apparemment similaires (Seguin, 1981).

En outre, le millésime 2007 présente le profil le plus riche pour les marqueurs tanniques étudiés pour les deux cépages (CS et M) et pour les deux extraits de tanins (pépins et pellicules). Les deux paramètres "texture du sol" et "millésime" ont été étudiés simultanément, chacun influençant significativement les tanins. Les tanins des extraits de pépins et de pellicules peuvent être distingués en fonction du millésime pour les deux cépages mais pas en fonction du sol. Pour les deux types d'extraits le facteur millésime est plus significatif que celui du sol.

I.2 Effet de la parcelle sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins pour trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).

I.2.1 Extraits de raisins de Cabernet-Sauvignon

Les résultats de l'ANOVA réalisée à partir des données issues des fiches de dégustation sont rapportés dans le Tableau 39. L'effet jury n'est pas important ($p > 0,05$) indiquant que le panel est homogène.

Tableau 39 : Effet de la parcelle sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007, 2008).

Origine des extraits	Millésime	Intensité de l'astringence				
		P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS
Pépins	2006	5,0 ± 1,1 a	5,0 ± 0,8 a	7,0 ± 1,8 b	5,0 ± 1,3 a	4,2 ± 1,3 a
	2007	3,9 ± 0,8 a	3,4 ± 0,7 a	4,8 ± 1,1 b	3,3 ± 0,8 a	4,6 ± 1,1 b
	2008	2,7 ± 1,0 a	3,9 ± 1,1 b	5,0 ± 0,8 c	5,6 ± 0,8 c	4,8 ± 1,3 b
Pellicules	2006	6,0 ± 1,7 b	4,5 ± 0,9 a	7,0 ± 1,3 c	5,1 ± 1,0 a	4,8 ± 0,8 a
	2007	3,9 ± 0,8 a	3,4 ± 0,7 a	4,8 ± 1,1 c	3,3 ± 0,8 a	4,6 ± 1,1 b
	2008	1,9 ± 1,2 a	3,1 ± 1,2 b	3,4 ± 1,1 b	4,9 ± 1,2 c	4,9 ± 1,5 c
		Intensité de l'amertume				
		P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS
Pépins	2006	2,6 ± 0,5 b	4,2 ± 0,4 a	7,0 ± 0,8 d	4,3 ± 1,0 a	5,2 ± 0,9 c
	2007	3,6 ± 0,5 ab	2,6 ± 0,7 a	5,6 ± 0,9 c	3,9 ± 1,7 b	3,6 ± 1,3 ab
	2008	3,1 ± 1,0 a	2,5 ± 1,1 b	2,5 ± 0,9 b	2,6 ± 1,1 b	3,5 ± 0,8 a
Pellicules	2006	6,0 ± 1,4 d	4,4 ± 1,2 b	7,0 ± 1,2 e	5,0 ± 1,1 c	3,7 ± 0,6 a
	2007	2,7 ± 0,9 a	2,7 ± 0,6 a	3,5 ± 0,7 a	3,5 ± 0,9 a	3,0 ± 0,6 a
	2008	3,0 ± 1,6 a	3,0 ± 0,6 a	3,0 ± 1,0 a	3,5 ± 1,6 a	4,2 ± 1,7 a

*Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écarts types; a, b, c pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

L'interprétation de l'ANOVA permet d'observer des différences significatives globales entre les extraits de raisins issus des différentes parcelles pour les deux critères. Suivant le millésime, la variation des tanins extraits de pellicules est également importante d'une parcelle à l'autre.

Concernant les extraits de pellicules nous observons que :

- Pour les trois millésimes étudiés l'astringence présente 3 niveaux d'intensité.
- En 2006 l'intensité d'amertume marque significativement chaque parcelle (5 niveaux).
- En 2007 et 2008 l'amertume semble ne pas être affectée significativement par la parcelle.

Les résultats d'une deuxième ANOVA à 2 facteurs : le facteur 1 étant le type de sol (Limono-argileux, Sablo-limoneux 1, Limono-sableux, Sablo-limoneux 2, Limoneux) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 et 2008) sont présentés, pour chaque critère (amertume et astringence), dans les Tableaux 40 et 41.

Tableau 40 : Effet du type de sol et du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de CS.

Origine des extraits	Type de sol*					Millésime**		
	Intensité d'astringence					2006	2007	2008
	LIMARG n=3	SABLIM 1 n=3	LIMSAB n=3	SABLIM 2 n=3	LIM n=3			
pépins	3,9 ± 1,1 a	4,1 ± 0,8 ab	5,6 ± 1,2 d	4,6 ± 1,2 c	4,5 ± 0,3 bc	5,3 ± 1,0 b	4,1 ± 1,0 a	4,4 ± 1,4 a
pellicules	3,9 ± 2,0 a	3,7 ± 0,7 a	5,1 ± 1,5 c	4,4 ± 0,9 ab	4,8 ± 0,2 c	5,5 ± 1,0 a	4,1 ± 1,0 b	3,6 ± 1,6 b
	Intensité d'amertume					2006	2007	2008
	LIMARG n=3	SABLIM 1 n=3	LIMSAB n=3	SABLIM 2 n=3	LIM n=3			
	pépins	3,1 ± 0,5 a	3,1 ± 0,9 a	5,0 ± 2,3 c	3,6 ± 0,9 ab	4,1 ± 0,9 b	4,7 ± 1,6 a	3,8 ± 1,5 b
pellicules	3,9 ± 1,8 a	3,4 ± 0,9 a	4,5 ± 2,2 a	4,0 ± 0,9 a	3,6 ± 0,6 a	5,2 ± 1,2 a	3,0 ± 0,7 b	3,3 ± 1,4 b

LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux. *ANOVA facteur sol **ANOVA facteur millésime ; a, b, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes des n échantillons ; ± écarts types ; n=nombre d'échantillons

Tableau 41 : Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de CS.

	Extraits de pépins			
	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
Astringence	5,806	0,00400	7,478	0,00000
Amertume	14,118	0,00000	4,821	0,00130
	Extraits de pellicules			
	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
Astringence	9,413	0,00020	5,369	0,00060
Amertume	17,409	0,00000	1,544	0,19660

D'après les résultats d'ANOVA (Tableau 41), la texture du sol ($F = 7,478$) influence plus significativement que le millésime ($F = 5,806$) l'astringence des extraits de pépins. En revanche l'intensité d'amertume est moins marquée ($F = 4,821$) par le type de sol que par le millésime ($F = 14,118$).

Les extraits de pépins issus du sol Limono-sableux ont été perçus relativement plus astringents et plus amers que ceux issus des autres types de sol avec une intensité moyenne respectivement de l'ordre de 5,6 et 5,0 (Figure 37).

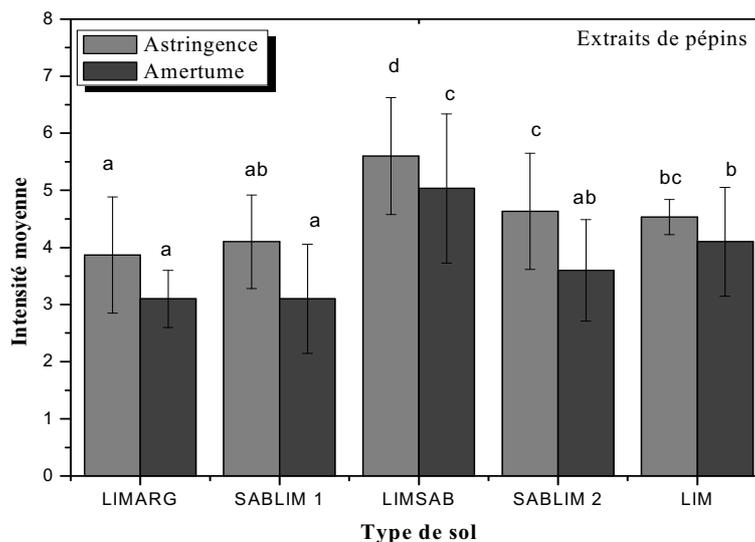


Figure 37 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de CS. LIMARG, Limono-argileux ; SABLIM, Sablo-limoneux ; LIMSAB, Limono-sableux, LIM, Limoneux ; a, b, c, d indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Le millésime marque l'intensité d'amertume des extraits de pépins, la Figure 38 fait apparaître trois niveaux d'intensité : les extraits du 2006 sont perçus comme les plus amers avec une intensité moyenne de l'ordre de 4,7, ceux du 2007 et du 2008 sont caractérisés respectivement par une intensité moyenne de l'ordre de 3,8 et 2,9. Ainsi l'amertume des extraits de tanins de pépins est bien discriminée en fonction du millésime mais la perception d'astringence ne permet pas la discrimination en fonction du millésime.

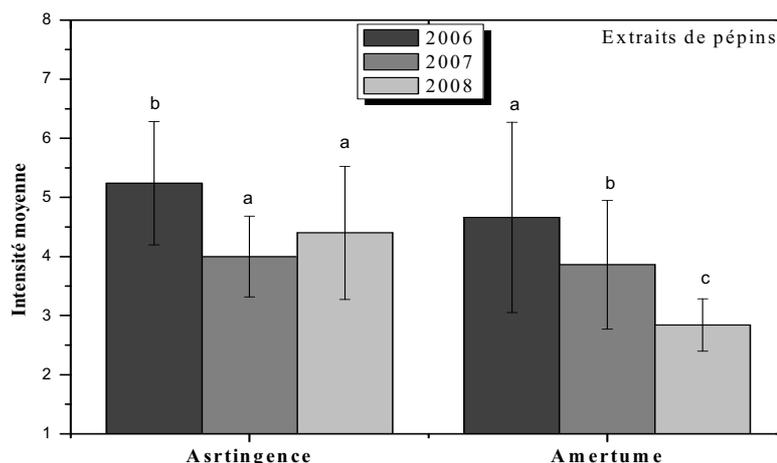


Figure 38 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de CS. a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Pour les extraits de pellicules, les deux critères (astringence et amertume) sont influencés par le millésime (Tableau 41). La texture du sol a une influence importante sur la perception d'astringence ($F = 5,369$). Les extraits issus du sol Limono-sableux et du Limoneux sont perçus comme les plus astringents. Leur intensité moyenne est respectivement de 5,1 et 4,8. En revanche la texture du sol ne montre aucune influence sur l'amertume ($F = 1,544$). La prise en compte des trois millésimes masque les effets sols sur l'intensité d'amertume. Les écarts types importants, observés pour les deux critères peuvent être attribués à l'influence du millésime (Figure 39).

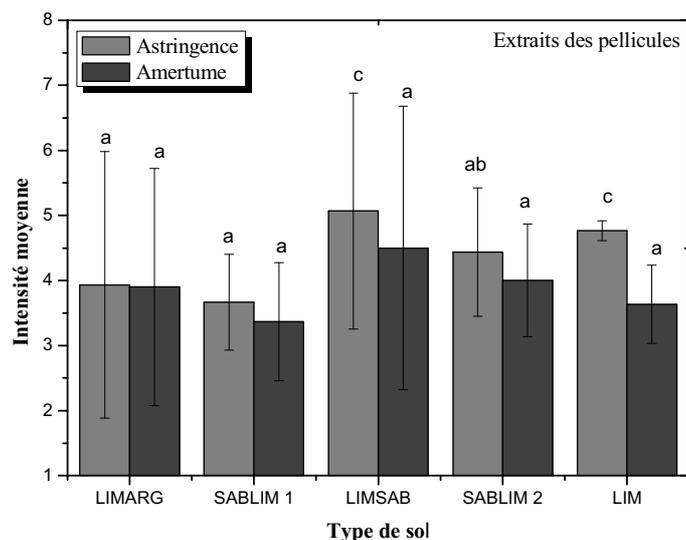


Figure 39 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de CS. LIMARG, Limono-argileux ; SABLIM, Sablo-limoneux ; LIMSAB, Limono-sableux, LIM, Limoneux ; a, b, c, d indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Le millésime influence moins l'astringence ($F = 9,413$) que l'amertume ($F = 17,409$). Les extraits de tanins de 2006 présentent les intensités moyennes les plus élevées pour les deux critères. Leur astringence moyenne est de 5,5 et leur amertume de 5,2 (Figure 40).

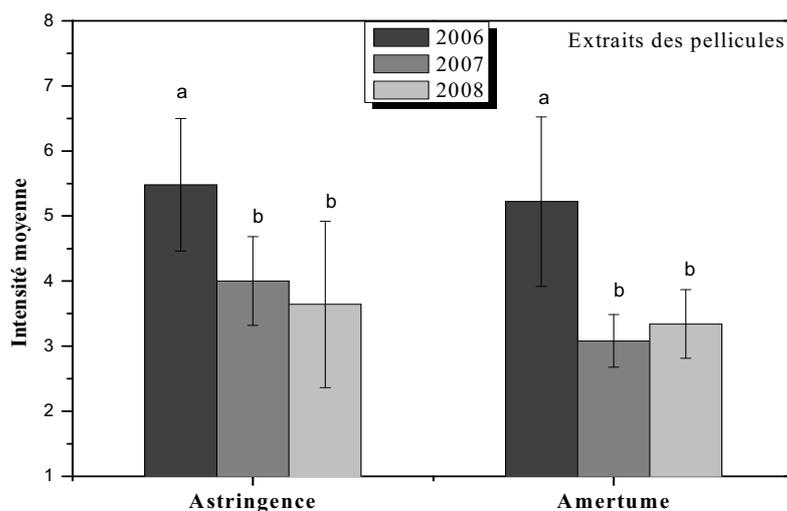


Figure 40 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de CS. a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

De manière générale, les extraits (pépins et pellicules) du millésime 2006 sont plus astringents et amers que ceux des autres millésimes, même s'ils sont caractérisés par des teneurs en tanins moins élevées que ceux de 2007. En outre, les dégustateurs disposaient d'une échelle de notation unique : échelle structurée à intervalles réguliers allant de 0 à 7 pour comparer les extraits de tanins. Sur le plan sensoriel, les dégustateurs sont assimilés à des instruments de mesure qui fonctionnent par comparaison. Ainsi ils utilisent l'échelle de façon à pouvoir comparer les échantillons issus d'une même série, et ceci à chaque séance de dégustation indépendamment de la précédente.

1.2.2 Extraits des raisins de Merlot

Les résultats de l'ANOVA réalisée à partir des données issues des fiches de dégustation sont rapportés dans le Tableau 42. L'effet jury n'est pas important ($p > 0,05$) indiquant que le panel est homogène.

Tableau 42 : Effet de la parcelle sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007, 2008).

Origine des extraits	Millésime	Intensité de l'astringence				
		P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M
Pépins	2006	4,0 ± 0,1 a	4,0 ± 0,1 a	6,0 ± 0,1 c	4,1 ± 0,1 a	4,7 ± 0,1 b
	2007	4,0 ± 0,4 a	3,7 ± 0,8 a	5,5 ± 0,7 c	4,1 ± 0,6 a	4,5 ± 1,4 b
	2008	2,9 ± 0,9 a	4,3 ± 1,4 b	4,3 ± 1,6 b	5,0 ± 1,4 bc	5,6 ± 1,3 c
Pellicules	2006	4,9 ± 0,1 b	5,3 ± 0,1 a	6,0 ± 0,3 c	4,3 ± 0,1 a	4,4 ± 0,2 a
	2007	3,2 ± 0,7 b	4,9 ± 1,0 a	4,9 ± 1,1 a	4,5 ± 1,2 a	3,6 ± 0,8 b
	2008	1,8 ± 1,0 a	4,0 ± 1,2 c	2,4 ± 0,9 ab	2,8 ± 0,8 b	4,7 ± 1,4 c
Intensité de l'amertume						
Origine des extraits	Millésime	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M
Pépins	2006	3,3 ± 0,1 a	4,7 ± 0,2 b	4,3 ± 0,1 b	3,3 ± 0,1 a	2,2 ± 0,3 c
	2007	3,1 ± 0,6 b	4,1 ± 0,5 a	5,8 ± 0,7 c	3,8 ± 1,9 ab	4,5 ± 1,4 a
	2008	3,0 ± 1,6 a	3,0 ± 1,2 a	4,3 ± 1,1 a	3,9 ± 1,7 a	3,9 ± 1,8 a
Pellicules	2006	3,8 ± 0,1 a	4,7 ± 0,1 b	6,6 ± 0,1 b	5,0 ± 0,1 a	4,0 ± 0,1 c
	2007	3,3 ± 0,8 a	3,9 ± 1,3 a	4,2 ± 1,2 a	3,3 ± 0,6 a	3,5 ± 1,0 a
	2008	2,7 ± 1,0 a	2,5 ± 1,4 ab	3,0 ± 1,3 ab	2,8 ± 1,7 ab	3,7 ± 1,5 b

*Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écarts types; a, b, c pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Les extraits de pellicules de M possèdent des astringences et des amertumes qui varient en fonction des différentes parcelles et des millésimes.

Les résultats d'une deuxième ANOVA à 2 facteurs : le facteur 1, étant le type de sol (Limoneux, Sableux, Limono-sableux 1, Limono-sableux 2, Limono argilo-sableux) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 et 2008) sont présentés, pour chaque critère (amertume et astringence), dans les Tableaux 43 et 44.

Tableau 43 : Effet du type de sol du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de M.

Origine des extraits	Type de sol*					Millésime**		
	LIM n=3	SAB n=3	LIMSAB 1 n=3	LIMSAB 2 n=3	LIMARGSAB n=3	2006 n=5	2007 n=5	2008 n=5
pépins	Intensité d'astringence					4,6 ± 0,8 a	4,3 ± 0,7 a	4,4 ± 1,0 a
	3,6 ± 0,6 a	4,0 ± 0,3 ab	5,3 ± 0,9 d	4,4 ± 0,5 bc	4,9 ± 0,6 c			
pellicules	Intensité d'astringence					5,0 ± 0,7 a	4,3 ± 0,8 b	3,1 ± 1,1 c
	3,3 ± 1,2 c	4,7 ± 0,6 b	4,4 ± 1,8 a	3,9 ± 0,9 a	4,2 ± 0,6 ab			
pépins	Intensité d'amertume					3,6 ± 0,9 a	4,2 ± 1,0 ab	3,6 ± 0,6 a
	3,1 ± 0,2 b	3,9 ± 0,8 ab	4,8 ± 0,9 c	3,7 ± 0,3 a	3,5 ± 1,1 ab			
pellicules	Intensité d'amertume					4,8 ± 1,0 ab	3,6 ± 0,4 a	2,9 ± 0,5 a
	3,3 ± 0,6 a	3,7 ± 1,1 a	4,6 ± 1,4 a	3,7 ± 1,1 a	3,7 ± 1,1 a			

LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux ; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux, *ANOVA facteur sol **ANOVA facteur millésime ; a, b, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes des n échantillons ; ± écarts types ; n=nombre d'échantillons.

Tableau 44 : Comparaison entre l'effet du type de sol et du millésime sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins de M.

Extraits de pépins				
	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
Astringence	0,267	0,7657	10,386	0,0000
Amertume	4,431	0,0135	9,927	0,0000

Extraits de pellicules				
	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du type de sol</i>	
	F	p	F	p
Astringence	22,381	0,0000	12,228	0,0000
Amertume	12,149	0,0000	1,909	0,1121

Les analyses de variance (Tableau 44) révèlent que le type de sol influence significativement l'intensité d'amertume ($F = 9,927$) et l'astringence ($F = 10,386$) des extraits de pépins de M. Néanmoins, le millésime influence l'intensité d'amertume ($F = 4,431$) mais pas l'astringence ($F = 0,267$) des extraits de pépins de M. Notamment, les extraits de pépins issus des sols Limono-sableux 1 possèdent les intensités moyennes d'amertume et d'astringence les plus élevées lorsque ceux-ci sont comparés avec ceux des autres sols (Figure 41). Leur intensité moyenne d'astringence est de l'ordre de 5,3 et celle d'amertume est de l'ordre de 4,8.

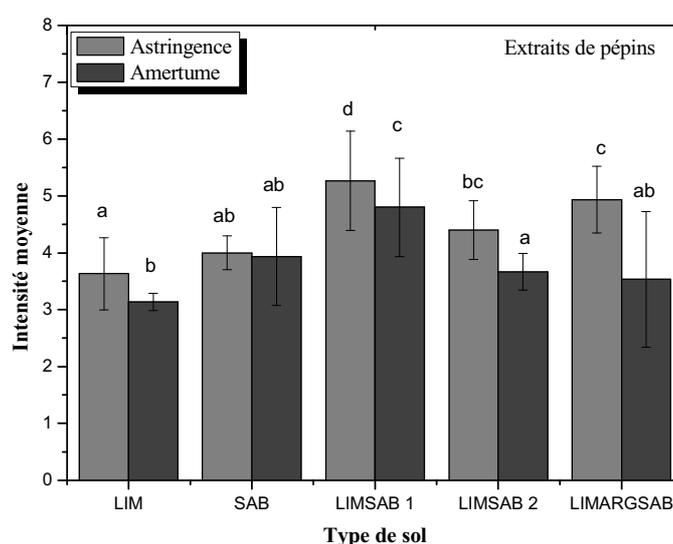


Figure 41 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de M. LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux ; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux.; a, b, c, d indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Les extraits de pépins des trois millésimes montrent des intensités moyennes similaires pour les deux critères (Figure 42).

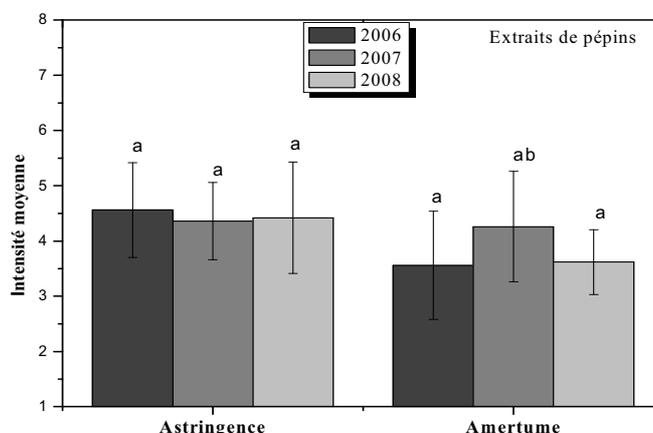


Figure 42 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pépins de M. a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Au niveau des extraits de pellicules, les différences pour les deux critères entre les types des sols sont moins marquées qu'entre les millésimes (Tableau 44). L'astringence est affectée significativement par le type de sol ($F= 12,228$), les extraits issus du sol Limoneux sont les moins astringents et leur intensité moyenne est de 3,3. Le critère d'amertume, montre un comportement similaire pour les 5 types de sols ($F= 1,909$, Figure 43).

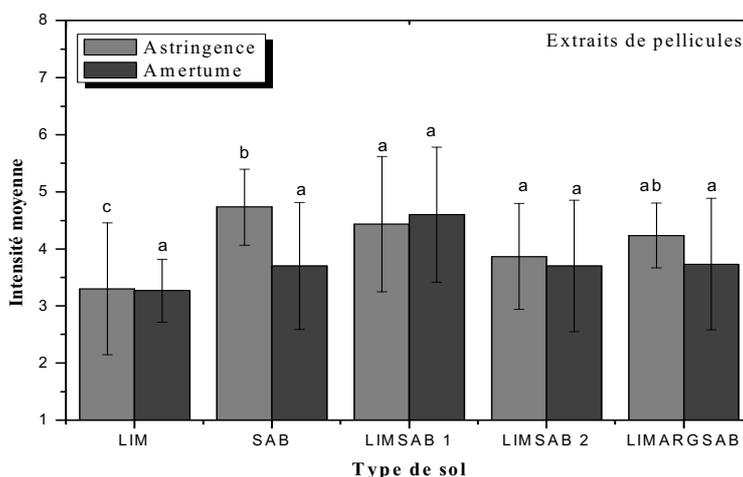


Figure 43 : Effet du type de sol sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de M. LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux ; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux.; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

Cependant, la perception d'astringence des extraits de pellicules peut être caractéristique du millésime ($F = 22,381$). Trois niveaux d'intensité d'astringence peuvent être formés en fonction du millésime. Les extraits de 2006 sont les plus astringents (4,8), les extraits de 2007 présentent une intensité d'astringence intermédiaire (3,6) tandis que ceux de 2008 se caractérisent par la plus faible intensité (2,9). L'amertume est moins influencée par le millésime ($F = 12,149$) (Figure 44).

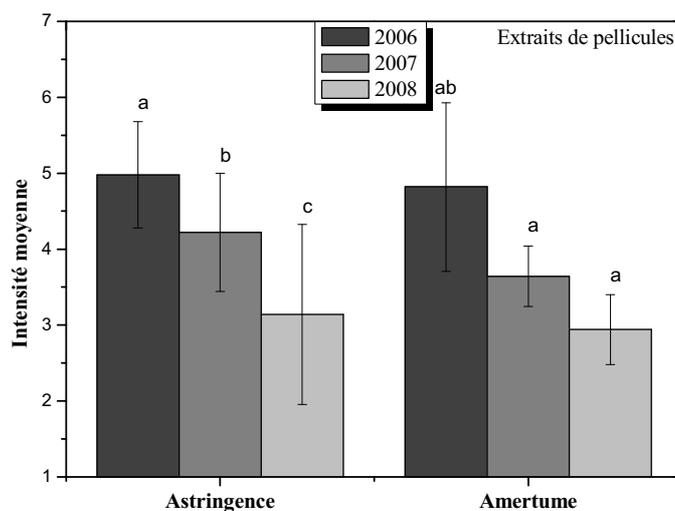


Figure 44 : Effet du millésime sur l'intensité d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de pellicules de M. a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

De manière générale, les extraits du millésime 2006 sont plus astringents et amers que ceux des autres millésimes, même s'ils sont caractérisés par des teneurs en tanins moins élevées que ceux de 2007.

Nous n'avons pas trouvé des corrélations entre les analyses chimiques et les analyses sensorielles sur ces échantillons car le nombre d'échantillons pour les deux cépages est restreint.

I.3 Composition en anthocyanes des extraits de pellicules pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)

Les anthocyanes monoglucosides ainsi que les anthocyanes acylées et coumaroylées ont été identifiées et quantifiées par CLHP-UV-SM (Figure 45, Chapitre 2, paragraphe IV.4).

La malvidine-3-*O*-glucoside est l'anthocyane majeure pour les deux cépages (Tableaux 45 et 46).

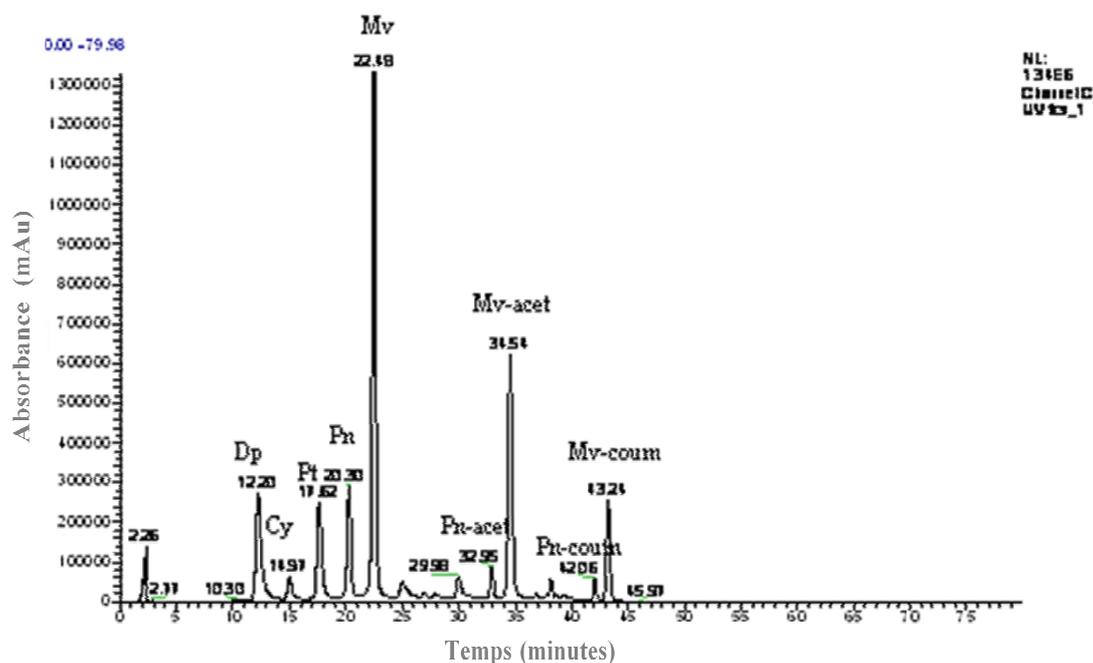


Figure 45 : Chromatogramme CLHP-UV en phase inverse d'extraits de pellicules.

Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylé ; Mv-coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylé.

Tableau 45 : Composition en anthocyanes des extraits de pellicules de CS pour les trois millésimes.

Extraits de pellicules de CS						
	Millésime	P1 CS	P2 CS	P3 CS	P4 CS	P5 CS
Dp	2006	3,754 ± 0,111 a	5,330 ± 0,018 b	6,271 ± 0,032 c	4,157 ± 0,005 d	4,685 ± 0,151 e
	2007	3,638 ± 0,913 a	3,822 ± 0,020 ab	5,512 ± 1,234 c	0,955 ± 0,135 d	4,693 ± 0,285 bc
	2008	4,889 ± 0,137 bc	5,106 ± 0,347 c	4,379 ± 0,484 ab	4,100 ± 0,173 a	1,336 ± 0,033 d
Cy	2006	3,290 ± 0,021 a	0,493 ± 0,003 b	0,764 ± 0,004 c	0,572 ± 0,004 d	1,029 ± 0,026 e
	2007	0,669 ± 0,022 a	0,797 ± 0,076 a	1,277 ± 0,767 b	0,229 ± 0,025 c	1,064 ± 0,029 b
	2008	0,281 ± 0,015 ab	0,334 ± 0,009 b	1,011 ± 0,233 d	0,693 ± 0,040 c	0,225 ± 0,030 a
Pt	2006	1,634 ± 0,040 a	3,689 ± 0,003 b	3,960 ± 0,058 c	3,157 ± 0,707 d	2,807 ± 0,019 e
	2007	2,351 ± 0,022 c	2,678 ± 0,025 d	3,382 ± 0,912 a	1,045 ± 0,042 b	3,023 ± 0,677 a
	2008	2,204 ± 0,019 a	2,088 ± 0,026 c	2,221 ± 0,032 a	2,757 ± 0,037 d	1,825 ± 0,012 b
Pn	2006	7,375 ± 0,053 a	6,467 ± 0,019 b	3,694 ± 0,043 c	3,761 ± 0,030 c	3,669 ± 0,020 c
	2007	2,477 ± 0,987 d	3,490 ± 0,123 b	3,382 ± 0,987 ab	1,902 ± 0,545 c	3,169 ± 0,060 a
	2008	2,010 ± 0,173 a	1,999 ± 0,087 a	2,073 ± 0,091 a	2,116 ± 0,045 a	1,134 ± 0,040 b
Mv	2006	27,352 ± 2,383 a	24,012 ± 2,787 a	14,839 ± 1,336 b	14,464 ± 3,121 b	11,328 ± 2,651 b
	2007	12,019 ± 1,067 c	14,249 ± 1,383 a	13,905 ± 2,547 a	6,247 ± 1,104 b	13,229 ± 1,259 d
	2008	11,949 ± 1,034 d	9,525 ± 0,985 a	8,311 ± 0,188 c	9,472 ± 1,127 a	5,686 ± 0,553 b
Pn-acet + Mv-acet	2006	13,543 ± 1,927 bc	10,816 ± 1,271 b	15,580 ± 6,785 c	7,289 ± 1,663 a	5,984 ± 1,035 a
	2007	5,866 ± 1,603 c	7,559 ± 0,789 a	6,261 ± 1,232 a	2,642 ± 0,945 b	6,187 ± 1,123 d
	2008	6,865 ± 0,470 b	7,054 ± 1,172 b	4,053 ± 0,752 a	4,103 ± 0,555 a	1,067 ± 0,075 c
Pn-coum + Mv-coum	2006	1,148 ± 0,043 b	3,193 ± 0,138 d	1,857 ± 0,986 c	2,634 ± 0,106 a	2,656 ± 0,789 a
	2007	2,257 ± 0,027 a	3,270 ± 0,020 c	1,717 ± 0,654 a	0,740 ± 0,015 b	3,077 ± 0,059 a
	2008	1,596 ± 0,022 a	2,388 ± 0,050 b	1,120 ± 0,065 c	1,420 ± 0,136 d	0,666 ± 0,085 e

Les valeurs sont les moyennes de deux répétitions; ± écarts types ; unités mg/g matière sèche ; *ANOVA facteur parcelle; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv-coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

Tableau 46 : Composition en anthocyanes des extraits de pellicules de M pour les trois millésimes.

Extraits de pellicules de M						
	Millésime	P1 M	P2 M	P3 M	P4 M	P5 M
Dp	2006	9,270 ± 0,120 a	2,715 ± 0,011 d	4,217 ± 0,086 c	6,815 ± 0,047 b	6,762 ± 0,065 b
	2007	2,178 ± 0,987 a	2,862 ± 0,121 a	3,433 ± 0,386 a	3,450 ± 0,339 a	7,606 ± 1,752 b
	2008	2,048 ± 0,029 b	8,743 ± 0,117 e	3,870 ± 0,033 d	1,591 ± 0,033 a	2,577 ± 0,879 c
Cy	2006	3,289 ± 0,021 a	1,071 ± 0,030 d	1,411 ± 0,045 c	2,702 ± 0,053 b	2,900 ± 0,156 b
	2007	0,619 ± 0,005 a	0,625 ± 0,014 a	1,105 ± 0,164 ab	1,183 ± 0,120 b	4,182 ± 0,235 c
	2008	0,848 ± 0,005 a	3,030 ± 0,148 d	1,598 ± 0,020 c	0,465 ± 0,020 b	0,923 ± 0,004 a
Pt	2006	4,235 ± 0,057 c	2,821 ± 0,011 a	3,440 ± 0,013 b	6,564 ± 0,748 e	5,149 ± 0,568 d
	2007	2,078 ± 0,467 b	3,160 ± 0,772 a	3,271 ± 0,715 a	3,092 ± 0,494 a	6,114 ± 0,611 c
	2008	1,680 ± 0,015 a	6,589 ± 0,016 e	2,426 ± 0,044 b	3,039 ± 0,064 c	3,565 ± 0,046 d
Pn	2006	5,763 ± 0,211 c	4,945 ± 0,005 b	3,555 ± 0,720 a	8,986 ± 0,967 e	6,675 ± 1,115 d
	2007	2,275 ± 0,786 a	2,810 ± 0,098 b	3,443 ± 0,019 c	3,847 ± 0,625 d	10,369 ± 1,117 e
	2008	1,752 ± 0,015 a	7,060 ± 0,054 e	2,812 ± 0,061 b	1,618 ± 0,004 a	1,723 ± 0,060 a
Mv	2006	11,917 ± 1,312 a	12,531 ± 1,732 c	8,332 ± 1,456 b	17,690 ± 2,121 d	11,685 ± 1,211 a
	2007	9,184 ± 1,198 a	12,966 ± 1,554 d	11,263 ± 2,565 b	11,637 ± 1,119 c	18,083 ± 1,133 e
	2008	7,081 ± 0,183 a	8,649 ± 1,121 b	7,648 ± 0,244 d	4,891 ± 0,567 c	8,958 ± 0,459 b
Pn-acet + Mv-acet	2006	3,713 ± 0,149 a	3,851 ± 1,030 a	2,100 ± 0,395 b	5,619 ± 0,736 c	2,942 ± 0,775 ab
	2007	2,750 ± 0,972 b	4,640 ± 0,378 c	3,700 ± 0,987 a	3,995 ± 0,359 a	6,798 ± 0,143 d
	2008	1,600 ± 0,599 b	8,311 ± 0,895 c	1,351 ± 0,256 a	3,040 ± 0,403 a	2,220 ± 0,059 d
Pn-coum + Mv-coum	2006	5,740 ± 1,145 a	2,015 ± 0,756 c	3,820 ± 0,878 b	5,358 ± 0,978 a	3,807 ± 1,015 b
	2007	2,125 ± 0,628 b	3,295 ± 0,054 a	2,387 ± 0,055 c	3,305 ± 0,176 a	5,446 ± 1,874 d
	2008	3,033 ± 0,065 c	4,350 ± 0,042 d	1,094 ± 0,053 a	2,700 ± 0,245 b	1,176 ± 0,155 a

Les valeurs sont les moyennes de deux répétitions; ± écarts types ; unités mg/g matière sèche ; *ANOVA facteur parcelle; a, b, c, d, e pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv-coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

I.4 Effet de la parcelle sur la composition en anthocyanes pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)

I.4.1 Extraits des raisins de Cabernet-Sauvignon

Les anthocyanes monoglucosides, les anthocyanes acylées et coumaroylées (Chapitre 2, paragraphe V.3) ont été analysées par l'analyse de la variance (ANOVA) pour étudier l'influence de la parcelle (Tableau 45).

Les variations parcellaires sont importantes en fonction du millésime, induites probablement par la vigueur, le mesoclimat et le sol (Tavernaraki, 1999). Comme dans le cas des tanins, nous avons voulu évaluer l'influence potentielle du sol et du millésime sur les teneurs en anthocyanes. Les données correspondant à chaque millésime ont été combinées et soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1 étant le type de sol

(Limono-argileux, Sablo-limoneux, Limono-sableux, Limoneux) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 et 2008) (Tableaux 47 et 48).

Tableau 47 : Effet du type de sol et du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de CS.

Variable	Extraits de pellicules CS							
	Type de sol*					Millésime**		
	LIMARG n= 3	SABLIM 1 n= 6	LIMSAB n= 3	SABLIM 2 n= 3	LIM n= 3	2006 n= 5	2007 n= 5	2008 n= 5
Dp	4,09 ± 0,25 ab	4,75 ± 0,27 ab	5,39 ± 0,32 b	2,57 ± 0,75 a	3,57 ± 0,64 ab	4,84 ± 0,30 a	3,72 ± 0,57 a	3,92 ± 0,57 a
Cy	1,41 ± 0,55 a	0,54 ± 0,07 a	1,02 ± 0,08 a	0,50 ± 0,08 a	1,05 ± 0,00 a	1,23 ± 0,35 a	0,80 ± 0,11 ab	0,58 ± 0,11 b
Pt	2,06 ± 0,13 a	2,82 ± 0,27 ab	3,19 ± 0,30 b	2,32 ± 0,37 a	2,55 ± 0,21 ab	3,05 ± 0,27 a	2,49 ± 0,29 a	2,22 ± 0,10 a
Pn	3,95 ± 1,08 a	3,98 ± 0,75 a	3,05 ± 0,29 a	2,59 ± 0,33 a	2,66 ± 0,49 a	4,99 ± 0,53 b	2,87 ± 0,20 a	1,87 ± 0,12 a
Mv	17,10 ± 3,00 c	15,92 ± 2,46 bc	12,35 ± 1,17 abc	10,08 ± 1,43 a	10,08 ± 1,33 ab	18,40 ± 2,29 b	11,93 ± 0,98 a	9,00 ± 0,75 a
Somme des monoglucosides	28,62 ± 4,69 a	28,02 ± 2,90 a	25,00 ± 2,21 ab	18,06 ± 2,52 b	19,91 ± 2,99 ab	32,51 ± 2,62 b	21,81 ± 1,99 a	17,59 ± 0,75 a
Pn-acet + Mv-acet	8,76 ± 1,54 a	8,47 ± 0,68 a	8,63 ± 2,25 a	4,68 ± 0,79 b	4,41 ± 0,97 b	10,64 ± 1,22 a	5,69 ± 0,54 b	4,63 ± 0,74 b
Pn-coum + Mv-coum	1,67 ± 0,20 ab	2,95 ± 0,16 c	1,57 ± 0,13 ab	1,60 ± 0,47 a	2,13 ± 0,43 bc	2,30 ± 0,24 a	2,21 ± 0,30 a	1,44 ± 0,19 b

LIMARG, Limono-argileux ; SABLIM, Sablo-limoneux ; LIMSAB, Limono-sableux, LIM, Limoneux ; *ANOVA facteur sol
 **ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes des n échantillons; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard. Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylée. Somme des monoglucosides= (somme des : delphinidine-3-O-glucoside, cyanidine-3-O-glucoside, petunidine-3-O-glucoside, paeonidine-3-O-glucoside et malvidine-3-O-glucoside)

Tableau 48: Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de CS.

