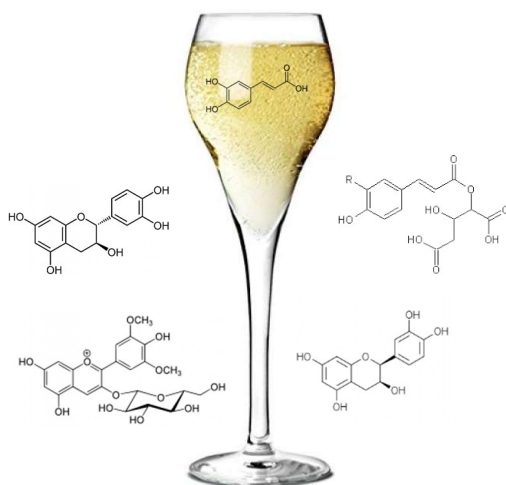


Impact du fractionnement au pressurage des moûts sur la composition et l'oxydation des moûts et des vins blancs issus du Pinot noir



Remerciements

Ce travail a été financièrement soutenu par le Fonds de Dotation des Œnologues de France que nous tenons à vivement remercier.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à nos collègues de l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin (ISVV - Bordeaux) et de l'Institut Universitaire de la vigne et du vin Jules Guyot (IUVV - Dijon) qui ont permis de réaliser les compositions polyphénoliques et les mesures d'oxydabilité des vins.

Merci également à l'Institut Œnologique de Campagne qui a réalisé une grande partie des analyses courantes des moûts et des vins à titre gracieux.

Mademoiselle Elena BUCATARU, étudiante en deuxième année du Diplôme National d'Œnologue, a réalisé son stage de fin d'études au Laboratoire d'Oenologie de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Elle a contribué à l'analyse de la couleur et à l'exploitation des données qui concernent aussi bien les moûts que les vins.

Sommaire

1	INTRODUCTION GENERALE	1
	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	2
2	MORPHOLOGIE ET ANATOMIE DE LA BAIE DE RAISIN.....	2
2.1	Répartition des Constituants de la baie de Raisin.....	3
2.1.1	Les sucres.....	3
2.1.2	Les acides organiques.....	3
2.1.3	Le potassium	3
3	LE PRESSURAGE	4
3.1	Conduite au Pressurage.....	6
3.2	Fractionnement au pressurage – impact sur la couleur du vin.....	7
4	OXYDATION DES VINS BLANCS VIA LES POLYPHENOLS.....	10
4.1	Oxydation enzymatique	11
4.2	Oxydation non-enzymatique (chimique).....	12
4.3	L’impact du SO₂	14
5	L’IMPACT DU VIEILLISSEMENT SUR LA COULEUR ET SUR LA TENEUR EN POLYPHENOLS DES VINS BLANCS	14
5.1	La couleur	14
5.2	Les polyphénols.....	16
5.3	L’influence de l’oxydation des polyphénols sur les arômes des vieillissements des vins	17
6	PROPRIETES ANTIOXYDANTES DES VINS	18
7	MATERIELS ET METHODES.....	18
7.1	Prélèvements des jus issus des différents fractionnements	18
7.2	Les analyses courantes.....	20
7.3	Analyse de la couleur par la Méthode OIV-MA-AS2-11	20
7.3.1	Principe	20
7.3.2	Détermination des caractéristiques chromatiques selon la méthode CIE-L*a*b*.....	21

7.4	Analyse des propriétés antioxydantes par la méthode au DPPH	21
7.4.1	Principe	21
7.4.2	Méthode	22
7.5	Identification et quantification des polyphénols par HPLC-UV/Visible couplée à la spectrophotométrie de masse.....	22
7.5.1	Principe	22
7.5.2	Méthode	24
7.5.3	Test statistique.....	25
8	ANALYSE DES RESULTATS :	26
8.1	Analyse des moûts.....	26
8.1.1	Impact du fractionnement au pressurage sur les paramètres œnologiques des moûts	26
8.1.2	La couleur des moûts au cours du fractionnement au pressurage.....	28
8.1.3	Corrélations de Pearson des paramètres œnologiques des moûts.....	30
8.2	Analyses des vins après FA :.....	33
8.2.1	Impact du fractionnement au pressurage sur les paramètres œnologiques des vins :	33
8.2.2	La couleur des vins au cours du fractionnement au pressurage.....	35
8.2.3	Corrélations de Pearson des paramètres œnologiques des vins après FA	36
9	LES ANALYSES DES VINS 5 MOIS APRES FA	39
9.1	La couleur des vins au cours du fractionnement au pressurage	39
9.2	Analyses des propriétés antioxydants des vins par la méthode DPPH	40
9.3	Analyse des polyphénols des vins 5 mois après FA	41
9.3.1	GRP	41
9.3.2	Acides phénols	42
9.3.2.1	Acides hydroxycinnamiques.....	42
9.3.2.2	Acide benzoïque	45
9.3.2.3	Flavanols/ flavan-3-ols	45
9.3.2.4	Flavonoïdes/ anthocyanes.....	46
9.3.3	Corrélations de Pearson entre les polyphénols et les paramètres chromatiques des vins	48
10	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	51

Abréviations

Chass - Chassenay

S – Serre

FA – Fermentation alcoolique

AP - Autopressurage

ICR – Indice de couleur rouge

PPO - Polyphénol Oxydase

PDO – Peroxydase

GSH - Glutathion

GRP – Grape Reaction Product

Cys – Cystéine

DPPH - 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyle

INAO – Institut national de l'origine et de la qualité

ISVV – Institut des Sciences de la Vigne et du Vin

IUVV – Institut Universitaire de la vigne et du vin Jules Guyot

OIV – Organisation Internationale de la vigne et du vin

Résumé

L'oxydation implique différentes réactions entre l'oxygène et les composés phénoliques qui modifient le profil chimique et sensoriel des vins et peut entraîner des conséquences néfastes sur la qualité du vin. D'un point de vue chimique, les polyphénols sont susceptibles d'être impliqués dans ce phénomène d'oxydation et seraient les précurseurs des pigments formés lors du brunissement. Dans ce rapport, nous résumons brièvement et discutons les connaissances actuelles sur la chimie de l'oxydation phénolique du moût et du vin. En préambule de cette étude, nous rappelons le schéma complet d'oxydation proposé par des chercheurs dans lequel la réaction de Fenton et les radicaux hydroxyles jouent un rôle essentiel. Cette hypothèse suggère que le fer catalytique convertit le peroxyde d'hydrogène du vin en radical hydroxyle. Cela conduit à un oxydant plus fort et moins sélectif qui pourrait réagir avec presque tous les composants du vin, proportionnellement à leur concentration et avec peu de sélectivité pour les propriétés antioxydantes. Cette réaction pourrait produire de nombreux produits d'oxydation électrophiles, principalement des aldéhydes et des cétones, susceptibles de modifier davantage la composition chimique et la perception sensorielle du vin. Alors que l'oxydation est un problème qui a toujours existé en œnologie, une compréhension plus fine de ses mécanismes permettrait de mieux pouvoir contrôler le vieillissement du vin en agissant sur des leviers technologiques.