Composition en anthocyanes	<i>Effet du millésime</i>		<i>Type de sol</i>	
	F	p	F	p
Dp	1,201	0,31908	3,297	0,02829
Cy	3,310	0,05452	2,105	0,11299
Pt	2,853	0,07819	3,191	0,03187
Pn	20,196	0,00000	1,546	0,22225
Mv	12,539	0,00020	3,542	0,02159
Somme des monoglucosides	13,435	0,00014	2,858	0,04651
Pn-acet + Mv-acet	14,923	0,00007	4,221	0,01046
Pn-coum + Mv-Coum	5,107	0,01461	8,204	0,00029

Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylée.

Comme les concentrations moyennes en anthocyanes sont significativement différentes entre les types de sols et les millésimes, des ACP ont été effectuées. L'ACP ayant comme individus les types de sols ne permet pas leur discrimination (Figure 46). Les échantillons se trouvent dispersés dans le plan défini par les deux premières composantes principales, quel que soit le type du sol. L'effet millésime est très significatif et masque celui du sol. Notamment, le millésime influence plus significativement les teneurs en anthocyanes monoglucosides ($F = 13,435$) et les anthocyanes acétylées ($F = 14,923$) que le sol ($F = 2,858$, pour les anthocyanes monoglucosides et $F = 4,221$ pour les anthocyanes acétylées).

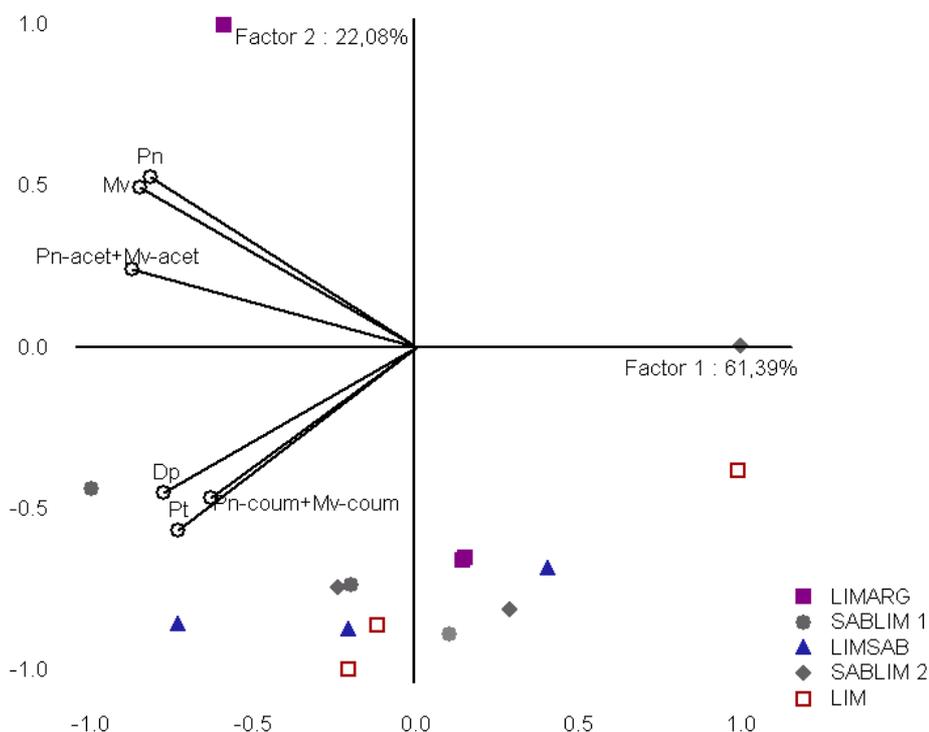


Figure 46 : Représentation ACP des individus (LIM, SAB, LIMSAB 1, LIMSAB 2, LIMARGSAB) et des variables (Dp, Pt, Pn, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules CS).

En revanche l'ACP, avec les millésimes comme individus (Figure 47) fait apparaître une discrimination des anthocyanes de pellicules. Les trois premières composantes principales représentent 92 % de la variance totale. Le premier axe rassemble 58,37 % de la variance totale, le deuxième 25,79 % et le troisième 7,84 % de la variance totale. Les informations optimales sont données par le plan défini par la première et la troisième composante principale. La première composante principale est corrélée négativement avec les variables : Cy, Pn, Mv, Pn-acet+Mv-acet. La variable Pn-coum+Mv-coum est représentée négativement

par la première et la troisième composante principale. Les extraits de pellicules de 2006, sont regroupés dans la partie gauche de la première composante principale et ils montrent une bonne corrélation avec la variable, Pn-coum+Mv-coum. Les échantillons de 2008 sont présentés dans la partie droite de la première composante principale, tandis que ceux de 2007 sont dispersés autour de la partie inférieure du troisième axe.

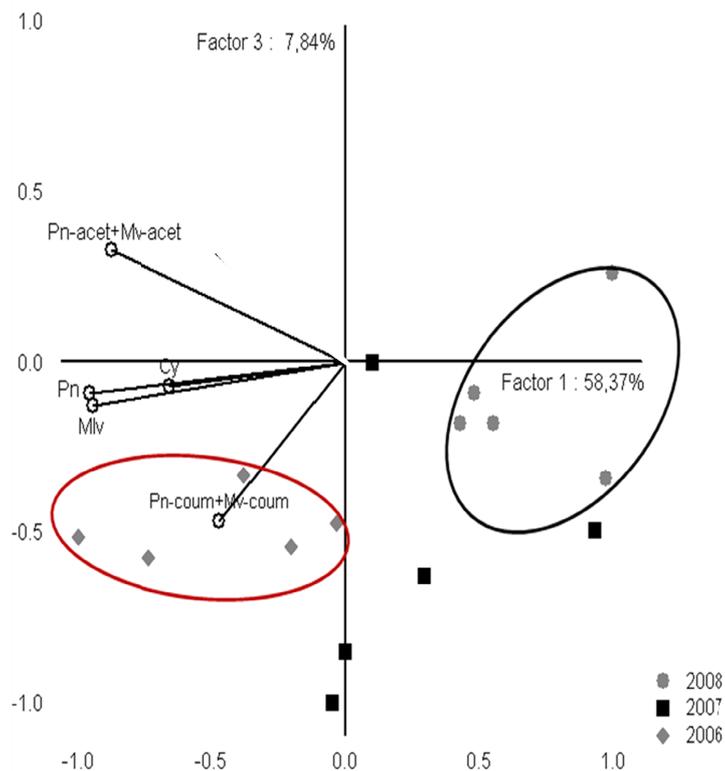


Figure 47: Représentation ACP des individus (2006, 2007 et 2008) et des variables (Cy, Pn, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par la première et la troisième composante principale (pellicules CS).

La tendance générale qui se dégage à la lecture du Tableau 47 est que les extraits de pellicules issus des sols Limono-argileux, Sablo-limoneux 1 et Limono-sableux montrent des concentrations en Pn-acet+Mv-acet relativement plus élevées que celles des extraits issus des autres sols. Leurs concentrations en Pn-acet+Mv-acet sont respectivement de l'ordre de 8,76 mg/g, 8,47 mg/g et 8,63 mg/g.

Les extraits du millésime 2006 montrent des teneurs en anthocyanes monoglucosides (35,21 mg/g) et acétylées (10,64 mg/g) plus riches par rapport à ceux des millésimes 2007 (monoglucosides, 21,81 mg/g; acétylées 5,69 mg/g) et 2008 (monoglucosides, 17,59 mg/g; acétylées 4,63 mg/g). L'influence du climat sur l'accumulation des anthocyanes est

particulièrement visible en comparant les millésimes (Chapitre 2, paragraphe V.I). En général, la somme de précipitations pour l'année 2007 et 2008 d'avril jusqu'à août était respectivement 392 mm et 410 mm tandis qu'en 2006 elle n'était que de 250 mm (Chapitre 2, paragraphe V.I). De plus les sommes d'ensoleillement étaient 1298 mm, 1081 mm et 1115 respectivement pour 2006, 2007 et 2008. L'année 2006 se caractérise par un stress hydrique prolongé (Juin à août) et favorable à l'accumulation des anthocyanes. L'été frais et instable jusqu'à la fin du mois d'août en 2007 n'a pas permis une contrainte hydrique suffisante. En 2008, une brève contrainte hydrique s'est installée à la fin du mois de juillet.

I.4.2 Extraits de raisins de Merlot

Le Tableau 47 présente les concentrations en anthocyanes des extraits de pellicules de M. L'analyse de variance fait apparaître des différences significatives ($p \leq 0,05$) globales entre les parcelles.

Le Tableau 49 rassemble les valeurs moyennes après l'ANOVA des deux facteurs : sol et millésime.

Tableau 49 : Effet du type de sol et du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules.

Variable	Extraits de pellicules M					Millésime**		
	Type de sol*					2006	2007	2008
	LIM	SAB	LIMSAB 1	LIMSAB 2	LIMARGSAB			
n = 3	n = 3	n = 3	n = 3	n = 3	n = 5	n = 5	n = 5	
Dp	4,50 ± 1,50 a	4,77 ± 1,26 a	3,84 ± 0,13 a	3,95 ± 0,88 a	5,65 ± 0,89 a	5,96 ± 0,76 a	3,92 ± 0,64 b	3,77 ± 0,87 b
Cy	1,59 ± 0,50 a	1,58 ± 0,47 a	1,37 ± 0,08 a	1,45 ± 0,40 a	2,66 ± 0,54 a	2,27 ± 0,29 a	1,54 ± 0,45 a	1,37 ± 0,30 a
Pt	2,66 ± 0,50 a	4,19 ± 0,69 ab	3,04 ± 0,18 a	3,07 ± 0,01 a	4,94 ± 0,43 b	3,91 ± 0,34 a	3,54 ± 0,45 a	3,46 ± 0,56 a
Pn	3,26 ± 0,73 a	4,93 ± 0,71a	3,27 ± 0,13 a	4,82 ± 1,26 a	6,25 ± 1,45 a	5,98 ± 0,61 a	4,55 ± 0,99 b	2,99 ± 0,69 c
Mv	9,39 ± 0,81 a	11,38 ± 0,79 a	9,08 ± 1,21 a	11,46 ± 2,13 a	12,90 ± 1,56 a	12,43 ± 1,12 a	12,63 ± 0,99 a	7,45 ± 0,48 b
Somme des anthocyanes monoglucosides	21,40 ± 4,17 a	26,85 ± 2,30 a	20,60 ± 0,77 a	24,75 ± 5,75 a	32,50 ± 5,23 a	30,55 ± 2,59 a	26,18 ± 3,47 ab	19,04 ± 2,65 b
Pn-acet + Mv-acet	2,69 ± 0,39 a	5,60 ± 0,87 b	2,38 ± 0,40 a	4,22 ± 0,90 ab	3,99 ± 0,82 ab	3,65 ± 0,40 a	4,38 ± 0,45 a	3,30 ± 0,86 a
Pn-coum + Mv-Coum	3,63 ± 0,69 a	3,20 ± 0,43 a	2,43 ± 0,45 a	3,78 ± 0,46 a	3,48 ± 0,72 a	4,15 ± 0,44 a	3,31 ± 0,39 ab	2,47 ± 0,41 b

*ANOVA facteur sol **ANOVA facteur millésime ; a, b, c, pour chaque ligne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; valeurs moyennes des n échantillons ; n=nombre d'échantillons ; ± erreur standard. Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylé ; Mv- coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylé.

Le sol influence significativement seulement les teneurs en anthocyanes acétylées ($F = 3,922$) et en Pt ($F = 2,795$). Le millésime ayant un effet plus fort influence les teneurs en anthocyanes glucosides ($F = 18,157$) et en anthocyanes coumaroylées ($F = 4,115$) (Tableau 50).

Tableau 50: Comparaison entre l'effet du type de sol et l'effet du millésime sur les anthocyanes des extraits de pellicules de M.

Composition en anthocyanes	<i>Effet du millésime</i>		<i>Type de sol</i>	
	F	p	F	p
Dp	2,389	0,11409	0,503	0,73382
Cy	1,948	0,16540	1,440	0,25270
Pt	1,581	0,22728	2,795	0,05302
Pn	4,105	0,02988	1,767	0,16993
Mv	14,132	0,00010	2,477	0,07249
Somme des monoglucosides	4,755	0,01870	1,759	0,17150
Pn-acet + Mv-acet	1,173	0,32741	3,922	0,01432
Pn-coum + Mv-Coum	4,115	0,02968	0,987	0,43428

Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

La Figure 48 montre que les extraits issus des sols Sableux, Limono-sableux 2 et Limono argilo-sableux présentent des teneurs en anthocyanes acétylées relativement plus élevées et ils se caractérisent par des teneurs de l'ordre de 5,60 mg/g, 4,22 mg/g et de 3,99 mg/g respectivement. Le profil du type de sol ne marque pas d'autres formes des anthocyanes ce qui est probablement dû à l'effet significatif du millésime.

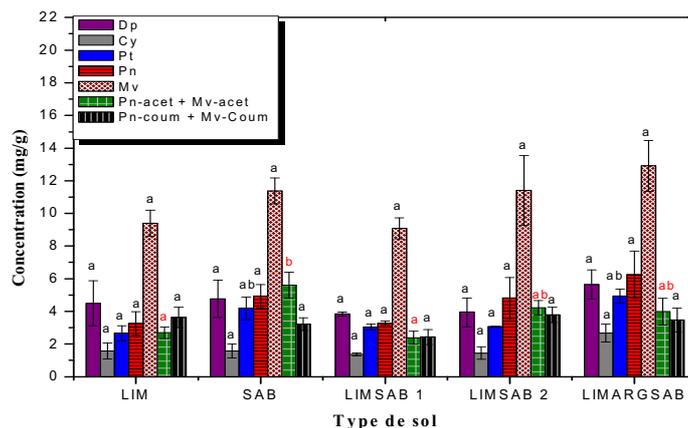


Figure 48 : Effet du type de sol sur les teneurs en anthocyanes des extraits de pellicules de M. LIM, Limoneux; SAB, Sableux; LIMSAB, Limono-sableux; LIMARGSAB, Limono argilo-sableux.; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

Nous observons (Figure 49) que les raisins du millésime 2006 sont les plus riches en anthocyanes. Plus particulièrement, ils présentent des concentrations de Dp (5,96 mg/g), et de Pn (5,98 mg/g), supérieures à celles des autres millésimes. De plus, la teneur en Pn est caractéristique de chaque millésime. Ces observations peuvent être attribuées, comme dans le cas des pellicules de CS, aux différentes conditions climatiques pour les 3 millésimes étudiés (Chapitre 3, paragraphe I.4.1).

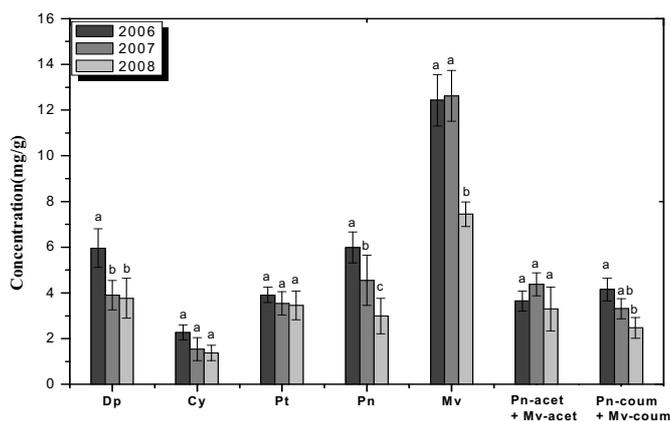


Figure 49 : Effet du millésime sur les teneurs en anthocyanes des extraits de pellicules de M. Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

II. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU CÉPAGE (CS ET M) SUR LA COMPOSITION DES TANINS DE RAISINS AINSI QUE SUR LEUR PERCEPTION TANNIQUE POUR LES TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008)

Comme nous l'avons décrit précédemment (Chapitre 1, paragraphe II.2), les tanins condensés sont présents en quantité dans le raisin et leur extraction durant la vinification est importante pour la qualité du futur vin tant au point de vue physico-chimique (stabilité colloïdale, aptitude au vieillissement) qu'organoleptique (astringence, amertume). Le CS et M étant les deux cépages prédominants des vignobles bordelais, la détermination de leur contenu tannique est donc d'intérêt primordial pour apprécier la perception tannique en bouche.

Des études antérieures (Baranowski et Nagel, 1981 ; Oszmianski *et al.*, 1988 ; Frankel *et al.*, 1995) ont examiné la composition phénolique des vins en se focalisant souvent sur une seule variété. Des données concernant l'effet du cépage sur le rendement et la qualité (Striegler et Morris, 1984) ainsi que les différentes réponses des différents cépages aux paramètres environnementaux (Perez et Kliewer, 1982 ; Kobriger *et al.*, 1984 ; Muniz *et al.*, 1991) ont été également rapportées dans la littérature. La comparaison du contenu polyphénolique des différentes variétés a aussi retenu l'attention, dans le cas des raisins, des jus et des vins (Soleas *et al.*, 1997 ; Fuleki et Ricardo Da Silva, 2002 ; González-Neves *et al.*, 2004 ; Threlfall *et al.*, 2007). Mirabel (2000) s'est intéressé aux caractéristiques chimiques et organoleptiques de tanins de raisins issus des différents terroirs bordelais mais de façon générale, sans établir une discrimination de ces paramètres selon le cépage. L'objectif principal de ce chapitre est de préciser si la composition en proanthocyanidines d'extraits de tanins de pépins et de pellicules ainsi que leur perception tannique peuvent discriminer les deux variétés CS et M.

II.1 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2006

II.1.1 Extraits de pépins

Les données obtenues (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4 T, DPm et % G, Tableaux 27, 28, 29 et 30) ont été soumises à une analyse de variance (ANOVA) à un facteur (cépage) pour déterminer celles qui diffèrent significativement entre les deux cépages ($p \leq 0,05$). Les résultats, détaillés Tableau 51, indiquent que les variables C, B1, B3, T, DPm et % G peuvent être considérées comme caractéristiques des cépages.

Tableau 51 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2006 pour les extraits de pépins.

Variables	Extraits de pépins	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	8,47 ± 0,66 a	5,11 ± 0,64 b
EC	5,17 ± 0,58 a	6,00 ± 0,92 a
ECG	0,47 ± 0,04 a	0,75 ± 0,19 a
B1	4,39 ± 0,20 a	3,18 ± 0,24 b
B2	1,08 ± 0,97 a	1,21 ± 0,57 a
B3	1,49 ± 0,08 a	0,67 ± 0,09 b
B4	0,36 ± 0,04 a	0,70 ± 0,12 a
T	2,29 ± 0,39 a	0,78 ± 0,09 b
DPm	3,62 ± 0,24 a	2,41 ± 0,05 b
% G	18,70 ± 1,37 a	10,08 ± 1,38 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

L'ACP a été réalisée sur les variables qui diffèrent significativement après ANOVA ($p \leq 0,05$). La Figure 50 montre que les deux premières composantes principales représentent 75,21 % de la variance totale. La première composante principale est fortement négativement corrélée avec C, B1, B3, T et le DPm. La deuxième composante principale est corrélée fortement négativement avec le % G. La projection des individus sur les deux premières composantes principales montre que deux groupes d'échantillons peuvent être facilement différenciés. Le premier inclut les échantillons de CS, qui sont globalement situés dans la partie négative de la deuxième composante principale. Le second groupe est formé par les

cinq échantillons de M, situés dans la partie droite de la première composante principale, opposés aux variables B1, B3, C, T, DPm et % G. Ces résultats nous permettent d'avancer qu'il y a bien une discrimination des deux cépages CS et M selon leur composition en tanins. Cela reste à confirmer et à affiner par la répétition des analyses sur les raisins sur d'autres millésimes.

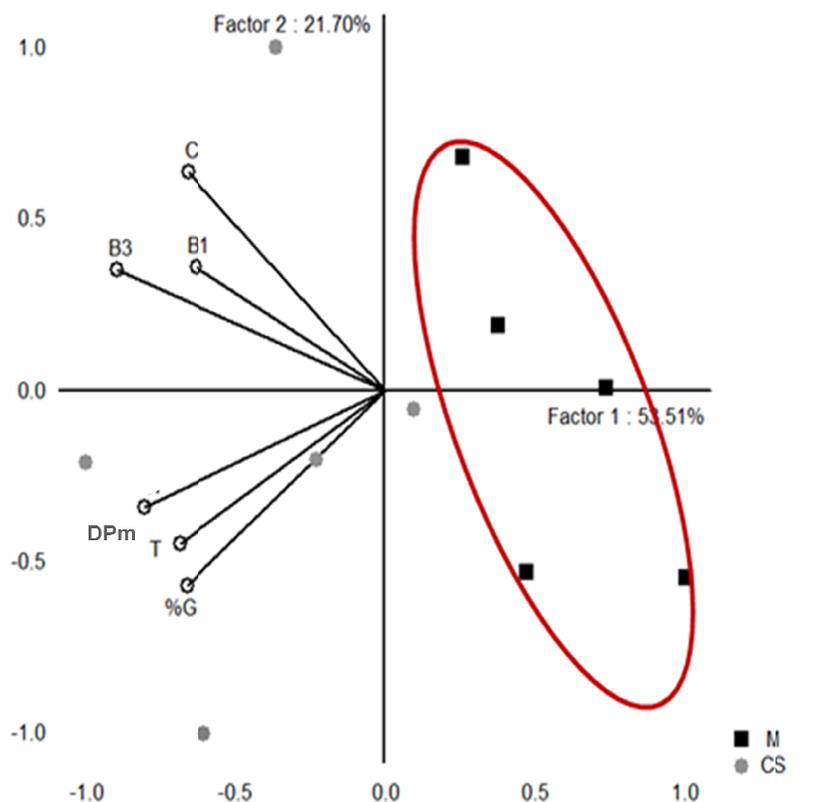


Figure 50: Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (C, B1, B3, T, % G, DPm) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pépins 2006).

II.1.2 Extraits de pellicules

La même démarche a été appliquée aux extraits de pellicules. Cinq variables parmi celles étudiées (C, EC, B1, B3, T, DPm, % G, % P) sont apparues comme significativement différentes entre les deux cépages (Tableau 52) : EC, B3, T, % G et % P.

Tableau 52 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2006 pour les extraits de pellicules.

Variable	Extraits de pellicules	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	0,13 ± 0,07 a	0,31 ± 0,04 a
EC	0,10 ± 0,01 a	0,03 ± 0,01 b
ECCG	ND	ND
B1	0,03 ± 0,01 a	0,02 ± 0,00 a
B2	ND	ND
B3	0,09 ± 0,01 a	0,02 ± 0,00 b
B4	ND	ND
T	0,01 ± 0,00 a	0,04 ± 0,00 b
DPm	21,96 ± 1,60 a	24,12 ± 2,00 a
% G	2,72 ± 0,29 a	1,41 ± 0,19 b
% P	10,19 ± 1,22 a	2,42 ± 0,27 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons ; \pm erreur standard.

L'ACP réalisée sur les variables qui diffèrent significativement après ANOVA ($p \leq 0,05$), a montré que les deux premières composantes principales restituaient 81,39 % de l'information (Figure 51). La première composante principale est fortement négativement corrélée avec EC, % P, % G tandis que la deuxième composante principale est négativement corrélée avec B3 d'une part et fortement positivement corrélée avec le T d'autre part. Les individus de CS sont placés dans la partie gauche de la première composante principale, ce cépage montre une forte corrélation avec EC, B3, T, % G et % P.

En revanche, les individus de M sont placés dans la partie droite de la première composante principale, indiquant une faible corrélation négative de ce cépage avec EC, B3, T, % G et % P. L'ACP permet de discriminer les cépages en fonction de leur composition en tanins, comme cela été le cas pour les extraits de pépins.

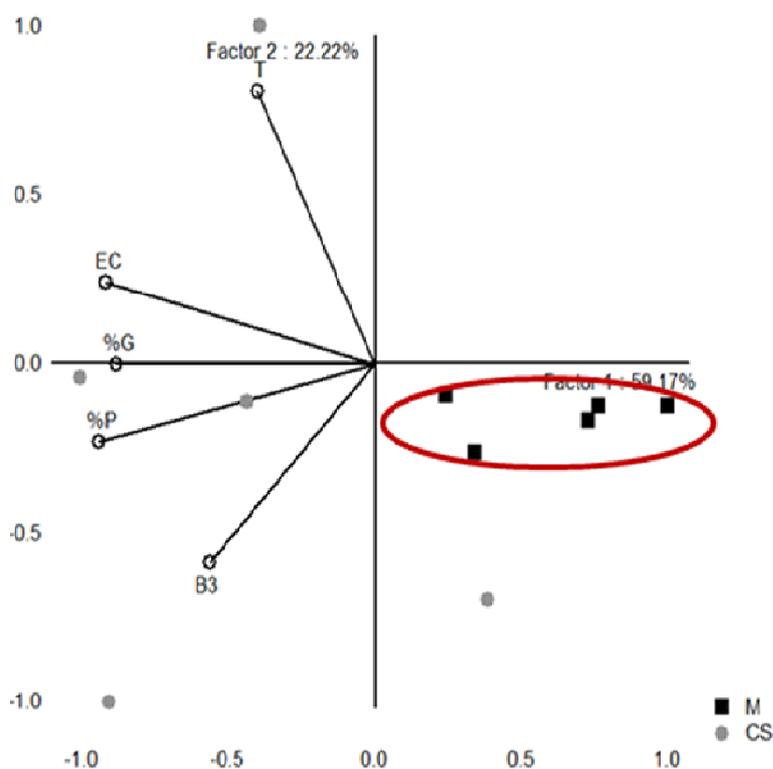


Figure 51 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (EC, B3, T, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2006).

II.2 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2007

II.2.1 Extraits de pépins

Les variables qui ont été étudiées pour le millésime 2006, ont été aussi étudiées pour le millésime 2007. Les deux cépages présentent des différences significatives ($p \leq 0,05$) au niveau du DPM et de leurs teneurs en T (Tableau 53).

Tableau 53 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2007 pour les extraits de pépins.

Variable	Extraits de pépins	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	17,42 ± 3,02 a	11,38 ± 0,58 a
EC	8,54 ± 1,69 a	10,65 ± 0,12 a
ECG	2,28 ± 0,14 a	2,62 ± 0,63 a
B1	0,71 ± 0,15 a	0,64 ± 0,03 a
B2	6,73 ± 1,45 a	3,78 ± 0,45 a
B3	1,68 ± 0,47 a	1,18 ± 0,07 a
B4	3,74 ± 0,76 a	2,75 ± 0,12 a
T	0,23 ± 0,01 a	3,48 ± 0,93 b
DPm	5,56 ± 0,54 a	2,81 ± 0,15 b
% G	35,15 ± 4,68 a	33,34 ± 2,91 a

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons, \pm erreur standard.

Pour le millésime 2007, M présente une concentration de T plus élevée que CS, alors que le contraire a été observé pour le millésime 2006. Ces constatations contradictoires peuvent être attribuées à la variabilité intraparcellaire observée au sein d'une parcelle pour le même cépage (Tableaux 27 et 28). A titre indicatif, dans le cas des extraits de CS, les valeurs de T présentées dans le Tableau 27 correspondent seulement à deux parcelles, tandis qu'en 2006 elles étaient issues des cinq parcelles. L'impact du climat au niveau parcellaire pourrait être envisagé pour expliquer ces variations entre millésimes mais les données concernant les conditions climatiques de chaque parcelle n'étaient pas disponibles, aucune autre exploitation rigoureuse des déterminations n'a pu être faite.

II.2.2 Extraits de pellicules

Parmi les variables étudiées, des différences significatives ($p \leq 0,05$), entre CS et M ont été trouvées seulement pour le % G et le % P (Tableau 54). La Figure 52 montre que pour ces deux variables, CS montre un profil plus riche en unités galloylées et en prodelphinidines que M.

Tableau 54 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2007 pour les extraits de pellicules.

Variable	Extraits de pellicules	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	0,76 ± 0,09 a	0,24 ± 0,06 a
EC	0,62 ± 0,16 a	0,48 ± 0,07 a
ECG	ND	ND
B1	0,08 ± 0,01 a	0,20 ± 0,14 a
B2	ND	ND
B3	1,50 ± 0,60 a	0,60 ± 0,24 a
B4	ND	ND
T	ND	ND
DPm	26,62 ± 3,76 a	15,14 ± 1,97 a
% G	4,39 ± 0,70 a	1,40 ± 0,16 b
% P	11,26 ± 1,55 a	3,60 ± 0,53 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

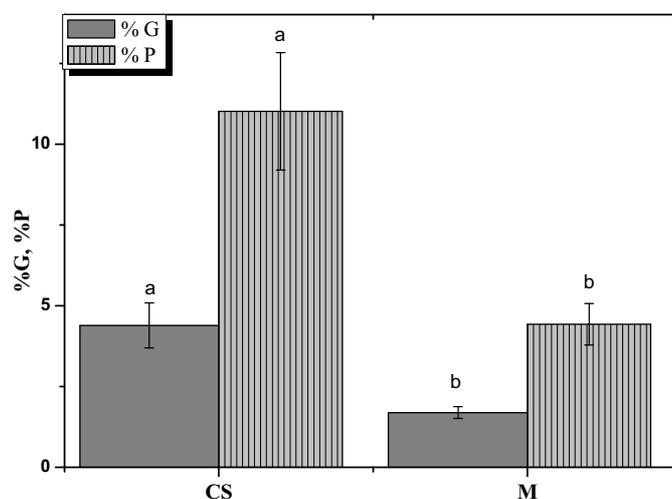


Figure 52 : Effet du cépage sur le % P et sur le % G (pourcentage de prodelphinidines et de galloylation) d'extrait de pellicules issus de raisins du millésime 2007. a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$).

II.3 Comparaison de la composition en procyanidines d'extraits de tanins de raisins issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2008

II.3.1 Extraits de pépins

Pour le millésime 2008, parmi les variables étudiées, les analyses statistiques ont montré des différences significatives ($p \leq 0,05$) entre les deux cépages au niveau des teneurs en EC, ECG, B4, ainsi qu'au niveau du DPm et du % G (Tableau 55).

Tableau 55 : Effet du cépage sur les variables étudiées pour les extraits de pépins en 2008.

Variable	Extraits de pépins	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	3,81 ± 0,14 a	3,78 ± 0,16 a
EC	2,07 ± 0,13 a	3,17 ± 0,08 b
ECG	0,19 ± 0,04 a	0,24 ± 0,03 b
B1	0,11 ± 0,02 a	0,43 ± 0,15 a
B2	0,99 ± 0,11 a	0,80 ± 0,09 a
B3	0,07 ± 0,02 a	0,07 ± 0,00 a
B4	2,11 ± 0,16 a	2,44 ± 0,22 a
T	0,15 ± 0,02 a	0,27 ± 0,13 a
DPm	3,28 ± 0,22 a	3,06 ± 0,09 b
% G	24,50 ± 2,85 a	20,02 ± 1,10 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

La réalisation d'une ACP sur ces variables (Figure 53) révèle une discrimination de cépage en fonction de la composition en tanins. Cette discrimination explique 66,28 % de la variance totale. Plus particulièrement, les échantillons de M sont regroupés en bas de la deuxième composante principale et dans la partie droite de la première composante principale, ils semblent bien corrélés avec EC et B4. Les échantillons de CS sont plutôt placés dans la partie haute de la deuxième composante principale et ils montrent une variabilité importante.

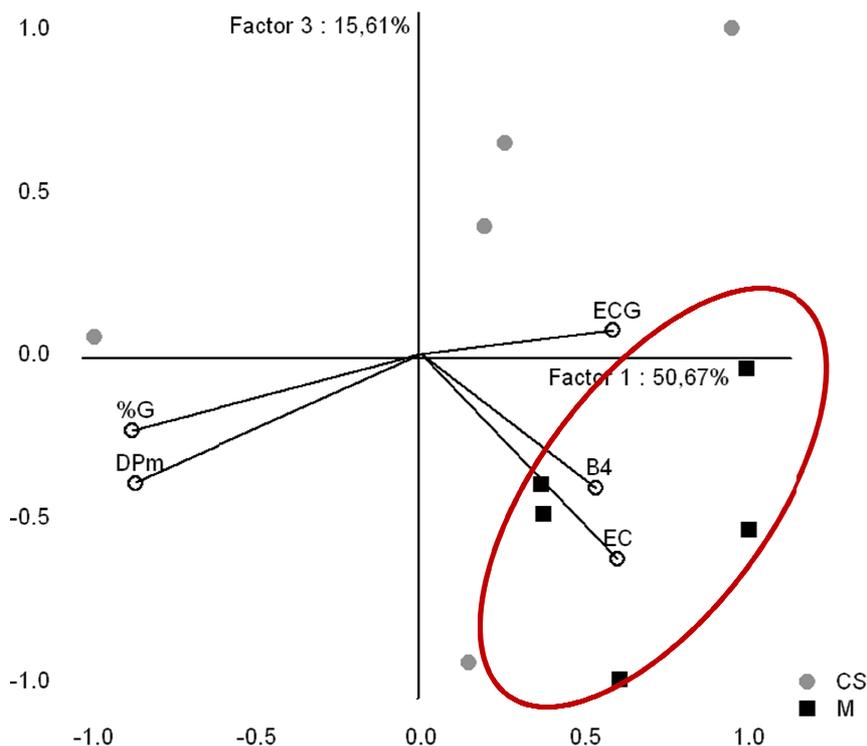


Figure 53 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (EC, ECG, B4, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par la première et la troisième composante principales (pépins 2008).

II.3.2 Extraits de pellicules

L'influence du cépage sur la composition d'extraits de tanins de pellicules a été observée sur : C, EC, B3, DPm, % G et % P (Tableau 56).

L'ACP (Figure 54) établie avec les deux premières composantes (80,99 % variance totale) montre que les extraits de CS sont plutôt dispersés dans la partie gauche de la première composante principale et qu'ils sont bien corrélés avec C, EC, B3, DPm, % G et % P. Les extraits de M sont plutôt regroupés dans la partie droite de la première composante principale et montrent une faible corrélation avec C, EC, B3, DPm, % G et % P.

Tableau 56 : Effet du cépage sur les variables étudiées en 2008 pour les extraits de pellicules.

Variable	Extraits de pellicules	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
C	0,04 ± 0,00 a	0,02 ± 0,00 b
EC	0,04 ± 0,00 a	0,02 ± 0,00 b
ECCG	ND	ND
B1	0,07 ± 0,01 a	0,07 ± 0,00 a
B2	ND	ND
B3	0,16 ± 0,01 a	0,08 ± 0,00 b
B4	ND	ND
T	ND	ND
DPm	19,88 ± 2,30 a	18,94 ± 1,40 b
% G	2,66 ± 0,33 a	1,14 ± 0,08 b
% P	23,51 ± 1,63 a	10,60 ± 0,53 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons ; ± erreur standard.

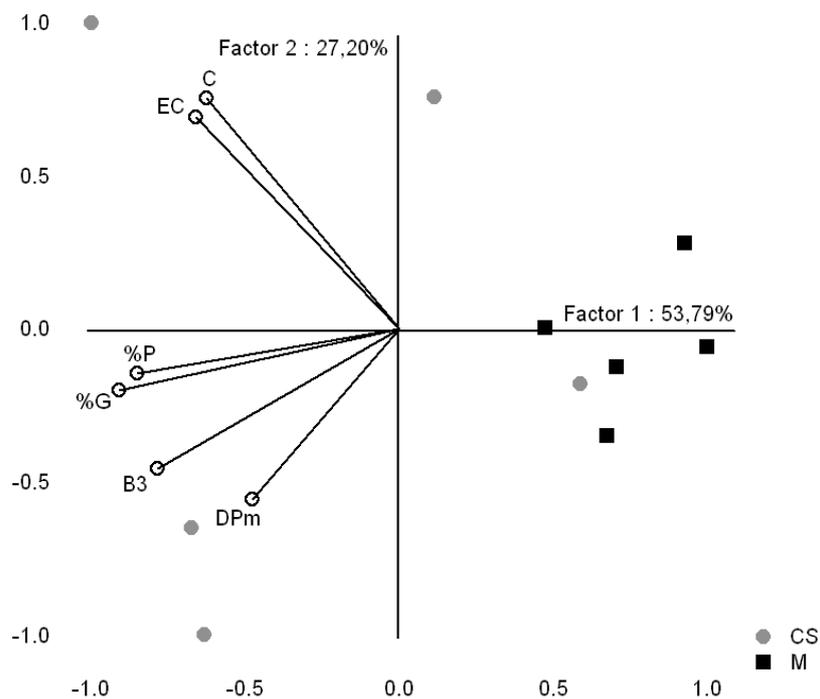


Figure 54 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (C, EC, B3, DPm, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2008).

Il est intéressant de noter que pour les trois millésimes étudiés, le cépage se caractérise par une composition tannique spécifique, que ce soit pour les extraits de pellicules ou de pépins. Un comportement différent a pu être observé selon le millésime. Les données

correspondant à chaque millésime ont été combinées, puis soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1, étant le cépage (CS et M) et le facteur 2, millésime (2006, 2007 ou 2008) (Tableau 57).

Tableau 57 : Effet du cépage et du millésime sur les variables étudiées.

Variable	Extraits de pépins				
	Cépage*		Millésime**		
	CS n=15	M n=15	2006 n=10	2007 n=10	2008 n=10
C	9,90 ± 0,67 a	6,72 ± 1,07 b	6,67 ± 0,54 a	14,37 ± 3,39 b	3,63 ± 0,09 a
EC	5,26 ± 1,42 a	6,58 ± 0,98 a	5,53 ± 0,98 a	9,61 ± 1,82 c	2,62 ± 0,24 b
ECG	0,98 ± 0,26 a	1,21 ± 0,53 a	0,60 ± 0,21 a	2,45 ± 0,68 b	0,22 ± 0,00 a
Somme des monomères	16,14 ± 2,35 a	14,51 ± 1,28 a	12,80 ± 0,93 a	26,43 ± 2,62 b	6,47 ± 0,29 a
B1	1,73 ± 0,53 a	1,41 ± 0,39 b	3,77 ± 0,38 a	0,67 ± 0,16 b	0,27 ± 0,07 c
B2	2,92 ± 1,24 a	1,93 ± 0,42 a	1,14 ± 0,16 a	5,25 ± 0,77 b	0,89 ± 0,06 a
B3	1,08 ± 0,34 a	0,63 ± 0,15 a	1,08 ± 0,19 a	1,43 ± 0,43 a	0,07 ± 0,00 b
B4	2,07 ± 0,58 a	1,95 ± 0,28 a	0,52 ± 0,14 a	3,25 ± 0,70 b	2,27 ± 0,07 c
Somme des dimères	7,80 ± 1,18 a	5,92 ± 0,36 a	6,51 ± 0,33 a	10,60 ± 1,43 c	3,50 ± 0,18 b
T	0,89 ± 0,36 a	1,51 ± 0,76 b	1,54 ± 0,44 a	2,22 ± 1,14 a	0,16 ± 0,05 b
DPm	4,15 ± 0,46 a	2,74 ± 0,12 b	3,02 ± 0,30 a	4,17 ± 0,32 b	3,17 ± 0,11 a
% G	26,12 ± 3,71 a	21,22 ± 3,49 b	14,4 ± 2,37 a	34,24 ± 5,15 b	22,38 ± 2,85 c

Variable	Extraits de pellicules				
	Cépage*		Millésime**		
	CS n=15	M n=15	2006 n=10	2007 n=10	2008 n=10
C	0,31 ± 0,06 a	0,19 ± 0,06 b	0,22 ± 0,13 a	0,50 ± 0,07 b	0,03 ± 0,00 c
EC	0,25 ± 0,13 a	0,18 ± 0,07 a	0,07 ± 0,00 a	0,55 ± 0,08 b	0,03 ± 0,00 a
ECG	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des monomères	0,56 ± 0,12 a	0,37 ± 0,05 b	0,29 ± 0,13 a	1,05 ± 0,26 b	0,06 ± 0,00 a
B1	0,06 ± 0,00 a	0,10 ± 0,06 a	0,03 ± 0,00 a	0,14 ± 0,04 a	0,07 ± 0,00 a
B2	ND	ND	ND	ND	ND
B3	0,58 ± 0,26 a	0,22 ± 0,03 a	0,06 ± 0,00 a	1,05 ± 0,33 b	0,12 ± 0,00 a
B4	ND	ND	ND	ND	ND
Somme des dimères	0,64 ± 0,28 a	0,32 ± 0,06 a	0,09 ± 0,00 a	1,19 ± 0,37 b	0,19 ± 0,01 a
T	0,01 ± 0,00 a	0,04 ± 0,00 b	0,03 ± 0,00	ND	ND
DPm	22,85 ± 1,56 a	19,42 ± 1,22 b	23,04 ± 1,07 a	20,94 ± 1,99 a	19,4 ± 1,02 a
% G	3,24 ± 0,29 a	1,31 ± 0,28 b	2,06 ± 0,18 ab	2,87 ± 0,40 b	1,90 ± 0,17 a
% P	14,99 ± 1,26 a	5,54 ± 0,63 b	6,30 ± 0,80 a	7,41 ± 1,01 a	17,07 ± 1,18 b

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$), n = nombre des échantillons ; ± erreur standard

L'effet millésime est plus significatif que celui du cépage pour les deux types d'extraits (Tableau 58).

Tableau 58 : Comparaison entre l'effet du cépage et l'effet du millésime sur la composition en tanins des extraits de pellicules et de pépins.

Extraits des pépins				
Composition en tanins	Effet du millésime		Effet du cépage	
	F	p	F	p
C	22,915	0,00000	4,339	0,0398
EC	24,006	0,00000	2,542	0,1140
ECG	37,591	0,00000	0,982	0,3242
Somme des monomères	30,644	0,00000	0,426	0,5154
B1	225,466	0,00000	5,058	0,0267
B2	18,350	0,00000	2,238	0,1377
B3	20,195	0,00000	3,166	0,0782
B4	21,222	0,00000	0,185	0,6680
Somme des dimères	14,281	0,00000	2,262	0,1357
T	4,610	0,01210	6,554	0,0119
DPm	11,904	0,00000	33,247	0,0000
%G	26,904	0,00000	4,696	0,0330
Extraits des pellicules				
Composition en tanins	Effet du millésime		Effet du cépage	
	F	p	F	p
C	11,295	0,0012	3,319	0,04090
EC	20,611	0,0000	1,183	0,28000
Somme de monomères	52,101	0,0000	6,267	0,01430
B1	2,793	0,0672	0,462	0,49860
B3	5,481	0,0059	2,509	0,11710
Somme de dimères	5,527	0,0056	2,305	0,13290
DPm	1,711	0,1872	4,421	0,03860
%G	3,941	0,0233	40,856	0,00000
% P	39,942	0,0000	90,860	0,00000

Pour les extraits de pépins, si on compare les deux effets (millésime et cépage) le millésime marque plus les teneurs en monomères (F = 30,644), dimères (F = 14,281), et le % G (F = 26,904) que le cépage tandis que la teneur en T (F = 6,554) et le DPm (F = 33,247) sont plutôt caractéristiques du cépage que du millésime.

Les différences entre CS et M sont (extraits des pépins) :

- La teneur en C, B1, T, le DPm et le % G dans le cas des extraits de pépins.

L'influence du millésime (étudiée indépendamment pour les cépages) est significative pour toutes les variables étudiées (Tableaux 57 et 58):

- La somme des monomères (C+EC+ECG), la somme des dimères (B1+B2+B3+B4), le trimère (T), le DPm et le % G pour les extraits de pépins.

Le Tableau 57 indique que le CS présente un DPm de l'ordre de 4,15 alors que celui du M est de 2,74 (pépins). De plus le % G de CS (26,12 %) est plus élevé que pour M (21,22 %). Les extraits de pépins de 2007 possèdent les concentrations les plus élevées en monomères (26,43 mg/g) en dimères (10,60 mg/g) et le % G le plus important qui atteint 34,24 %. De plus, dans notre étude la teneur en EC, en B1 en B4 ainsi que le % G marquent chaque millésime.

Concernant les extraits de pellicules, leur composition en monomères et en dimères est influencée par le millésime ($F = 52,101$ et $F = 5,527$ respectivement) (Tableau 58). Cependant le DPm, le % G et le % P sont plutôt caractéristiques du cépage ($F = 4,421$, $F = 40,856$ et $F = 90,856$ respectivement) que du millésime ($F = 1,711$, $F = 3,9401$ et $F = 39,942$ respectivement).

Les différences significatives entre CS et M sont (extraits des pellicules) :

- La teneur en C, somme des monomères (C+EC), le DPm, le % G et le % P pour les extraits de pellicules.

Les différences significatives entre les millésimes sont :

- La somme des monomères (C+EC), la somme des dimères (B1 +B3), le % G et le % P pour les extraits de pellicules.

Le CS se caractérise par un DPm (22,85), un % G (3,24 %) et un % P (14,99 %) plus élevés que ceux de M (DPm = 19,42, % G = 1,31 %, % P= 5,54). Les extraits du millésime 2007 présentent les teneurs relativement plus élevées en monomères (1,05 mg/g), dimères (1,19 mg/g) ainsi que le % G le plus élevé (2,87 %) en comparant aux autres millésimes. Cependant en 2008 les extraits des pellicules montrent un % P qui atteint 17,07 %.

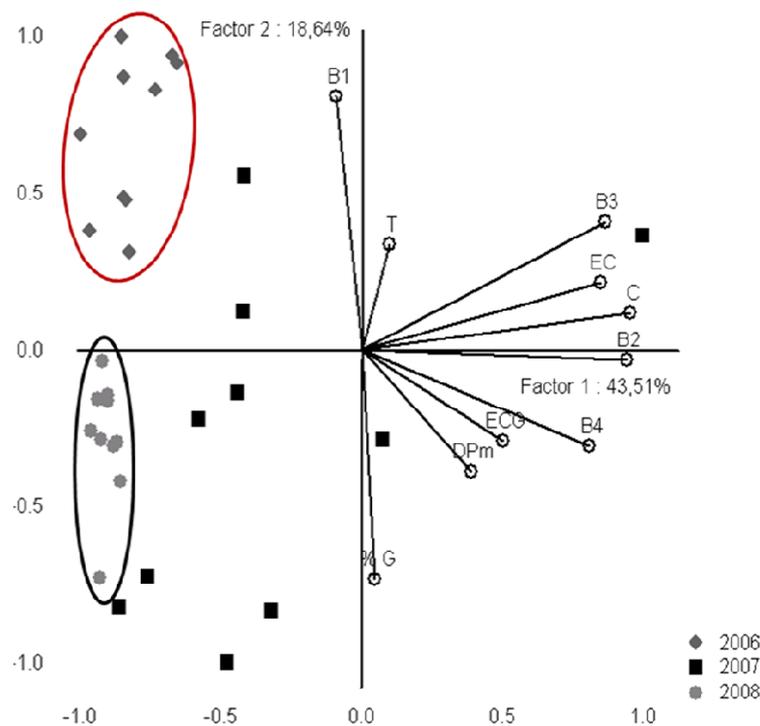


Figure 55 : Représentation ACP des individus (2006, 2007,2008) et des variables (C, EC, ECG, B1, B2, B3, B4, T, DPM,% G) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour les extraits de pépins.

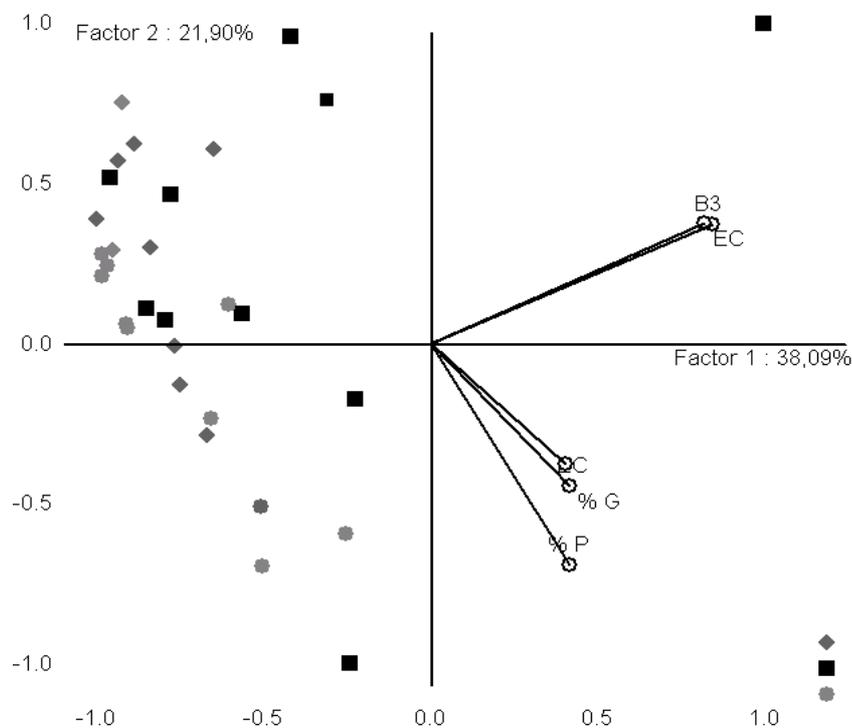


Figure 56 : Représentation ACP des individus (2006, 2007,2008) et des variables (C, EC, B3, % G, % P) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales pour les extraits de pellicules.

Nos résultats indiquent que la composition en tanins dépend du cépage, et du millésime, en accord avec les données bibliographiques (Brossaud *et al.*, 1999), ainsi que l'origine des tanins (pépins ou pellicules). Le millésime influence la plupart des variables étudiées et permet la discrimination selon la composition en tanins pour les extraits de pépins mais pas pour ceux de pellicules (Figures 55 et 56).

D'autres études sur les tanins des raisins blancs (De Freitas et Glories, 1999) et sur les tanins de raisins rouges (Gagné, 2007) ont également noté que les teneurs des tanins étaient plus variables d'un millésime à l'autre que d'un cépage à l'autre, comme observé ici. Ceci souligne l'importance des facteurs extérieurs, essentiellement climatiques, sur la détermination des teneurs en tanins.

II.4 Analyses sensorielles des extraits de tanins de raisins pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008)

Plusieurs études ont été menées pour apprécier l'impact de certaines familles de composés sur l'amertume et l'astringence des tanins. Elles se focalisent souvent sur certaines molécules, telles que les flavan-3-ols (monomères, dimères, trimères), les polysaccharides ou encore sur les anthocyanes (Gacon *et al.*, 1996 ; Kallithraka *et al.*, 1996 ; Vidal *et al.*, 2004c). L'influence du cépage sur la perception d'extraits de tanins provenant de différents cépages a été moins étudiée (Boselli *et al.*, 2004). Après avoir réalisé la caractérisation chimique de tanins présents dans nos extraits nous avons souhaité vérifier si le facteur cépage influence l'intensité perçue de l'amertume et de l'astringence.

II.4.1 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2006

Le Tableau 59 montre les notes qui ont été attribuées par les juges pour l'intensité de l'astringence et de l'amertume d'extraits de tanins issus des raisins prélevés en 2006.

Tableau 59 : Effet du cépage sur la perception d'astringence et d'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2006.

Origine des extraits	Intensité de l'astringence	
	CS	M
<u>Pépins</u>	5,3 ± 1,0 a	4,6 ± 0,8 a
<u>Pellicules</u>	5,5 ± 1,0 a	5,0 ± 0,7 a
	Intensité de l'amertume	
	CS	M
<u>Pépins</u>	4,7 ± 1,6 a	3,6 ± 0,9 a
<u>Pellicules</u>	5,2 ± 1,2 a	4,8 ± 1,0 a

Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écarts types; a indique les différences non significatives entre les groupes des moyennes ($p > 0,05$).

L'effet juge n'a pas été significatif ($p > 0,05$), indiquant que l'évaluation des caractères des extraits de tanins, a été conduite à l'aide d'un panel homogène. Sur une échelle d'intensité allant de 0 à 7, les notes moyennes pour l'évaluation de la perception d'astringence sont de 5,3 et 4,6, pour les extraits de pépins et de 5,5 et 5,0 pour les extraits de pellicules respectivement pour CS et M. En ce qui concerne l'amertume pour les extraits de pépins, les notes moyennes sont de 4,7 et 3,6 et pour les extraits de pellicules, de 5,2 et 4,8, pour CS et M respectivement. Même si le panel a été entraîné, les écart-types (Tableau 59) sont importants en raison de la variabilité interindividuelle. Cependant, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les deux cépages, ni sur l'intensité d'astringence ni sur l'intensité d'amertume ($p > 0,05$), que ce soit pour les extraits de pellicules et de pépins. En outre, même si on a mis en évidence des différences significatives entre CS et M au niveau chimique, au niveau sensoriel aucune différence significative n'a été observée. Hormis des variations concernant la composition en proanthocyanidines (comme les polymères, le pourcentage de galloylation), d'autres facteurs susceptibles de moduler ces deux sensations comme l'influence du milieu et les facteurs physiologiques, (Chapitre 1, paragraphe V.8) pourraient expliquer nos observations. En effet, les facteurs du milieu, comme l'acidité, l'éthanol et le pH conditionnent les interactions tanins-protéines et influencent ainsi la perception de l'astringence et de l'amertume. En solution modèle, l'éthanol renforce l'amertume et diminue l'astringence, tandis que l'acidité augmente l'amertume et que le pH semble influencer l'astringence des oligomères des tanins de pépins (Fontoin *et al.*, 2008). De plus, dans le cas d'un vin rouge, il a été montré que les dégustateurs ayant un débit salivaire faible percevaient une intensité maximale de l'astringence par rapport aux dégustateurs ayant un débit salivaire plus fort (Ishikawa et Noble, 1995).

II.4.2 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2007.

Le Tableau 60 montre les résultats des analyses sensorielles réalisées avec les extraits de raisins prélevés en 2007.

Les valeurs moyennes pour l'intensité perçue pour l'astringence sont de 4,1 (CS) et 4,3 (M) pour les deux extraits de tanins (pépins et pellicules) (Tableau 60). Les notes moyennes attribuées par les juges pour l'intensité d'amertume perçue sont de 3,8 et 4,2 pour les extraits de tanins de pépins et de 3,0 et 3,6 pour les extraits de tanins de pellicules de CS et M respectivement. Les analyses statistiques ont montré que le cépage n'affectait ni l'intensité d'astringence ni celle d'amertume pour les deux types d'extraits de tanins (pépins et pellicules) ($p > 0,05$). Comme précédemment, ces observations peuvent être expliquées par différents facteurs : influence du milieu et facteurs physiologiques (Chapitre 1, paragraphe VII.8).

Tableau 60 : Effet du cépage sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2007.

Origine des extraits de tanins	Intensité de l'astringence	
	CS	M
<u>Pépins</u>	4,1 ± 1,0 a	4,3 ± 0,7 a
<u>Pellicules</u>	4,1 ± 1,0 a	4,3 ± 0,8 a
	Intensité de l'amertume	
	CS	M
<u>Pépins</u>	3,8 ± 1,5 a	4,2 ± 1,0 a
<u>Pellicules</u>	3,0 ± 0,7 a	3,6 ± 0,4 a

Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écarts types; a indique les différences non significatives entre les groupes des moyennes ($p > 0,05$).

II.4.3 Comparaison entre les cépages (CS et M) sur les analyses sensorielles d'extraits de tanins de raisins du millésime 2008.

Le Tableau 61 présente les résultats des analyses sensorielles réalisées avec les extraits de raisins prélevés en 2008.

Tableau 61 : Effet du cépage sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins pour le millésime 2008.

Origine des extraits de tanins	Intensité de l'astringence	
	CS	M
<u>Pépins</u>	4,4 ± 1,4 a	4,4 ± 1,0 a
<u>Pellicules</u>	3,6 ± 1,6 a	3,1 ± 1,1 a
	Intensité de l'amertume	
	CS	M
<u>Pépins</u>	2,9 ± 1,1 a	3,6 ± 0,6 a
<u>Pellicules</u>	3,3 ± 1,4 a	2,9 ± 0,5 a

Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écarts types; a indique les différences non significatives entre les groupes des moyennes ($p > 0,05$).

Les valeurs moyennes des extraits en 2008 pour l'astringence sont respectivement dans le cas de CS et M de 4,4 et 4,4 pour les pépins et de 2,9 et 3,3 pour les pellicules (Tableau 60). Concernant l'intensité d'amertume en 2008, les valeurs moyennes des extraits sont respectivement pour CS et M de 2,9 et 3,6 pour les pépins et de 3,3 et 2,9 pour les pellicules (Tableau 60). Les analyses statistiques ont montré que le cépage n'affecte pas les intensités d'astringence et d'amertume pour les deux types d'extraits de tanins (pépins et pellicules) ($p > 0,05$). Nous observons les mêmes conclusions dans le cas des millésimes 2006 et 2007 concernant l'effet cépage.

II.4.4 Synthèse des résultats d'analyse sensorielle

Pour les trois millésimes étudiés, le paramètre « cépage » a montré le même comportement, il n'a influencé ni l'amertume ni l'astringence. Nous avons voulu voir si le paramètre « millésime » peut influencer les deux critères de perception. Ainsi, les données correspondant à chaque millésime ont été combinées, puis soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1, étant le cépage (CS et M) et le facteur 2, le millésime (2006, 2007 ou 2008) (Tableaux 62 et 63). L'effet millésime apparaît significatif pour les deux extraits de raisins (pépins et pellicules) et pour les deux critères (astringence et amertume).

Tableau 62 : Effet du cépage (CS et M) et du millésime (2006, 2007 et 2008) sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins.

Origine des extraits	Intensité de l'astringence				
	Cépage*		Millésime**		
	CS	M	2006	2007	2008
<u>Pépins</u>	4,6 ± 0,6 a	4,4 ± 0,2 a	5,0 ± 0,5 a	4,2 ± 0,1 b	4,4 ± 0,1 ab
<u>Pellicules</u>	4,4 ± 1,0 a	4,1 ± 0,3 a	5,3 ± 0,4 a	4,2 ± 0,1 b	3,3 ± 0,4 c

Origine des extraits	Intensité de l'amertume				
	Cépage*		Millésime**		
	CS	M	2006	2007	2008
<u>Pépins</u>	3,8 ± 0,9 a	3,8 ± 0,3 a	4,2 ± 0,7 a	4,0 ± 0,3 a	3,3 ± 0,5 b
<u>Pellicules</u>	3,8 ± 1,2 a	3,8 ± 1,0 a	5,0 ± 0,3 a	3,3 ± 0,4 b	3,1 ± 0,3 b

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$), n = nombre des échantillons ; ± écarts types.

Tableau 63 : Comparaison entre l'effet du cépage (CS et M) et l'effet du millésime (2006, 2007 et 2008) sur l'astringence et l'amertume des extraits de tanins de raisins.

Extraits de pépins				
Analyses sensorielles	<u>Effet du millésime</u>		<u>Effet du cépage</u>	
	F	p	F	p
Astringence	3,272	0,03950	0,903	0,34290
Amertume	9,286	0,00010	0,674	0,10330

Extraits de pellicules				
Analyses sensorielles	<u>Effet du millésime</u>		<u>Effet du cépage</u>	
	F	p	F	p
Astringence	23,166	0,00000	0,364	0,54670
Amertume	21,949	0,00000	0,188	0,66510

Les extraits (pépins et pellicules) de 2006 sont perçus plus astringents. Leur intensité moyenne est respectivement 5,0 et 5,3 pour les pépins et les pellicules. De plus, l'astringence des extraits de pellicules est très influencée par le millésime et elle conduit à trois niveaux d'intensité (Figure 57).

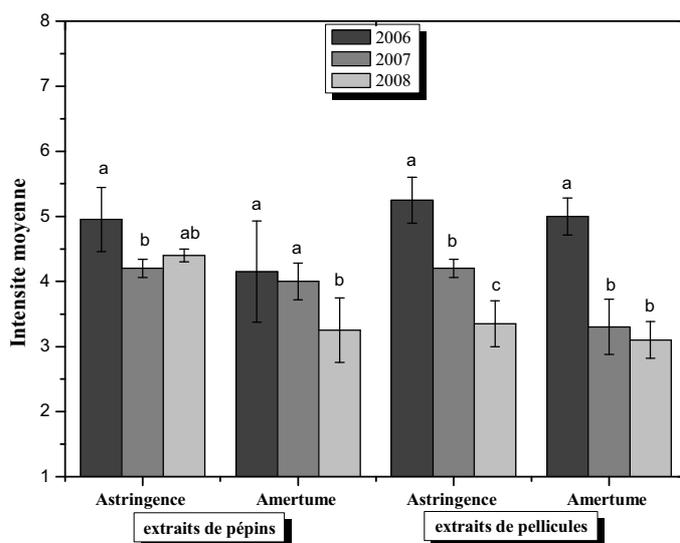


Figure 57 : Influence du millésime sur l'intensité moyenne d'astringence et d'amertume des extraits des tanins de pépins et de pellicules pour les trois millésimes (2006, 2007 et 2008)

L'analyse plus détaillée de l'ANOVA fait apparaître que la perception d'astringence des pépins ($F = 3,272$) est moins influencée par le millésime que l'amertume ($F = 9,286$). En revanche pour les extraits de pellicules, l'astringence ($F = 23,166$) est plus marquée par le millésime que l'amertume ($F = 21,949$) (Tableau 63).

Afin de savoir si les résultats des analyses sensorielles étaient liés aux caractéristiques chimiques des extraits, un test de corrélation (Test de Pearson) a été effectué. Le cépage n'ayant pas d'influence sur l'astringence ou l'amertume, nous avons regroupé les données chimiques et sensorielles des extraits de tanins de pépins et de pellicules pour chaque millésime (2006, 2007 et 2008).

Dans le cas des extraits de tanins de pellicules, nous confirmons l'existence d'une corrélation entre l'astringence et le DPM ($r = 0.65$, $p < 0,05$; millésime, 2007). De plus pour les extraits de pellicules, nous observons une corrélation positive entre l'astringence et la concentration en dimère B3 ($r = 0,74$, $p < 0,05$; millésime 2006). La corrélation positive entre la concentration B3 et l'intensité d'astringence (extraits de pellicules) est également intéressante. Peleg *et al.* (1999) ont démontré que le maximum d'intensité d'astringence des

monomères était nettement plus faible que celui des dimères ou des trimères procyanidiques. Pour les extraits de tanins de pépins aucune corrélation n'a été observée.

Mirabel (2000), a montré par ses travaux que l'astringence et l'amertume des tanins de pépins, en solution aqueuse, augmentaient avec le D_{Pm} jusqu'à un D_{Pm} de 7. Hormis l'influence de la matrice, la difficulté à établir des corrélations entre les analyses chimiques et les analyses sensorielles peut être attribuée au fait que les juges, même s'ils sont entraînés, ne décrivent pas toujours l'amertume et l'astringence avec les descripteurs prévus. En effet, Lesschaeve (Lesschaeve, observations inédite, 2003) a récemment montré que les consommateurs n'utilisaient pas le terme "amer" comme un descripteur lorsqu'ils appréciaient un vin, mais qu'ils l'utilisaient volontiers lorsqu'ils ne l'appréciaient pas. La même part de subjectivité a été notée pour le caractère astringent : ainsi les consommateurs appréciant les vins astringents les décrivaient comme ayant " beaucoup de caractère " ou " une finale longue ".

De plus, aucune règle générale reliant la structure des molécules à l'amertume perçue n'a jamais pu être établie (Maga 1990). Robichaud et Noble (1990) ont étudié l'amertume de certains composés phénoliques dans les vins blancs en fonction de la concentration du milieu et ils ont conclu que la (+)-catéchine et l'acide gallique étaient plus amers qu'astringents. Notre connaissance sur la relation entre amertume et la structure moléculaire reste assez limitée car plusieurs mécanismes peuvent être impliqués dans la perception de l'amertume (Andres-Barquin et Conte, 2004).

L'ensemble de ces observations traduit la complexité du phénomène de perception de l'astringence et de l'amertume dans des extraits de tanins de pépins et de pellicules, surtout dans les cas où les échantillons de raisins proviennent de plusieurs parcelles.

III. ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU CÉPAGE (CS ET M) SUR LA COMPOSITION DES ANTHOCYANES DES RAISINS POUR TROIS MILLÉSIMES CONSÉCUTIFS (2006, 2007 ET 2008).

Comme décrit précédemment (Chapitre 1, paragraphe II.3) les anthocyanes, sont localisées en principe dans les pellicules. Leurs teneurs augmentent très significativement à partir de la véraison et une stabilisation est observée à maturité (Gagné, 2007). Elles sont extraites pendant la macération pré-fermentaire et la fermentation alcoolique. La concentration des anthocyanes dans les raisins dépend du cépage (Vivas De Gaulejac *et al.*, 2001), du stress hydrique (Roby *et al.*, 2004 ; Koundouras *et al.*, 2006) de la température (Mori *et al.*, 2005), des apports en nutriments et des régulateurs de croissance (Pirie et Mullins, 1976 ; Delgado *et al.*, 2004). De plus, les facteurs génétiques sont importants : ils déterminent une composition en anthocyanes spécifique du cépage et indépendante des variations parfois importantes de concentrations liées à l'effet millésime, pour le raisin d'un même vignoble (Gonzalez-Sanjose *et al.*, 1990 ; Gonzallez-Neves *et al.*, 2002). Dans ce chapitre, notre but a été d'étudier l'influence du cépage sur les profils anthocyaniques des raisins CS et M de Bordeaux pour trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).

III.1 Composition en anthocyanes d'extraits de pellicules pour les trois millésimes consécutifs (2006, 2007 et 2008).

Les anthocyanes monoglucosides ainsi que les anthocyanes acétylées et coumaroylées ont été identifiées et quantifiées par CLHP (Tableaux 45 et 46).

III.1.1 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2006

L'analyse de variance a montré des différences significatives ($p < 0,005$) entre CS et M (Tableau 64), au niveau des teneurs, sur la Cy, la Pt, la Mv et sur la somme des anthocyanes acétylées (Pn-acet+Mv-acet) et coumaroylées (Pn-coum+Mv-coum).

Tableau 64 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules du millésime 2006.

Variable	Extraits de pellicules	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
Dp	4,84 ± 0,30 a	5,96 ± 0,76 a
Cy	1,23 ± 0,35 a	2,27 ± 0,29 b
Pt	3,05 ± 0,27 a	3,91 ± 0,34 b
Pn	4,99 ± 0,53 a	5,98 ± 0,61 a
Mv	18,40 ± 2,29 a	12,43 ± 1,12 b
Pnacet+Mvacet	10,64 ± 1,22 a	3,65 ± 0,40 b
Pncoum+MvCoum	2,30 ± 0,24 a	4,15 ± 0,44 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre des échantillons ; \pm erreur standard. Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylé ; Mv-coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylé.

La représentation des extraits de pellicules sur le plan ACP permet de discriminer les individus (CS et M) selon leur composition en anthocyanes, en tenant compte seulement des formes des anthocyanes qui diffèrent significativement ($p \leq 0,05$) (Figure 58).

La somme des anthocyanes coumaroylés (Pn-coum+Mv-coum) et la Pt sont fortement et positivement représentées par la première composante principale, la somme des anthocyanes acétylés (Pn-acet+Mv-acet) et la Mv sont négativement et fortement corrélées avec la première et la deuxième composante principale respectivement. La Cy est positivement représentée par la première et négativement par la deuxième composante principale.

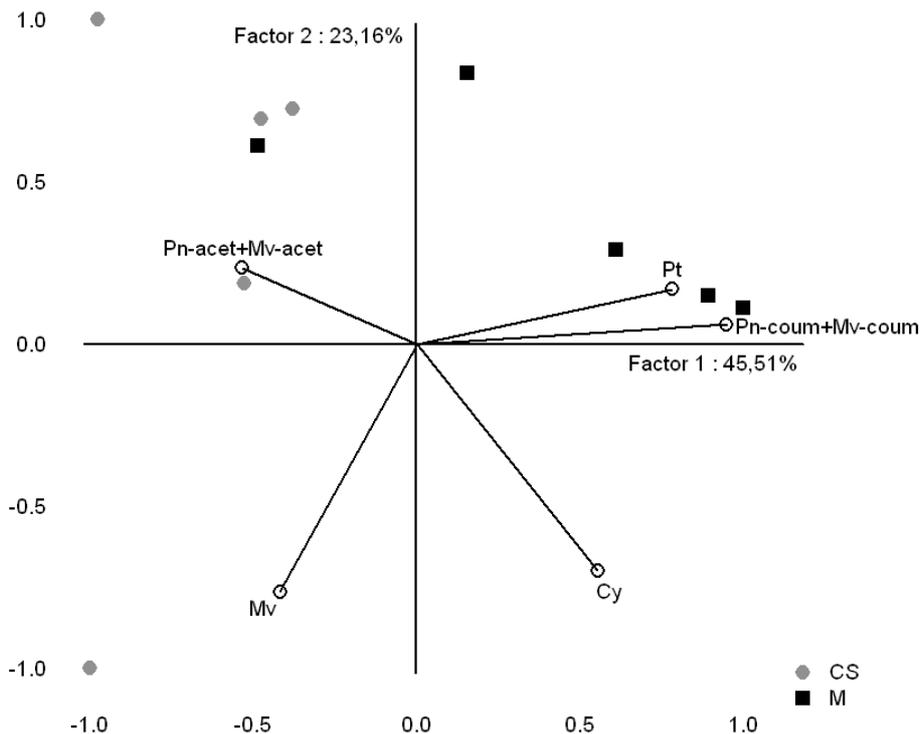


Figure 58 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Mv, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2006).

Les extraits de pellicules de CS sont regroupés dans la partie gauche de la première composante principale et montrent donc une bonne corrélation avec les anthocyanes acétylés. Concernant ceux de M, ils sont plutôt situés dans la partie haute de la deuxième composante principale et droite de la première et présentent une bonne relation avec les anthocyanes coumaroylés et la Pt. En effet, les deux premières composantes principales, qui rassemblent 68,67 % de la variance totale, font apparaître une différenciation des deux cépages en fonction de la concentration en certaines formes d'anthocyanes.

III.1.2 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2007

Pour le millésime 2007, des différences significatives ($p \leq 0,05$) entre les deux cépages ont été démontrées (Tableau 65) pour la Cy, la Pt ainsi que pour la somme des anthocyanes acétylés (Pn-acet+Mv-acet) et coumaroylés (Pn-coum+Mv-coum).

Tableau 65 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules du millésime 2007.

Extraits de pellicules		
Variable	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
Dp	3,72 ± 0,57 a	3,92 ± 0,64 a
Cy	0,80 ± 0,11 a	1,54 ± 0,45 b
Pt	2,49 ± 0,29 a	3,54 ± 0,45 b
Pn	2,87 ± 0,20 a	4,55 ± 0,99 a
Mv	11,93 ± 0,98 a	12,63 ± 0,99 a
Pn-acet+Mv-acet	5,69 ± 0,54 a	4,38 ± 0,45 b
Pn-coum+Mv-Coum	2,21 ± 0,30 a	3,31 ± 0,39 b

*ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre des échantillons ; ± erreur standard. Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv-coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

La réalisation d'une ACP (Figure 59) avec ces données a révélé que le CS et le M peuvent être distingués en fonction de leur composition en anthocyanes. Les informations optimales sont données par le plan défini par les deux premiers axes (ils représentent 94,12% de la variance totale. Les extraits de pellicules de CS sont plutôt présents dans la partie haute de la deuxième et droite de la première composante principale tandis que ceux de M sont dans la partie basse de la deuxième et droite de la première composante principale. Les extraits de pellicules de CS montrent une bonne corrélation avec les anthocyanes acétylés et ceux de M indiquent une bonne corrélation avec les anthocyanes coumaroylés la Cy et la Pt, comme observé pour le millésime 2006.

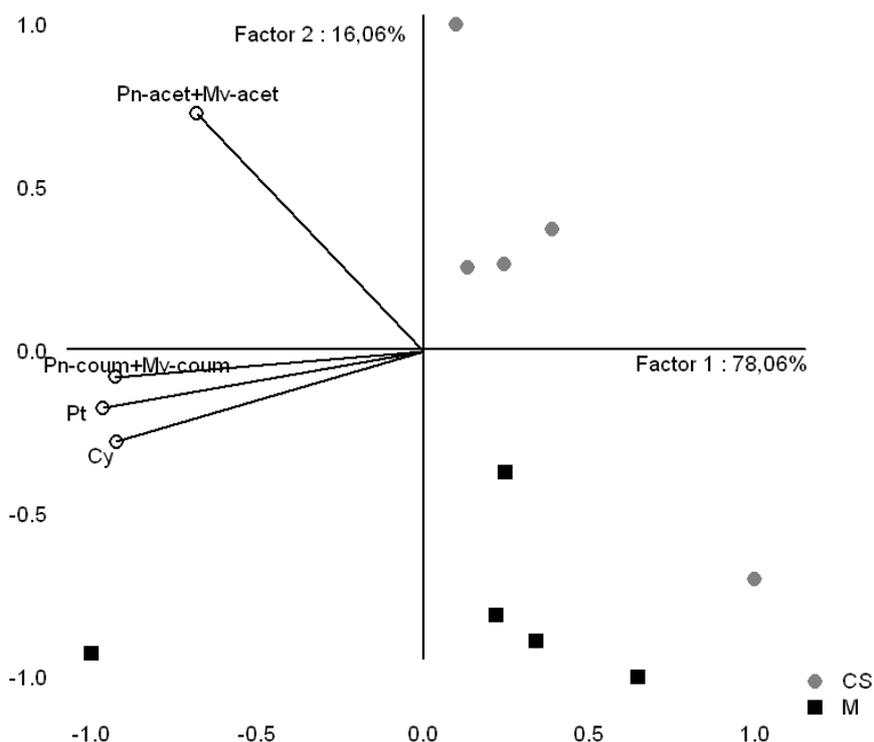


Figure 59 : Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2007).

III.1.3 Comparaison de la composition en anthocyanes des extraits de pellicules issus des cépages (CS et M) pour le millésime 2008

Le millésime 2008 a révélé des différences significatives ($p \leq 0,05$) entre les deux cépages (Tableau 66) pour la Cy, la Pt, et pour la somme des anthocyanes acétylés (Pn-acet+Mv-acet) et coumaroylés (Pn-coum+Mv-coum).

Tableau 66 : Effet du cépage sur les anthocyanes d'extraits de pellicules en 2008.

Variable	Extraits de pellicules	
	CS*	M*
	Valeurs moyennes n=5	Valeurs moyennes n=5
Dp	3,92 ± 0,57 a	3,77 ± 1,74 a
Cy	0,58 ± 0,11 a	1,37 ± 0,96 b
Pt	2,22 ± 0,10 a	3,46 ± 1,78 b
Pn	1,87 ± 0,12 a	2,99 ± 1,19 a
Mv	9,00 ± 0,75 a	7,45 ± 1,53 a
Pn-acet+Mv-acet	4,63 ± 0,74 a	3,30 ± 1,71 b
Pn-coum+Mv-Coum	1,44 ± 0,19 a	2,47 ± 0,99 b

* ANOVA (facteur cépage) ; a, b indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre des échantillons ; ± erreur standard. Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylée ; Mv-coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylée.

L'ACP sur ces variables (Figure 60) explique 87,47 % de la variance totale et met en évidence la discrimination des deux cépages selon leur composition en anthocyanes. Plus particulièrement, les extraits de pellicules de M apparaissent plus liés avec les anthocyanes coumaroylés, la Cy, la Pt et restent concentrés dans la partie droite de la première composante principale. Les extraits de pellicules de CS qui sont caractérisés par des teneurs en anthocyanes acétylés plus élevées se situent dans la partie gauche de la première composante principale.

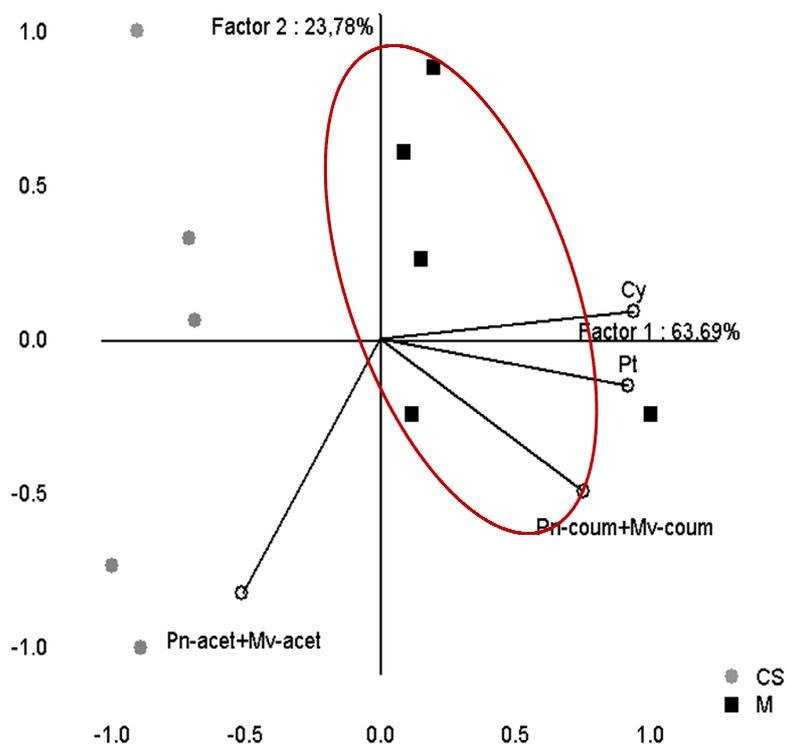


Figure 60: Représentation ACP des individus (CS et M) et des variables (Cy, Pt, Pn-acet+Mv-acet et Pn-coum+Mv-coum) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales (pellicules 2008).

Pour les trois millésimes étudiés (2006, 2007 et 2008), l'ACP fait apparaître une discrimination des deux cépages étudiés par rapport à leur composition en anthocyanes. Il est intéressant de noter que, pour le millésime 2006, le cépage a influencé la composition en anthocyanes des extraits de pellicules, mais il a montré un comportement différent comparé aux millésimes 2007 et 2008. Les données correspondant à chaque millésime ont été combinées puis soumises à une analyse de variance (ANOVA) à 2 facteurs : le facteur 1 étant

le cépage (CS et M) et le facteur 2 le millésime (2006, 2007 ou 2008) (Tableaux 67 et 68). Les différences significatives et consécutives entre CS et M pour les trois millésimes concernent la Cy, la Pt, la Pn, la Mv et les anthocyanes acétylées et coumaroylées. Les teneurs en anthocyanes acétylées sont deux fois plus élevées dans l'extrait de CS (6,99 mg/g), alors que l'extrait de M présente des teneurs en anthocyanes coumaroylées (3,31 mg/g) plus élevées que celui du CS (1,99 mg/g). Au cours de leur étude sur les raisins d'Uruguay, Gonzalez-Neves *et al.* (2007) ont également noté que la relation entre les formes acétylées et coumaroylées permettait de différencier les raisins de CS de ceux de M.

Tableau 67 : Effet du cépage et du millésime sur la composition en anthocyanes des pellicules.