Les vins de Champagne sont élaborés suite à un fractionnement au pressurage qui est une étape clé de la vinification champenoise. Le pressurage est fractionné afin de pouvoir séparer les moûts selon leur qualité. Les premiers moûts qui ont une couleur plus claire et une acidité plus importante sont appelées « cuvée », les moûts obtenus en fin de pressurage sont appelées « tailles » ; leur composition est considérablement plus riche en polyphénols. Le laboratoire d'œnologie de l'Université de Reims Champagne-Ardenne s'intéresse à comprendre à quel stade du cycle de pressurage on retrouve les molécules qui produisent ces oxydations. De plus, on s'intéresse à l'évolution des différents paramètres œnologiques des moûts et des vins de base issus du Pinot noir, notamment la couleur qui est un indicateur du brunissement oxydatif apparaissant au cours du vieillissement. Pour étudier ce phénomène, nous avons prélevé des moûts provenant de deux coopératives : Champagne Chassenay d'Arce (Aube) et Champagne Palmer & Co (Marne), sur des pressoirs de 8000 kg et de 12000 kg. Les analyses courantes des moûts et des vins après la fermentation alcoolique ont été réalisées. Pour comprendre le phénomène de brunissement oxydatif sur moûts et sur vin, des analyses chromatiques ont également été réalisées. La réaction de brunissement est initiée par l'action des enzymes, la tyrosinase et la laccase qui en présence de l'oxygène moléculaire oxyde les polyphénols. Les premiers produits de la réaction sont des orthoquinones qui lors de leur condensation forment des polymères bruns. Pour pouvoir examiner ce phénomène d'oxydation plus profondément, les analyses de couleur ont été accompagnées par 1) une analyse de l'oxydabilité des vins de base au DPPH et 2) une analyse en chromatographie liquide couplée à spectrophotométrie de masse des acides phénols, des flavanols et des anthocyanes. L'analyse au DPPH, nous a permis de visualiser la capacité antioxydante des différents vins issus des différents moûts lors du fractionnement au pressurage, alors que la chromatographie nous a permis d'identifier et de quantifier les polyphénols responsables de cette oxydation dans les vins.

Ce présent rapport examine tous ces composés et leur évolution au cours du cycle complet de pressurage. Le travail réalisé propose aussi l'étude des corrélations de ces divers paramètres entre eux, aussi bien sur moût que sur vin.

Une attention particulière est portée aux sauts qualitatifs au cours du pressurage, afin de savoir sur quel(s) paramètre(s) il serait possible de s'appuyer, pour décider du fractionnement des jus. Le but de cette étude est clairement de pouvoir proposer un nouvel outil aux vignerons et plus largement aux personnes s'occupant de pressurage, en Champagne mais aussi dans d'autres régions produisant des vins blancs.

1 Introduction générale

Le pressurage est une étape très importante pour les vins de Champagne. Cette technique obéit à une réglementation très précise. Elle tient compte de l'hétérogénéité de la composition de la baie de raisin. Le fractionnement de pressurage est en forte corrélation avec l'évolution des paramètres chimiques et analytiques dans les différentes zones de la baie.

Le pressurage en Champagne est effectué selon des règles strictes, qui n'ont que très peu changé depuis le XVIII^e siècle. Le seul changement est au niveau de la réglementation. Actuellement tous les centres de pressurage doivent respecter un cahier des charges qui est agréé par l'INAO. Ces règles appliquées permettent d'obtenir un produit de qualité et exclusif pour la région Champagne.

Durant la période des vendanges, il y a des règles strictes à respecter : le pressurage des raisins entiers pour éviter toute macération entre la pulpe et la peau, un rendement de pressurage faible (102 l de moût débourbé pour 160 kg de raisin), le fractionnement du moût doit permettre d'extraire 20,50 hl de « cuvée » et 5 hl de « taille » après débourage. Les 25,5 hL ont droit à l'appellation Champagne.

Les moûts obtenus à partir de la cuvée ont des caractéristiques différentes des mouts de taille. Il a été démontré que la cuvée donne des jus plus qualitatifs avec une meilleure aptitude au vieillissement que les jus de taille. Néanmoins, nous disposons de peu d'études concernant l'aptitude des vins à vieillir en fonction du fractionnement au pressurage, en particulier lorsque celui-ci est réalisé serre par serre.

Le but de cette étude est donc de visualiser les conséquences du fractionnement de pressurage sur les différentes caractéristiques du vin, en particulier sur le phénomène d'oxydation, qui touche certains composés organiques en présence d'oxygène.

Les vins de Champagne sont élaborés avec une précaution maximale enfin d'éviter l'oxydation : les vendanges sont manuelles, le pressurage est fractionné, le processus de vinification est effectué à des basses températures, où les oxydations sont très lentes. Malgré ces précautions, on a toujours des problèmes d'oxydation dans certains vins de Champagne. Les apports en oxygène subis par le vin lors de son élaboration et sa conservation jouent un rôle important dans ces évolutions.

Un des critères qui est touché par l'oxydation est la couleur. La couleur du Champagne peut varier du jaune ou vert pâle à des nuances ambrées qui reflètent l'état de l'oxydation du vin. Les vins de Champagne qui présentent une couleur soutenue sont perçus comme des vins qui ont subi une oxydation.

Les polyphénols sont les molécules les plus importantes dans l'oxydation, car ils sont les précurseurs des pigments formés lors du brunissement.

Premièrement, l'objectif de ce mémoire est de comprendre comment le fractionnement au pressurage peut influencer l'oxydation du vin. Deuxièmement, on veut savoir quand se produit exactement le saut qualitatif des différents composants du moût et du vin pendant le fractionnement au pressurage.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons fait une analyse fine de la composition polyphénolique ainsi que des mesures du potentiel d'oxydation des vins produits avec des moûts

issus du fractionnement au pressurage. La présente étude porte exclusivement sur des moûts et des vins de Pinots noirs des vignobles champenois.

Synthèse bibliographique

2 Morphologie et anatomie de la baie de raisin : rappels

Les baies des raisins sont des fruits charnus qui sont regroupés en grappes et qui présentent une taille de 0,8-1,5 cm de diamètre globalement (ils ne sont pas totalement sphériques). L'anatomie de la baie de raisin est composée de trois régions importantes : la pellicule, la pulpe et les pépins (Kennedy, 2002) (Figure 1).

La pellicule : est la zone la plus aromatique et la plus riche en composés phénoliques oxydables. La pellicule est constituée de plusieurs couches des cellules différenciées : la cuticule qui est recouverte par la pruine qui est la zone où se retrouvent les levures naturelles. En dessous, on a l'épiderme et l'hypoderme. Pour le Pinot noir, la pellicule est le réservoir de la couleur qu'on appelle les anthocyanes. Elles sont responsables de la couleur des vins : flavones chez les cépages blancs, anthocyanes et flavones pour les cépages rouges.