Variables	Cépage*		Millésime**		
	CS n=15	M n=15	2006 n=10	2007 n=10	2008 n=10
Dp	4,17 ± 0,26 a	4,55 ± 0,46 a	5,40 ± 0,43 b	3,81 ± 0,41 a	3,86 ± 0,50 a
Cy	0,84 ± 0,14 a	1,73 ± 0,21 b	1,75 ± 0,26 b	1,18 ± 0,25 ab	0,94 ± 0,19 a
Pt	2,58 ± 0,14 a	3,62 ± 0,28 b	3,43 ± 0,22 b	3,02 ± 0,29 ab	2,84 ± 0,32 a
Pn	3,24 ± 0,31 a	4,51 ± 0,49 b	5,49 ± 0,42 a	3,72 ± 0,54 ab	2,43 ± 0,38 b
Mv	13,11 ± 1,07 a	10,83 ± 0,66 b	15,42 ± 1,34 a	12,28 ± 0,70 ab	8,22 ± 0,45 b
Somme des monoglucosides	23,94 ± 1,63 a	25,24 ± 1,87 a	31,49 ± 1,80 a	24,01 ± 2,01 ab	18,29 ± 1,44 b
Pn-acet + Mv-acet	6,99 ± 0,70 a	3,78 ± 0,35 b	7,14 ± 1,04 a	5,03 ± 0,39 b	3,99 ± 0,59 b
Pn-coum + Mv-coum	1,99 ± 0,16 a	3,31 ± 0,26 b	3,24 ± 0,33 a	2,76 ± 0,28 ab	1,95 ± 0,26 b

ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$), n = nombre des échantillons. Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

L'effet du millésime sur la composition en anthocyanes est plus significatif que celui du cépage sur les anthocyanes monoglucosides ($F = 14,609$) bien que les anthocyanes acétylées et coumaroylées sont plutôt caractéristiques du cépage ($F = 6,774$ et $F = 22,701$, respectivement) (Tableau 68).

En général, le millésime 2006 présente des concentrations en anthocyanes plus élevées par rapport à 2007 et 2008. Cet effet du millésime a été constaté dans autres études (Van Leeuwen *et al.*, 2004 ; Gonzalez-Neves *et al.*, 2007).

Tableau 68 : Comparaison entre l'effet du cépage (CS et M) et du millésime (2006 2007 et 2008) sur la composition en anthocyanes.

Composition en anthocyanes	<i>Effet du millésime</i>		<i>Effet du cépage</i>	
	F	p	F	p
Dp	4,402	0,01680	0,611	0,43760
Cy	4,167	0,02060	14,039	0,00040
Pt	3,321	0,04330	16,283	0,00020
Pn	13,504	0,00000	6,876	0,01120
Mv	17,589	0,00000	5,231	0,02600
Somme des monoglucosides	14,609	0,00000	0,538	0,46650
Pn-acet + Mv-acet	3,923	0,02540	6,774	0,01180
Pn-coum + Mv-Coum	7,092	0,00180	22,701	0,00000

Dp, delphinidine-3-*O*-glucoside ; Cy, cyanidine-3-*O*-glucoside ; Pt, petunidine-3-*O*-glucoside, Pn, paeonidine-3-*O*-glucoside ; Mv, malvidine-3-*O*-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-*O*-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-*O*-glucoside coumaroylée ; Mv- coum, malvidine-3-*O*-glucoside coumaroylée.

Dans notre travail, l'influence du climat sur la production d'anthocyanes est particulièrement visible lorsque l'on compare les millésimes (Chapitre 2, paragraphe V.I). L'année 2006 se caractérise par un stress hydrique prolongé (51 mm somme de précipitations de juin à août). Le 2007 se caractérise par un été frais avec une somme de précipitations de l'ordre de 79 mm (juin-août) qui n'a pas exercé une contrainte hydrique suffisante. En 2008, la contrainte hydrique était modérée (51 mm somme des précipitations de juin à août). En 2006, les températures élevées durant la véraison (22°C) ont été plus favorables à l'accumulation des anthocyanes en comparant avec celles de 2007 (19°C) et 2008 (20°C).

IV. CONCLUSION

Les trois paramètres, "cépage", "parcelle" (par l'effet du type de sol) et "millésime", ont été étudiés simultanément. Nous avons pu mettre en évidence les effets significatifs de ces trois paramètres sur la composition en tanins et en anthocyanes ainsi que sur la perception tannique des raisins du bordelais. En général, le millésime et la parcelle ont nettement affecté la plupart des variables étudiées, de même que le cépage dans une moindre mesure.

✓ Effet du cépage et du millésime

Les différences significatives entre les deux cépages pour les extraits de pépins sont : la teneur en C, en B1, en T, le DPm, le % G. L'influence du millésime est significative pour toutes les variables étudiées.

Dans le cas des extraits de pépins, nous montrons que les teneurs en EC, B1, B4, la somme des dimères, et le % G sont caractéristiques de chaque millésime. La teneur en trimère (T), le DPm et le % G apparaissent être caractéristiques du cépage (Tableau 69).

Tableau 69 : Marqueurs de tanins pour le millésime et le cépage pour les extraits des pépins.

Extraits de pépins					
Effet du millésime*			Effet du cépage**		
Paramètres chimiques					
	2006	2007	2008	CS	M
	m-M			m-M	
C		3,63 - 14,37		9,90 ± 0,67 a	6,72 ± 1,07 b
EC	5,53 ± 0,98 a	9,61 ± 1,82 c	2,62 ± 0,24 b	5,26 - 6,58	
B1	3,77 ± 0,38 a	0,67 ± 0,16 b	0,27 ± 0,07 c	1,73 ± 0,53 a	1,41 ± 0,39 b
B4	0,52 ± 0,14 a	3,25 ± 0,70 b	2,27 ± 0,07 c	1,95 - 2,07	
Somme des dimères	6,51 ± 0,33 a	10,60 ± 1,43 c	3,50 ± 0,18 b	5,92 - 7,80	
T		0,16 - 2,22		0,89 ± 0,36 a	1,51 ± 0,76 b
DPm		3,02 - 4,17		4,15 ± 0,46 a	2,74 ± 0,12 b
%G	14,4 ± 2,37 a	34,24 ± 5,15 b	22,38 ± 2,85 c	26,12 ± 3,71 a	21,22 ± 3,49 b

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Du point de vue sensoriel, le cépage n'a pas montré d'influence ni sur l'amertume, ni sur l'astringence.

Au niveau des extraits de pellicules, l'influence du cépage est observée sur les teneurs en anthocyanes acétylées, anthocyanes coumaroylées, Cy, Pt, Pn, Mv ainsi que sur la C, sur la somme des monomères (C+EC), le DPm, le % P et sur le % G, tandis que celle du millésime l'est sur la somme des monomères (C+EC), la somme des dimères (B1+B3), le dimère B3, le % G, le % P et les anthocyanes monoglucosides et sur les anthocyanes acétylées et coumaroylées.

La teneur en C est caractéristique du millésime tandis que la C, le DPm, le % G et le % P, les concentrations en anthocyanes acétylées, anthocyanes coumaroylées, Cy, Pt, Pn, Mv sont des marqueurs du cépage (Tableau 70).

Tableau 70 : Marqueurs de tanins, des anthocyanes et de la perception tannique pour le millésime et le cépage pour les extraits de pellicules.

Extraits de pellicules					
	<u>Effet du millésime</u>			<u>Effet du cépage</u>	
	Paramètres chimiques				
	2006	2007	2008	CS	M
	m-M			m-M	
C	0,22 ± 0,13 a	0,50 ± 0,07 b	0,03 ± 0,00 c	0,31 ± 0,06 a	0,19 ± 0,06 b
DPm	19,40 - 23,04			22,85 ± 1,56 a	19,42 ± 1,22 b
%G	1,90 - 2,87			3,24 ± 0,29 a	1,31 ± 0,28 b
% P	6,30 - 17,07			14,99 ± 1,26 a	5,54 ± 0,63 b
Cy	0,94 - 1,75			0,84 ± 0,14 a	1,73 ± 0,21 b
Pt	2,84 - 3,43			2,58 ± 0,14 a	3,62 ± 0,28 b
Pn	2,43 - 5,49			3,24 ± 0,31 a	4,51 ± 0,49 b
Mv	8,22 - 15,42			13,11 ± 1,07 a	10,83 ± 0,66 b
Pn-acet + Mv-acet	3,99 - 7,14			6,99 ± 0,70 a	3,78 ± 0,35 b
Pn-coum + Mv-Coum	1,95 - 3,24			1,99 ± 0,16 a	3,31 ± 0,26 b
Analyses sensorielles					
Astringence	5,3 ± 0,4 a	4,2 ± 0,1 b	3,3 ± 0,4 c	4,1 - 4,4	

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Les analyses sensorielles indiquent que l'astringence des extraits de pellicules est très marquée par le millésime et qu'elle conduit à trois niveaux d'intensité. Les extraits des pellicules de 2006 ont été perçus plus astringents par comparaison à ceux de 2007 et 2008. L'intensité d'amertume des pellicules est influencée par le millésime, les extraits de 2006 sont

perçus comme les plus amers mais ceux de 2007 et 2008 possèdent des intensités similaires. Le cépage n'influence ni l'amertume ni l'astringence des pellicules.

✓ Effet du type de sol et du millésime pour les extraits de Cabernet-Sauvignon

Les deux facteurs (millésime et type de sol) influencent significativement toutes les variables chimiques étudiées ainsi que l'astringence et l'amertume. Le Tableau 71 présente les variables qui caractérisent chaque millésime et la texture du sol.

Tableau 71 : Marqueurs des tanins et de la perception tannique pour le type de sol et le millésime pour les extraits de pépins de Cabernet-Sauvignon.

Extraits de pépins de CS								
	<u>Effet du millésime*</u>			<u>Effet du type de sol**</u>				
	Paramètres chimiques de CS							
	2006	2007	2008	LIMARG	SABLIM 1	LIMSAB	SABLIM 2	LIM
	m-M			m-M				
C	8,47 ± 0,66 a	17,42 ± 3,02 b	3,81 ± 0,14 c	6,65 ± 0,62 a	6,47 ± 1,98 a	8,42 ± 2,03 a	9,60 ± 3,30 a	18,35 ± 6,60 b
EC	5,17 ± 0,58 a	8,54 ± 1,69 b	2,07 ± 0,13 c	3,07 ± 0,41 a	3,58 ± 0,92 a	3,41 ± 1,07 a	4,73 ± 0,97 a	11,49 ± 4,20 b
ECG	0,47 ± 0,04 a	2,28 ± 0,14 b	0,19 ± 0,02 c			0,59 - 1,17		
Somme des monomères	14,11 ± 1,48 a	28,23 ± 5,63 c	6,07 ± 0,35 b			10,32 - 31,02		
B1	4,39 ± 0,20 a	0,71 ± 0,15 b	0,11 ± 0,02 c			1,20 - 2,30		
B3		0,07 - 1,68		0,57 ± 0,05 a	0,72 ± 0,35 a	0,80 ± 0,27 a	1,05 ± 0,32 a	2,26 ± 0,84 b
B4	0,36 ± 0,04 a	3,74 ± 0,76 b	2,11 ± 0,08 c			1,14 - 3,60		
Analyses sensorielles de CS								
Astringence		4,1 - 5,3		3,9 ± 1,1 a	4,1 ± 0,8 ab	5,6 ± 1,2 d	4,6 ± 1,2 c	4,5 ± 0,3 bc
Amertume	4,7 ± 1,6 a	3,8 ± 1,5 b	2,9 ± 1,1 c	3,1 ± 0,5 a	3,1 ± 0,9 a	5,0 ± 2,3 c	3,6 ± 0,9 ab	4,1 ± 0,9 b

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Le millésime peut être discriminé pour les pépins en fonction des teneurs en C, EC, ECG, somme des monomères, B1, B4 (Tableau 70). Les teneurs en C, EC et B3 permettent de discriminer les extraits issus du sol Limoneux par rapport aux autres types de sols.

Le millésime influence l'amertume et l'intensité d'astringence des extraits de pépins. Notamment, l'amertume forme trois niveaux d'intensité en fonction du millésime. Les extraits

issus du sol Limono-sableux diffèrent significativement des autres sur l'intensité d'astringence et d'amertume.

Concernant les extraits des pellicules de CS, l'influence du sol est observée sur les teneurs en monomères (C, EC), la somme des dimères (B1+B3), le B3 ainsi que sur le % G, le % P et sur les teneurs en anthocyanes monoglucosides, les anthocyanes acétylées et coumaroylées, tandis que celle du millésime est remarquée sur la C, l'EC, le B3, la somme des dimères (B1+B3), le % P, le % G et sur les teneurs en anthocyanes monoglucosides, les anthocyanes acétylées et coumaroylées. Le Tableau 72 résume seulement les variables qui distinguent les deux critères.

Tableau 72 : Marqueurs des tanins et des anthocyanes pour le type de sol et le millésime pour les extraits de pellicules de Cabernet-Sauvignon.

Extraits de pellicules de CS								
<i>Effet du millésime*</i>			<i>Effet du type de sol**</i>					
Paramètres chimiques								
	2006	2007	2008	LIMARG	SABLIM 1	LIMSAB	SABLIM 2	LIM
	m-M							
B3	0,09 - 1,50			0,16 ± 0,01 a	2,35 ± 1,00 b	0,21 ± 0,01 a	0,06 ± 0,01 a	0,12 ± 0,04 a
Pn-acet + Mv-acet	4,63 - 10,64			8,76 ± 1,54 a	8,47 ± 0,68 a	8,63 ± 2,25 a	4,68 ± 0,79 b	4,41 ± 0,97 b
Analyses sensorielles de CS								
Astringence	3,6 - 5,5			3,9 ± 2,0 a	3,7 ± 0,7 a	5,1 ± 1,5 c	4,4 ± 0,9 ab	4,8 ± 0,2 c

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Nous observons (Tableau 72) que les extraits de tanins de pellicules de CS provenant du sol Sablo-limoneux 1 se caractérisent par la concentration en B3 (2,35 mg/g) la plus forte en comparaison avec les autres types de sols. De plus, les extraits issus des sols Limoneux et Sablo-limoneux 2 possèdent les teneurs en anthocyanes acétylées les moins élevées.

Les deux critères (astringence et amertume) sont plus influencés par le millésime que par la texture du sol. Les extraits de pellicules issus des sols Limono-sableux et Limoneux possèdent l'astringence la plus intense par rapport aux autres types de sols.

✓ Effet du type de sol et du millésime pour les extraits de Merlot

Au niveau des extraits de pépins, l'influence du sol est observée sur les teneurs en monomères (C, EC, ECG), en dimères (B1 et B2), en trimère (T) ainsi que sur le DPm et sur le % G, tandis que celle du millésime l'est sur toutes les variables étudiées.

Le type de sol influence significativement les intensités d'astringence et d'amertume des pépins de M. Néanmoins le millésime influence seulement l'intensité d'amertume des pépins de M.

Les teneurs en EC, en monomères et dimères caractérisent bien chaque millésime. Les extraits de pépins issus des sols Limoneux et Limono-sableux 1 se différencient des autres, car ils présentent les DPm les plus élevés. De plus les extraits de pépins de M issus du sol Limono-sableux 1 ont été perçus comme les plus astringents et amers (Tableau 73).

Tableau 73 : Marqueurs de tanins par type de sol et millésime pour les extraits de pépins de Merlot.

Extraits de pépins de M								
	<i>Effet du millésime*</i>			<i>Effet du type de sol**</i>				
	2006	2007	2008	Paramètres chimiques				
	2006	2007	2008	LIM	SAB	LIMSAB 1	LIMSAB 2	LIMARGSAB
	m-M			m-M				
EC	6,00 ± 0,92 a	10,65 ± 0,12 b	3,17 ± 0,08 c	5,66 - 7,79				
Somme des monomères	11,86 ± 1,16 a	24,65 ± 1,14 b	7,19 ± 0,47 c	11,41 - 17,25				
Somme des dimères	5,76 ± 0,40 a	8,35 ± 0,47 b	3,74 ± 0,25 c	4,83 - 7,04				
DPm	2,41 - 3,06		3,20 ± 0,20 b		2,46 ± 0,10 a	3,03 ± 0,13 b	2,43 ± 0,11 a	2,63 ± 0,22 a
Analyses sensorielles de M								
Astringence	4,3 - 4,6		3,6 ± 0,6 a		4,0 ± 0,3 ab	5,3 ± 0,9 d	4,4 ± 0,5 bc	4,9 ± 0,6 c
Amertume	3,6 - 4,2		3,1 ± 0,2 b		3,9 ± 0,8 ab	4,8 ± 0,9 c	3,7 ± 0,3 a	3,5 ± 1,1 ab

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Pour les extraits de pellicules de Merlot, le type de sol montre une influence importante sur EC, dimères (B1+B3), DPm, % P, Pt, anthocyanes acétylées et le millésime sur les monomères (C+EC), les dimères (B1+B3), le DPm, le % P, les anthocyanes glucosides et les anthocyanes coumaroylées.

Les teneurs en monomères et en Pn sont les variables qui sont discriminées nettement par le millésime pour les extraits de pellicules de M. Les extraits issus de sol Sableux sont

discriminés par les teneurs en B3, le DPm et le % G par rapport aux extraits issus des autres sols (Tableau 74).

Le millésime influence les intensités d'astringence et d'amertume. L'amertume forme trois niveaux d'intensité en fonction du millésime. Le sol Limoneux présente les extraits de pellicules les moins astringentes. L'astringence pour les pellicules de M est affectée significativement par le type de sol, tandis que le critère d'amertume montre un comportement similaire pour les 5 types de sols (Tableau 74).

Tableau 74 : Marqueurs de tanins et des anthocyanes par le type de sol et millésime pour les extraits de pellicules de Merlot.

Extraits de pellicules de M								
<i>Effet du millésime*</i>			<i>Effet du type de sol**</i>					
Paramètres chimiques								
	2006	2007	2008	LIM	SAB	LIMSAB 1	LIMSAB 2	LIMARGSAB
	m-M			m-M				
Somme des monomères	0,34 ± 0,05 a	0,72 ± 0,07 c	0,04 ± 0,00 b	0,18 - 0,58				
B1		0,02 - 0,20		0,06 ± 0,02 a	0,06 ± 0,02 a	0,04 ± 0,00 a	0,05 ± 0,02 a	0,15 ± 0,09 b
B3		0,02 - 0,60		0,04 ± 0,01 a	0,62 ± 0,30 b	0,09 ± 0,02 a	0,14 ± 0,02 a	0,17 ± 0,08 a
DPm		15,14 - 24,12		10,42 ± 1,95 b	14,57 ± 0,44 b	25,50 ± 0,90 a	22,43 ± 1,66 a	24,13 ± 3,96 a
%P		2,42 - 10,6		4,87 ± 0,99 ab	8,53 ± 1,71 c	3,73 ± 1,17 a	5,50 ± 1,61 b	5,06 ± 2,05 b
Pn	5,98 ± 0,61 a	4,55 ± 0,99 b	2,99 ± 0,69 c	3,26 - 6,25				
Analyses sensorielles de M								
Astringence	5,0 ± 0,7 a	4,3 ± 0,8 b	3,1 ± 1,1 c	3,3 ± 1,2 c	4,7 ± 0,6 b	4,4 ± 1,8 a	3,9 ± 0,9 a	4,2 ± 0,6 ab
Amertume		2,9 - 4,8		3,3 - 4,6				

*ANOVA facteur cépage, **ANOVA facteur millésime ; a, b, c indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gris la tendance générale, m = valeur minimum, M = valeur maximum.

Ces observations constituent une première approche d'utilisation de la composition en proanthocyanidines et en anthocyanes des raisins comme outil de discrimination en fonction des différents paramètres modulant la qualité des raisins du bordelais. La détermination d'un plus grand nombre de données serait nécessaire à la confirmation et à la validation de notre étude.

**CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES TANINS ET DES
ANTHOCYANES DES VINS ROUGES DE BORDEAUX**

Les anthocyanes sont les composés phénoliques principalement responsables de la couleur du vin rouge. Toutefois, les tanins condensés contribuent également à la stabilisation de la couleur en se combinant avec les anthocyanes (Mazza, 1995). Ces combinaisons semblent plus particulièrement impliquées dans l'évolution de la couleur des vins rouges au cours de leur vieillissement (Bakowska *et al.*, 2003). En outre, les tanins condensés influencent/déterminent l'amertume et l'astringence (Santos-Buelga et Scalbert, 2000 ; Llaudy *et al.*, 2004) et participent à la stabilité colloïdale (Saucier, 1997).

L'astringence et l'amertume des vins sont influencées par de nombreux facteurs : dès les premiers stades de l'élaboration des vins, leurs qualités organoleptiques sont conditionnées par l'état de maturité des raisins qui dépend beaucoup de leur origine (terroir). Puis, au cours de la vinification, de l'élevage et du vieillissement, des réactions physico-chimiques vont encore modifier la composition chimique et le caractère gustatif et olfactif des vins.

L'évaluation de la qualité d'un vin rouge repose principalement sur la dégustation. Des analyses chimiques sont toutefois effectuées en complément pour tenter d'expliquer certaines des variations sensorielles constatées.

La relation entre l'évaluation sensorielle et la composition chimique du vin est un sujet critique de la recherche en œnologie (Colagrande *et al.*, 1988 ; Girard *et al.*, 2001). Le but est de comprendre quels composés influencent les propriétés sensorielles des vins et dans quelle

mesure ils les influencent (Thorngate, 1997). En outre, la détermination quantitative de certains composés chimiques est un critère d'évaluation de l'origine des vins (Forina *et al.*, 1986) et de leur authenticité (Arvanitoyannis *et al.*, 1999).

Dans le chapitre précédent, nous avons pu mettre en évidence la possibilité de différencier la parcelle, le cépage ainsi que le millésime en utilisant leur composition polyphénolique et leur perception tannique comme outils d'évaluation.

Notre objectif dans ce chapitre est de présenter les profils chimique et sensoriel d'une série de vins rouges, élaborés à partir de cépages prédominants CS et M et issus de différents millésimes, à l'aide d'analyses chimiques, d'une part, et d'analyses sensorielles, d'autre part. Les résultats présentés ci-après sont étudiés au niveau statistique afin de rendre compte de l'efficacité de chaque type d'analyse à discriminer les différents vins.

I. ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET SENSORIELLES DES VINS ROUGES

Les paramètres chimiques déterminés dans notre étude sont les suivants :

- teneurs et composition en anthocyanes
- teneurs et composition en tanins
- indices chromatiques
- acidité totale, titre alcoométrique volumique et pH.

Les paramètres sensoriels sont la perception de l'amertume et de l'astringence évaluées par un panel de dégustateurs entraînés.

L'ensemble de ces paramètres ont été établis pour un ensemble de vins rouges de différents millésimes, issus soit du cépage CS, soit du cépage M et produits par deux domaines viticoles bordelais différents, situés en appellations Pauillac et Pomerol. Nous nous sommes focalisés sur l'influence du millésime, puis sur celle du cépage et avons suivi la même démarche pour chacun de ces critères. Dans un premier temps, nous présentons et discutons les résultats des analyses chimiques et dans un deuxième temps, ceux des analyses sensorielles. Les relations entre les paramètres chimiques et sensoriels sont recherchées afin de mettre en évidence leur importance dans la définition qualitative de la perception tannique du millésime et du cépage.

I.1 Influence du millésime

L'influence du millésime sur les caractéristiques chimiques et sensorielles a été étudiée de manière indépendante pour les deux cépages CS (Pauillac) et M (Pomerol).

Les paramètres chimiques sont présentés dans les Tableaux 75 à 79. Parmi les anthocyanes monoglucosides, les anthocyanes acétylées et coumaroylées (Chapitre 2 paragraphe IV.3.1), seule la malvidine-3-*O*-glucoside est présente dans les vins des millésimes les plus récents, 2003, 2004 et 2005. Les anthocyanes acétylées ont été retrouvées uniquement dans le vin de CS des millésimes 2005 et 2004 (Tableau 75). De ce fait, nous n'avons pas pu utiliser ces variables comme paramètres de comparaison pour la suite de notre étude.

Tableau 75 : Concentration en anthocyanes pour les vins issus des cépages CS (cépage prédominant) et M.

Cépage prédominant	Millésime	Concentrations en anthocyanes (mg/L)													
		Cy	ET	Pt	ET	Pn	ET	Mv	ET	Pn-acet + Mv-acet	ET	Pn-coum + Mv-Coum	ET		
CS	1978	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1979	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1980	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1981	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1982	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1983	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1984	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1985	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1987	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1988	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1992	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1993	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1994	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1995	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1996	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1997	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1998	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1999	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	2000	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	2001	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
2002	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	
2003	ND	/	ND	/	ND	/	4,68	0,09	ND	/	ND	/	ND	/	
2004	ND	/	ND	/	ND	/	13,18	0,10	2,86	0,13	ND	/	ND	/	
2005	ND	/	ND	/	ND	/	20,87	0,48	3,20	0,12	ND	/	ND	/	
M	1979	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1986	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1988	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1994	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1995	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	1998	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/	ND	/
	2003	ND	/	ND	/	ND	/	3,72	0,10	ND	/	ND	/	ND	/

Les valeurs présentées sont exprimées en mg/L et représentent la moyenne de deux répétitions par échantillon ; ET, écart type ; ND, non détecté. Dp, delphinidine-3-O-glucoside ; Cy, cyanidine-3-O-glucoside ; Pt, petunidine-3-O-glucoside, Pn, paeonidine-3-O-glucoside ; Mv, malvidine-3-O-glucoside ; Pn-acet, paeonidine-3-O-glucoside acétylé ; Mv-acet, malvidine-3-O-glucoside acétylé ; Pn-coum, paeonidine-3-O-glucoside coumaroylé ; Mv- coum, malvidine-3-O-glucoside coumaroylé.

Au cours du vieillissement la concentration en anthocyanes diminue, car celles-ci participent aux réactions de condensation et de polymérisation qui augmentent et stabilisent la couleur du vin (Nagel et Wulf, 1979 ; Pérez-Prieto *et al.*, 2002).

Dans les Tableaux 76 et 77 nous indiquons les valeurs concernant la couleur, les teneurs en composés phénoliques totaux, les teneurs en tanins totaux et en anthocyanes

Chapitre 4. Étude des tanins et des anthocyanes des vins rouges de Bordeaux

totales, l'acidité totale (AT), le titre alcoométrique volumique (TAV %vol) et le pH pour les vins issus de Cabernet-Sauvignon (cépage prédominant) et de Merlot.

Tableau 76 : Comparaison de la couleur, des teneurs en composés phénoliques, de l'acidité totale (AT), du titre alcoométrique volumique (TAV) et du pH des vins de CS (cépage prédominant).

Millesime	Composés phénoliques (mg GAE/L)	ET	Tanins (g/L)	ET	Anthocyanes (mg/L)	ET	IC'	ET	Teinte	ET	pH	ET	Acidité totale (g/L en acide tartrique)	ET	TAV (% vol)	ET
1978	1735,38 ab	15,11	1,28 ab	0,00	15,31 a	0,62	0,46 a	0,00	1,20 k	0,02	3,62 de	0,02	4,45 a	0,07	12,39 fghi	0,07
1979	1806,6 abc	55,40	1,65 abc	0,12	33,25 abc	2,47	0,45 a	0,00	1,14 ijk	0,01	3,44 a	0,02	4,75 abcd	0,07	11,64 c	0,05
1980	1778,12 abc	5,04	1,62 abc	0,08	31,06 ab	0,62	0,44 a	0,00	1,08 ghij	0,02	3,52 bc	0,01	4,45 a	0,07	10,86 b	0,08
1981	1977,52 abcde	5,04	1,30 ab	0,07	29,31 ab	1,86	0,44 a	0,00	1,19 k	0,02	3,50 b	0,01	4,45 a	0,07	11,89 cd	0,12
1982	2511,66 fghi	20,14	2,14 c	0,10	24,94 ab	0,62	0,44 a	0,01	1,08 ghij	0,03	3,65 ef	0,01	5,05 de	0,07	12,38 fghi	0,01
1983	2119,96 bcdef	35,25	1,65 abc	0,15	40,12 abcde	3,53	0,44 a	0,01	1,10 ghijk	0,04	3,62 de	0,01	4,93 bcde	0,04	12,17 efg	0,06
1984	1963,28 abcd	15,11	1,72 abc	0,46	25,81 ab	5,57	0,43 a	0,00	1,02 fg	0,00	3,61 d	0,01	4,63 ab	0,04	10,53 a	0,07
1985	1578,7 a	35,25	1,17 a	0,01	26,69 ab	0,62	0,71 b	0,01	1,07 ghij	0,03	3,68 fg	0,01	4,66 abc	0,09	12,39 fghi	0,07
1987	2112,84 abcdef	10,07	1,17 a	0,12	27,13 ab	4,95	0,94 d	0,01	1,12 ghiji	0,02	3,65 ef	0,01	4,45 a	0,07	11,66 c	0,01
1988	2411,96 defgh	70,50	1,99 c	0,05	46,38 bcdef	0,00	1,11 f	0,01	1,17 jk	0,02	3,65 ef	0,01	4,75 abc	0,07	12,35 fghi	0,02
1992	2305,14 cdefg	5,04	1,77 abc	0,21	30,19 ab	1,86	1,18 g	0,01	1,05 fghi	0,01	3,72 hi	0,01	4,96 cde	0,09	12,47 hij	0,01
1993	2276,64 cdefg	45,32	1,61 abc	0,23	43,75 bcdef	3,71	1,11 f	0,02	1,02 fgh	0,00	3,70 gh	0,01	4,66 abc	0,09	12,00 de	0,02
1994	2525,92 fgh	0,00	1,92 bc	0,18	56,44 cdef	1,86	1,03 e	0,02	1,02 fg	0,04	3,54 c	0,01	4,65 abc	0,00	12,13 def	0,06
1995	2668,36 ghi	30,22	2,07 c	0,00	48,56 bcdef	4,33	0,83 c	0,02	1,03 fgh	0,05	3,73 hi	0,01	4,63 ab	0,04	12,53 ijk	0,08
1996	2682,6 ghi	50,36	2,11 c	0,33	45,94 bcdef	0,62	1,03 e	0,02	1,02 fg	0,04	3,73 hi	0,00	5,05 de	0,07	12,61 hij	0,10
1997	2169,82 bcdefgh	80,57	1,62 abc	0,11	37,19 abcd	9,28	1,25 i	0,02	1,02 fg	0,03	3,75 ijk	0,01	5,05 de	0,07	12,41 ghij	0,03
1998	2169,82 defgh	80,57	1,94 bc	0,01	48,13 bcdef	0,00	1,26 h	0,03	1,01 fg	0,04	3,74 ij	0,01	4,66 abc	0,09	12,56 hij	0,01
1999	2269,52 bcdefg	120,86	2,09 c	0,08	33,69 abc	6,81	1,24 h	0,02	0,95 ef	0,04	3,72 hi	0,01	5,14 e	0,05	13,16 l	0,04
2000	2917,62 hi	55,40	2,06 c	0,12	64,31 dfg	3,09	1,29 hi	0,00	0,89 de	0,01	3,72 hi	0,01	4,96 cde	0,09	12,21 efg	0,06
2001	2938,98 hi	110,79	2,04 c	0,10	61,69 cdf	0,62	1,32 ij	0,01	0,84 cd	0,02	3,78 kl	0,01	4,88 bcde	0,11	12,59 hij	0,06
2002	3188,24 i	25,18	2,13 c	0,00	66,06 fg	0,62	1,34 j	0,00	0,83 bcd	0,01	3,67 fg	0,01	4,93 bcde	0,04	12,42 ghij	0,14
2003	2298,02 cdefg	40,29	2,17 c	0,23	87,06 g	15,47	1,35 jk	0,00	0,76 bc	0,01	3,77 jkl	0,01	4,78 bcd	0,18	12,67 efg	0,08
2004	2511,66 efg	120,86	2,10 c	0,07	116,38 h	13,61	1,38 k	0,01	0,73 ab	0,01	3,78 kl	0,01	4,45 a	0,07	12,53 ijk	0,01
2005	2903,38 hi	166,19	2,23 c	0,18	123,38 h	14,85	1,48 l	0,01	0,65 a	0,01	3,79 l	0,01	5,05 de	0,07	12,74 k	0,07

Les valeurs moyennes de deux répétitions ; ET écart type ; * ANOVA (facteur millésime) ; a, b, c, d etc. de chaque colonne indiquent les différences significatives entre les millésimes ($p \leq 0,05$) ; mg GAE/L, mg équivalent d'acide gallique par Litre. En gras, les millésimes communs avec le M.

Tableau 77 : Comparaison de la couleur, des teneurs en composés phénoliques, de l'acidité totale (AT), du titre alcoométrique volumique (TAV) et du pH des vins de M.

Millésime	Composés phénoliques (mg GAE/L)	ET	Tanins (g/L)	ET	Anthocyanes (mg/L)	ET	IC'	ET	Teinte	ET	pH	ET	Acidité totale (g/L en acide tartrique)	ET	TAV (% vol)	ET
1979	1464,76 ab	35,3	1,21 a	0,01	9,63 a	1,24	0,45 a	0,00	1,16 f	0,01	3,26 b	0	6,13 e	0,04	12,08 a	0,14
1986	1365,04 a	85,61	1,31 a	0,08	21,00 ab	2,47	0,46 a	0,00	1,11 e	0,01	3,4 c	0,01	5,14 d	0,05	12,50 a	0,04
1988	1243,98 a	20,1	1,32 a	0,04	21,88 ab	1,24	0,65 b	0,00	1,02 d	0,00	3,55 d	0,1	4,36 bc	0,09	12,32 a	0,24
1994	2419,08 cd	126	2,03 c	0,05	80,94 c	8,04	0,67 c	0,00	0,98 c	0,00	3,68 a	0	4,45 c	0,07	13,2 b	0,04
1995	1913,44 bc	20,1	1,38 ab	0,1	39,38 b	12,37	0,70 d	0,00	0,95 b	0,00	3,72 a	0	4,33 abc	0,04	12,49 a	0,25
1998	1714,02 ab	40,3	1,58 b	0,01	17,94 ab	9,28	0,86 e	0,01	0,66 a	0,01	3,72 a	0	4,06 ab	0,09	12,07 a	0,01
2003	2543,96 d	42,3	2,09 c	0,05	32,38 ab	2,47	1,10 f	0,00	0,68 a	0,00	3,76 a	0	4,15 a	0,07	12,16 a	0,05

Les valeurs moyennes de deux répétitions ; ET écart type ; *ANOVA (facteur millésime) ; a, b, c, d etc. de chaque colonne indiquent les différences significatives entre les millésimes ($p \leq 0,05$) ; mg GAE/L, mg équivalent d'acide gallique par Litre. En gras, les millésimes communs avec le CS.

Dans les Tableaux 78 et 79, les résultats concernant le DPm, le % G, le % P ainsi que les teneurs en tanins oligomères sont présentés. Parmi les tanins monomères, la (+)-catéchine est le monomère prédominant pour les deux cépages. Monagas *et al.* (2003) ont étudié la composition en tanins de trois vins (Tempranillo, Graciano et Cabernet-Sauvignon) et ils ont également indiqué que la (+)-catéchine présente une concentration plus élevée que la (-)-épicatechine pour les trois vins. Gómez-Alonso *et al.* (2007) ont aussi montré que la (+)-catéchine était le monomère de tanins à plus forte concentration pour les vins de Tempranilo. Des résultats concordants ont été obtenus pour les vins français par Carando *et al.* (1999b).

Parmi les dimères, le B2 et le B3 prédominent avec des valeurs qui atteignent 22,11 mg/L et 11,86 mg/L respectivement pour les vins issus de CS. Pour les vins issus de M, le dimère B2 présente les concentrations les plus fortes avec un maximum de 17,71 mg/L tandis que le B3 atteint un maximum de l'ordre de 11,59 mg/L. Ces observations confirment les résultats d'une autre étude sur 160 vins français (Carando *et al.*, 1999b), où les concentrations moyennes de B2 et de B3 étaient les plus élevées parmi les dimères B1, B2, B3 et B4.

Tableau 78 : Comparaison de la composition en tanins des vins de CS (cépage prédominant).

Millésime	C (mg/L)	ET	EC (mg/L)	ET	B1 (mg/L)	ET	B2 (mg/L)	ET	B3 (mg/L)	ET	B4 (mg/L)	ET	T (mg/L)	ET	DPm	ET	%G	ET	%P	ET
1978	17,99 abcde	0,54	5,71 c	0,08	0,55 ab	0,01	1,21 ab	0,08	3,17 bed	0,03	1,38 abcd	0,07	ND	/	1,81 abc	0,16	1,37 a	0,08	8,73 abc	0,38
1979	12,46 ab	0,03	3,41 a	0,04	0,57 abc	0,01	1,80 ab	0,1	1,80 a	0,1	0,98 ab	0,03	ND	/	1,86 a	0,04	2,99 ab	0,22	16,09 a	0,33
1980	16,03 abc	0,06	4,02 ab	0,05	0,68 bcde	0	3,13 abc	0,06	2,94 abc	0,01	1,73 cde	0	ND	/	2,14 abc	0,09	1,97 cdef	0,34	12,00 cdef	0,93
1981	7,82 a	11,06	4,83 bc	0,01	0,63 abcd	0	1,14 a	0,06	2,71 ab	0,01	1,17 abc	0,04	ND	/	1,85 abcde	0,09	2,52 bc	0,22	10,15 abc	2,05
1982	17,02 abcd	0,01	5,54 i	0,21	0,32 a	0,02	9,60 gh	0,35	2,47 ab	0,03	0,99 ab	0,03	ND	/	2,25 ac	0,14	3,63 cde	0,12	18,52 ab	0,98
1983	18,55 abcde	0,88	7,17 d	0,05	0,61 abc	0,1	6,38 ef	0,14	4,13 cde	0,58	1,18 abc	0,09	ND	/	2,40 abcde	0,08	2,33 fgh	0,05	17,62 efgh	0,95
1984	23,41 cde fgh	0,14	7,91 de	0,01	0,72 bcde	0,03	2,61 abc	0,53	4,55 ef	0,02	0,87 a	0,02	ND	/	2,52 bcdef	0	4,63 bcde	0,59	18,13 defgh	0,08
1985	20,17 bcde	1,41	7,18 d	0,03	2,47 k	0,07	7,50 fg	0,03	4,48 def	0,08	1,19 abc	0,07	ND	/	2,02 defg	0,17	3,26 hij	0,38	14,64 efgh	0,52
1987	25,72 cde fgh	0,58	9,34 f	0,17	0,95 def	0,03	11,49 hi	0,01	6,96 gh	0,11	1,51 bcd	0,07	ND	/	2,86 abcd	0,16	3,87 d fgh	0,47	22,26 bcde	0,23
1988	21,96 bcde fgh	0,29	8,00 def	0,07	0,57 abc	0,01	2,91 k	0,13	5,15 ef	0,12	1,31 abcd	0,02	ND	/	2,58 fg	0,09	2,34 fgh	0,27	12,82 hi	0,71
1992	32,38 gh	0,54	16,21 i	0,53	1,36 hi	0,08	16,1 k	0,39	9,95 lm	0,17	2,49 gh	0,29	ND	/	2,37 ef	0,29	3,30 cd	0,57	24,28 abcd	2,02
1993	20,96 bd	2,53	9,16 ef	0,07	0,71 bcde	0,04	3,52 bed	0,05	5,21 ef	0,95	1,24 abcd	0	ND	/	3,68 bde	0,29	4,91 ef	0,51	21,48 ij	2,99
1994	26,93 cde fgh	0,86	11,19 g	1,35	1,12 fg	0,05	5,81 def	0,6	7,36 h	0,05	2,14 efg	0,04	ND	/	3,05 i	0,06	4,22 ij	0,38	20,72 ghi	0,97
1995	31,49 fgh	5,72	14,24 h	0,09	1,32 hi	0,32	16,60 k	2,35	8,78 jkl	0,83	3,34 ik	0,08	ND	/	3,62 gh	0,11	4,98 ghi	0,45	28,01 fghi	3,52
1996	34,00 h	0,1	17,24 ij	0,01	0,46 ab	0,03	1,16 a	0	9,10 kl	0	1,31 abcd	0,05	ND	/	3,68 hi	0,33	5,80 fgh	0,36	21,88 defgh	2,47
1997	23,42 cde fgh	0,01	10,82 f	0,05	0,88 cdef	0,04	5,48 def	0,4	5,66 fg	0,02	2,38 fgh	0,05	ND	/	1,93 j	0,14	0,88 ij	0,02	11,16 fgh	1,57
1998	22,83 bcde fgh	0,04	14,60 h	0,06	1,64 ij	0,02	17,85 k	0,12	8,13 hij	0,6	3,77 k	0,08	0,10	0,00	3,53 ij	0,12	3,77 dfg	0,1	17,30 efg	0,45
1999	20,36 bcde	0,02	8,40 def	0,05	0,90 cdef	0,02	4,36 cde	0,85	5,22 ef	0,32	2,15 efg	0,04	ND	/	4,21 ij	0,20	5,27 d fgh	0,33	19,91 defgh	1,51
2000	24,39 cde fgh	1,18	11,61 g	0,05	1,19	0,15	12,61 i	0,2	7,61 hi	0,34	1,82 def	0,49	ND	/	3,94 i	0,18	3,21 ij	0,2	17,80 j	0,74
2001	25,70 cde fgh	0,12	14,29 h	0,06	0,97 ef	0,01	16,14 k	0,04	7,33 h	0,07	2,57 gh	0,13	ND	/	3,99 ij	0,27	3,20 jk	0,34	17,22 fghi	0,03
2002	31,90 gh	0,06	24,60 m	0,14	1,71 j	0,05	22,11 l	0,11	11,86 n	0,06	5,02 l	0,01	/	/	7,62 m	0,18	6,10 k	0,1	18,66 e fgh	0,22
2003	26,79 cde fgh	0,09	17,75 j	0,08	0,70 bcde	0,02	0,84 a	0,02	8,98 kl	0,01	2,76 hi	0,02	ND	/	5,54 k	0,1	3,41 defgh	0,05	18,50 e fgh	0,01
2004	25,46 cde fgh	0,35	20,55 k	0,77	1,21 fg	0,08	16,96 k	0,68	11,27 mn	0,23	3,49 k	0,34	ND	/	6,63 l	0,08	6,38 k	0,33	21,61 fghi	0,45
2005	28,38 e fgh	0,09	22,89 l	0,06	1,17 fg	0,03	15,71 k	0,09	11,22 mn	0,01	1,03 ab	0,08	3,24	0,41	7,13 lm	0,12	5,77 jk	0,19	18,46 e fgh	0,14

Valeurs moyennes après deux répétitions ; ET écart type ; * ANOVA (facteur millésime) ; a, b, c, d, de chaque colonne indiquent les différences significatives entre les millésimes ($p \leq 0,05$). En gras, les millésimes communs avec le M.

Tableau 79 : Comparaison de la composition en tanins des vins des M.

Millésime	C		EC		B1		B2		B3		B4		T		DPm		%G		%P		ET	
	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET	(mg/L)	ET								
1979	10,03 b	2,09	3,01 a	0,32	0,39 ab	0,16	12,11 a	8,87	0,91 a	0,84	1,79 a	0,72	ND	/	1,25 e	0,03	1,42 a	0,16	4,30 b	0,72		
1986	11,25 b	0,46	4,12 b	0	1,36 d	0,04	13,88 a	0,24	0,60 a	0,02	2,08 a	0,02	ND	/	2,10 a	0,06	1,53 a	0,03	6,40 b	1,1		
1988	16,47 c	0,54	6,81 c	0,06	0,76 a	0,19	16,36 a	0,46	0,98 a	0,14	1,25 a	0,27	0,42	0,07	2,45 ab	0,24	2,23 bc	0,08	15,10 a	1,78		
1994	31,39 a	2,13	14,73 d	0,17	0,69 a	0,03	9,53 a	0,12	11,59 c	0,57	0,91 a	0,06	ND	/	2,64 bc	0,2	1,80 ab	0,13	17,50 a	0,42		
1995	21,34 c	0,13	11,87 e	0,02	0,09 b	0	20,12 a	0,04	3,04 b	0,01	1,91 a	0,03	ND	/	2,52 ab	0,2	2,61 c	0,32	16,10 a	2,95		
1998	30,06 a	0,11	23,62 f	0,09	6,81 c	0,03	17,71 a	0,03	0,27 a	0,03	5,02 b	0,03	ND	/	3,04 cd	0,19	3,65 d	0,08	19,70 a	1,12		
2003	31,19 a	0,20	26,61 g	0,56	6,97 c	0,08	16,86 a	1,23	1,00 a	0,03	8,38 c	0,02	ND	/	3,43 d	0,18	3,45 d	0,19	18,40 a	1,05		

Valeurs moyennes après deux répétitions ; ET écart type ; ANOVA (facteur millésime) ; a, b, c, d. de chaque colonne indiquent les différences significatives entre les millésimes ($p \leq 0,05$). En gras, les millésimes communs avec le M.

Le trimère (T) [(+)-catéchine-(4-8)-(+) -catéchine-(4-8)-(-)-épicatéchine] n'a pas été détecté dans tous les vins. Dans notre étude, le DPm pour les vins indépendamment du cépage varie de 1,3 à 7,1. Ces valeurs sont du même ordre que celles issues de la littérature (Drinkine *et al.*, 2007b ; Fernandez *et al.*, 2007 ; Cosme *et al.*, 2009). En utilisant la méthode de thiolyse pour les vins de Touriga Nacional, de Trincadeira, de Castelão, de Syrah et de Cabernet-Sauvignon le DPm variait de 2,1 à 9,6 (Cosme *et al.*, 2009). En utilisant la méthode de phloroglucinolyse des valeurs de DPm entre 1,5 et 2,5 ont été rapportées pour les vins de Bordeaux (Drinkine *et al.*, 2007b) et des valeurs moyennes de 8,7 et de 13,6 ont été observées pour les vins de Cabernet-Sauvignon et de Carménère (Fernandez *et al.*, 2007).

Les données chimiques évaluées ont été analysées par une ANOVA pour tester l'effet « millésime ».

L'analyse de la variance effectuée pour chaque variable chimique met en évidence un effet significatif du millésime ($p \leq 0,05$) (Tableaux 76, 77, 78 et 79) pour les deux cépages.

Pour le cépage CS, des différences sont observées pour pratiquement toutes les variables. La réalisation d'une ACP (Figure 61) montre que la répartition des individus est fonction du millésime.

Les deux premières composantes principales restituent 78,94 % de la variance totale. Les teneurs en composés phénoliques, en anthocyanes, en tanins, en C et en EC, ainsi que le % G, le % P, le DPm ou encore la teinte et l'IC' apparaissent comme des paramètres adaptés à la discrimination des vins selon le millésime. Les coordonnées factorielles des variables montrent que l'axe 1 est fortement négativement corrélé aux variables "composés phénoliques", "anthocyanes", "tanins", % G, DPm, C, EC, IC' et positivement corrélé à la teinte. Le % P est fortement positivement représenté par le deuxième axe et négativement par le premier axe.

Les vins des millésimes 1978 à 1988 sont plutôt regroupés dans la partie droite de la première composante principale et montrent une bonne corrélation avec la teinte, tandis que les vins des millésimes plus récents (2000 à 2005) se regroupent dans la partie gauche de la première principale composante. Ces vins ont une bonne corrélation avec les anthocyanes, le DPm et l'IC' (intensité colorante).

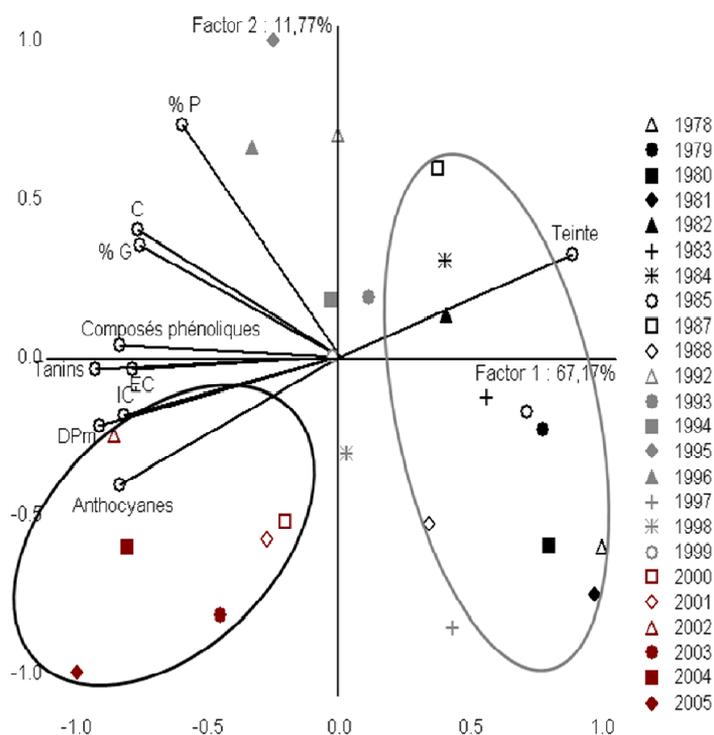


Figure 61 : Représentation ACP des individus (millésimes) et des variables déterminées pour le CS (Composés phénoliques, Anthocyanes, Tanins, % G, % P, DPm, C, EC, Teinte et IC) dans l'espace défini par les deux premières composantes principales.

Pour le Merlot, le millésime semble influencer tous les paramètres chimiques (Tableaux 77 et 79), à l'exception de la concentration en dimère B2. Il est intéressant de noter que le millésime dans le cas des extraits de pépins de M, a influencé tous les paramètres chimiques étudiés à l'exception de la concentration en B2 (Chapitre 3, paragraphe I.I.2.4). Cette observation pourrait confirmer l'hypothèse que la composition et la richesse en tanins des raisins déterminent celles des vins (Monagas *et al.*, 2003).

La réalisation d'une ACP (Figure 62) montre que les teneurs en composés phénoliques, en anthocyanes, en tanins, en C, en EC, le % G, le % P, le DPm ainsi que la teinte et l'IC sont, comme pour les vins de CS, des paramètres permettant une discrimination fiable des vins en fonction du millésime.

Les vins des millésimes les plus anciens sont présents dans la partie droite de la première composante principale tandis que les vins des millésimes plus jeunes (1994, 1995 et

1998) sont concentrés dans la partie gauche de la première composante principale. Le vin du millésime 2003 reste dans la partie inférieure de la troisième composante principale.

Nous pouvons conclure de ces ACP qu'un tel modèle, c'est-à-dire l'utilisation de différents paramètres chimiques caractérisant le profil polyphénolique des vins, permet la discrimination des vins rouges issus des deux cépages CS et M selon leur millésime. Ainsi le millésime peut moduler la constitution des raisins ainsi que celle des vins.

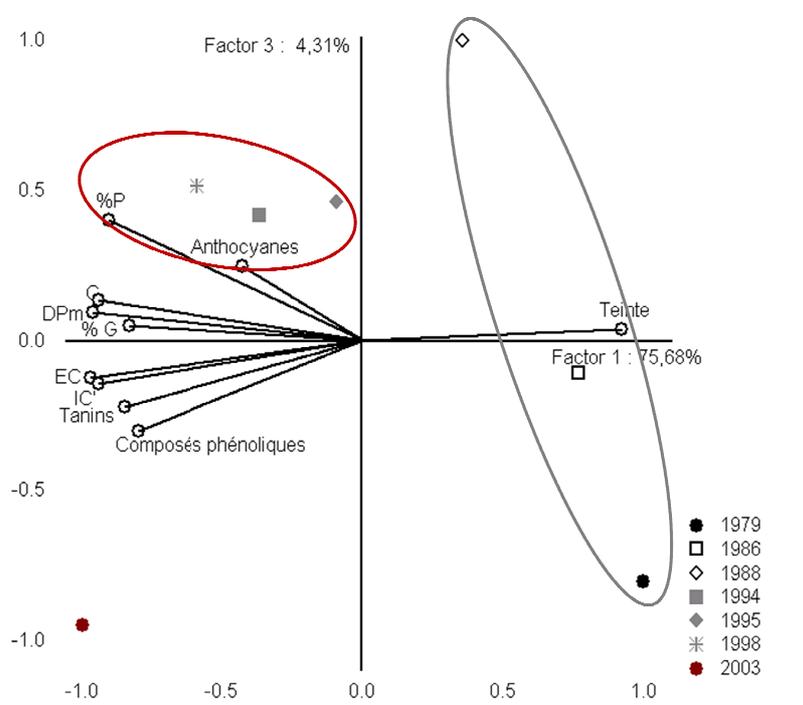


Figure 62 : Représentation ACP des individus (millésimes) et des variables déterminées pour le M (Composés phénoliques, Anthocyanes, Tanins, % G, % P, DPm, C, EC, Teinte et IC) dans l'espace défini par la première et la troisième composantes principales

Preys *et al.* (2006) ont étudié la composition en polyphénols des vins de Dornfelder et de Gamay pour deux millésimes et ont aussi constaté l'impact du millésime sur les teneurs en tanins, le DPm et le % G, ainsi que sur la concentration en anthocyanes des vins de Dornfelder.

Les analyses sensorielles, dont les résultats sont présentés Tableau 80, révèlent également l'effet du millésime sur l'astringence mais pas sur l'amertume, et ce pour les deux cépages.

Comme nous pouvons le voir (Tableau 80), les perceptions d'astringence et d'amertume varient respectivement de 2,6 à 4,8 et de 2,6 à 3,4 pour les vins issus de CS (cépage prédominant) respectivement. Pour les vins issus de M les perceptions d'astringence et d'amertume varient respectivement de 2,2 à 3,4 et de 2,8 à 3,3.

Tableau 80 : Comparaison de l'astringence et l'amertume des vins CS (cépage prédominant), et M pour les différents millésimes.

Cépage prédominant	Millésime	Intensité d'astringence	ET	Intensité d'amertume	ET
CS*	1978	2,6 a	1,3	3,1 a	1,1
	1979	3,2 abcde	1,1	2,9 a	0,9
	1980	3,4 abcdef	1,0	2,1 a	1,3
	1981	2,9 abc	1,5	2,7 a	1,6
	1982	3,3 abcde	0,9	3,2 a	1,5
	1983	3,5 abcdef	1,3	3,1 a	0,9
	1984	3,6 bcdef	1,2	3,0 a	1,3
	1985	3,0 abcd	1,1	2,8 a	1,1
	1987	3,7 cdefg	1,2	3,3 a	1,7
	1988	2,7 ab	1,2	3,2 a	1,4
	1992	3,6 bcdef	1,4	3,2 a	1,5
	1993	3,4 abcdef	1,1	3,2 a	1,6
	1994	4,4 fg	1,1	3,3 a	1,3
	1995	4,2 efg	1,4	2,6 a	1,5
	1996	3,3 abcde	1,3	2,8 a	1,4
	1997	3,9 defg	1,2	2,9 a	1,1
	1998	4,0 efg	1,7	2,8 a	1,4
	1999	4,1 efg	1,5	3,1 a	1,0
	2000	4,1 efg	1,1	2,6 a	1,2
	2001	4,0 efg	1,2	3,1 a	1,1
2002	4,8 g	1,5	3,4 a	1,4	
2003	3,9 cdefg	1,1	3,1 a	0,9	
2004	3,9 cdefg	1,7	2,9 a	1,6	
2005	4,2 efg	1,4	2,9 a	1,2	
M**	1979	2,2 a	0,7	2,9 a	0,80
	1986	2,9 ab	1,0	3,3 a	1,35
	1988	2,5 a	1,2	2,8 a	1,08
	1994	3,2 b	1,4	3,9 a	1,22
	1995	2,9 ab	1,1	2,9 a	0,96
	1998	3,2 b	1,0	2,9 a	1,03
	2003	3,4 b	0,8	3,1 a	0,74

Valeurs moyennes des notes attribuées par 15 dégustateurs; ET écart type. *ANOVA facteur millésime pour les vins de CS; **ANOVA facteur millésime pour les vins de M; a, b, de chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$). En gras, les millésimes communs aux deux cépages.

Si les différences déterminées par l'ANOVA entre les millésimes sont significatifs pour l'astringence, l'analyse plus détaillée des notes de dégustation des vins fait apparaître d'autres informations. Le calcul des coefficients de corrélation (Test de Pearson) entre les données sensorielles et les données chimiques permet d'établir des liaisons qui unissent ces variables (Tableau 81).

Tableau 81 : Corrélations entre les données sensorielles et les données chimiques à $p \leq 0,05$.

	CS (cépage prédominant)	M
	Intensité de l'astringence	
C	0,58	0,79
EC	0,56	/
B2	0,66	/
B3	0,68	/
B4	0,68	/
DPm	0,71	0,88
% G	0,52	/
Composés phénoliques totaux	0,68	0,80
Tanins totaux	0,57	/
Anthocyanes totales	0,52	/
IC'	0,61	/
Teinte	-0,69	/

/ = pas de corrélation entre les données sensorielles et les données chimiques à $p \leq 0,05$

Ainsi, les teneurs en C, EC, dimères (B2, B3, B4), tanins totaux, anthocyanes totales, composés phénoliques totaux, ainsi que le DPm, le % G et l'IC' sont fortement positivement corrélés et la teinte est négativement corrélée à l'astringence pour les vins de CS. Dans le cas des vins de M, l'intensité de l'astringence est corrélée positivement avec la teneur en C, en composés phénoliques totaux et avec le DPm. Les faibles corrélations entre les données chimiques et sensorielles dans le cas de M peuvent être expliquées par un nombre d'échantillons plus restreints que pour le CS.

Des résultats concordants entre la concentration en tanins, composés phénoliques totaux, DPm, % G et la perception d'astringence ont été rapportés par des études précédentes (Montéleone *et al.*, 2004 ; Vidal *et al.*, 2004a ; Landon *et al.*, 2008). Dans leur étude, Landon *et al.* (2008) ont évalué la perception tannique des vins de Cabernet-Sauvignon et Merlot représentant des niveaux de concentrations faibles, moyennes, et fortes. Ils ont montré que l'astringence perçue se corrèle de manière nette avec la concentration en tanins. Une relation entre l'astringence et les composés phénoliques a été signalée par Montéleone *et al.* (2004). En effet ces auteurs ont montré que la perception d'astringence du vin augmente quand la concentration des composés phénoliques augmente.

Par ailleurs, il apparaît, indépendamment du cépage que l'astringence augmente (Figure 63) significativement avec le DPm ($R^2 = 0,509$, $p = 0,051$, CS ; $R^2 = 0,780$, $p = 0,000$, M). Les intensités d'astringence les plus élevées sont perçues pour un DPm de l'ordre de 7,6 pour les vins de CS et pour un DPm et de l'ordre de 3,4 pour les vins de M, dans notre expérimentation.

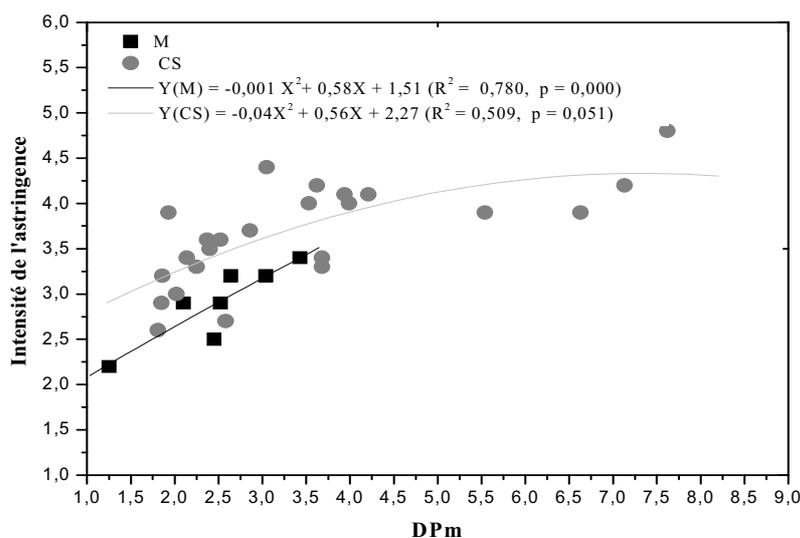


Figure 63 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépages CS et M et le degré de polymérisation moyen (DPm).

Comme nous l'avons décrit précédemment (Chapitre 2, paragraphe VI.2.3) la fiche d'analyse sensorielle comprend des descripteurs (astringence et amertume) pour une échelle de notation de 0 (absence de perception) à 7 (très fortement présent). La corrélation établie entre l'intensité d'astringence et le DPm permet de caractériser qualitativement les tanins en connaissant le DPm. A titre indicatif, dans le cas d'un vin CS (cépage prédominant CS) caractérisé par un DPm de 2,0 l'intensité d'astringence serait 3, ce qui dans notre étude correspond aux tanins veloutés. Nous constatons dans notre essai que les vins CS qui possèdent des DPm de 3,5 et 7,6 se caractérisent respectivement par une intensité d'astringence de 4,0 et 4,8, ce qui correspond à une légère astringence et à une perception tannique. Dans le cas du M, les vins qui possèdent un DPm de 1,3 et 2,5 se caractérisent respectivement par une intensité d'astringence de 2,2 et 2,9 ce qui correspond à une qualité tannique souple et velouté.

La perception d'astringence, augmente également (Figure 64) avec le pourcentage de galloylation (% G) pour les vins issus de CS, un maximum de l'intensité d'astringence est atteint pour un % G obtenu autour de 5,0 % et 6,0 %. Dans le cas des vins issus du M, la corrélation entre la perception d'astringence et le % G n'est pas significative et nous observons que quand la perception d'astringence atteint la valeur de 3,0 le % G varie entre 1,8 % et 3,5 %.

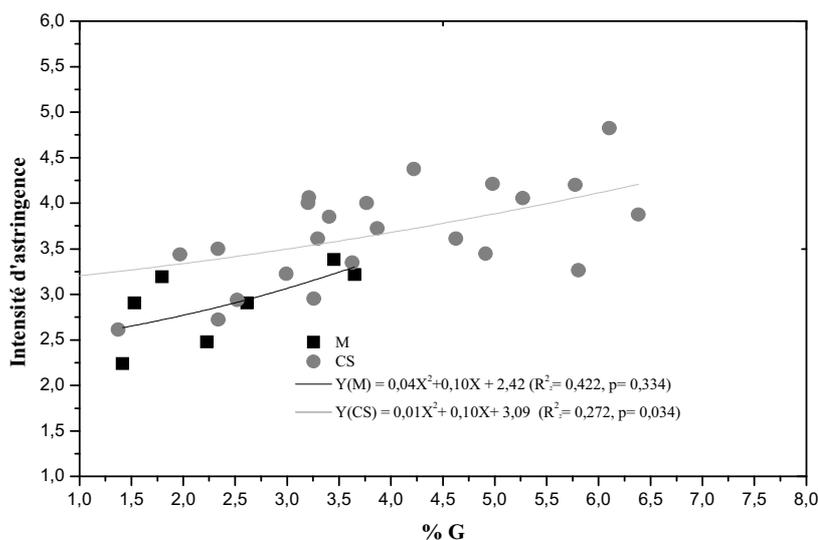


Figure 64 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépage CS et le pourcentage de galloylation (% G).

La relation établie entre les teneurs en anthocyanes et l'astringence a déjà été signalée par une autre étude (Brossaud *et al.*, 2001). Ces auteurs ont testé l'impact d'un extrait d'anthocyanes dans un vin blanc contenant soit des tanins de pépins, soit des tanins de pellicules. Dans les deux cas, ils ont constaté un accroissement significatif de la perception d'astringence, sans que celle de l'amertume ne soit modifiée.

D'autre part, la corrélation négative entre l'astringence et la teinte pourrait être en relation avec le vieillissement du vin. L'astringence semble diminuer en fonction du millésime (Figure 65) aussi bien pour le CS ($R^2 = 0,552$, $p = 0,000$) que pour le M ($R^2 = 0,803$, $p = 0,04$). Les anthocyanes, peu stables, ont tendance à disparaître rapidement au cours du vieillissement (De Coninck *et al.*, 2006). Le vin prend alors une couleur orangée tuilée qui s'explique par une augmentation de la teinte mesurée en spectrophotométrie (Figure 66). Les coefficients de corrélation entre le vieillissement et la teinte sont : $R^2 = 0,892$, $p = 0,000$ pour le CS et $R^2 = 0,863$, $p = 0,001$ pour le M, c'est-à-dire que la corrélation est très forte entre ces paramètres. Cette modification de perception pourrait être attribuée aux réactions chimiques survenant entre les tanins et les autres composés du vin. Ainsi au cours du vieillissement, les réactions de réarrangement entre les composés phénoliques expliqueraient les diminutions du Dpm des tanins (Figure 67). En particulier, l'oxygène conduit dans le vin à la formation de pont éthyl qui permet des combinaisons entre les familles des composés phénoliques qui

expliquerait la diminution du DPM des tanins au cours du vieillissement (Drinkine *et al.*, 2007b).

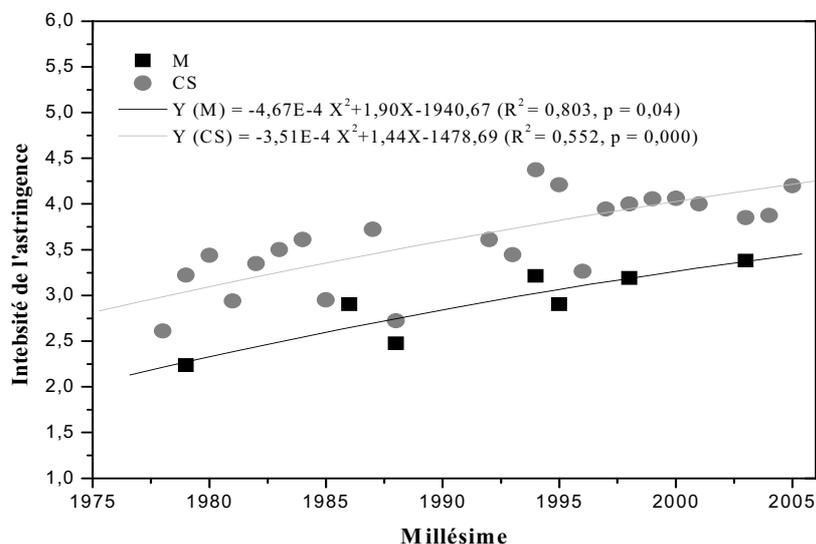


Figure 65 : Corrélation entre l'intensité de l'astringence des vins issus de cépages CS et M et le millésime.

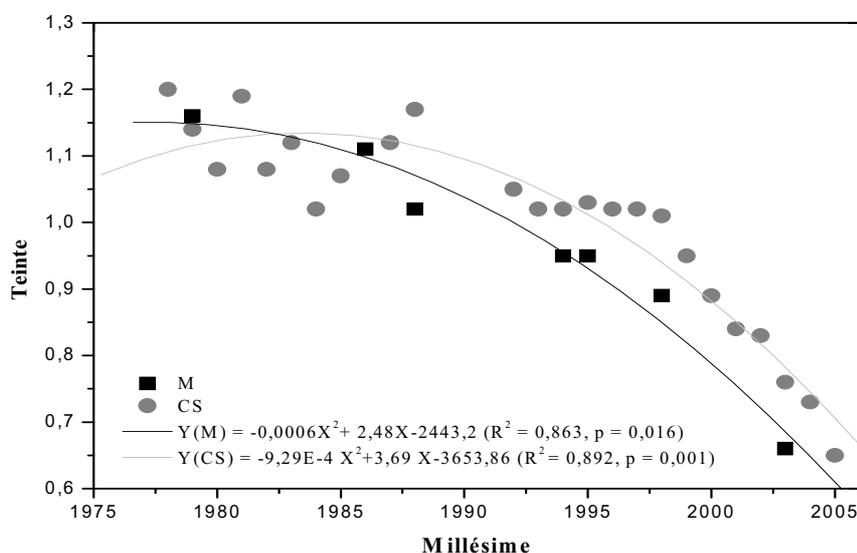


Figure 66 : Corrélation entre la teinte des vins issus des cépages CS et M et le millésime.

Le DPM diminue avec le vieillissement pour les deux cépages de façon plus ou moins importante (Drinkine *et al.*, 2007b). Plus particulièrement, les coefficients de corrélation entre le DPM et le vieillissement sont : $R^2 = 0,796$, $p = 0,000$ et $R^2 = 0,946$, $p =$

0,000 pour les tanins des vins issus de CS (cépage prédominant) et M respectivement (Figure 67). Notamment, dans notre expérimentation, un vin de CS (cépage prédominant) issu des millésimes 1978 ou 1979, se caractérise par un DPm de l'ordre de 1,80. Si le vin est issu des millésimes entre 1980 et 1990, il possède un DPm qui peut varier de 1,85 à 2,59. Les vins des millésimes plus jeunes, de 1990 à 2000 et de 2000 à 2005 peuvent avoir respectivement un DPm qui fluctue entre 1,93 et 4,21 et entre 4,00 et 7,13.

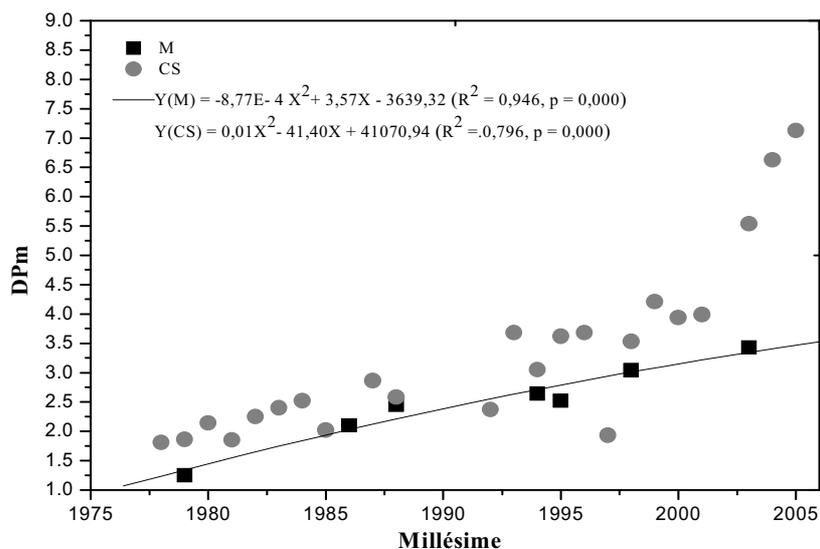


Figure 67 : Corrélation entre le DPm des tanins issus de cépages CS et M et le millésime.

Les teneurs en tanins totaux ont globalement tendance à diminuer au cours du vieillissement pour les deux cépages. A titre indicatif, les tanins des vins du millésime 1978 ont une concentration deux fois inférieure à celle des vins de 2003 et ce, pour les deux cépages. Cependant, cette diminution est significative pour les vins de CS ($R^2 = 0,501$, $p = 0,000$), mais pas pour les vins issus de M ($R^2 = 0,614$, $p = 0,148$) (Figure 68).

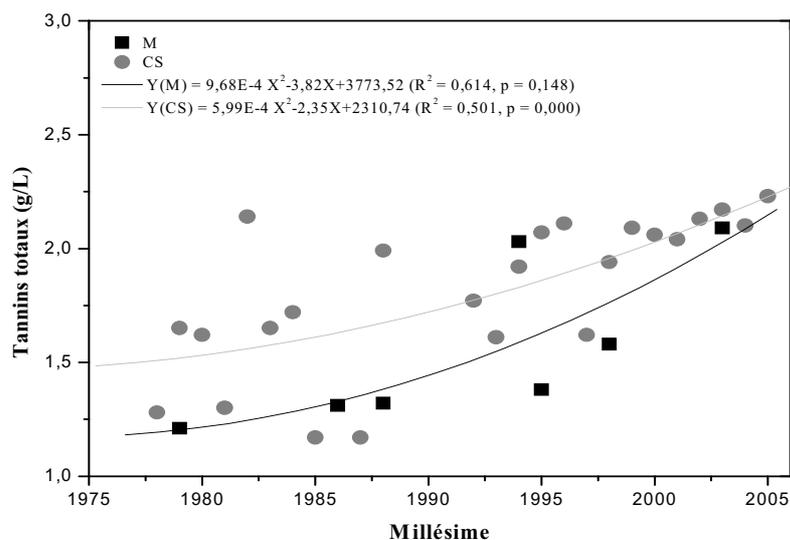


Figure 68 : Corrélation entre les teneurs en tanins totaux issus des cépages CS et M et le millésime.

Cette observation est confortée par la corrélation entre les teneurs en monomères et dimères de tanins des deux cépages et le millésime. Les concentrations de la C ($R^2 = 0,572$, $p = 0,000$, CS ; $R^2 = 0,809$, $p = 0,03$ M) et de l'EC ($R^2 = 0,749$, $p = 0,000$; $R^2 = 0,934$, $p = 0,04$) diminuent significativement au cours du vieillissement (Figures 69 et 70).

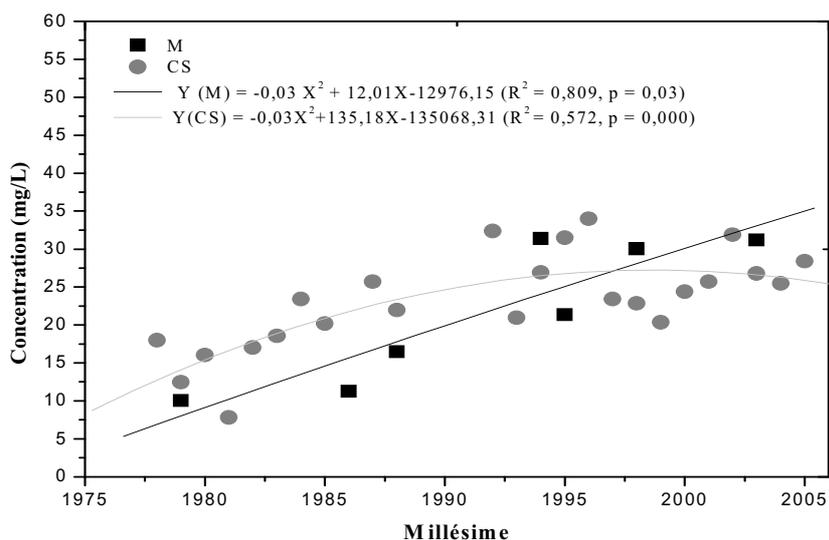


Figure 69 : Corrélation entre la teneur en (+)-catéchine issu de cépages CS et M et le millésime.

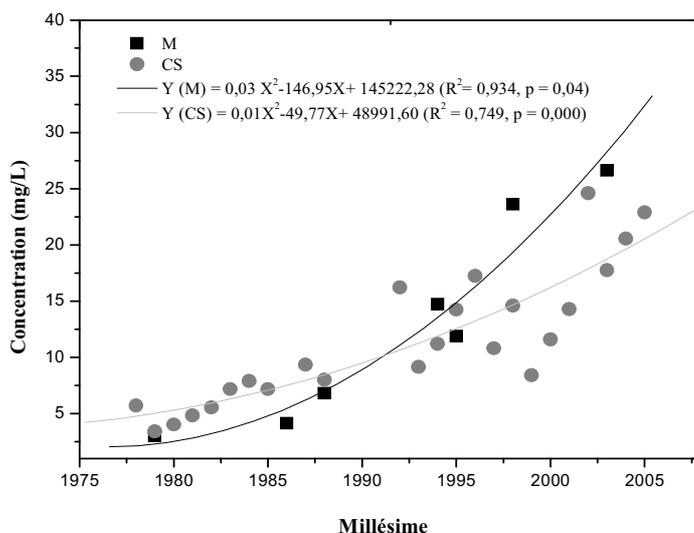


Figure 70: Corrélation entre la teneur en (-)-épicatéchine issu de cépages CS et M et le millésime.

De plus, les dimères de tanins montrent le même comportement : leurs teneurs diminuent pendant le vieillissement mais de façon moins importante pour les vins issus de M (Tableaux 78).

De même, les teneurs en composés phénoliques totaux semblent diminuer en fonction du millésime. Dans les vins issus de CS, cette diminution est significative ($R^2 = 0,556$, $p = 0,000$) mais pas dans les vins issus de M ($R^2 = 0,614$, $p = 0,15$) (Figure 71).

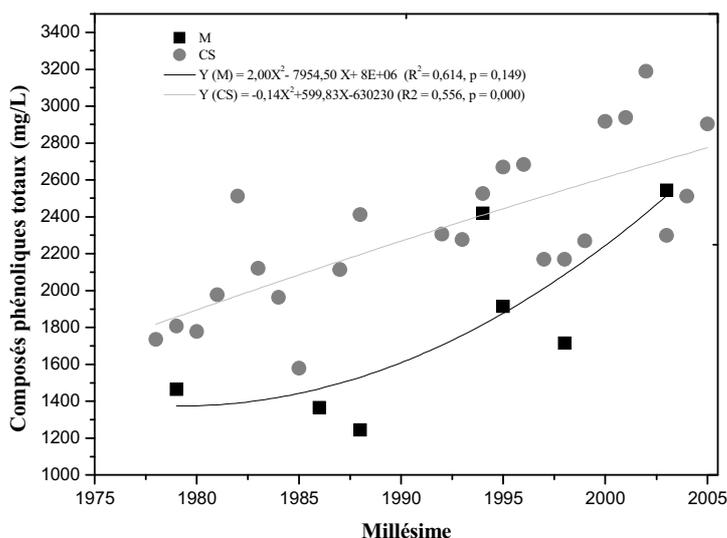


Figure 71 : Corrélation entre la teneur en composés phénoliques totaux issus des cépages CS et M et le millésime.

Ces observations corroborent l'étude de Drinkine *et al* (2007b) qui ont constaté une diminution des teneurs en composés phénoliques totaux, tanins et anthocyanes au cours du vieillissement pour les vins de Bordeaux.

Les modifications structurales sont reliées positivement à l'évaluation de l'astringence mais pas à celle de l'amertume. Aucune variation (diminution ou accroissement) significative de la perception d'amertume n'est constatée au cours du vieillissement pour les deux cépages. Nous constatons que l'intensité moyenne d'amertume reste autour de 3, indépendamment du cépage et du millésime (Figure 72).

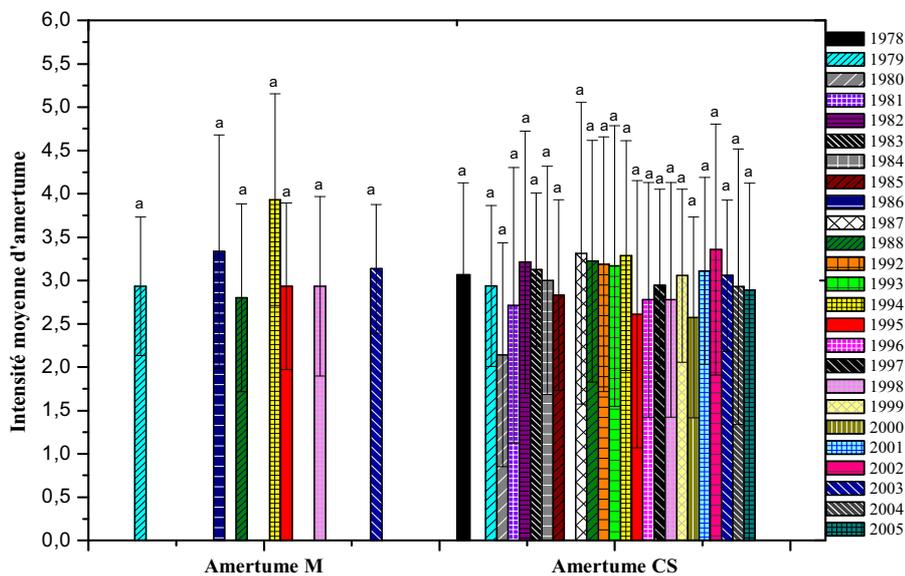


Figure 72 : Effet du millésime sur l'intensité d'amertume pour les vins issus des cépages CS et M. a indique les différences non significatives entre les groupes des moyennes ($p > 0,05$)

L'absence de corrélation entre les analyses chimiques rassemblées lors de cette étude et les données sensorielles d'évaluation de l'amertume confirment la complexité d'évaluation de ce caractère (Maga 1990).

Les teneurs en composés phénoliques, en anthocyanes, en tanins, la teinte, l'IC', le % G, le % P et le DPm ainsi que l'intensité de l'astringence sont des données pertinentes pour différencier les vins de cépages CS et M en fonction du millésime. La corrélation établie entre l'intensité d'astringence et le DPm permet l'évaluation qualitative des tanins. De plus la corrélation entre le DPm et le millésime, pourrait permettre de caractériser un vin si on connaît son âge.