La pulpe : cette zone est composée de 25 à 30 couches de cellules. Au cours de la croissance des baies, ces couches étendent pour atteindre une taille de 400 μm à la fin de la maturation. Les vacuoles de ces cellules représentent 99% de leur volume (Diakou et Carde, 2001). Cette zone est riche en eau, en sucre et en acides organiques (Carmona et al., 2008).

Le pépin : Les pépins sont le résultat de la fécondation des ovules. Le nombre de pépins peut varier d'une baie à l'autre. Généralement à l'intérieur de la baie, on retrouve 1 à 4 pépins (Huglin and Schneider, 1998). Les pépins contiennent de l'eau, des tanins, de l'huile, de la cellulose.

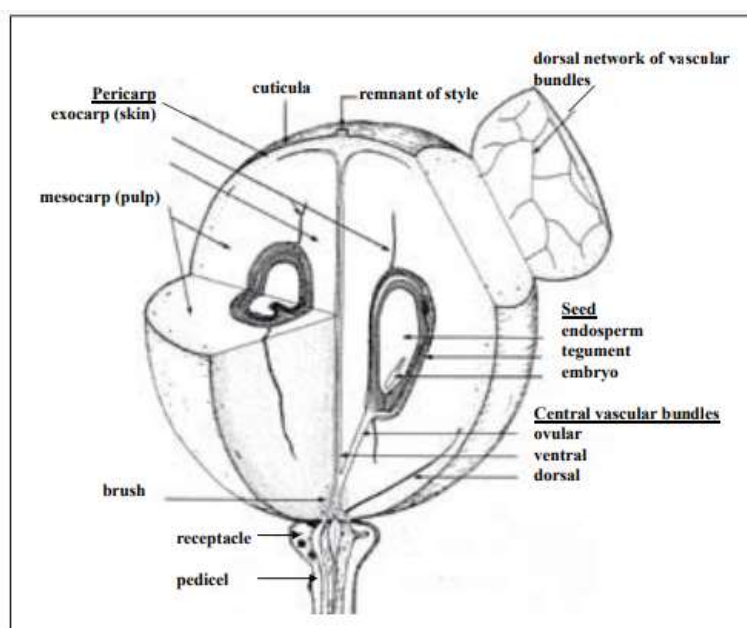


Figure 1 : La diagramme d'une baie de raisin (Coombe, 1987)

2.1 Répartition des constituants de la baie de raisin

2.1.1 Les sucres

Les glucides les plus prédominants dans la baie de raisin sont le glucose et le fructose. Au cours de la maturation de raisin, les graines de raisin vont stocker du saccharose. Ces sucres vont être après hydrolysés en glucose et fructose. Ces sucres vont être transformés en alcool pendant la fermentation alcoolique par le métabolisme de la levure. En Champagne, le degré optimal est proche de 10-10,5% vol. d'alcool potentiel, soit 170-180 grammes de sucres par litre. Il faut mentionner que la maturité de raisin varie chaque année, en fonction de chaque cru et de chaque cépage.

La pulpe est la région la plus concentrée en sucre (Figure 2). Nous observons qu'on a une concentration en sucres légèrement supérieure dans la zone intermédiaire du grain par rapport à la zone périphérique et la zone à proximité des pépins (Vrigneau et al., 2019).

2.1.2 Les acides organiques

La composition en acides organiques de la baie est le principal reflet du métabolisme des acides tartrique et malique au cours de développement et de la maturation de la baie de raisin. Durant la phase de maturation, on observe l'apparition de concentrations importantes en acide tartrique et une diminution marquée de la concentration d'acide malique. Ces deux acides jouent un rôle primordial dans l'acidité des moûts (Vrigneau et al., 2019 ; Galet, 2000).

La teneur en acide tartrique est plus importante dans la pulpe. Vers la périphérie, la concentration en acide tartrique diminue (Figure 2). L'acide malique, comme l'acide tartrique, voit sa teneur diminuer du centre vers la périphérie. Toutefois, la diminution de la concentration est moins marquée (Vrigneau et al., 2019).

2.1.3 Le potassium

L'accumulation de potassium au cours de la maturation est fortement corrélée avec la concentration en acides tartrique et malique (Hale 1977) et avec le pH des moûts (Morris et al., 1983). Le K^+ est responsable de la neutralisation des acides organiques libres (Mpelasoka et al., 2003). Cela va diminuer l'acidité du moût. Cette baisse d'acidité est préoccupante, car elle nuit à la qualité du vin, à sa couleur et à sa capacité de conservation (Bellia et al., 2007). Depuis une vingtaine d'années, l'effet du réchauffement climatique amplifie l'accumulation du K^+ dans les baies de raisins, ce qui provoque la précipitation de l'acide tartrique (Bellia et al., 2007).

Au niveau de la baie, le potassium est plus présent dans la partie centrale et dans la zone périphérique (Figure 2). La teneur en potassium dans la zone intermédiaire correspond à environ 80 % de la teneur en K^+ à proximité de la pellicule (Vrigneau et al., 2019).

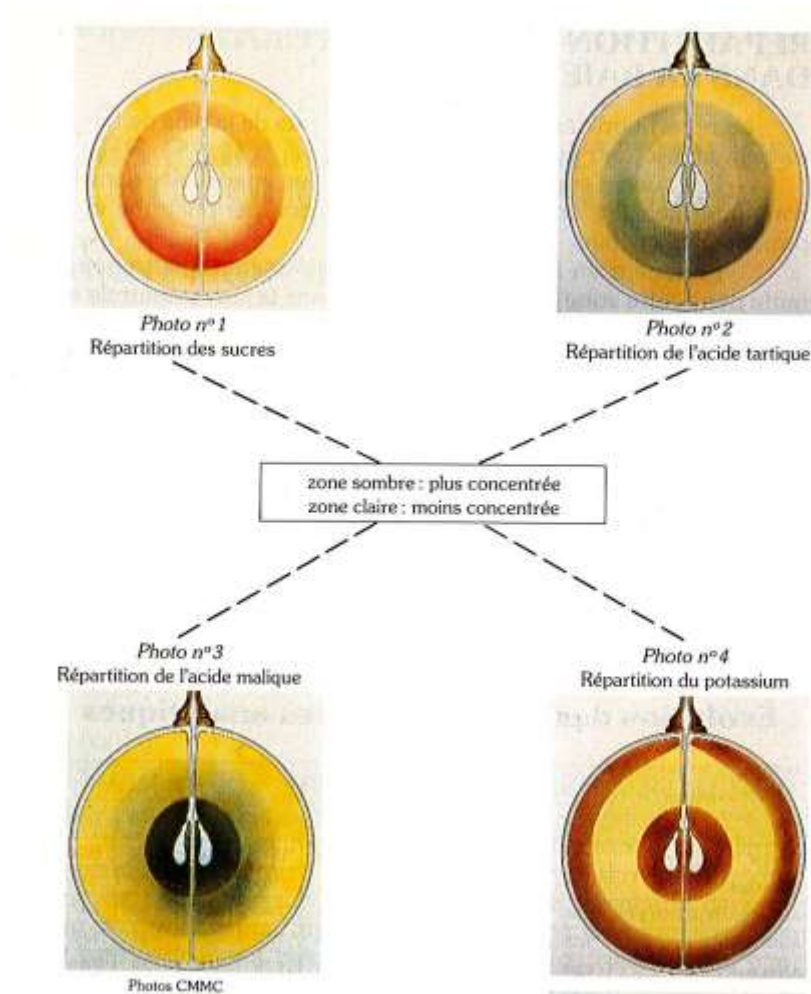


Figure 2 : La répartition des principaux constituants de la baie de raisin (Pertou et Valade, 1992)

3 Le pressurage en Champagne

Le fractionnement des moûts au pressurage est une très ancienne pratique qui est respectée aujourd'hui par les élaborateurs de Champagne.

La Champagne est une des premières régions qui a réglementé les conditions de pressurage.

Le pressurage en Champagne est basé sur trois critères : le pressurage de raisin entiers, le rendement limite d'extraction : 102 L de moût débourbé pour 160 kg de raisins (décret de l'INAO 1993). Le premier moût extrait s'appelle la « cuvée » et représente 80% du volume total ; les derniers moûts s'appellent « taille » et représentent 20 % du volume extrait. Selon la réglementation en Champagne, à partir de 4000 kg de raisin on doit obtenir 20,50 hl de cuvée 5 hL de taille. Le fractionnement de moûts au pressurage s'explique par l'évolution des paramètres analytiques au cours du pressurage.

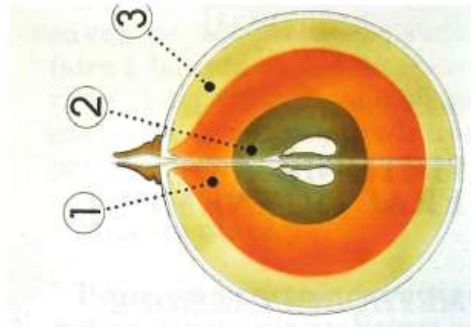


Figure 3 : Gradient de sensibilité à l'éclatement de la baie de raisin : 1- zone plus sensible, 3- zone moins sensible (Pertou et Valade, 1992)

Comme nous l'avons indiqué antérieurement, la baie comporte trois parties : la pellicule, la pulpe et les pépins. Ces trois parties correspondent aux trois régions qui sont classées selon le gradient de sensibilité à l'éclatement de la baie de raisin lorsqu'il est soumis à la pression : la zone périphérique, la zone intermédiaire et la zone centrale (Figure 3). Quand on lance le pressurage, les premiers jus écoulés proviennent de la zone intermédiaire car cette zone présente des cellules plus fragiles. Au fur et à mesure qu'on avance dans le pressurage, il y a les jus de la zone centrale qui se libèrent, suivis du jus de la zone périphérique. **Chaque région de la baie contient des composés qui présentent une teneur différente d'une zone à l'autre** (Pertou et Valade, 1992). Quand on presse, l'acidité totale décroît de la cuvée à la deuxième taille. Les écarts d'acidité totale entre cuvée et 2ème taille sont de 2 à 3 g H₂SO₄/L selon les années (Pertou et Valade, 1992), et ces écarts sont encore plus marqués si on compare la serre 1 et la serre 5 (Vrigneau et al., 2019). Ceci s'explique par des teneurs en acide tartrique qui diminuent tout au long du pressurage, surtout en fin de taille. On observe aussi une évolution de l'acide malique, légèrement en cloche avec un maximum en mi-cuvée (Pertou et Valade, 1992). Les composés minéraux, comme le potassium, ont des teneurs qui augmentent au cours du pressurage. À la fin de la taille, on observe des concentrations importantes en potassium. Cette augmentation en potassium et la diminution de l'acidité va conduire à une augmentation progressive du pH. Par rapport à la cuvée, le pH augmente, en moyenne, de 0,14 unité pour la 1^{ère} et de 0,33 unité pour la 2^{ème} taille (Pertou et Valade, 1992). Ce facteur reflète bien l'évolution des moûts au cours du pressurage, mais aussi l'évolution de la qualité organoleptique des futurs vins, notamment la finesse et la fraîcheur (Figure 4). Il a été constaté que les polyphénols totaux (A₂₈₀) augmentent entre la cuvée et la deuxième taille. Ces composés sont essentiellement responsables de l'oxydation du moût et du vin. Les polyphénols vont également contribuer au caractère astringent et à l'amertume des vins. Comme en Champagne on produit majoritairement du vin blanc à partir de raisins noirs, la couleur des jus s'intensifie au cours du pressurage. Les anthocyanes présentes dans la pellicule sont responsables de cette coloration. **L'évolution des différents composés présents dans la baie de raisin justifie donc l'intérêt du fractionnement.** Dans un centre de pressurage, il est obligatoire d'optimiser la réception des jus à la sortie du pressoir en facilitant la séparation : cuvée, première taille et deuxième taille (Hardy, 1990).

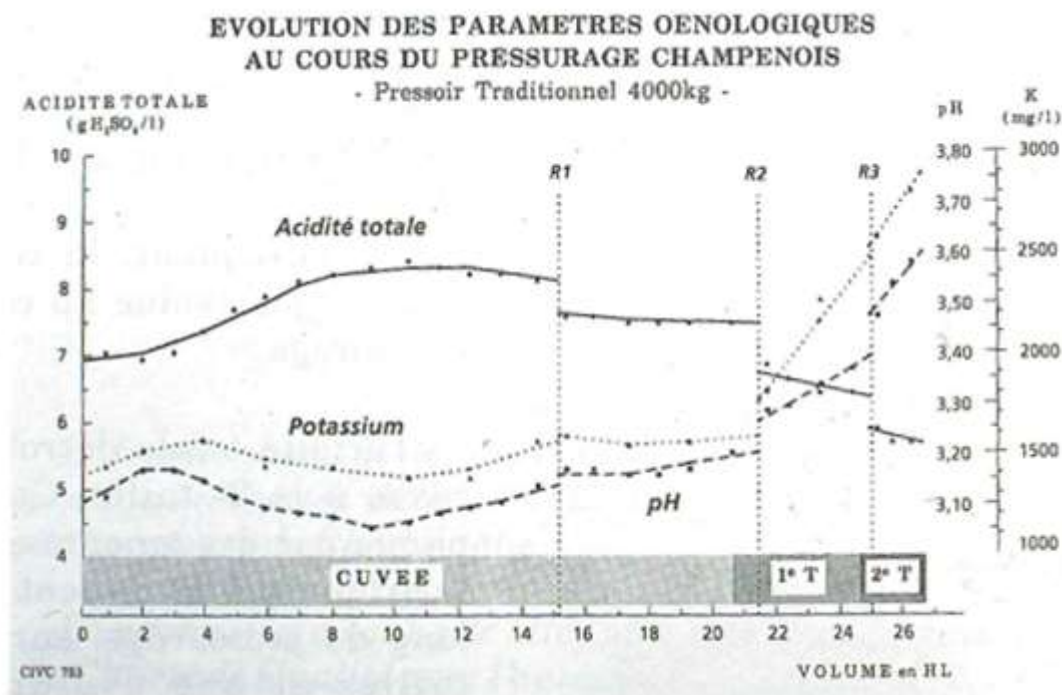


Figure 4 : L'Evolution de l'acidité totale, du pH et du potassium Pressoir traditionnel – Pinot noir, 1987 (Perton et Valade, 1992)