I.2 Influence du cépage

Les vins issus d'un cépage unique présentent les caractéristiques de ce cépage (Bessis *et al.*, 1995) car celui-ci conditionne la composition chimique et les propriétés organoleptiques.

L'influence du cépage sur les différents paramètres chimiques déterminés a été évaluée pour l'ensemble des échantillons de vins étudiés.

Dans notre étude, l'ANOVA révèle que le cépage (Tableau 82) influence significativement les teneurs en composés phénoliques, en anthocyanes totales, en tanins totaux, en monomère (EC), dimères (B1, B2, B3, B4), le DPM, le % G, le % P ainsi que l'IC' et la teinte. Les écarts types, qui sont importants, peuvent être attribués à la variation interannuelle (Tableaux 76-79).

Tableau 82 : Effet du cépage sur les variables étudiés des vins des cépages.

Variables	Vins	
	CS*	M*
	(cépage prédominant)	
	Valeurs moyennes n=24	Valeurs moyennes n=7
Composés phénoliques totaux (mg/L)	2325,95 ± 425,06 a	1809,18 ± 499,92 b
Anthocyanes (mg/L)	48,45 ± 27,48 a	31,88 ± 23,30 b
Tanins totaux (g/L)	1,82 ± 0,35 a	1,56 ± 0,35 b
C (mg/L)	23,17 ± 6,36 a	21,67 ± 9,36 a
EC (mg/L)	11,53 ± 5,97 a	12,27 ± 9,30 b
B1 (mg/L)	0,98 ± 0,49 a	2,44 ± 3,06 b
B2 (mg/L)	8,46 ± 6,68 a	15,22 ± 3,60 b
B3 (mg/L)	6,50 ± 2,99 a	2,63 ± 4,05 b
B4 (mg/L)	1,99 ± 106 a	3,05 ± 2,70 b
DPM	3,23 ± 1,47 a	2,47 ± 0,70 b
% G	3,58 ± 1,46 a	2,35 ± 0,81 b
% P	17,83 ± 4,58 a	14,06 ± 5,70 b
Teinte	1,00 ± 0,15 a	0,94 ± 0,19 b
IC'	0,96 ± 0,37 a	0,70 ± 0,22 b
pH	3,67 ± 0,09 a	3,58 ± 0,18 a
Acidité totale (g/L en acide tartrique)	4,77 ± 0,23 a	4,66 ± 0,70 a
TAV (% vol)	12,22 ± 0,58 a	12,40 ± 0,39 a

Valeurs moyennes de deux répétitions ; ± écart type ; *ANOVA (facteur cépage) ; a, b d'une même ligne indiquent les différences significatives entre les deux cépages ($p \leq 0,05$) ; n = nombre des échantillons.

Les différences constatées peuvent être spécifiques d'une catégorie de vins. Les vins issus du Merlot (Pomerol) sont caractérisés par une moindre richesse en composés phénoliques, en tanins, en anthocyanes, en DPM, en % G, en % P ainsi qu'en intensité colorante (IC') et teinte.

Il est intéressant de noter que les vins issus de CS présentent un % P et un % G relativement plus élevés que ceux de M, comme dans le cas des extraits de pellicules des raisins. Ainsi, le cépage utilisé fournit des vins avec les caractéristiques spécifiques du cépage (Bessis *et al.*, 1995). Forina *et al.* (1986) ont discriminé les vins de la région Piémont selon leur composition phénolique. De même, Almela *et al.* (1996) ont basé leurs études sur les caractéristiques chimiques et les caractéristiques de la couleur des vins, ils ont pu discriminer les vins selon le cépage variétal de la région de Murcia. De plus, Boselli *et al.* (2004) ont différencié les vins d'Italie en fonction de leur teneur en tanins et en phénols. Néanmoins, dans notre étude, ces différences ne suffisent pas pour bien discriminer les vins selon le cépage avec l'ACP car le nombre des échantillons issus des vins de M est restreint.

Le Tableau 83 montre les notes moyennes de 15 dégustateurs pour les 24 vins issus du CS et 7 vins issus du M.

Tableau 83 : Comparaison sur l'astringence et l'amertume de vins des cépages.

Intensité moyenne de l'astringence	
CS * (cépage dominant) n=24	M*
3,7 ± 0,6 a	2,9 ± 0,4 b
Intensité moyenne de l'amertume	
CS* (cépage dominant) n=24	M*
3,0 ± 0,3 a	3,1 ± 0,4 a

*Valeurs moyennes de l'intensité d'astringence et d'amertume; ± écart type; a, b indique les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$) ; n = nombre d'échantillons

Les résultats montrent que l'effet juge n'est pas significatif ($p > 0,05$), indiquant que l'évaluation de ces caractères a été faite par un panel homogène. Sur une échelle d'intensité allant de 0 à 7, les notes moyennes pour l'évaluation de la perception d'astringence étaient de 3,7 et 2,9, pour les vins issus du CS et du M, respectivement. En ce qui concerne l'amertume, les notes moyennes varient de 3,0 à 3,1 respectivement pour le CS et le M.

Les dégustateurs ont perçu les vins de CS comme plus astringents. Ceci est confirmé par les niveaux de concentrations des tanins totaux, le DPM ainsi que le % G. Par contre, nous n'avons pas observé de différences significatives en ce qui concerne l'amertume pour les deux cépages (Figure 73).

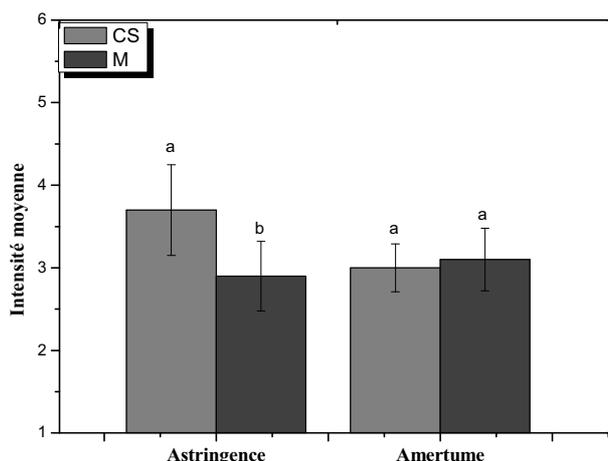


Figure 73 : Effet du cépage sur l’astringence et l’amertume des vins des cépages. a, b indique les différences significatives entre les groupes des moyennes ($p \leq 0,05$)

Ceci permet de prendre en compte la difficulté du critère de l’amertume. Boselli *et al.*(2004) ont étudié les aspects sensoriels et les composés responsables des ces aspects dans les vins rouges et ont pu proposer un modèle prédictif pour l’astringence mais pas pour l'amertume. Landon *et al* (2008) ont indiqué que l’astringence ainsi que l'amertume sont en corrélation avec les teneurs en tanins de vins.

Le cépage ne montrant aucune influence sur la perception de l’amertume, les données chimiques et sensorielles concernant ce critère ont été regroupées pour calculer les coefficients de corrélation (Test de Pearson) entre elles.

Dans notre expérimentation, le TAV semble être positivement corrélé à l’amertume ($r = 0,39$, $p < 0,05$). La Figure 74 montre la tendance qui se dégage entre le TAV (% vol) et l’intensité d’amertume. A titre indicatif, pour un TAV de l’ordre de 10,5 % vol, les dégustateurs ont moins perçu l’intensité d’amertume. Pour des vins blancs désalcoolisés, une augmentation de l’amertume avait été rapportée pour des concentrations croissantes en (+)-catéchine (Fischer et Noble, 1994). Par ailleurs, pour une solution modèle contenant des oligomères de tanins extraits de pépins ; une augmentation des teneurs en éthanol conduit à un accroissement de la perception d’amertume (Fontoin *et al.*, 2008)

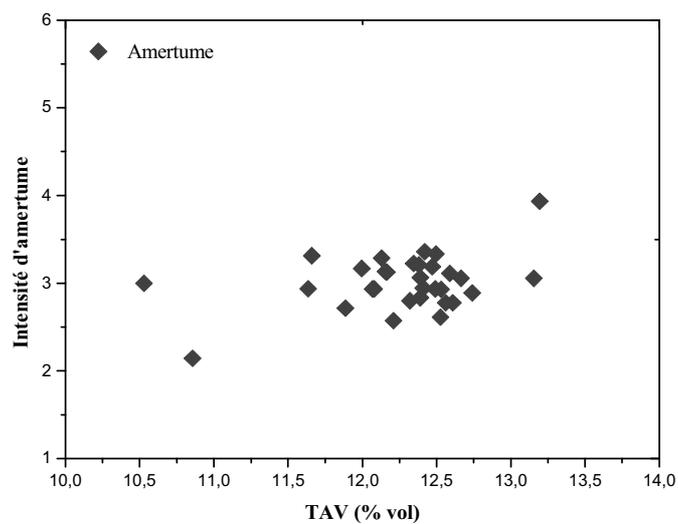


Figure 74 : Variation de Titre alcoométrique volumique (% vol) des vins et de l'intensité d'amertume.

II. CONCLUSION

L'étude comparative des propriétés physico-chimiques et sensorielles des vins rouges pour la perception tannique a été menée pour un panel de 24 vins de CS (cépage prédominant) et 7 de M (cépage prédominant). Les analyses chimiques fournissent des informations essentielles à la caractérisation des vins rouges, et leur lien avec la perception sensorielle de l'astringence et de l'amertume a été précisé. De même la fiabilité des différents critères (chimiques et sensoriels) pour la différenciation des cépages et des millésimes a été évaluée.

Les teneurs en composés phénoliques totaux, C, EC, en anthocyanes totales, en tanins totaux, ainsi que la teinte, l'IC', le % G, le % P, le DPm et l'intensité de l'astringence apparaissent comme des critères pertinents pour la différenciation des millésimes, aussi bien pour le cépage CS que pour le M (Tableau 84). Nous avons pu également mettre en évidence, grâce à un nombre suffisant de vins issus du CS, de fortes corrélations entre les analyses chimiques et les analyses sensorielles. Les teneurs en C, en EC, en procyanidines dimères (B2, B3, B4), en tanins totaux, en anthocyanes totales, en composés phénoliques totaux, ainsi que le DPm, le % G et l'IC' sont fortement positivement corrélées à l'astringence tandis que la teinte est négativement corrélée à l'astringence. Dans le cas du M, l'intensité perçue de l'astringence est corrélée positivement avec la teneur en C, le DPm et en composés phénoliques totaux. De plus, le TAV (% vol) indépendamment du cépage, semble être positivement lié à l'amertume. Des corrélations entre le vieillissement des vins, indépendamment du cépage, ont pu être obtenues pour le DPm, la teinte, l'astringence ainsi que pour les teneurs en composés phénoliques totaux, en monomères de tanins et en tanins totaux. La corrélation établie entre l'astringence et le DPm permet de caractériser qualitativement les tanins des vins. La corrélation établie entre le DPm et le millésime, permet la caractérisation de la structure du vin en fonction de son âge.

Les teneurs en anthocyanes, en tanins totaux, en composés phénoliques totaux ainsi que la somme des dimères des tanins, le monomère (EC), le % G, le % P, le DPm, la teinte, l'IC' et l'intensité de l'astringence sont des données qui diffèrent significativement entre les vins issus des deux cépages (Tableaux 84 et 85). Le CS présente un DPm, un % G et un % P plus élevés que le M. La concentration en anthocyanes, tanins totaux, la teinte, l'IC' sont aussi plus élevés pour le CS que pour le M. De plus les vins du CS sont perçus plus astringents.

Tableau 84 : Comparaison entre l'effet du millésime et l'effet cépage pour les vins issus de CS (cépage prédominant) et M.

	<i>Effet du millésime CS</i>		<i>Effet du millésime M</i>		<i>Effet du cépage</i>	
	F	p	F	p	F	p
Paramètres chimiques						
Composition en tanins						
C	11,615	0,00000	113,793	0,00000	0,088	0,76828
EC	602,891	0,00000	2683,381	0,00000	13,418	0,00078
Somme des monomères	38,888	0,00000	365,798	0,00000	1,536	0,22301
B1	69,478	0,00000	1563,424	0,00000	10,750	0,00228
B2	270,970	0,00000	1,382	0,32701	38,414	0,00000
B3	162,292	0,00000	153,221	0,00000	26,068	0,00001
B4	108,016	0,00000	107,543	0,00000	4,502	0,04062
Somme des dimères	246,990	0,00000	5,056	0,01977	17,828	0,00015
DPM	211,163	0,00000	54,852	0,00000	100,661	0,00000
%G	30,621	0,00000	71,199	0,00000	42,320	0,00000
% P	27,088	0,00000	45,768	0,00000	38,729	0,00000
Composés phénoliques						
Tanins totaux	8,010	0,00000	75,596	0,00001	13,013	0,00093
Anthocyanes totales	39,800	0,00000	24,638	0,00023	9,655	0,00367
IC'	2136,632	0,00000	4800,425	0,00000	47,063	0,00000
Teinte	66,943	0,00000	1602,392	0,00000	29,669	0,00000
pH	206,952	0,00000	77,490	0,00000	0,282	0,59895
Acidité totale	17,137	0,00000	244,074	0,00000	1,145	0,29171
TAV	157,325	0,00000	14,638	0,00120	1,170	0,28651
Analyses sensorielles						
Astringence	3,386	0,000000	3,546	0,002875	26,231	0,000000
Amertume	0,800	0,731457	2,1927	0,055629	1,491	0,222707

Nous observons aussi que le millésime, pour les deux cépages (CS et M) a influencé plus significativement les variables étudiées que le cépage (Tableau 85). Ainsi, nous pouvons avoir une discrimination des variables étudiées en fonction du millésime mais pas en fonction du cépage. Le nombre restreint des vins issus du Merlot mais aussi l'effet très significatif du millésime masque probablement celui du cépage, ce qui explique la difficulté à discriminer le cépage en fonction des variables étudiées.

Tableau 85 : Marqueurs pour l'effet cépage.

Variables	Vins	
	CS*	M*
	(cépage prédominant)	
	Valeurs moyennes n=24	Valeurs moyennes n=7
Composés phénoliques totaux (mg/L)	2325,95 ± 425,06 a	1809,18 ± 499,92 b
Anthocyanes (mg/L)	48,45 ± 27,48 a	31,88 ± 23,30 b
Tanins totaux (g/L)	1,82 ± 0,35 a	1,56 ± 0,35 b
EC (mg/L)	11,53 ± 5,97 a	12,27 ± 9,30 b
B1 (mg/L)	0,98 ± 0,49 a	2,44 ± 3,06 b
B2 (mg/L)	8,46 ± 6,68 a	15,22 ± 3,60 b
B3 (mg/L)	6,50 ± 2,99 a	2,63 ± 4,05 b
B4 (mg/L)	1,99 ± 1,06 a	3,05 ± 2,70 b
Somme des dimères	17,93 ± 3,58 a	23,34 ± 6,26 b
DPm	3,23 ± 1,47 a	2,47 ± 0,70 b
% G	3,58 ± 1,46 a	2,35 ± 0,81 b
% P	17,83 ± 4,58 a	14,06 ± 5,70 b
Teinte	1,00 ± 0,15 a	0,94 ± 0,19 b
IC'	0,96 ± 0,37 a	0,70 ± 0,22 b

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble de nos résultats montrent que la composition en tanins et en anthocyanes ainsi que la perception tannique des raisins et des vins rouges du Bordelais sont essentiellement associées au millésime (raisins et vins), au type de sol (raisins) et dans une moindre mesure au cépage (raisins et vins). Le millésime, dans les deux cas (raisins et vins), a un effet très significatif qui domine probablement celui du cépage (raisins et vins) et celui du sol (raisins).

Dans le cas des raisins, nous observons (Figure 75) :

Au niveau des pépins, que le cépage influence très significativement le DPm mais peu la teneur en monomère C, tandis que le millésime n'a qu'un impact très limité sur la concentration en trimère (T) (il marque plus la teneur en B1 et moins le DPm et la concentration en trimère (T)).

Au niveau des pellicules, le % P, le % G et la teneur en anthocyanes coumaroylées sont différenciés par le cépage, alors que le DPm et la teneur en C sont moins affectés. Le millésime semble avoir un impact fort sur la somme des monomères de tanins (C+EC) et un impact limité sur les teneurs en anthocyanes acétylées et sur la Pt.

Nous mettons en évidence que, selon la partie de la baie de raisin (pépins ou pellicules), le niveau d'influence des deux paramètres (cépage, millésime) diffère. Le DPm est

plus influencé par le cépage dans le cas des pépins que des pellicules. Le millésime influence le DPM des tanins de pépins, mais aucun effet n'apparaît dans le cas des pellicules.

Nous montrons que l'effet du millésime est plus significatif que celui du cépage sur les anthocyanes monoglucosides. De plus, les anthocyanes acétylées et coumaroylées apparaissent caractéristiques du cépage.

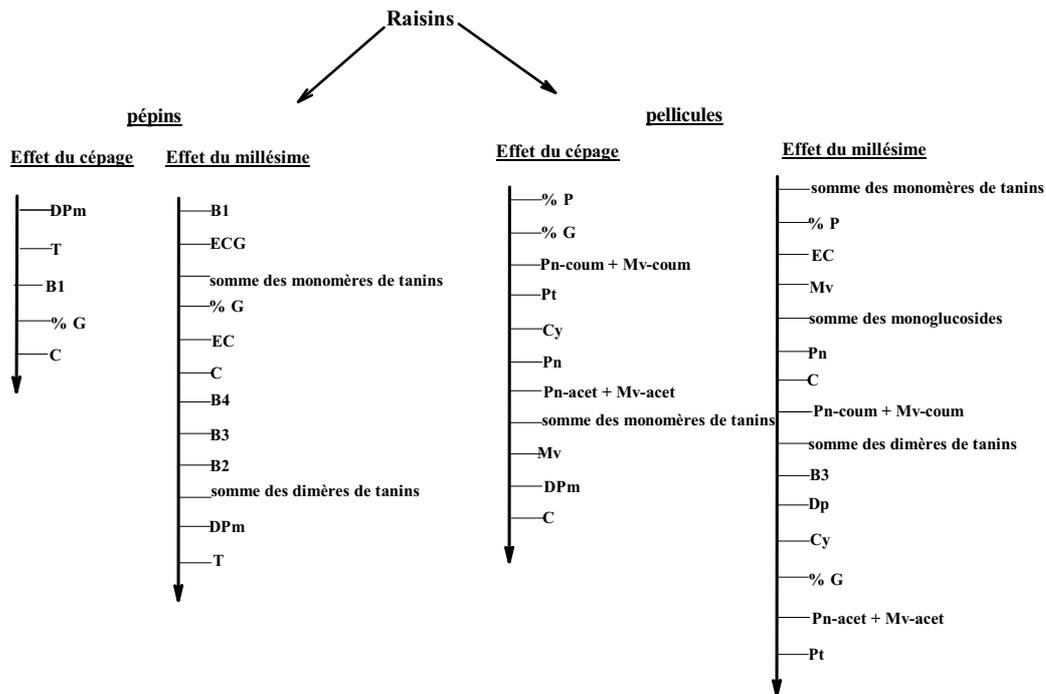


Figure 75 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le cépage et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les pépins et les pellicules.

Dans le cas des extraits de pellicules, nous confirmons l'existence d'une corrélation entre l'astringence et le DPM. De plus, pour les pellicules, nous mettons en évidence une corrélation positive entre l'astringence et la concentration en dimère B3.

Le millésime influence les deux perceptions, amertume et astringence, tandis que le cépage ne montre aucune influence. Particulièrement, le millésime influence plus l'amertume que l'astringence des extraits de pépins, alors que l'inverse est observé pour les extraits de pellicules (Tableau 86).

Tableau 86 : Influence du millésime sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, plus significative (+), moins significative (-).

Intensité	Effet du millésime	
	Pépins	Pellicules
Astringence	-	+
Amertume	+	-

Pour la première fois, nous observons que le DPm, le % G, le % P ainsi que l'intensité d'astringence et d'amertume varient significativement selon le cépage et selon l'origine des tanins (pépins ou pellicules) (Tableau 87). Dans le cas des pépins, le DPm varie respectivement entre 2,2 et 8,8 (CS) et entre 2,0 et 3,6 (M). Pour les pellicules, le DPm varie respectivement entre 7,8 et 30,0 (CS) et entre 4,3 et 35,4 (M). L'intensité d'astringence des pellicules montre une variation plus importante (1,9-7,0, CS et 1,8-6,0, M) que celui des pépins (2,7-7,0, CS, et 2,9-6,0, M) pour les deux cépages.

Tableau 87 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (% P), d'intensité d'astringence et d'amertume des oligomères des extraits de tanins de pépins et de pellicules pour les trois millésimes selon le cépage.

Variable	Cépage			
	CS		M	
	Pépins	Pellicules	Pépins	Pellicules
Analyses chimiques				
	m-M	m-M	m-M	m-M
DPm	2,2- 8,8	7,8-30,0	2,0-3,6	4,3-35,4
% G	11,6-50,1	1,3-9,4	5,0-48,7	0,2-2,4
% P	/	2,5-29,3	/	0,6-14,0
Analyses sensorielles				
	m-M	m-M	m-M	m-M
Astringence	2,7-7,0	1,9-7,0	2,9-6,0	1,8-6,0
Amertume	2,5-7,0	2,7-7,0	2,2-5,8	2,5-6,6

* m= valeur minimum ; M= Valeur maximum.

Concernant l'influence du sol et celui du millésime dans le cas du CS, nous avons remarqué (Figure 76) que :

- La teneur en dimère B1 est la variable la plus influencée par le type de sol et le millésime (extraits de pépins de CS).

- La teneur en dimère B4 et le DPm sont les variables les moins influencées respectivement par le type de sol et le millésime (extraits de pépins de CS).
- Les teneurs en anthocyanes coumaroylées sont plus affectées par le type de sol tandis que la somme des monoglucosides l'était peu (extraits de pellicules de CS).
- Le millésime a un effet très significatif sur la somme des monomères de tanins alors qu'il influence moins la somme des dimères de tanins (extraits de pellicules de CS).

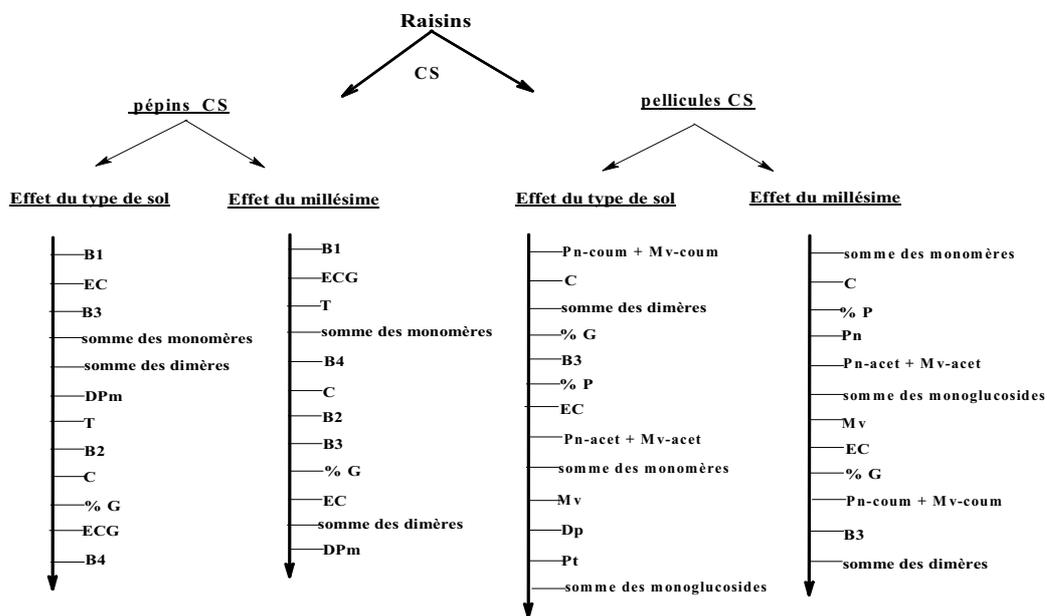


Figure 76 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le type de sol et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les raisins de CS.

Pour les raisins de M nous avons pu également mettre en évidence que (Figure 77):

- La teneur en monomères est la variable la plus influencée par le millésime et le DPm la variable la plus affectée par le type de sol (extraits de pépins de M).
- La C et le trimère (T) sont les variables les moins influencées respectivement par le type de sol et le millésime (extraits de pépins de M).
- Le DPm et le % P est significativement marqué respectivement par le type de sol et le millésime (extraits de pellicules de M).

- Le millésime et le type du sol ont un effet moins significatif respectivement sur le dimère B1 et sur la Pt (extraits de pellicules de M).

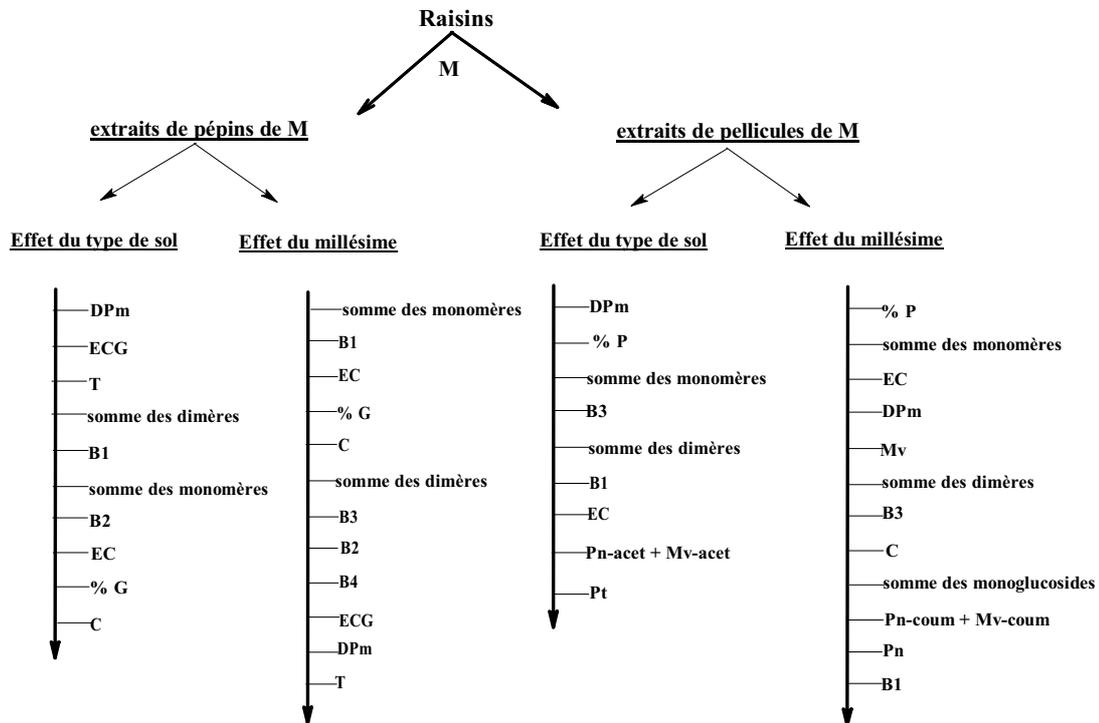


Figure 77 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le type de sol et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les raisins de M.

Du point de vue sensoriel, pour les deux cépages et pour les extraits de pépins l'astringence est influencée plus significativement par le sol que par le millésime. Pour les extraits de pellicules (CS et M) l'astringence est plus affectée par le millésime que par le sol. L'intensité d'amertume a montré un comportement identique pour les deux types d'extraits (pépins et pellicules) de CS et pour les extraits de pépins de M. Elle est ainsi plus influencée par le millésime que l'intensité d'astringence, alors que, dans le cas des pellicules de M, l'influence du millésime sur l'intensité d'astringence surpasse celle d'amertume (Tableau 88).

Tableau 88 : Influence du millésime et du type de sol sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, plus significative (+), moins significative (-), pas significative (/).

Intensité	Effet du millésime			
	Pépins de CS	Pépins de M	Pellicules de CS	Pellicules de M
Astringence	-	/	-	+
Amertume	+	+	+	-

Intensité	Effet du type de sol			
	Pépins de CS	Pépins de M	Pellicules de CS	Pellicules de M
Astringence	+	+	+	+
Amertume	-	-	/	-

L'étude des analyses chimiques et sensorielles des extraits de tanins a mis en évidence des variations du DPm, du % G, du % P ainsi que de l'intensité d'astringence et d'amertume en fonction du type de sol et du millésime pour les deux cépages (CS et M).

Les pépins de CS issus du sol Limono-sableux présentent une grande variabilité au niveau du DPm (3,8 à 7,2) et au niveau du % G (19,0 à 51,3) (Figure 78, A). Dans le cas du sol Limono-sableux, les pépins (CS) sont plus astringents et plus amers que ceux issus des autres types de sol, avec une intensité moyenne d'astringence de 5,6 et avec une intensité moyenne d'amertume de 5,0 (Figure 78, B). Les pépins du sol Limoneux présentent une variabilité moins importante pour le DPm (3,6 à 4,7) et le % G (16,1 à 28,1). Les pépins issus des sols Limono-argileux et Sablo-limoneux 1 sont perçus moins astringents et moins amers par rapport à ceux des autres types de sols. Ils disposent d'un DPm moins élevé (3,50, Limono-argileux ; 3,03 Sablo-limoneux 1).

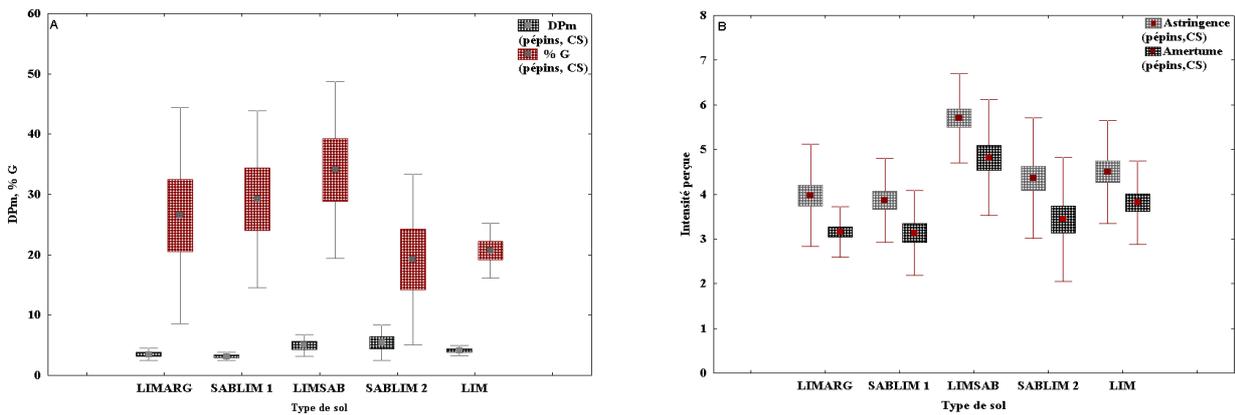


Figure 78 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de CS pour les trois millésimes selon le type de sol.

Les pépins de CS de 2007 montrent la plus grande variabilité au niveau du DPm et du % G. Leurs valeurs moyennes sont respectivement 5,56 pour le DPm et 35,15 pour le % G tandis que celles de 2006 (DPm 3,62 et % G 18,70) et de 2008 (DPm 3,28 et % G 24,50) sont moins élevées (Figure 79, A). Nous observons que les pépins du millésime 2006 sont plus astringents et amers que ceux des autres millésimes, même s'ils sont caractérisés par des valeurs DPm et % G moins élevées que ceux de 2007 (Figure 79, B). Cependant, nous devons relativiser les résultats car les extraits n'ont pas été dégustés simultanément mais avec une année d'intervalle pour chaque millésime de notre étude.

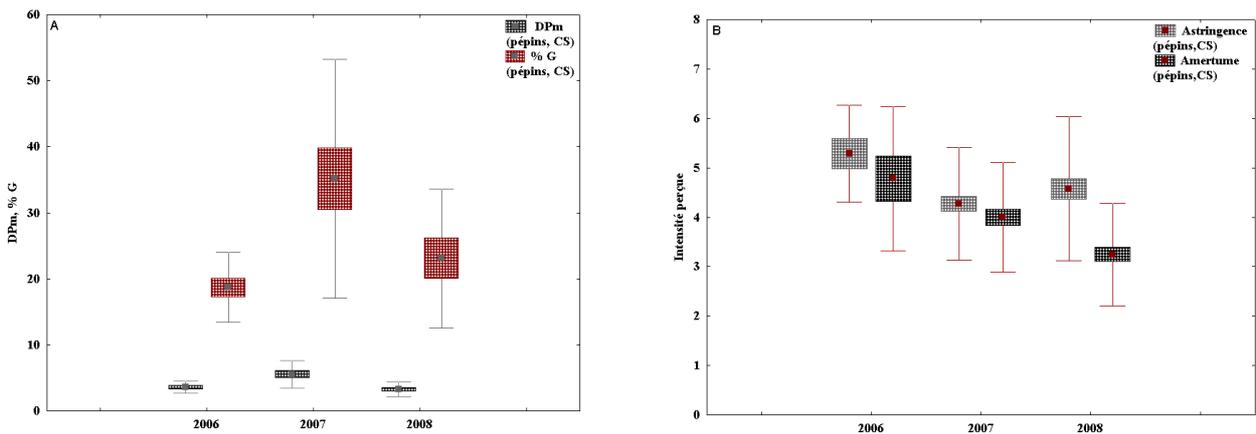


Figure 79 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de CS selon le millésime.

Nous avons également constaté que les pellicules issues des sols Limono-sableux possèdent les valeurs moyennes de DPm (30,89) et de % G (5,07) les plus fortes en comparaison avec les autres types de sols (Figure 80, A). Cela peut être en lien direct avec le fait que les pellicules provenant du sol Limono-sableux soient perçues comme les plus astringentes (intensité moyenne 5,1) (Figure 80, B). Les valeurs moyennes de DPm sont similaires pour les sols Limono-argileux et Sablo-limoneux 1 (21,70 et 21,77). Ceci est corroboré par des intensités d'astringence très proches (3,9 et 3,7). Les intensités d'amertume pour les pellicules des sols Limono-argileux et Limono-sableux présentent une grande variabilité. Le sol Sablo-limoneux 1 montre un % P moyen (21,07) plus important par rapport aux autres sols.

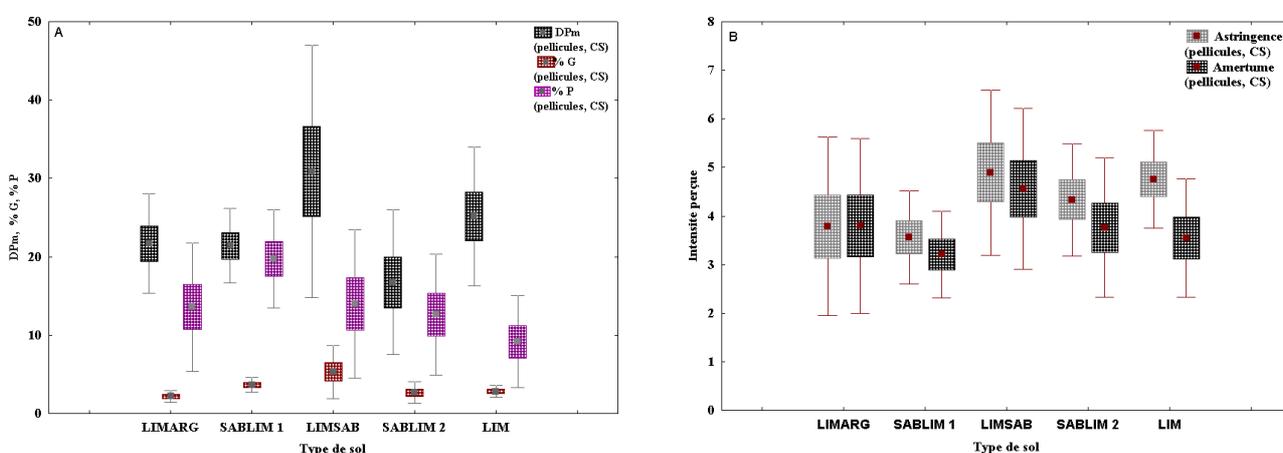


Figure 80 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de CS pour les trois millésimes selon le type de sol.

Une grande variabilité aussi du DPm et du % G est établie pour les pellicules de CS de 2007 (Figure 81, A). Les pellicules du millésime 2008 se caractérisent par un % P maximum (valeur moyenne, 23,51 %).

Les pellicules (CS) du millésime 2006 sont plus astringentes et amères que celles des autres millésimes (Figure 81, A), même si elles sont caractérisées par un DPm et un % G similaires (21,96 et 2,72 %) à 2008 (19,88 et 2,66 %) (Figure 81, B).

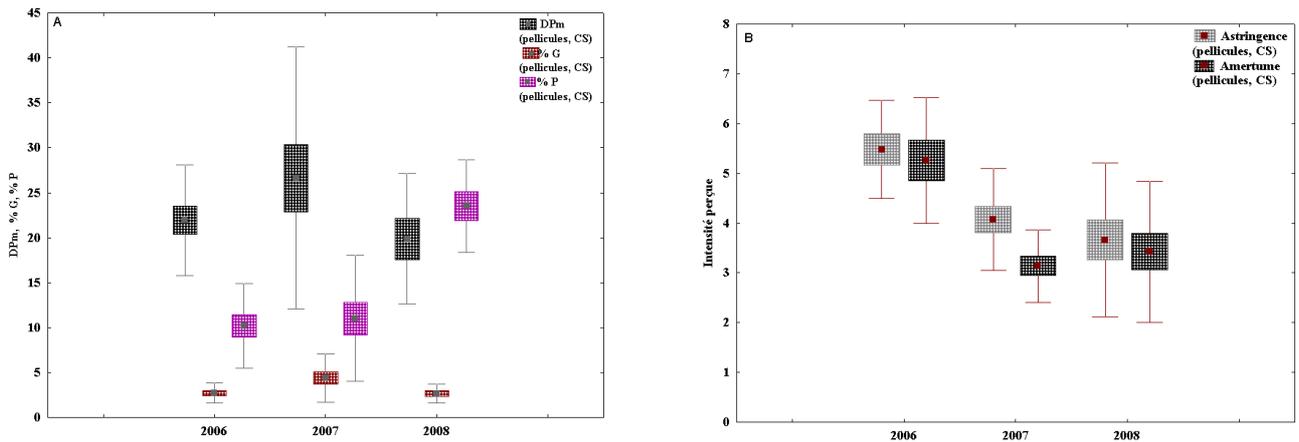


Figure 81 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de CS selon le millésime.

Pour les pépins de M, nous observons que les extraits issus du sol Limono-sableux 1 et du sol Limoneux présentent respectivement les valeurs les plus élevées de DPm, de l'ordre de 3,20 et de 3,03 (Figure 82, A). Pour le sol Limono-sableux 1, les pépins (M) possèdent les intensités moyennes d'astringence et d'amertume les plus élevées (Figure 82, B). Le DPm des pépins de M présentent une variabilité moins importante que pour le CS en fonction du type de sol. Hormis pour le sol Limono argilo-sableux, le % G montre une forte variabilité pour les pépins de Merlot. De plus, le sol Limoneux se caractérise, parmi les différents types de sols, par la plus grande variabilité pour le % G.