3.1 Conduite au Pressurage

Le fractionnement des moûts au cours du pressurage est imposé en Champagne car le but principal est de ne pas extraire la couleur des raisins de cépages rouges que sont le Pinot meunier et le Pinot noir.

Le tout premier moût résulte du pressurage naturel de raisin qui est appelé « moût d'auto-pressurage ». Ce moût est souvent d'une qualité inférieure parce qu'il présente dans sa composition des impuretés (jus de lessivage). La composition montre aussi une certaine « faiblesse » et peu de caractère sensoriel.

Le pressurage est réalisé de manière progressive et discontinue. Il résulte d'une force appliquée par un plateau supérieur horizontal sur le marc pour les pressoirs verticaux, ou par des membranes gonflables pour les pressoirs horizontaux. L'augmentation progressive de la pression permet d'obtenir des jus clairs. De ce fait, tous les pressoirs en Champagne doivent être dotés des consoles automatiques à l'exception du pressoir traditionnel. Les pressoirs en Champagne peuvent avoir des capacités différentes : 2000, 4000, 6000, 8000 ou 12000 kg. Les pressoirs les plus utilisés ont une capacité de 8000 et 12000 kg de grappes entières.

En début de la Serre (S1, S2) les pressions appliquées sont de 0,1 à 0,2 bar. À la fin du cycle, pour les derniers paliers, les pressions peuvent atteindre 1,4 à 1,6 bars.

Les premiers jus, ou cuvée, sont obtenus par trois « serres » successives et discontinues. Ce jus provient de la zone intermédiaire qui est plus acide et présente des arômes discrets. Entre chaque serre, pour le pressoir traditionnel, on précède à une opération dite de retousse, qui consiste à tailler ou casser les bords du gâteau pour les ramener au centre ; puis on presse de nouveau. Pour

les pressoirs à membrane, on dépressurise et on fait une ou deux rotations de la cage pour décompacter le marc en cours d'écrasement.

3.2 Fractionnement au pressurage – impact sur la couleur du vin

La couleur du vin est l'un des premiers paramètres évalués par les consommateurs et contribue à la perception et à l'acceptation de la qualité du produit. En effet, la dégustation est fortement influencée par la couleur du vin, beaucoup plus nettement que d'autres paramètres chimio-sensoriels (Morrot et al., 2001).

En Champagne, on produit des vins blancs à partir des raisins noirs (2/3 environ). Le Pinot noir et le Pinot meunier sont les cépages noirs qui sont autorisés en Champagne pour produire du vin blanc. En Champagne, les cépages à peau noire ont un jus clair, comme les cépages blancs. Si on détache une baie de raisin de la rafle et qu'on écrase délicatement la baie entre deux doigts, les gouttes des jus qui sortent sont translucides. En Champagne, on pratique la vendange manuelle pour éviter d'écraser les baies de raisin avant le pressurage, pour ne permettre aucun contact entre la peau et la pulpe de raisin, au moins au début du cycle de pressurage.



Figure 5 : Le jus issu d'une baie de raisin (Vigneau et al., 2019)

Les composés colorés du raisin sont appelés anthocyanes ou anthocyanines (du grec *anthos* fleur et *kyanos* bleu). Elles se trouvent dans la pellicule et constituent une classe de molécules (Figure 6). Chimiquement, elles font partie de la famille des flavonoïdes, une sous-classe des polyphénols, qui sont des composés benzéniques comportant des groupes hydroxyles.

Depuis plus de trois siècles en Champagne (Godinot, 1718), le but du fractionnement au pressurage est d'obtenir des moûts les plus clairs possibles. Plus on avance dans le cycle de pressurage, plus les moûts deviennent colorés et chargés en anthocyanes, présentant une augmentation de la teinte rouge (A_{520} nm).

Pour éviter cette extraction, les vignerons et les pressuriers doivent prendre des nombreuses précautions qui sont rappelées dans le conseil de vinification, publiés sur l'extranet du Comité Champagne :

Veiller à bien trier la vendange altérée, dont les baies ont très souvent une pellicule dégradée.

Ne pas surcharger les caisses pour éviter les écrasements. Le remplissage des caisses doit être réalisé en laissant un léger creux par rapport au haut de la caisse (5 cm environ).

Réduire au maximum la durée entre la cueillette et le pressurage :

- minimiser le temps d'attente dans les vignes
- avoir un temps de transport le plus court possible
- limiter le temps d'attente de la vendange avant le pressurage

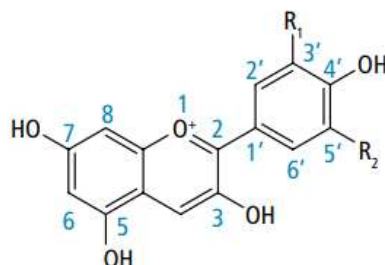


Figure 6 : Structure chimique d'une anthocyane typique du vin.

Malgré toutes ces précautions, pendant le pressurage on a une partie des anthocyanes qui se solubilisent dans le moût en raison du remaniement du marc conduisant à la diffusion des pigments rouges, et parce que plus le pressurage avance, plus les jus extraits proviennent de la zone proche de la pellicule (Figure 7). La figure 8 montre l'évolution de l'ICR (Indice de Couleur Rouge) en fonction du temps au cours du pressurage (Becker-Tonnellier et al., 2020). L'ICR permet une estimation de l'extraction des anthocyanes sur les cépages noirs. Cette méthode s'appuie sur la mesure de l'absorbance à 550 nm d'un moût ou d'un vin, ramené à un pH=1. L'ICR est obtenu par la formule : $ICR = 5 \times A_{520 \text{ nm}}$ (Becker-Tonnellier et al, 2020).

On peut observer une augmentation progressive de la couleur rouge au cours du pressurage avec un saut qualitatif entre la cuvée et la taille (Figure 8). Cette technique consiste à ajouter de l'acide chlorhydrique qui permet d'abaisser le pH à 1 et les sulfites passent alors sous leur forme moléculaire H_2SO_3 non réactive. Cette technique est assez fiable et robuste. La structure et la couleur des anthocyanes changent en fonction du pH. Quand on baisse le pH à 1 unité, toutes les anthocyanes se trouvent sous leur forme flavylum rouge. Sur la figure 9, on peut visualiser l'évolution de l'ICR des moûts en fonction de leur qualité et des années (Becker-Tonnellier et al., 2020). On peut observer qu'il y a une différence importante entre la couleur des tailles et la couleur des cuvées ; pour les tailles, les valeurs de l'ICR augmentent d'environ 40%. La valeur de l'ICR de 2020 est la plus élevée depuis 10 ans, notamment sur les tailles. Ceci traduit la problématique de moûts tachés (Becker-Tonnellier et al., 2020).



Figure 7 : Le fractionnement des jus au pressurage (vins après fermentation alcoolique), (Blanck et al., 1989)

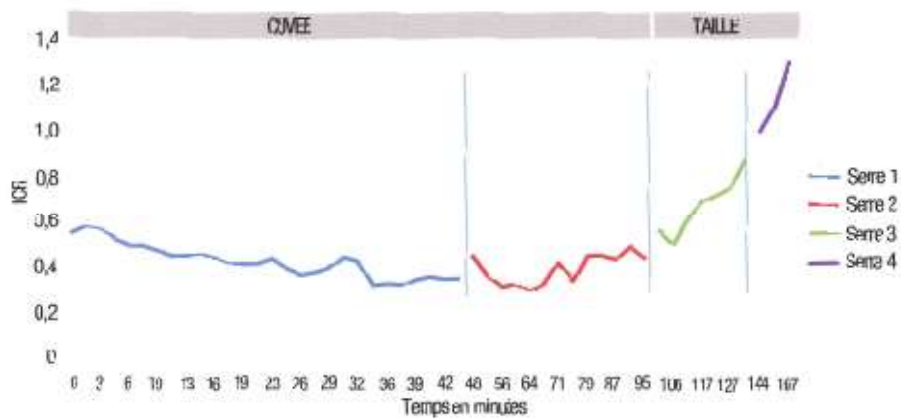


Figure 8 : Evolution de ICR au cours d'un pressurage de Meunier en 2018 (Becker-Tonnellier et al, 2020)

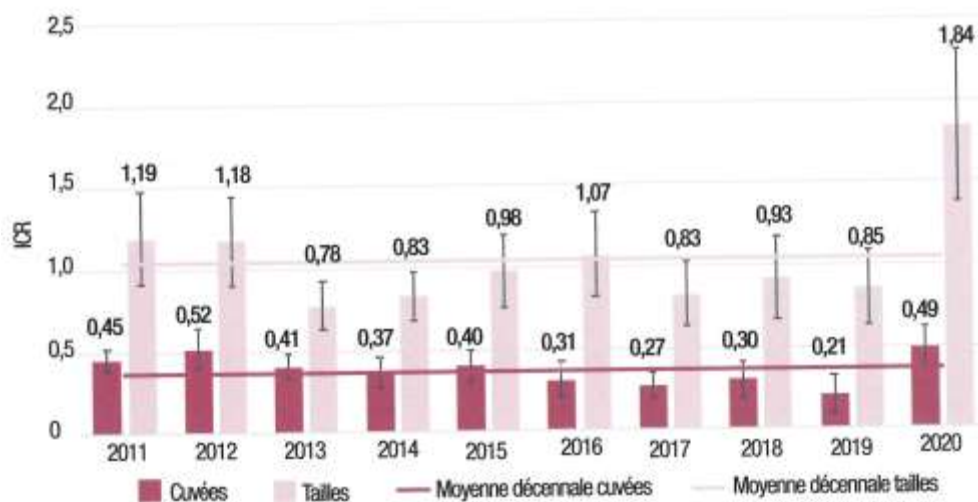


Figure 9 : Evolution de l'ICR moyen des moûts au cours des dix dernières années (Becker-Tonnellier et al., 2020)

4 Oxydation des vins blancs via les polyphénols

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires largement présents dans le règne végétal (Giada, 2013). Ces composés se retrouvent essentiellement dans les parties solides du raisin (pellicule et pépins). Les composés des vins rouges et blancs ont la particularité de réagir avec l'oxygène, sachant que les polyphénols sont les constituants les plus facilement oxydés. Pour les vins rouges, l'oxygène peut apporter des points positifs : stabilisation de la couleur et la réduction de l'astringence ; cependant la qualité des vins blancs est dégradée par l'exposition à l'air (Singleton 1987).

Les réactions d'oxydation impliquant les composés phénoliques modifient les profils chimique et sensoriel des vins. Cette question œnologique est très ancienne. La compréhension de ce mécanisme permettra de mieux prévoir et contrôler le vieillissement du vin.

La réaction d'oxydation est le processus chimique par lequel un électron est retiré d'un atome, ou d'un groupe d'atomes, par des réactions qui peuvent ou non impliquer une addition d'oxygène ou une perte d'hydrogène. L'oxydation des aliments comprend la dégradation des vitamines, des lipides, la perte de valeur nutritive et aussi apporte de mauvais goûts et le brunissement (Lindsay, 1996). L'oxydation d'un vin est associée à une dégradation sensorielle, sauf dans les produits qui vieillissent sous conditions oxydatives où le résultat est essentiel pour la qualité de ce produit, tels que le Madère, le Jerez ou le vin jaune du Jura.

Les composés phénoliques sont les réactifs primaires qui vont être oxydés en présence de l'oxygène. Cette oxydation va déclencher une cascade de transformations chimiques qui va détériorer le vin. Parce que les vins rouges contiennent plus de composés phénoliques que les vins blancs, ils sont mieux à même de tolérer de grandes quantités d'oxygène.

L'éthanol, les particules solides et la température sont les principaux paramètres qui vont influencer la solubilité maximale d'oxygène dans le vin. Un vin totalement saturé en oxygène présente des valeurs comprises entre 6,0 et 8,6 mg/L, à température ambiante et à la pression atmosphérique (Singleton, 1987).

La quantité d'oxygène auquel un vin est exposé est souvent décrite en termes de saturation d'air à température ambiante. Si le vin est plutôt exposé à l'oxygène pur, comme avec la technique de micro-oxygénation, alors la pression partielle plus élevée de ce gaz donne un niveau de saturation environ cinq fois plus élevé qu'avec de l'air. Par rapport à la température ambiante (20°C), la solubilité de l'oxygène augmente d'environ 10 % à des températures d'environ 5 °C. Il doit faire l'objet d'une attention rigoureuse lors de toutes les pratiques dans lesquelles des températures basses sont utilisées, telles que le foulage des raisins blancs ou la stabilisation bitartrique à froid (Singleton, 1987).

Le niveau d'exposition à l'oxygène au cours de la vinification n'est pas anodin. Le pressurage et d'autres pratiques effectuées avec une agitation vigoureuse à l'air libre (solubilisation du sucre ou des produits œnologiques) conduisent à la saturation du vin en oxygène (Bessière et al., 2014).