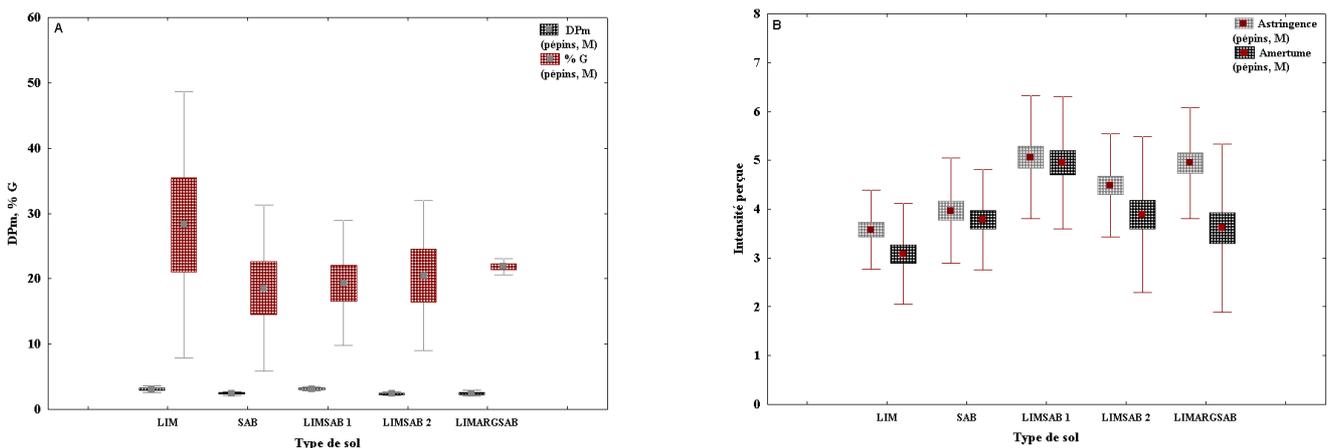


Figure 82 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de M pour les trois millésimes selon le type de sol.

En fonction du millésime, les pépins (M) de 2007 présentent la plus grande variabilité pour le % G avec un maximum (33,34 %, valeur moyenne) par rapport aux autres sols (Figure

83, A). Les pépins des millésimes 2007 et 2008 montrent des valeurs de DPm proches (2,81 et 3,06 respectivement) tandis que, pour 2006, le DPm est plus faible (2,41). Les intensités d'astringence montrent des valeurs moyennes du même ordre pour les trois millésimes mais associées à un niveau de variabilité élevée (Figure 83, B). Les pépins de 2007 sont perçus un peu plus amers par rapport aux autres millésimes mais les différences ne sont pas significatives.

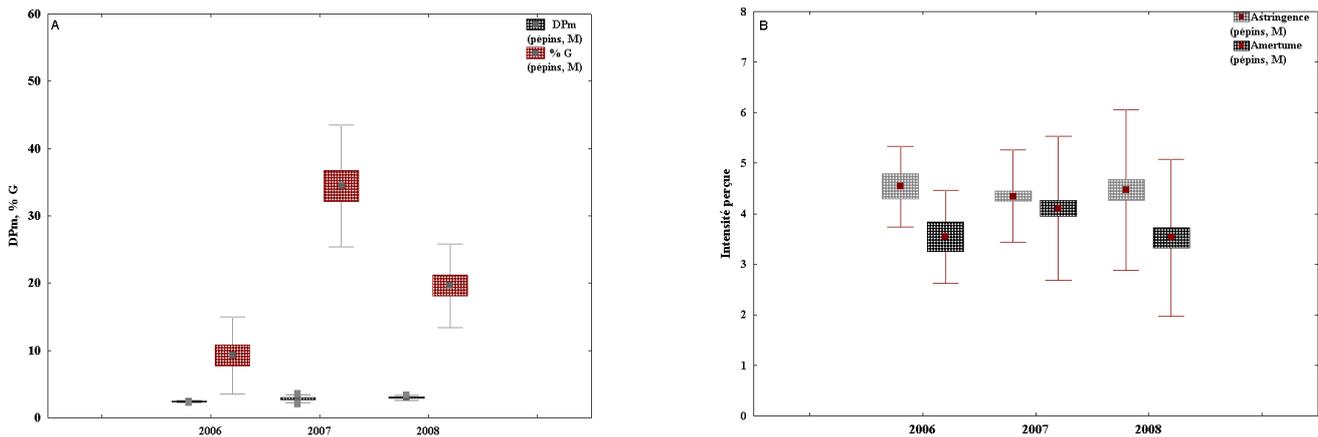


Figure 83 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPm), du pourcentage de galloylation (% G) (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pépins de M selon le millésime.

Nous observons que les pellicules (M) des sols Limono argilo-sableux, Limono-sableux 1 et Limono-sableux 2 possèdent une valeur moyenne de DPm (24,13, 25,50 et 22,43) plus importante par rapport aux autres sols (Figure 84, A). Le sol Limono argilo-sableux montre la plus grande variabilité au niveau du DPm pour les pellicules de M. Le sol Sableux possède les pellicules (M) les plus astringentes (intensité moyenne, 4,7) (Figure 84, B) ainsi qu'une variation forte du % P. Les pellicules (M) du sol Limoneux sont moins astringentes (3,3, intensité moyenne) et se caractérisent par un DPm moins élevé (10,42) par rapport aux autres sols. Le % G présente un profil similaire pour tous les types des sols et montre une faible variabilité pour les pellicules de M.

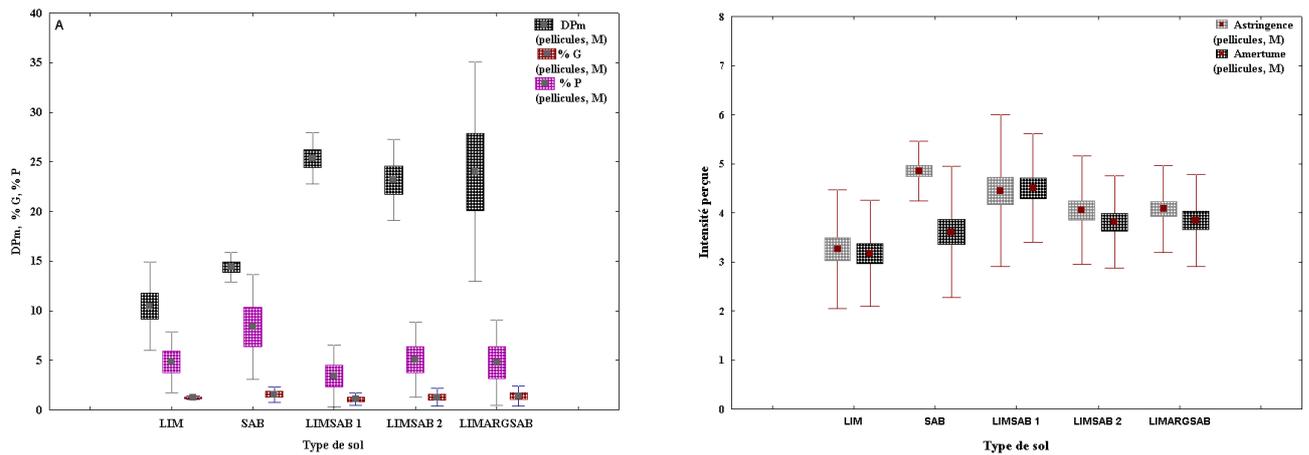


Figure 84 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPM), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de M pour les trois millésimes selon le type de sol

En ce qui concerne l'influence du millésime sur les pellicules de M, nous avons pu constater que celles de 2006 sont les plus astringentes (5,0, intensité moyenne) et présentent le DPM le plus élevé (24,12) (Figure 85). Les pellicules (M) de 2008 sont les moins astringentes (3,1, intensité moyenne) et se caractérisent par le % P (10,6) le plus important. Le % G montre le même comportement pour les trois millésimes. Les pellicules (M) de 2007 se caractérisent par des intensités d'amertume et d'astringence intermédiaires par rapport à 2006 et 2008. Nous constatons, par ailleurs une tendance décroissante des deux perceptions (astringence et amertume) du millésime de plus ancien au plus récent.

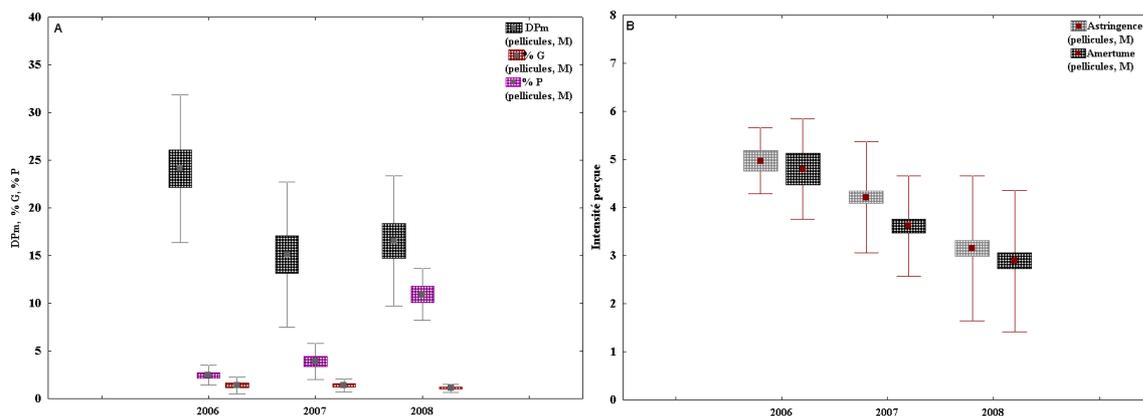


Figure 85 : Variations du degré moyen de polymérisation (DPM), du pourcentage de galloylation (% G), du pourcentage des prodelphinidines (A), d'intensité d'astringence et d'amertume (B) des oligomères de tanins de pellicules de M selon le millésime.

Dans le cas des vins, nous avons pu constater que le DPm et l'IC' sont les paramètres chimiques qui sont les plus influencés par le cépage tandis que le dimère B4 et les anthocyanes totales sont les paramètres les moins affectés par le cépage (Figure 86).

Le millésime affecte très significativement l'IC' des vins de Cabernet-Sauvignon (cépage prédominant) et de Merlot. En revanche, la somme des dimères de tanins et les tanins totaux sont respectivement les paramètres les moins affectés par le millésime respectivement pour le M et pour le CS (Figure 86).

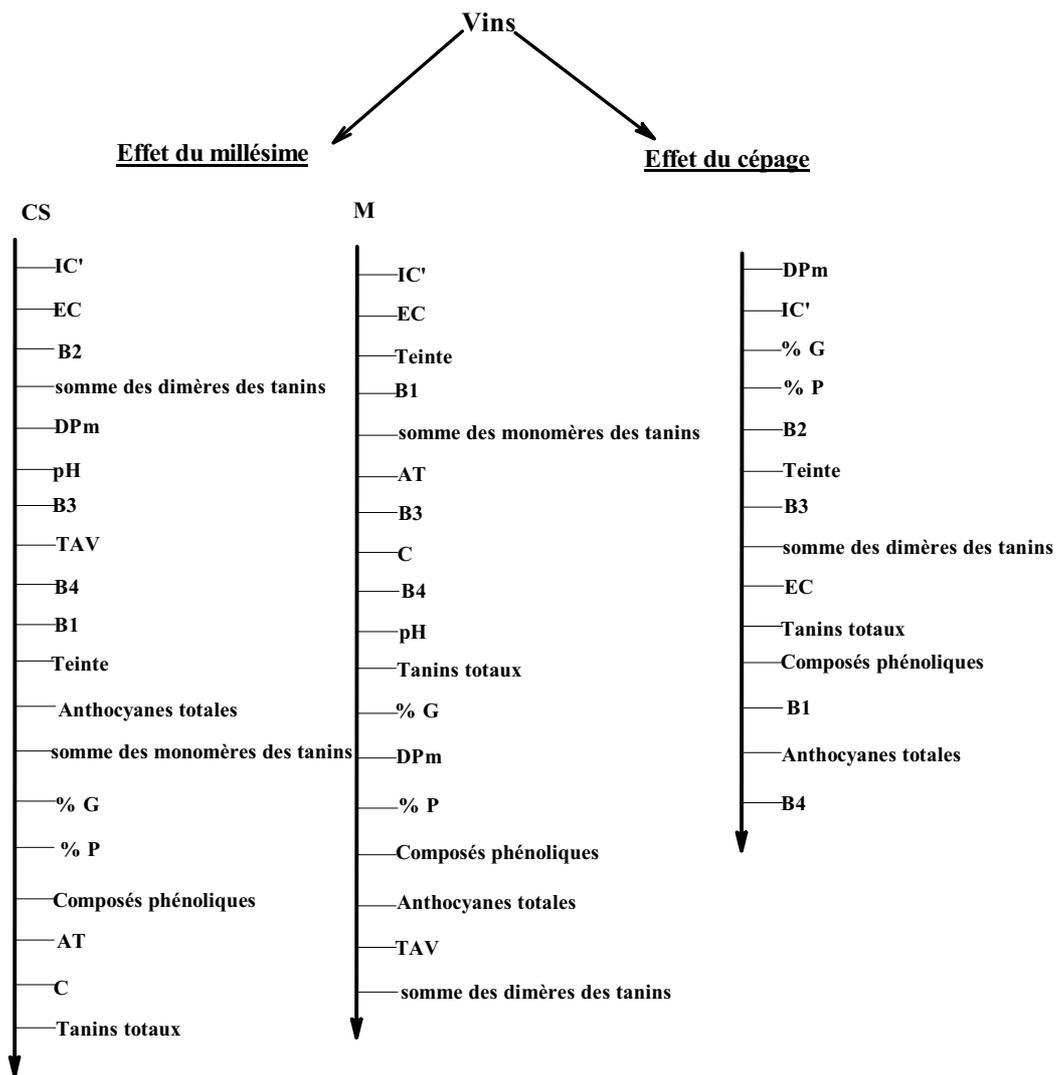


Figure 86 : Classement -en ordre décroissant- des variables affectées par le cépage et le millésime en fonction du niveau d'impact de ces paramètres pour les vins

L'astringence des vins rouges est influencée par le cépage mais aussi par le millésime (Tableau 89), alors que ces deux paramètres n'agissent pas significativement sur l'intensité d'amertume.

Tableau 89 : Influence du millésime et du type de sol sur l'intensité d'amertume et d'astringence. Les variables sont présentées par ordre d'influence, significative (+), pas significative (/).

Intensité	Effet du millésime		Effet du cépage
	CS	M	
Astringence	+	+	+
Amertume	/	/	/

Dans nos travaux, les vins rouges issus d'un même cépage et d'un même millésime peuvent être discriminés en fonction de leurs teneurs en composés phénoliques, anthocyanes, tanins, C, EC, ainsi qu'en fonction du % G, du % P, du DPm, de la teinte et de l'IC'.

D'autre part, des corrélations entre le vieillissement des vins et les paramètres chimiques (Teinte, DPm, %G, tanins totaux, composés phénolique totaux) et sensoriels (astringence) sont mises en évidence. L'astringence du vin et le DPm (degré moyen de polymérisation) diminuent au cours du vieillissement. Ainsi, en connaissant l'âge d'un vin, ces paramètres peuvent être utilisés pour évaluer sa structure ainsi que sa qualité tannique.

Nous proposons, par ailleurs, une échelle de comportement des DPm des vins CS (cépage prédominant) et M en fonction du millésime (Figure 87). Les vins (CS) issus des millésimes 1978 et 1979 possèdent un DPm entre 1,81 et 1,86. Les vins (CS, cépage prédominant) issus des millésimes entre 1980 et 1998 se caractérisent par des DPm qui varient entre 1,85 et 3,68. Les vins (CS) des millésimes plus récents (1999-2005) disposent des DPm entre 3,94 et 7,62. Pour les vins de M, les vins de 1978 ont un DPm de 1,25, tandis que les vins issus des millésimes entre 1986 et 1995 ont respectivement des DPm qui varient entre 2,10 et 2,64 et entre 3,04 et 3,43.

Vins de CS (cépage prédominant)

Vins de M

<u>Millésime</u>	1978-1979	1980-1998	1999-2005
<u>DPm</u>	1,81-1,86	1,85-3,68	3,94-7,62

<u>Millésime</u>	1978	1986-1995	1988-2003
<u>DPm</u>	1,25	2,10-2,64	3,04-3,43

Figure 87 : Échelle - en ordre croissant - des DPm en fonction du millésime pour les vins de CS (cépage prédominant) et de M.

De plus, nous avons pu construire une nouvelle échelle de la perception tannique (astringence et amertume) des vins (CS et M) selon leur DPm (Figure 88). Ce modèle permet

de caractériser qualitativement les tanins en connaissant le DPm. Dans le cas d'un vin CS (CS, cépage prédominant) caractérisé par un DPm de 1,8 l'intensité d'astringence serait 2,6 ce qui dans notre étude correspond aux tanins souples et veloutés. Les vins (CS) qui possèdent des DPm de 3,5, et 7,6 se caractérisent respectivement par une intensité d'astringence de 4,0, et 4,8, ce qui concorde avec des tanins qui correspondent à une légère astringence et à une perception tannique. Dans le cas du M, les vins qui possèdent un DPm de 1,3 et 3,4 se caractérisent respectivement par une intensité d'astringence de 2,2 et 3,4 ce qui correspond à une perception des tanins veloutés et à une légère astringence.

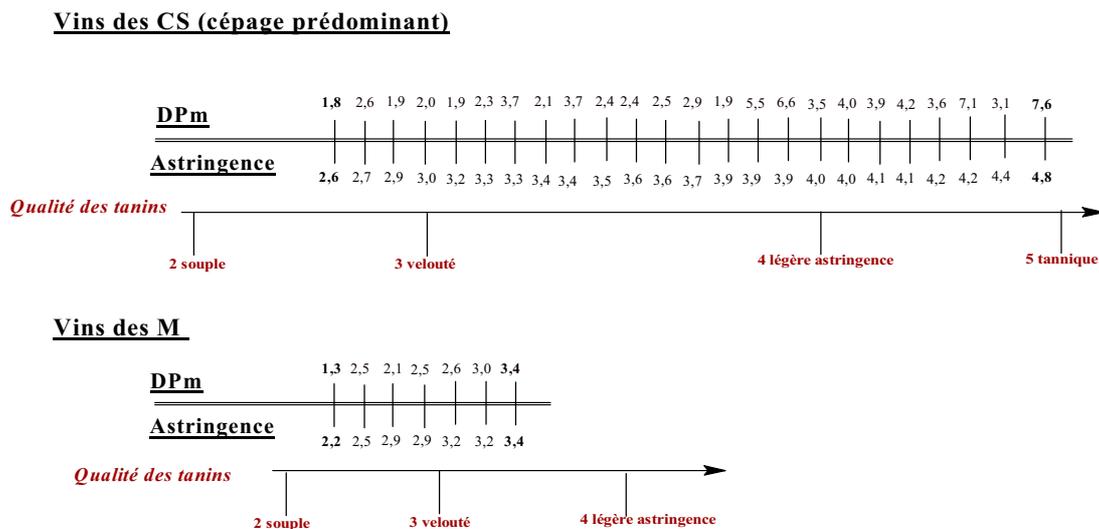


Figure 88 : Variation de l'intensité moyenne de l'astringence en fonction du DPm pour les vins CS (cépage prédominant) et M.

Des corrélations entre les caractéristiques chimiques des tanins et leurs propriétés sensorielles (astringence) sont également établies. Ainsi, les teneurs en C, EC, dimères (B2, B3, B4), tanins totaux, anthocyanes totales, composés phénoliques totaux, ainsi que le DPm, le % G et l'IC' sont fortement positivement corrélés et la teinte est négativement corrélée à l'astringence pour les vins de CS. Dans le cas des vins de M, l'intensité de l'astringence est corrélée positivement avec la teneur en C, en composés phénoliques totaux et avec le DPm.

Aucune variation (diminution ou accroissement) significative de la perception d'amertume n'est constatée au cours du vieillissement pour les deux cépages. Nous constatons que l'intensité moyenne d'amertume reste autour de 3, indépendamment du cépage et du millésime. De plus, dans notre expérimentation, le TAV est positivement corrélé à l'amertume.

Ainsi, nos observations constituent une première approche d'utilisation de la composition en proanthocyanidines et en anthocyanes des raisins et des vins comme outil de discrimination des différents paramètres étudiés modulant la qualité.

A la suite de ce travail, diverses perspectives sont envisageables et concernent plusieurs axes de recherche.

D'un point de vue sensoriel, les études des tanins des raisins en solution modèle méritent d'être complétées. Nos résultats obtenus portent sur les extraits d'oligomères et devront être complétés par l'influence des tanins polymères. Les techniques d'extraction et de purification mises en place pour les raisins doivent être utilisées pour isoler les tanins polymérisés des pépins et des pellicules et évaluer leur perception tannique (astringence, amertume). La relation entre la composition en tanins des raisins et leurs vins correspondants devra être un objectif pour mieux comprendre le transfert entre les caractéristiques chimiques des tanins et leur perception dans le produit fini.

L'extension de notre travail à la détermination d'un plus grand nombre de données serait nécessaire pour compléter notre étude en vue d'obtenir l'influence de la composition en anthocyanes et en tanins de raisins rouges (CS et M) représentatifs de la diversité du vignoble bordelais sur la qualité tannique. Dans ce cadre un volet particulier pourrait être consacré à la relation de la qualité tannique avec la texture du sol (% en argile, % limon, % sable etc.).

Concernant le vin, il serait intéressant de compléter nos travaux par la recherche de l'influence de l'oxygène sur l'évolution des marqueurs chimiques (DPM, % G) et sensoriels (astringence, amertume) de la qualité tannique.

Enfin, un plus grand nombre d'échantillons de Merlot serait nécessaire pour compléter notre travail.

La discrimination potentielle du sol (raisins), du cépage (raisins et vins) et du millésime (raisins et vins) selon la composition en tanins, en anthocyanes et selon la perception tannique reste donc un grand challenge pour la recherche sur le vin.

REFERENCES

RÉFÉRENCES

- Adams, J. B., Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin in acidified aqueous solution at 100 °C. *J. Sci. Food. Agric.* **1973**, *24*, 747-762.
- Adler, E.; Hoon, M. A.; Mueller, K. L.; Chandrashekar, J.; Ryba, N. J. P.; Zuker, C. S., A novel family of mammalian taste receptors *Cell* **2000**, *6*, 693-702.
- Almela, L.; Javoloy, S.; Fernández, J. A.; Lopez-Roca, J. M., Varietal classification of young red wines in terms of chemical and colour parameters *J. Sci. Food Agric.* **1996**, *70*, 173-180.
- Amrani Joutei, K., Localisation des anthocyanes et des tanins dans le raisin. Etude de leur extractabilité. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **1993**.
- Amrani Joutei, K.; Glories, Y., Tanins et anthocyanes: Localisation dans les baies de raisin et mode d'extraction *Rev. Fr. Oenol.* **1995**, *153*, 28-31.
- Amrani Joutei, K.; Glories, Y.; Mercier, M., Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin *Vitis* **1994**, *33*, 133-138.
- Andres-Barquin, P. J.; Conte, C., Molecular basis of bitter taste: The T2R family of G protein-coupled receptors *Cell Biochem. Biophys.* **2004**, *1*, 99-112.
- Arnold, R. A.; Noble, A. C.; Singleton, V. L., Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28* (3), 675-678.
- Aruoma, O. I.; Murcia, A.; Butler, J.; Halliwell, B., Evaluation of the antioxidant and prooxidant actions of gallic acid and its derivatives *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41* (11).
- Arvanitoyannis, I. S.; Katsota, M. N.; Psarra, E. P.; Soufleros, E. H.; Kallithraka, S., Application of quality control methods for assessing wine authenticity: Use of multivariate analysis (chemometrics) *Trends Food Sci. Technol.* **1999**, *10*, 321-336.
- Asano, K.; Shinagawa, K.; Hashimoto, N., Characterization of haze-forming proteins of beer and their roles in chill haze formation *J. Am. Soc. Brew. Chem* **1982**, *40* (4), 147-154.
- Asen, S.; Stewart, R. N.; Norris, K. H., Co-pigmentation of anthocyanins in plant tissues and its effect on color *Phytochemistry* **1972**, *11*, 1139-1144.
- Bakowska, A.; Kucharska, A. Z.; Oszmianski, J., The effect of heating, uv irradiation and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex *Food Chem.* **2003**, *81*, 349-355.
- Baranowski, J. D.; Nagel, C. W., Isolation and identification of the hydroxycinnamic acid derivatives in white Riesling wine *Am. J. En. Vitic.* **1981**, *32* (1), 5-13.
- Baraud, J., Etude des dérivés naturels de l'acide tartrique *Ann. Chimie* **1954**, *9*, 535-604.
- Bate-Smith, E. C., Astringency in foods *Food* **1954**, *23*, 419-429.
- Bate-Smith, E. C., Haemanalysis of tannins: The concept of relative astringency *Phytochemistry* **1973**, *12* (4), 907-912.
- Bate-Smith, E. C.; Swain, T., Recent developments in the chemotaxonomy of flavonoid compounds *Lloydia* **1965**, *28*, 313-331.

- Berké, B.; De Freitas, V. A. P., Influence of procyanidin structures on their ability to complex with oenin *Food Chem.* **2005**, *90* (3), 453-460
- Bessis, R.; Leneuf, N.; Fournioux, J. C., Bases de la tipicidad de los vinos *InVest. Cienc.* **1995**, *2*, 62-69.
- Biau, S., Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **1996**.
- Bishop, P. D.; Nagel, C. W., Characterization of the condensation product of malvidin 3,5-diglucoside and catechin *J. Agric. Food Chem.* **1984**, *32* (5), 1022-1026.
- Blanchard, L.; Tominaga, T.; Dubourdiou, D., Formation of furfurylthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49* (10), 4833-4835.
- Boselli, E.; Boulton, R. B.; Thorngate, J. H.; Frega, N. G., Chemical and sensory characterization of DOC red wines from Marche (Italy) related to vintage and grape cultivars *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52* (12), 3843-3854.
- Boulton, R., The copigmentation of anthocyanins and Its role in the color of red wine: a critical review *Am. J. Enol. Vitic.* **2001**, *52* (2), 67-87.
- Bowers, I. E.; Meredith, C. P., The parentage of a classic vinegrape Cabernet Sauvignon *Nat. Genet.* **1997**, *16*, 8-87.
- Breslin, P. A. S., Interactions among salty, sour and bitter compounds *Trends Food Sci. Tech.* **1996**, *7*, 390-399.
- Breslin, P. A. S.; Gilmore, M. M.; Beauchamp, G. K.; Green, B. G., Psychophysical evidence that oral astringency is a tactile sensation *Chem. Senses* **1993**, *18* (4), 405-417.
- Brossaud, F.; Cheynier, V.; Asselin, C.; Moutounet, M., Flavonoid compositional differences of grapes among site test plantings of Cabernet franc *Am. J. En. Vitic* **1999**, *50* (3), 277-284.
- Brossaud, F.; Cheynier, V.; Noble, A. C., Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols *Aust. J. Grape Wine Res.* **2001**, *7* (1), 33-39.
- Brouillard, R.; Dangles, O., Anthocyanin molecular interactions: The first step in the formation of new pigments during wine aging *Food Chem.* **1994**, *51*, 365-371.
- Brouillard, R.; Delaporte, B.; Dubois, J.-E., Chemistry of anthocyanin pigments. 3. Relaxation amplitudes in pH-jump experiments *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6202-6205.
- Brouillard, R.; Dubois, J.-E., Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in acidic media *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1359-1364.
- Brouillard, R.; Lang, J., The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvidin, a natural anthocyanin *Can. J. Chem* **1990**, *68*, 755-761.
- Brouillard, R.; Wigand, M.-C.; Dangles, O.; Cheminat, A.; Wigand, M.-C.; Dangles, O.; Cheminat, A., pH and solvent effect on the copigmentation reaction of malvin with polyphenols, purin and pyrimidine derivatives. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1991** *2*, 1235-1241.
- Budić-Leto, I.; Zdunić, G.; Kljusurić, J. G.; Pezo, I.; Alpeza, I.; Lovrić, T., Effects of polyphenolic composition on sensory perception of Croatian red wine Babić *J. Food Agric. Environ.* **2008**, *6* (3-4), 138-142.

- Burns, J.; Mullen, W.; Landrault, N.; Teissedre, P.-L.; Lean, M. E. J.; Crozier, A., Variations in the profile and content of anthocyanins in wines made from Cabernet Sauvignon and hybrid grapes *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (14), 4096-4102.
- Carando, S.; Teissedre, P. L.; Cabanis, J. C., HPLC coupled with fluorescence detection for the determination of procyanidins in white wines *Chromatographia* **1999a**, *50*, 253-254.
- Carando, S.; Teissedre, P. L.; Pascual-Martinez, L.; Cabanis, J. C., Levels of flavan-3-ols in French wines *J. Agric. Food Chem.* **1999b**, *47* (10), 4161-4166.
- Castillo-Muñoz, N.; Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Gómez, M. V.; Velders, A. H.; Hermosín-Gutierrez, I., Flavonol 3-O-glycosides series of *Vitis vinifera* cv. Petit Verdot red wine grapes *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57* (1), 209-219.
- Castillo-Sánchez, J. J.; Mejuto, J. C.; Garrido, J.; García-Falcon, S., Influence of wine-making protocol and fining agents on the evolution of the anthocyanin content, colour and general organoleptic quality of Vinhão wines *Food Chem.* **2006**, *97* (1), 130-136.
- Charpentier, C.; Nguyen Van Long, T.; Bonaly, R.; Feuillat, M., Alteration of cell wall structure in *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces bayanus* during autolysis *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1986**, *24* (5), 405-413.
- Chatonnet, P., Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **1995**.
- Cheynier, V.; Basire, N.; Rigaud, J., Mechanism of *trans*-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase *J. Agric. Food Chem.* **1989a**, *37* (4), 1069-1071.
- Cheynier, V.; Duenas-Paton, M.; Salas, E.; Maury, C.; Souquet, J.-M.; Sarni-Manchado, P.; Fulcrand, H., Structure and properties of wine pigments and tannins *Am. J. Enol. Vitic.* **2006**, *57* (3), 298-305.
- Cheynier, V.; Moutonet, M.; Sarni-Machado, P., Les composés phénoliques *In: Flanzky. C. (Ed.). Œnologie: fondements scientifiques et technologiques. Lavoisier Tec & Doc. Paris.* **1998**, 124-164.
- Cheynier, V.; Rigaud, J., HPLC separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault *Am. J. Enol. Vitic.* **1986**, *37* (4), 248-252.
- Cheynier, V.; Rigaud, J.; Souquet, J. M.; Barillere, J. M.; Moutonet, M., Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines *Am. J. Enol. Vitic.* **1989b**, *40* (1), 36-42.
- Chira, K.; Schmauch, G.; Saucier, C.; Fabre, S.; Teissedre, P. L., Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from bordeaux wine grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007) *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57* (2), 545-553.
- Chira, K.; Suh, J. H.; Saucier, C.; Teissedre, P. L., Les polyphénols du raisin *Phytotherapie* **2008**, *6* (2), 75-82
- Chone, X.; Tregoa, O.; Van Leeuwen, C., Fonctionnement hydrique des terroirs, base de l'irrigation raisonnée de la vigne *J. Int. Sci. Vigne Vin* **2001a**, *35*, 47-51.

- Chone, X.; Van Leewen, C.; Chery, P.; Ribereau-Gayon, P., Terroir influence on water status and nitrogen status of non irrigated Cabernet-Sauvignon (*Vitis vinifera*): vegetative development, must and wine composition *S. Afr. J. Enol. Vitic.* **2001b**, *22*, 8-15.
- CIVB, *Volet Viticole, Charte terroirs*; Bordeaux, **2006**.
- Clark, C. A.; Prenzler, D. P.; Scollary, G. R., The role of copper(II) in the bridging reactions of (+)-catechin and glyoxylic acid in a model white wine. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6204-6210.
- Clarke Oz, *Oz Clarke Encyclopedia of Grapes* Harcourt Inc.: New York, **2001**; p 132-133.
- Colagrande, O.; Mazzoleni, V.; Silva, A., Genesi degli odori e sapori anomali dei vini *VigneVini* **1988**, *7/8*, 23-30.
- Cosme, F.; Ricardo Da Silva, J. M.; Laureano, O., Tannin profiles of *Vitis vinifera* L. cv. red grapes growing in Lisbon and from their monovarietal wines *Food Chem.* **2009**, *112* (1), 197-204.
- Cotoras, M.; Garcia, C.; Lagos, C.; Folch, C.; Mendoza, L., Antifungal activity on *Botrytis cinerea* of flavonoids and diterpenoids isolated from the surface of pseudognaphalium SPP *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2001**, *46* (4), 433-440.
- Dallas, C.; Ricardo-da-Silva, J. M.; Laureano, O., Products formed in model wine solutions involving anthocyanins, procyanidin B2, and acetaldehyde *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44* (8), 2402-2407.
- Darné, G., Recherches sur la composition en anthocyanes des grappes et des feuilles de vigne. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **1991**.
- Davies, A. J.; Mazza, G., Copigmentation of simple and acylated anthocyanins with colorless phenolic compounds *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41* (5), 716-720.
- Dawes, C.; Wood, C. M., The contribution of the oral minor mucous gland secretions to the volume of whole saliva in man. *Arch. Oral Biol.* **1973**, *18*, 337-342.
- De Andrés-de Prado, R.; Yuste-Rojas, M.; Sort, X.; Andres-Lacueva, C.; Torres, M.; Lamuela-Raventos, R. M., Effect of soil type on wines produced from *Vitis vinifera* L. Cv. Grenache in commercial vineyards *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (3), 779-786.
- De Coninck, G.; Jordão, A. M.; Ricardo Da Silva, J. M.; Laureano, O., Evolution of phenolic composition and sensory properties in red wine aged in contact with portuguese and french oak wood chips *J. Int. Sci. Vigne Vin* **2006**, *40* (1), 25-34.
- De Freitas, A. P. V., Recherches sur les tanins condensés: Application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines oligomères du raisin et du vin. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux **1995**.
- De Freitas, A. P. V.; Glories, Y.; Laguerre, M., Incidence of molecular structure in oxidation of grape seed procyanidins *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 376-382.
- De Freitas, V. A. P.; Glories, Y., Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties *J. Sci. Food Agric.* **1999**, *79* (12), 1601-1606.
- Delcour, J. A.; Vandenberghe, M. M.; Corten, P. F.; Dondeyne, P., Flavor thresholds of polyphenolics in water *Am. J. Enol. Vitic.* **1984**, *35* (3), 134-136.

- Delgado, R.; Martín, P.; Del Álamo, M.; González, M. R., Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates *J. Sci. Food Agric.* **2004**, *84* (7), 623-630.
- Dournel, J. M., Recherches sur la combinaison anthocyanes-flavanols. Influence de ces réactions sur la couleur des vins rouges. Thèse de Doctorat Bordeaux 2, Bordeaux, **1985**.
- Downey, M. O.; Harvey, J. S.; Robinson, S. P., Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development *Aust. J. Grape Wine Res.* **2003**, *9* (1), 15-27.
- Drewnowski, A.; Gomez-Carneros, C., Bitter taste, phytonutrients, and the consumer: a review *Am. J. Clin. Nutr.* **2000**, *72* (6), 1424-1435.
- Drinkine, J.; Glories, Y.; Saucier, C., (+)-Catechin-aldehyde condensations: Competition between acetaldehyde and glyoxylic acid *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53* (19), 7552-7558.
- Drinkine, J.; Lopes, P.; Kennedy, J. A.; Teissedre, P. L.; Saucier, C., Analysis of ethylidene-bridged flavan-3-ols in wine *J. Agric. Food Chem.* **2007a**, *55* (4), 1109-1116.
- Drinkine, J.; Lopes, P.; Kennedy, J. A.; Teissedre, P. L.; Saucier, C., Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age *J. Agric. Food Chem.* **2007b**, *55* (15), 6292-6299.
- Dubourdieu, D.; Ribereau-Gayon, P., Structure of the extracellular β -D -glucan from *Botrytis cinerea* *Carbohydr. Res.* **1981**, *93* (2), 294-299.
- Duijker, H.; Broadbent, M., *Les bordeaux, un atlas* Grund ed.; **1997**.
- Duteau, J.; Guilloux, M.; Seguin, G., Influence des facteurs naturels sur la maturation du raisin, en 1979, à Pomerol et Saint-Emilion *Conn. Vigne Vin* **1981**, *15*, 1-27.
- Es-Safi, N.-E.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Competition between (+)-catechin and (-)-epicatechin in acetaldehyde-induced polymerization of flavanols *J. Agric. Food Chem.* **1999a**, *47* (5), 2088-2095.
- Es-Safi, N.-E.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)- epicatechin and malvidin 3-O-Glucoside in a model solution system *J. Agric. Food Chem.* **1999b**, *47* (5), 2096-2102.
- Es-Safi, N.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Study of the reactions between (+)-catechin and furfural derivatives in the presence or absence of anthocyanins and their implication in food color change *J. Agric. Food Chem.* **2000a**, *48*, 5946-5964.
- Es-Safi, N.; Le Guenervé, C.; Cheynier, V.; Moutounet, M., New phenolic compounds obtained by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic medium *Tetrahedron Lett.* **2000b**, *41*, 1917-1921.
- Es-Safi, N.; Le Guenervé, C.; Cheynier, V.; Moutounet, M., 2D NMR analysis for unambiguous structural elucidation of phenolic compounds formed through reaction between (+)-catechin and glyoxylic acid. *Magn. Res. Chem.* **2002**, *40*, 693-704.
- Falcao, L. D.; de Revel, G.; Perello, M. C.; Moutsiou, A.; Zanusi, M. C.; Bordignon-Luiz, M. T., A survey of seasonal temperatures and vineyard altitude influences on 2-methoxy-3-isobutylpyrazine, C13-Norisoprenoids, and the sensory profile of brazilian Cabernet Sauvignon wines *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (9), 3605-3612.

Fang, F.; Li, J.-M.; Zhang, P.; Tang, K.; Wang, W.; Pan, Q.-H.; Huang, W.-D., Effects of grape variety, harvest date, fermentation vessel and wine ageing on flavonoid concentration in red wines *Food Res.Int.* **2008**, *41* (1), 53-60.

FAO, *Fruit production and consumption*; **2000**.

Fernandez de Simon, B.; Cadahia, E.; Conde, E.; Garcia-Vallejo, M. C., Low molecular weight phenolic compounds in spanish oak woods *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44* (6), 1507-1511.

Fernandez, K.; Kennedy, J. A.; Agosin, E., Characterization of *Vitis vinifera* L. Cv. Carménère grape and wine proanthocyanidins *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (9), 3675-3680.

Fischer, U.; Boulton, R. B.; Noble, A. C., Physiological factors contributing to the variability of sensory assessments: Relationship between salivary flow rate and temporal perception of gustatory stimuli *Food Qual. Pref.* **1994**, *5* (1-2), 55-64.

Fischer, U.; Noble, A. C., The effect of ethanol, catechin concentration, and pH on sourness and bitterness of wine *Am. J. Enol. Vitic.* **1994**, *45* (1), 6-10.

Fong, R. A.; Kepner, R. E.; Webb, A. D., Acetic-Acid-Acylated anthocyanin pigments in the grape skins of a number of varieties of *Vitis vinifera* *Am. J. Enol. Vitic.* **1971**, *22* (3), 150-155.

Fontoin, H.; Saucier, C.; Teissedre, P. L.; Glories, Y., Effect of pH, ethanol and acidity on astringency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution *Food Qual. Pref.* **2008**, *19* (3), 286-291.

Forina, M.; Armanino, C.; Castino, M.; Ubigli, M., Multivariate data analysis as a discriminating method of the origin of wines *Vitis* **1986**, *25*, 189-201.

Fox, P. C.; Bodner, L.; Tabak, L. A.; Levine, M. J., Quantitation of total human salivary mucins *J. Dent. Res.* **1985**, *64*, 327.

Frankel, E. N.; Kanner, J.; German, J. B.; Parks, E.; Kinsella, J. E., Inhibition of in vitro oxidation of human low-density lipoprotein with phenolic substances in red wine *Lancet* **1993**, *341*, 454-457.

Frankel, E. N.; Waterhouse, A. L.; Teissedre, P. L., Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins *J. Agri. Food Chem.* **1995**, *43* (4), 890-894.

Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Oszmianski, J.; Moutounet, M., An oxidized tartaric residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation *Phytochemistry* **1997**, *46*, 233-227

Fuleki, T.; Ricardo Da Silva, J. M., Effects of cultivar and processing method on the contents of catechins and procyanidins in grape juice *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *51* (3), 640-646.