L'oxydation du vin peut être divisée en oxydation enzymatique et oxydation non enzymatique. **L'oxydation enzymatique se déroule dans le moût de raisin.** Ce mécanisme est en corrélation avec la teneur en hydroxycinnamates, tels que l'acide caféoyltartrique, l'acide paracoumaroyltartrique, et les flavan-3-ols. **L'oxydation non enzymatique**, appelée oxydation chimique du vin, **se déroule dans le vin**, après FA. Les composés oxydés sont les polyphénols

contenant un groupement catéchol ou pyrogallol. Le point commun de ces réactions est la formation des sous-produits nommés quinones (Miura et al., 1998).

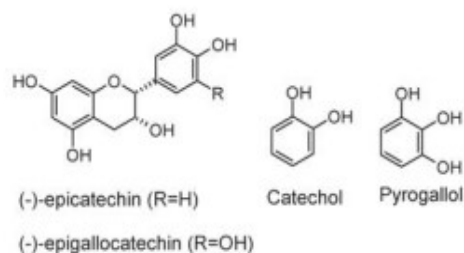


Figure 10 : Les phénols avec les fonctions catéchol et pyrogallol

Les composés phénoliques, dans des conditions de pH élevé, peuvent réagir directement avec l'oxygène. Le caractère faiblement acide des composés phénoliques ($pK_a = 9$ à 10) leur permet de former des anions phénolates qui peuvent réagir avec l'oxygène (Figure10) (Miura et al., 1998).

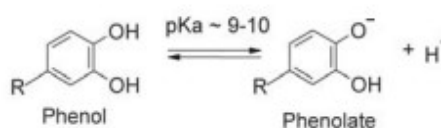


Figure 11 : Equilibre anionique phénol-phénolate

La suppression de l'électron phénolate donne une semi-quinone qui peut donner une quinone et un phénol. À pH modérément élevé ($pH = 7$ à 9), les composés phénoliques avec des unités de pyrogallol, comme la (-)-épigallocatechine, s'oxydent plus facilement que ceux avec de simples substitutions de catéchol (Miura et al., 1998) (figure 11). Cependant, comme le vin est acide et que les composés phénoliques ont un pK_a élevé, seule une petite fraction des composés phénoliques du vin sera déprotonée, ce qui élimine cette voie d'oxydation directe (Singleton 1987 ; Danilewicz, 2003).

4.1 Oxydation enzymatique

L'oxydation enzymatique se produit directement dans le moût de raisin, en présence d'oxygène et d'oxydoréductases. On connaît deux groupes d'enzymes qui sont responsables de l'oxydation du moût : la peroxydase (PDO) (E.C.1.11.1.7) et les polyphénol oxydases (PPO) qui comprennent la tyrosinase (E.C.1.10.3.1) et la laccase (E.C.1.10.3.2) (Li Guo et Wang, 2008 ; Whitaker, 1995). Les PPO comportent dans leur structure du cuivre alors que les PDO contiennent du fer. La tyrosinase est présente dans le moût, alors que la laccase est produite par des moisissures (*Botrytis cinerea*). La tyrosinase présente deux activités, une activité phénol ortho-hydroxylase (crésolase) et une activité catécholase. L'activité crésolase va permettre la conversion d'un monophénol en catéchol par incorporation d'oxygène. La catécholase va oxyder le catéchol en pigment brun (Sánchez-Ferrer et al., 1995). La laccase catalyse l'oxydation de para-hydroquinones en para-benzoquinones. Dans le moût de raisin, le brunissement enzymatique est largement corrélé avec

la teneur en hydroxycinnamates (acide caféoyltartrique et acide para-coumaroyltartrique) et avec flavan-3-ol (Cheynier et al., 1986). Quand les raisins sont pressés, les PPO sont libérées et oxydent rapidement les hydroxycinnamates en benzoquinones. Les benzoquinones produites vont subir une autre réaction, selon leurs propriétés redox et affinités électroniques (Robards et al., 1999) (Figure 12).

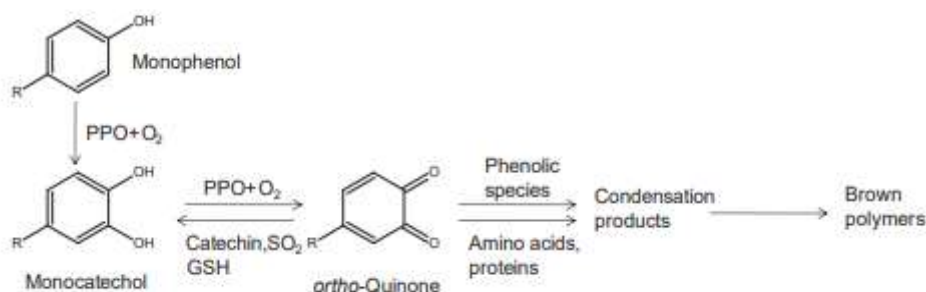


Figure 12 : Mécanisme d'oxydation menant au brunissement dans le moût

Au niveau des moûts, l'oxydation par les ortho-dihydrobenzènes est diminuée par la présence de cystéine (Cys) et le Glutathion (GSH) (Cheynier et Van Hulst, 1988). Le glutathion joue un rôle essentiel dans la prévention de l'oxydation des polyphénols. Quand l'acide caftarique est oxydé par la tyrosinase, le groupement -SH du GSH réagit rapidement avec la quinone formée. La réaction entre la quinone et le GSH génère un composé stable et incolore, nommé GRP (Grape Reaction Product) (Moutounet et al., 2001). Le GRP n'est pas un substrat pour une oxydation ultérieure par la tyrosinase (Salgues et al., 1996). Le GRP est considéré comme un facteur important qui limite le brunissement du moût et empêche la polymérisation des quinones avec les composés phénoliques (Cheynier et al., 1986). Contrairement à la tyrosinase, la laccase oxydera très vite le GRP.

La tyrosinase semble être plus sensible au SO₂ que la laccase (Du Toit et al., 2006). Il a été démontré que lors de l'hydroxygénation du moût blanc, on a une disparition de la tyrosinase et un épuisement des molécules oxydables, ce qui conduit à une diminution du potentiel de brunissement du vin (Li et al., 2008).

Il est bien établi que les moûts plus riches en polyphénols présentent un risque plus important de subir un brunissement oxydatif que les moûts moins riches en composés phénoliques (Dubourdieu et al., 1986; Schneider, 1998; Ribéreau-Gayon et al., 1998, 2004).

4.2 Oxydation non-enzymatique (chimique)

Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation des vins débute par l'oxydation de certains polyphénols et les orthodiphénols (Singleton 1989). Ce mécanisme implique le cycle redox de Fe³⁺/Fe²⁺ et Cu²⁺/Cu⁺. La catalyse de la réaction d'oxydation non-enzymatique est produite notamment par le fer, car il se trouve en quantités plus importantes dans le vin que le cuivre. Les limites légales fixées par l'OIV sont de 10 mg/L pour le fer et de 1 mg/L pour le cuivre (Singleton 1989).