Furtado, P.; Figueiredo, P.; Neves, H. C. D.; Pina, F., Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *75*, 113-118.

Gacon, K.; Peleg, H.; Noble, A. C., II-29. Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers *Food Qual. Pref.* **1996**, *7* (3-4), 343-344.

Gagné, S., Implication de l'équilibre hormonal dans les mécanismes de maturation phénolique du raisin : étude du rôle de l'acide abscissique sur la composition et la biosynthèse des anthocyanes de la pellicule. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 2, Bordeaux, **2007**.

- Gagné, S.; Saucier, C.; Gény, L., Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (25), 9465-9471.
- Galvin, C., Etude de certaines réactions de dégradation des anthocyanes et de leur condensation avec les flavanols; Conséquences sur la couleur des vins. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, **1993**.
- Gawel, R., Red wine astringency: A review *Aust. J. Grape Wine Res.* **1998**, *4* (2), 73-95.
- Gawel, R.; Francis, L.; Waters, E. J., Statistical correlations between the in-mouth textural characteristics and the chemical composition of Shiraz wines *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (7), 2683-2687.
- Geny, L.; Benjamin, B.; Doneche, B.; Dubourdieu, D., *Le millésime 2007*; Institut des Sciences de la Vigne et du Vin de Bordeaux: Bordeaux, **2007**.
- Geny, L.; Bois, B.; Doneche, B.; Dubourdieu, D., *Le millésime 2006*; Institut des Sciences de la Vigne et du Vin de Bordeaux: Bordeaux, **2006**.
- Geny, L.; Doneche, B.; Dubourdieu, D., *Le millésime 2008*; Institut des Sciences de la Vigne et du Vin de Bordeaux: Bordeaux, **2008**.
- Geny, L.; Saucier, C.; Bracco, S.; Daviaud, F.; Glories, Y., Composition and cellular localization of tannins in grape seeds during maturation *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (27), 8051-8054.
- Girard, B.; Yuksel, D.; Cliff, M. A.; Delaquis, P.; Reynolds, A. G., Vinification effects on the sensory, colour and GC profiles of Pinot noir wines from British Columbia *Food Res. Int.* **2001**, *34*, 483-499.
- Glories, Y., La matière colorante du vin rouge Thèse d'Etat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **1978**.
- Glories, Y., La couleur des vins rouges. II. Mesure, origine et interprétation. *Conn. Vigne et Vin* **1984**, *18*, 253-271.
- Glories, Y., Etude des composés phénoliques, selon les conditions de la maturation et de leur extractibilité au cours de la vinification *Compte-rendu du contrat C.I.V.B* **1991**, 10.
- Gómez-Alonso, S.; García-Romero, E.; Hermosin-Gutiérrez, I., HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence *J. Food Compos. Anal.* **2007**, *20* (7), 618-626.
- González-Manzano, S.; Dueñas, M.; Rivas-Gonzalo, J. C.; Escribano-Bailón, M. T.; Santos-Buelga, C., Studies on the copigmentation between anthocyanins and flavan-3-ols and their influence in the colour expression of red wine *Food Chem.* **2009**, *114* (2), 649-656.
- González-Neves, G.; Charamelo, D.; Balado, J.; Barreiro, L.; Bochicchio, R.; Gatto, G.; Gil, G.; Tessore, A.; Carbonneau, A.; Moutounet, M., Phenolic potential of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and their correspondence with wine composition *Chim. Anal.* **2004**, *513* (1), 191-196.
- González-Neves, G.; Franco, J.; Barreiro, L.; Gil, G.; Moutounet, M.; Carbonneau, A., Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition *Eur. Food Res. Technol.* **2007**, *225* (1), 111-117.

- Gonzalez-Sanjosé, M. L.; Santa-Maria, G.; Diez, C., Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine-growing region, and wine-making methods *J. Food Comp. Anal.* **1990**, *3* (54-56).
- Gonzalez-Neves, G.; Gil, G.; Ferrer, M., Effect of different vineyard treatments on the phenolic contents in Tannat (*Vitis vinifera* L.) grapes and their respective wines *Food Sci. Tech. Int.* **2002**, *8*, 315-317.
- Green, B. G., Oral astringency: a tactile component of flavor *Acta Psychol.* **1993** *84*, 119-125.
- Gronbaek, M.; Deis, A.; Sorensen, T.; Becker, U.; Schnohr, P.; Jensen, G., Mortality associated with moderate intakes of wine, beer, or spirits *Br. Med. J.* **1995**, *310*, 1165.
- Guebailia, H. A.; Chira, K.; Richard, T.; Mabrouk, T.; Furiga, A.; Vitrac, X.; Monti, J.-P.; Delaunay, J.-C.; Merillon, J.-M., Hopeaphenol: the first resveratrol tetramer in wines from North Africa *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (25), 9559-9564.
- Guinard, J.-X.; Pangborn, R. M.; Lewis, M. J., Preliminary studies on acidity-astringency interactions in model solutions and wines *J. Sci. Food Agric.* **1986a**, *37* (8), 811-817.
- Guinard, J.-X.; Pangborn, R. M.; Lewis, M. J., The time-course of astringency in wine upon repeated ingestion *Am. J. Enol. Vitic.* **1986b**, *37* (3), 184-189.
- Guyot, S.; Vercauteren, J.; Cheynier, V., Structural determination of colourless and yellow dimers resulting from (+)-catechin coupling catalysed by grape polyphenoloxidase *Phytochemistry* **1996**, *42*, 1279-1288.
- Hagerman, A., Tanin-protein interactions. In *Phenolic compounds in food and their effects on health I. Analysis, occurrence and chemistry*, Ho, C. T.; Lee, C. Y.; Huang, M. T., Eds. American Chemical Society: Washington, **1992**.
- Hagerman, A.; Butler, L., The specificity of proanthocyanidin-protein interactions *J. Biol. Chem.* **1981**, *256* (9), 4494-4497.
- Hagerman, A. E.; Butler, L. G., Determination of protein in tannin-protein precipitates *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28* (5), 944-947.
- Haslam, E., Polyphenol-protein interaction *Biochem.* **1974**, *139*, 285-288.
- Haslam, E., In vino veritas : oligomeric procyanidins and the ageing of red wines *Phytochemistry* **1980**, *19*, 2577-2582.
- Haslam, E., The association of proteins with polyphenols *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 309-311.
- Hemingway, R. W.; Foo, L. Y.; Porter, L. J., Linkage isomerism in trimeric and polymeric 2,3-cis-procyanidins *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1982**, 1209-1216.
- Hensten-Pettersen, A., Biological activities in human labial and palatine secretions *Arch. Oral Biol.* **1975** *20* (2), 107-110.
- Hoshino, T., An approximate estimate of self-association constants and the self-stacking conformation of malvidin quinonoidal bases studied by ¹H NMR. *Phytochemistry* **1991**, *30*, 2049-2055.
- Hrazdina, G., Oxidation of the anthocyanidin-3,5-diglucosides with H₂O₂: the structure of malvone. *Phytochemistry* **1970**, *9*, 1647-1652.

- Hrazdina, G.; Franzece, J. A., Oxidation products of acylated anthocyanins under acidic and neutral conditions. *Phytochemistry* **1974**, *13*, 231-234.
- Huglin, P., *Biologie et écologie de la vigne*. Payot Lausanne ed.; Paris, **1986**.
- Huglin, P.; Schneider, C., *Biologie et écologie de la vigne*. Doc, L. T., Ed. Paris, **1998**; p 370.
- Humphrey, S. P.; Williamson, R. T., A review of saliva: normal composition, flow, and function *J. Prost. Dent.* **2001**, *85* (2), 162-169.
- Iacobucci, G. A.; Sweeny, J. G., The chemistry of anthocyanins, anthocyanidins and related flavylium salts *Tetrahedron* **1983**, *39* (19), 3005-3038.
- IFV Sud-Ouest, *Synthese bibliographique sur la filtration des vins*; Institut Français de la vigne et du vin **2003**.
- Ishikawa, T.; Noble, A. C., Temporal perception of astringency and sweetness in red wine *Food Qual. Pref.* **1995**, *6* (1), 27-33.
- Jeandet, P.; Bessis, R.; Gautheron, B., The production of resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by grape berries in different developmental stages *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42* (1), 41-46.
- Jones, G. V.; Davis, R. E., Climate influences on grapevine phenology, grape composition, and wine production and quality for Bordeaux, France *Am. J. Enol. Vitic.* **2000**, *51* (3), 249-261.
- Jurd, L., Anthocyanidins and related compounds-XI : Catechin-flavylium salt condensation reactions. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 1057-1064.
- Jurd, L., Anthocyanidins and related compounds. XV. The effects of sunlight on flavylium salt-chalcone equilibrium in acid solutions *Tetrahedron* **1969**, *25*, 2367-2380.
- Kallithraka, S.; Bakker, J.; Clifford, M. N., Evaluation of bitterness and astringency of (+)-catechin and (-)-epicatechin in red wine and in model solution *J. Sens. Studies* **1997**, *12* (1), 25-37.
- Kallithraka, S.; Bakker, J.; Clifford, M. N.; Vallis, L., Correlations between saliva protein composition and some T-I parameters of astringency *Food Qual. Pref.* **2001**, *12* (2), 145-152.
- Kallithraka, S.; Barker, J.; Clifford, M. N., Evidence that salivary proteins are involved in astringency *J. Sens. Studies* **1998**, *13* (1), 29-43.
- Kallithraka, S.; Clifford, M. N.; Bakker, J., II-2. Evaluation of astringency, mouth drying, mouth roughing and bitterness elicited by monomeric phenolic compounds in red wine and in model wine solution *Food Qual. Pref.* **1996**, *7* (3-4), 334-65.
- Kauffman, D. L.; Keller, P. J., The basic proline-rich proteins in human parotid saliva from a single subject *Arch. Oral Biol.* **1979**, *24* (4), 249-256.
- Kennedy, J. A.; Hayasaka, Y.; Vidal, S.; Waters, E. J.; Jones, G. P., Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49* (11), 5348-5355.
- Kobriger, J. M.; Kliewer, W. M.; Lagier, S. T., Effects of wind on water relations of several grapevine cultivars *Am. J. Enol. Vitic.* **1984**, *35* (3), 164-169.
- Koundouras, S.; Marinos, V.; Gkoulioti, A.; Kotseridis, Y.; Van Leeuwen, C., Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko

- (*Vitis vinifera* L.). Effects on wine phenolic and aroma components *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (14), 5077-5086.
- Lamkin, M. S.; Oppenheim, F. G., Structural features of salivary Function *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **1993**, *4* (3), 251-259.
- Lamuela-Raventos, R. M.; Romero-Prez, A. I.; Waterhouse, A. L.; De la Torre-Boronat, M. C., Direct HPLC analysis of *cis*- and *trans*-resveratrol and piceid isomers in Spanish red *Vitis vinifera* wines *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 281.
- Landon, J. L.; Weller, K.; Harbertson, J. F.; Ross, C. F., Chemical and sensory evaluation of astringency in Washington State red wines *Am. J. Enol. Vitic* **2008**, *59* (2), 153-158.
- Lea, A. G. H., Flavor, color and stability in fruit products : the effect of polyphenols. In *Plant Polyphenols*, P.E., H. R. W. a. L., Ed. Plenum Press: New York, **1992**; pp 827-837.
- Lea, A. G. H.; Arnold, G. M., The phenolics of ciders: Bitterness and astringency *J. Sci. Food Agric.* **1978**, *29* (5), 478-483.
- Lea, A. G. H.; Timberlake, C. F., The phenolics of ciders. 1. Procyanidins *J. Sci. Food Agric.* **1974**, *25* (12), 1537-1545.
- Leone, A. M.; La Notte, E.; Gambacorta, G., Gli antociani nelle fasi di macerazione e di elaborazione del vino. L'influenza della tecnica diffusiva sulla loro estrazione *Vignevini* **1984**, *4*, 17-25
- Lesschaeve, I.; Noble, A. C., Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferences *Am. J. Clin. Nutr.* **2005**, *81* (1), 330S-335.
- Liao, H.; Cai, Y.; Haslam, E., Polyphenol interactions. Anthocyanins: Co-pigmentation and colour changes in red wines *J. Sci. Food Agric.* **1992**, *59* (3), 299-305.
- Lilley, T. H.; Lindsell, H.; Maestre, A., Association of caffeine in water and in aqueous solutions of sucrose *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2865 - 2870.
- Llaubères, R.-M.; Dubourdiou, D.; Villettaz, J.-C., Exocellular polysaccharides from *Saccharomyces* in wine *J. Sci. Food Agric.* **1987**, *41* (3), 277-286.
- Llaudy, M.; Canals, R.; Canals, J. M.; Rozéz, N.; Arola, L.; Zamora, F., New method for evaluating astringency in red wine *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 742-746.
- Lopes, P., L'etude des phenomenes oxydatifs pendant le vieillissement des vins en bouteille. Role de l'obturateur. Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 2, Bordeaux, **2005**.
- Luck, G.; Liao, H.; Murray, N. J.; Grimmer, H. R.; Warminski, E. E.; Williamson, M. P.; Lilley, T. H.; Haslam, E., Polyphenols, astringency and proline-rich proteins *Phytochemistry* **1994**, *37* (2), 357-371.
- Lyman, B. J.; Green, B. G., Oral astringency: effects of repeated exposure and interactions with sweeteners *Chem. Senses* **1990**, *15* (2), 151-164.
- Maga, J. A., Bitterness in foods and beverages in: *R.L. Rousseff (Ed.), Elsevier, Amsterdam* **1990**, *3* (7), 35.
- Markovic, D.; Petranovic, N. A.; Baranac, J. M., A spectrophotometric study of the copigmentation of malvin with caffeic and ferulic acids *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48* (11), 5530-5536.

- Masa, A.; Vilanova, M., Flavonoid and aromatic characterisation of cv. Albaran blanco (*Vitis vinifera* L.) *Food Chem.* **2008**, *107* (1), 273-281.
- Mateus, N.; Marques, S.; Goncalves, A. C.; Machado, J. M.; De Freitas, V., Proanthocyanidin composition of red *Vitis vinifera* varieties from the Douro valley during ripening: Influence of cultivation altitude *Am. J. Enol. Vitic.* **2001**, *52* (2), 115-121.
- Matthews, S.; Mila, I.; Scalbert, A.; Pollet, B.; Lapiere, C.; Herve du Penhoat, C. L. M.; Rolando, C.; Donnelly, D. M. X., Method for estimation of proanthocyanidins based on their acid depolymerization in the presence of nucleophiles *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45* (4), 1195-1201.
- May, P., Using Grapevine Rootstocks In *The Australian Perspective*, Winetitles: Adelaide, **1997**.
- Mazza, G., Anthocyanins in grapes and grapes products *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1995**, *35*, 341-371.
- Mazza, G.; Brouillard, R., The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions. *Phytochemistry* **1990**, *29*, 1097-1102.
- McManus, J. P.; Davis, K. G.; Lilley, T. H.; Haslam, E., The association of proteins with polyphenols *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *7*, 309 - 311.
- McMurrough, I.; McDowell, J., Chromatographic separation and automated analysis of flavanols *Anal. Biochem.* **1978**, *91* (1), 92-100.
- Meschter, E. E., Fruit color loss, effects of carbohydrates and other factors on strawberry products *J. Agric. Food Chem.* **1953**, *1* (8), 574-579.
- Mirabel, M., Caractéristiques chimiques et organoleptiques des tanins des raisins de *Vitis vinifera* var. Merlot et Cabernet Sauvignon issus de différents terroirs bordelais. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, **2000**.
- Mirabel, M.; Saucier, C.; Guerra, C.; Glories, Y., Copigmentation in model wine solutions: Occurrence and relation to wine aging *Am. J. Enol. Vitic.* **1999**, *50* (2), 211-218.
- Monagas, M.; Gomez-Cordoves, C.; Bartolome, B.; Laureano, O.; Ricardo Da Silva, J. M., Monomeric, oligomeric, and polymeric flavan-3-ol composition of wines and grapes from *Vitis vinifera* L. Cv. Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (22), 6475-6481.
- Monteleone, E.; Condelli, N.; Dinnella, C.; Bertuccioli, M., Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds *Food Qual. Pref.* **2004**, *15* (7-8), 761-769.
- Mori, K.; Goto-Yamamoto, N.; Kitayama, M.; Hashizume, K., Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature *J. Exper. Bot.* **2007**, *58* (8), 1935-1945.
- Mori, K.; Sugaya, S.; Gemma, H., Decreased anthocyanin biosynthesis in grape berries grown under elevated night temperature condition *Sci. Hort.* **2005**, *105* (3), 319-330.
- Muniz, J. E.; Wample, R. L.; Loescher, W. H., Cultivar differences in response to low temperatures in *Vitis vinifera* callus In Vitro *Am. J. Enol. Vitic.* **1991**, *42* (4), 341-346.
- Nagel, C. W.; Wulf, L. W., Changes in the anthocyanins, flavonoids and hydroxycinnamic acid esters during fermentation and aging of Merlot and Cabernet Sauvignon *Am. J. Enol. Vitic.* **1979**, *30* (2), 111-116.

- Nieuw Amerongen, A. V.; Bolscher, J. G. M.; Veerman, E. C. I., Salivary mucins: protective functions in relation to their diversity *Glycobiology* **1995**, *5* (8), 733-740.
- Noble, A. C., Bitterness and astringency in wine. In *Developments in food science*, Rouseff, R. L., Ed. Elsevier: Amsterdam, Oxford, New York, **1990**; Vol. 25, pp 145-158.
- Noble, A. C., Bitterness in wine *Phys. Beh.* **1994**, *56* (6), 1251-1255.
- Noble, A. C., Application of Time-Intensity Procedures for the Evaluation of Taste and Mouthfeel *Am. J. Enol. Vitic.* **1995**, *46* (1), 128-133.
- O'Mahony, M., Sensory adaptation *J. Sens. Stud.* **1986**, *1* (3-4), 237-258.
- Oh, H. I.; Hoff, J. E.; Armstrong, G. S.; Haff, L. A., Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *28* (2), 394-398.
- OIV, *Méthodes d'analyses des moûts et des vins*; OIV: Paris, **1990**.
- OIV, *Compendium of international methods of wine and must analysis*; Paris, **2006**.
- Orgogozo, J. M.; Dartigues, J. F.; Lafont, S.; Letenneur, L.; Commenges, D.; Salamon, R.; Renaud, S.; Breteler, M., Wine consumption and dementia in the elderly: A prospective community study in the Bordeaux area *Rev. Neurol.* **1997**, *153* (3), 185-192.
- Ortega-Regules, A.; Romero-Cascales, I.; Ros-García, J. M.; López-Roca, J. M.; Gómez-Plaza, E., A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563* (1-2), 26-32.
- Oszmianski, J.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44* (7), 1712-1715.
- Oszmianski, J.; Ramos, T.; Bourzeix, M., Fractionation of phenolic compounds in red wine *Am. J. En. Vitic.* **1988**, *39* (3), 259-262.
- Peckert, R.; Small, C. J., Occurrence, localisation and development of anthocyanoplast *Phytochemistry* **1980**, *19*, 2571-2576.
- Peleg, H.; Bodine, K. K.; Noble, A. C., The Influence of acid on astringency of alum and phenolic compounds *Chem. Senses* **1998**, *23* (3), 371-378.
- Peleg, H.; Gacon, K.; Schlich, P.; Noble, A. C., Bitterness and astringency of flavan-3-ol monomers, dimers and trimers *J. Sci. of Food Agric.* **1999**, *79* (8), 1123-1128.
- Pellerin, C.; Pellat, B., La salive. In *Biochimie odonto-stomatologie*, Masson, Ed. **1986**; Vol. 263, pp 33-56.
- Pérez-Magariño, S.; González-San José, M. L., Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade *Food Chem.* **2006**, *96* (2), 197-208.
- Pérez-Prieto, L. J.; López-Roca, J. M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo Minguez, F.; Gómez-Plaza, E., Maturing Wines in Oak Barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (11), 3272-3276.
- Perez, J. R.; Kliewer, W. M., Influence of light regime and nitrate fertilization on nitrate reductase activity and concentrations of nitrate and arginine in tissues of three cultivars of grapevines *Am. J. Enol. Vitic.* **1982**, *33* (2), 86-93.
- Peynaud, E.; Blouin, J., *Le goût du vin*. Dunod ed.; Paris, **1991**.

- Peyron, D.; Boukharta, M.; Cuby, A.; Feuillat, M., Polysaccharides determination in red wines. Interactions with phenolic compounds *Sci. Aliments* **1993**, *13* (4), 761-767.
- Peyrot des Gachons, C.; Kennedy, J. A., Direct Method for Determining Seed and Skin Proanthocyanidin Extraction into Red Wine *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (20), 5877-5881.
- Piffaut, B.; Kader, F.; Girardin, M.; Metche, M., Comparative degradation pathways of malvidin 3,5-diglucoside after enzymatic and thermal treatments *Food Chem.* **1994**, *50*, 115-120.
- Pirie, A.; Mullins, M. G., Changes in anthocyanin and phenolics content of grapevine leaf and fruit tissues treated with sucrose, nitrate, and abscisic acid *Plant Physiol.* **1976**, *58* (4), 468-472.
- Prasad, K. N.; Yang, B.; Dong, X.; Jiang, G.; Zhang, H.; Xie, H.; Jiang, Y., Flavonoid contents and antioxidant activities from *Cinnamomum* species *Innovat. Food Sci. Emerg. Tech.* **2009**, *10* (4).
- Preston, N. W.; Timberlake, C. F., Separation of anthocyanin chalcones by high-performance liquid chromatography *J. Chromatogr. A* **1981**, *214*, 222-228.
- Preys, S.; Mazerolles, G.; Courcoux, P.; Samson, A.; Fischer, U.; Hanafi, M.; Bertrand, D.; Cheynier, V., Relationship between polyphenolic composition and some sensory properties in red wines using multiway analyses *Anal. Chim. Acta* **2006**, *563* (1-2), 126-136.
- Prieur, C.; Rigaud, J.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds *Phytochemistry* **1994**, *36* (3), 781-784.
- Priilaid, D. A., The placebo of place: Terroir effects in the blind and sighted quality assessments of South African varietal wines *J. Wine Res.* **2007**, *18* (2), 87-105.
- Remy-Tanneau, S.; Le Guerneve, C.; Meudec, E.; Cheynier, V., Characterization of a colorless anthocyanin-flavan-3-ol dimer containing both carbon-carbon and ether interflavanoid linkages by NMR and mass spectrometry *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51* (12), 3592-3597.
- Renaud, S. C.; De-Lorgeril, M., Wine, alcohol, platelets, and the French paradox for coronary heart disease *Lancet* **1992**, *339* (8808), 1523-1526.
- Renaud, S. C.; Gueguen, R.; Siest, G.; Salamon, R., Wine, beer, and mortality in middle-aged men from Eastern France *Arch. Inter. Med.* **1999**, *159* (16), 1865-1870.
- Ribeiro de Lima, M. T.; Waffo-Teguo, P.; Teissedre, P. L.; Pujolas, A.; Vercauteren, J.; Cabanis, J. C.; Merillon, J. M., Determination of stilbenes (*trans*-astringin, *cis*- and *trans*-piceid, and *cis*- and *trans*-resveratrol) in portuguese wines *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (7), 2666-2670.
- Ribéreau-Gayon, J., Les acides phénols de *Vitis vinifera* *C. R. Académie des Sciences* **1963**, *256*, 4108-4111.
- Ribéreau-Gayon, J., *Les composés phénoliques des végétaux*. Dunod ed.; Paris, **1968**.
- Ribéreau-Gayon, P., Les composés phénoliques du raisin et du vin. Les flavonoïdes et les anthocyanosides *Ann. Physiol. Veg.* **1964**, *6* (3), 211-242.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D., In *Traité d'oenologie 2. Chimie du vin Stabilisation et traitements*, Paris, Ed. Dunod: **1998**.

- Ribereau-Gayon, P.; Stonestreet, E., Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge *Bull. Soc. Chimie* **1965**, *9*, 2649-2652.
- Ribereau-Gayon, P.; Stonestreet, E., Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure *Chimie anal.* **1966**, *48* (4), 188-196.
- Ricardo Da Silva, J. M.; Cheynier, V.; Souquet, J. M.; Moutonet, M.; Cabanis, J. C.; Bourzeix, M., Interaction of grape seed procyanidins with various proteins in relation to wine fining *J. Sci. Food Agric.* **1991a**, *57*, 111-125.
- Ricardo Da Silva, J. M.; Darmon, N.; Fernandez, Y.; Mitjavila, S., Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds *J. Agric. Food Chem.* **1991b**, *39* (9), 1549-1552.
- Ricardo Da Silva, J. M.; Rigaud, J.; Cheynier, V.; Cheminat, A.; Moutonet, M., Procyanidin dimers and trimers from grape seeds *Phytochemistry* **1991c**, *30* (4), 1259-1264.
- Riou, V.; Vernhet, A.; Doco, T.; Moutonet, M., Aggregation of grape seed tannins in model wine: effect of wine polysaccharides *Food Hydroc.* **2002**, *16*, 17-23.
- Robichaud, J. L.; Noble, A. C., Astringency and bitterness of selected phenolics in wine *J. Sci. Food Agric.* **1990**, *53* (3), 343-353.
- Robinson, G. M.; Robinson, R., A survey of anthocyanins *Biochem.* **1931**, *25*, 1687-1705.
- Robinson, J., The Oxford Companion to Wine *Oxford University Press* **2006**, 119-121.
- Roby, G.; Harbertson, J. F.; Adams, D. A.; Matthews, M. A., Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition: Anthocyanins and tannins *Aust. J. Grape Wine Res.* **2004**, *10* (2), 100-107.
- Romano, P.; Suzzi, G.; Turbanti, L.; Polsinelli, M., Acetaldehyde production in *Saccharomyces cerevisiae* wine yeasts *Micro. Letters* **1994**, *118*, 213-218.
- Rossi, J. A., Jr.; Singleton, V. L., Flavor effects and adsorptive properties of purified fractions of grape-seed phenols *Am. J. Enol. Vitic.* **1966**, *17* (4), 240-246.
- Salas, E.; Atasanova, V.; Poncet-Legrand, C.; Meudec, E.; Mazauric, J.-P.; Cheynier, V., Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions *Anal. Chim. Acta* **2004**, *513*, 325-332.
- Santos-Buelga, C.; Bravo-Haro, S.; Rivas-Gonzalo, J., Interactions between catechin and malvidin-3-monoglucoside in model solutions *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung* **1995**, *201*, 269-274.
- Santos-Buelga, C.; Scalbert, A., Proanthocyanidins and tannin-like compounds - nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 1094-1117.
- Sarni-Manchado, P.; Deleris, A.; Avallone, S.; Cheynier, V.; Moutonet, M., Analysis and characterization of wine condensed tannins precipitated by proteins used as fining agent in enology *Am. J. Enol. Vitic.* **1999**, *50* (1), 81-86.
- Saucier, C., Les tanins du vin : étude de leur stabilité colloïdale. Thèse de Doctorat, Université Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux, **1997**.
- Saucier, C.; Bourgeois, G.; Vitry, C.; Roux, D.; Glories, Y., Characterization of (+)-catechin-acetaldehyde polymers: a model for colloidal state of wine polyphenols *J. Agric. Food Chem.* **1997a**, *45*.

- Saucier, C.; Guerra, C.; Laguerre, M.; Glories, Y., (+)-catechin-acetaldehyde condensation products in relation with wine-ageing. *Phytochemistry* **1997b**, *46*, 229-234.
- Saucier, C.; Little, D.; Glories, Y., First evidence of acetaldehyde-flavanol condensation products in red wine *Am. J. Enol. Vitic.* **1997c**, *48* (3), 370-373.
- Scheffeldt, P.; Hrazdina, G., Co-pigmentation of anthocyanins under physiological conditions. *J. Food Sc.* **1978**, *43*, 517-523.
- Seguin, G., Alimentation en eau de la vigne dans les grands crus classés du Médoc *Progres Agric. Vitic.* **1981**, *9*, 460-467.
- Seguin, G., Terroirs and pedology of vine growing *Experientia* **1986**, *42*, 861-873.
- Singleton, V. L.; Esau, P., Phenolic substances in grapes and wine, and their significance *Adv. Food Res. Suppl.* **1969**, 1-261, 282.
- Singleton, V. L.; Noble, A. C., Wine flavor and phenolic substances. In *Phenolic, sulfur and nitrogen compounds in food flavors, ACS symposium series n° 26*, Charalambous, G.; Katz, I., Eds. American Chemical Society: Washington DC, **1976**; pp 47-70.
- Singleton, V. L.; Trousdale, E. K., Anthocyanin-tannin Interactions explaining differences in polymeric phenols between white and red wines *Am. J. Enol. Vitic.* **1992**, *43* (1), 63-70.
- Smith, A. K.; June, H.; Noble, A. C., Effects of viscosity on the bitterness and astringency of grape seed tannin *Food Qual. Pref.* **1996**, *7* (3-4), 161-166.
- Soleas, G. J.; Dam, J.; Carey, M.; Goldberg, D. M., Toward the fingerprinting of wines: Cultivar-related patterns of polyphenolic constituents in Ontario Wines *J. Agri. Food Chem.* **1997**, *45* (10), 3871-3880.
- Somers, T. C., The polymeric nature of wine pigments *Phytochemistry* **1971**, *10* (9), 2175-2186.
- Souquet, J. M.; Cheynier, V.; Brossaud, F.; Moutounet, M., Polymeric proanthocyanidins from grape skins *Phytochemistry* **1996**, *43* (2), 509-512.
- Sowalsky, R. A.; Noble, A. C., Comparison of the effects of concentration, pH and anion species on astringency and sourness of organic acids *Chem. Senses* **1998**, *23* (3), 343-349.
- Spencer, C. M.; Cai, Y.; Martin, R.; Gaffney, S. H.; Goulding, P. N.; Magnolato, D.; Lilley, T. H.; Haslam, E., Polyphenol complexation—some thoughts and observations *Phytochemistry* **1988** *27* (8), 2397-2409.
- Spranger, I.; Sun, B.; Mateus, A. M.; Freitas, V. d.; Ricardo Da Silva, J. M., Chemical characterization and antioxidant activities of oligomeric and polymeric procyanidin fractions from grape seeds *Food Chem.* **2008**, *108* (2), 519-532.
- Sriram, G.; Surendranath, C.; Sureshkumar, G. K., Kinetics of anthocyanin extraction from fresh and dried grape waste *Separation Sci.Tech.* **1999**, *34* (4), 683-697.
- Stahmann, K.-P.; Monschau, N.; Sahm, H.; Koschel, A.; Gawronski, M.; Conrad, H.; Springer, T.; Kopp, F., Structural properties of native and sonicated cinerean, a β -(1 \rightarrow 3) (1 \rightarrow 6)-d-glucan produced by *Botrytis cinerea* *Carboh. Res.* **1995**, *266*, (1), 115-128.
- Striegler, R. K.; Morris, J. R., Yield and quality of wine grape cultivars in Arkansas *Am. J. Enol. Vitic.* **1984**, *35* (4), 216-219.

- Sudraud, P., Interpétation des courbes d'absorption des vins rouges *Ann. Technol. Agric.* **1958**, 7, 203-208.
- Sun, B.; Belchior, G. P.; Ricardo-Da-Silva, J. M.; Spranger, M. I., Isolation and purification of dimeric and trimeric procyanidins from grape seeds *J. Chromatogr. A* **1999a**, 841 (1), 115-121.
- Sun, B. S.; Pinto, T.; Leandro, M. C.; Ricardo-Da-Silva, J. M.; Spranger, M. I., Transfer of catechins and proanthocyanidins from solid parts of the grape cluster into wine *Am. J. Enol. Vitic.* **1999b**, 50 (2), 179-184.
- Sweeny, J. G.; Wilkinson, M.; Iacobucci, G. A., Effect of flavonoid sulfonates on the photobleaching of anthocyanins in acid solution *J. Agric. Food Chem.* **1981**, 29, 563-567.
- Tarascou, I.; Barathieu, K.; Andre, Y.; Pianet, I.; Dufourc, E. J.; Fouquet, E., An improved synthesis of procyanidin dimers: Regio- and stereocontrol of the interflavan bond *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, (23), 5367-5377.
- Tavernaraki, N., Etude du système " sol-climat-vigne ", pour l'appréciation du potentiel vitivinicole de différents terroirs, dans la région de Naoussa. Thèse de Doctorat, Université Victor Segalen Bordeaux 2, Bordeaux, **1999**.
- Teissedre, P. L., Oxygen and phenolic compounds: From the barrel to the chips *Biofutur* **2008**, (294), 40-43.
- Teissedre, P. L.; Frankel, E. N.; Waterhouse, A. L.; Peleg, H.; Bruce German, J., Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines *J. Sci. Food Agric.* **1996**, 70 (1), 55-61.
- Teissedre, P. L.; Landrault, N., Wine phenolics: Contribution to dietary intake and bioavailability *Food Res. Inter.* **2000**, 33 (6), 461-467.
- Thorngate III, J. H.; Noble, A. C., Sensory evaluation of bitterness and astringency of 3R (-)-epicatechin and 3S(+)-catechin *J. Sci. Food Agric.* **1995**, 67 (4), 531-535.
- Thorngate, J. H., II, The physiology of human sensory response to wine : A review *Am. J. Enol. Vitic.* **1997**, 48, 271-279.
- Thorngate, J. H., III; Singleton, V. L., Localization of procyanidins in grape seeds *Am. J. Enol. Vitic.* **1994**, 45 (2), 259-262.
- Threlfall, R. T.; Morris, J. R.; Meullenet, J. F.; Striegler, R. K., Sensory characteristics, composition, and nutraceutical content of juice from *Vitis rotundifolia* (Muscadine) Cultivars *Am. J. Enol. Vitic.* **2007**, 58 (2), 268-273.
- Timberlake, C. F.; Bridle, P., Interactions Between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines *Am. J. Enol. Vitic.* **1976**, 27 (3), 97-105.
- Tregoa, O.; Van Leeuwen, C.; Chone, X.; Gaudillère, J. P., The assessment of vine water and nitrogen uptake by means of physiological indicators influence on vine development and berry potential (*Vitis vinifera* L. cv Merlot, 2000, bordeaux). Etude du regime hydrique et de la nutrition azotée de la vigne par des indicateurs physiologiques influence sur le comportement de la vigne et la maturation du raisin (*Vitis vinifera* L. cv Merlot, 2000, bordeaux) *J. Int. Sci. Vigne Vin* **2002**, 36 (3), 133-142.
- Uziel, A.; Smadja, J.; Faurion, A., *Physiologie du gout. Oto-Rhino-Laryncgologie* **1987**; Vol. 2, p 1-10.

- Van Leeuwen, C.; Friant, P.; Chone, X.; Tregoat, O.; Koundouras, S.; Dubourdiou, D., Influence of climate, soil, and cultivar on terroir *Am. J. Enol. Vitic.* **2004**, *55* (3), 207-217.
- Van Leeuwen, C.; Renouf, V.; Tregoat, O.; E., M.; Roby, J.-P., In *Soils and plant material in prestigious Bordeaux vineyards. Impacts on yield and quality*, VIIth International terroir Congress Wädenswil Nyon Suisse, 2008, A. A. C.-W., Ed. Agroscope Changins: Wädenswil Nyon Suisse, **2008**.
- Van Leeuwen, C.; Seguin, G., Incidences de l'alimentation en eau de la vigne, appréciée par l'état hydrique du feuillage, sur le développement de l'appareil végétatif et la maturation du raisin (*Vitis vinifera* variété Cabernet franc, Saint-Emilion, 1990). *J. Inter. Sci. Vigne Vin* **1994**, *28*, 81-110.
- Van Leeuwen, C.; Seguin, G., The concept of terroir in viticulture *J. Wine Res.* **2006**, *17*, 1-10.
- Vèrette, E.; Noble, A. C.; Somers, T. C., Hydroxycinnamates of *Vitis vinifera*: Sensory assessment in relation to bitterness in white wines *J. Sc. Food Agric.* **1988**, *45* (3), 267-272.
- Vidal, S.; Cartalade, D.; Souquet, J.-M.; Fulcrand, H.; Cheynier, V., Changes in proanthocyanidin chain length in winelike model solutions *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50* (8), 2261-2266.
- Vidal, S.; Courcoux, P.; Francis, L.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Williams, P.; Waters, E.; Véronique, C., Use of an experimental design approach for evaluation of key wine components on mouth-feel perception *Food Qual. Pref.* **2004a**, *15*, 209-217.
- Vidal, S.; Francis, L.; Guyot, S.; Marnet, N.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Cheynier, V.; Waters, E. J., The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium *J. Sci. Food Agric.* **2003**, *83* (6), 564-573.
- Vidal, S.; Francis, L.; Noble, A.; Kwiatkowski, M.; Cheynier, V.; Waters, E., Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine *Anal. Chim. Acta* **2004b**, *513*, 57-65.
- Vidal, S.; Francis, L.; Williams, P.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Cheynier, V.; Waters, E., The mouth-feel properties of polysaccharides and anthocyanins in a wine like medium *J. Sc. Food Agric.* **2004c**, *85* (4), 519-525.
- Vinas, P.; Lopez-Erroz, C.; Marin-Hernandez, J. J.; Hernandez-Cordoba, M., Determination of phenols in wines by liquid chromatography with photodiode array and fluorescence detection. *J. Chromatogr. A* . **2000**, *871*, 85-93.
- Vitrac, X.; Bornet, A.; Vanderlinde, R.; Valls, J.; Richard, T.; Delaunay, J.-C.; Merillon, J.-M.; Teissèdre, P.-L., Determination of stilbenes (δ -viniferin, *trans*-astringin, *trans*-piceid, *cis*- and *trans*-resveratrol, ϵ -viniferin) in Brazilian wines *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53* (14), 5664-5669.
- Vivas De Gaulejac, N.; Vivas, N.; Absalon, C.; Nonier, M. F., Identification of procyanidin A2 in grape and wine of *Vitis vinifera* L. CV. Merlot noir and Cabernet sauvignon *J. Int. Sci. Vigne Vin* **2001**, *35* (1), 51-56.
- Wang, C. Y.; Chen, C. T.; Wang, S. Y., Changes of flavonoid content and antioxidant capacity in blueberries after illumination with UV-C *Food Chem.* **2009**, *117* (3), 426-431.

- Weatherell, J. A.; Strong, M.; Robinson, C.; Nattress, B. R.; Nakagaki, H.; Main, D. M., Determination of volumes of fluid in the mouth by fluoride dilution *Caries res.* **1992**, *26*, 94-97.
- Weidner, S.; Amarowicz, R.; Karamac, M.; Fraczek, E., Changes in endogenous phenolic acids during development of secale cereale caryopses and after dehydration treatment of unripe rye grains *Plant Phys. Biochem.* **2000**, *38* (7-8), 595-602.
- Wildenradt, H. L.; Singleton, V. L., The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging *Am. J. Enol. Vitic.* **1974**, *25* (2), 119-126.
- Wu, A. M.; Csako, G.; Herp, A., Structure, biosynthesis, and function of salivary mucins *Mol. Cell. Biochem.* **1994**, *137* (1), 39-55.
- Yan, Q.; Bennick, A., Identification of histatins as tannin-binding proteins in human saliva *Biochem. J.* **1995**, *311* (1), 341-347.
- Yokotsuka, K.; Nozaki, K.; Takayanagi, T., Characterization of soluble glycoproteins in red wine *Am. J. Enol. Vitic.* **1994**, *45* (4), 410-416.
- Yokotsuka, K.; Singleton, V. L., Interactive precipitation between phenolic fractions and peptides in wine-like model solutions: turbidity, particle size, and residual content as influenced by pH, temperature and peptide concentration *Am. J. Enol. Vitic.* **1995**, *46* (3), 329-338.
- Yokotsuka, K.; Singleton, V. L., Glycoproteins: characterization in a hybrid grape variety (Muscat Bailey A) juice, fermenting must, and resultant red wine *Am. J. Enol. Vitic.* **1997**, *48* (1), 100-114.