L'ensemble des réactions existantes sont reprises ci-dessous :

- Le fer peut oxyder directement les polyphénols. Pendant l'oxydation, le fer ferrique (Fe^{3+}) est réduit en fer ferreux (Fe^{2+}) par les polyphénols (Figure 13, réaction 4).
- En présence de l'oxygène, le fer ferreux (Fe^{2+}) s'oxyde en fer ferrique (Fe^{3+}). Après, le fer réduit l'oxygène en radical hydroperoxyde (Figure 13, réaction 1).
- Lorsque les composés phénoliques réagissent avec le radical hydroperoxyde, ils forment une semi-quinone et le peroxyde d'hydrogène (Figure 13, réaction 2).
- La vitesse de réaction de chaque composé phénolique dépend de sa capacité à former un radical stable. Les composés contenant un groupe pyrogallol où un groupe catéchol sont les plus faciles à oxyder car le radical hydroperoxyde semi-quinone résultant peut être stabilisé par un deuxième atome d'oxygène. Les composés qui comportent ces groupes fonctionnels sont : l'acide caféique, la catéchine, l'épicatéchine, le gallate d'épicatéchine, l'acide gallique, les proanthocyanidines, les tanins hydrolysables, et la quercétine. Presque tous les polyphénols du vin sont très réactifs vis-à-vis du radical hydroperoxyde (Singleton 1989).
- Les groupes fonctionnels catéchol semblent être les principales espèces réagissant avec le radical hydroperoxyde ; ils forment une semi-quinone, un radical stable, et le peroxyde d'hydrogène.
- La semi-quinone va subir une oxydation et va devenir une quinone (Figure 13, réaction 3).
- L'oxygène est réduit par un radical hydrogène ou un radical hydroperoxyde, formant du peroxyde d'hydrogène.
- Ce peroxyde d'hydrogène va réagir avec le fer ferreux qui va produire un radical hydroxyle (Figure 13, réaction 5).
- Le radical hydroxyle ne va pas réagir qu'avec les composés phénoliques qui sont présents dans le vin, mais avec toutes les substances présentes en solution, et cela proportionnellement à sa concentration (Singleton 1989). Dans un premier temps, nous avons l'alcool qui va interagir avec le radical hydroxyle pour donner l'acétaldéhyde (figure 14).
- Les acides organiques sont aussi oxydés par le radical hydroxyle pour donner des céto-acides. Ce mécanisme peut induire l'oxydation des autres composants dans le vin comme le glycérol, les acides et les sucres. Les composés oxydés à partir de ces molécules vont être des cétones électrophiles et des aldéhydes. Par exemple, les produits de l'oxydation de l'acide tartrique vont être de nombreux aldéhydes, alors que l'acide malique est oxydé en acide pyruvique (Fenton, 1894). Les produits d'oxydation des sucres sont les cétones.

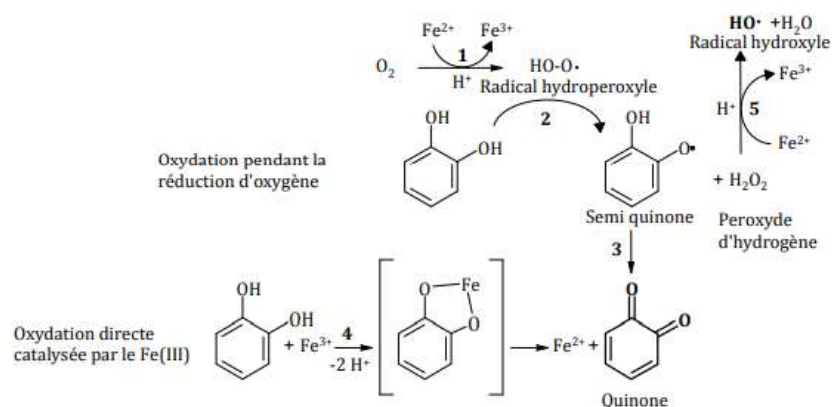


Figure 13 : Mécanisme de l'oxydation non enzymatique (chimique) via le fer

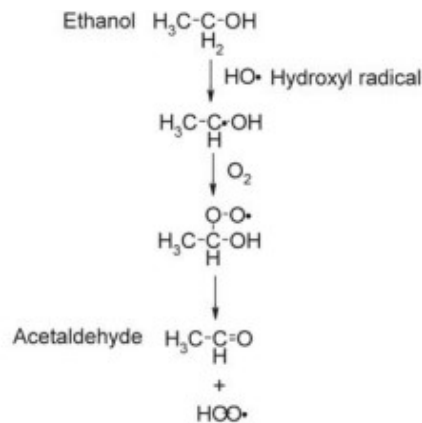


Figure 14 : Oxydation de l'éthanol par le radical hydroxyle

4.3 Impact du SO_2

Le dioxyde de soufre (SO_2) est un additif qui joue un rôle antimicrobien et antioxydant dans le vin (Arapitsas et al., 2018). Lors de l'incorporation du SO_2 dans le moût ou dans le vin, une fraction du SO_2 va rester libre, alors qu'une fraction va se combiner aux sucres, aldéhydes et cétones. Seule la forme active peut assurer une propriété antioxydante et antimicrobienne. Le SO_2 libre, appelé SO_2 actif, est composé de SO_2 moléculaire (Waterhouse et Laurier, 2006 ; Oliveira, 2011). Ajouté dans le moût, le SO_2 permet d'inhiber les oxydases et empêche de ce fait l'oxydation enzymatique (Danilewicz, 2007). Le SO_2 permet d'empêcher la formation du radical hydroxyle par réduction du H_2O_2 , formé par l'oxydation des composés phénoliques. Quand les sulfites se complexent avec les polyphénols, leur capacité antioxydante est plus forte (Danilewicz, 2007).

5 L'impact du vieillissement sur la couleur et sur la teneur en polyphénols des vins blancs

5.1 La couleur

L'un des problèmes importants des vins blancs est la couleur instable au cours du temps, avant ou après la mise en bouteille. Essentiellement, le brunissement des moûts en fin de pressurage est le résultat de l'oxydation des polyphénols en quinones. Les quinones sont des véritables pièges à arômes ; aussi, elles polymérisent les molécules pour former une teinte jaune-typique (Singleton, 1987). En particulier, le brunissement oxydatif est dû aux flavanols (Cheynier et al., 1989 ; Gunata et al., 1987 ; Singleton et al., 1978). Donc, pour produire une Champagne de grande qualité, il est essentiel de limiter l'extraction de composés phénoliques préjudiciables à la stabilité et donc à la qualité future du vin.

Quand la fermentation alcoolique se finie, la teneur en polyphénoloxydase dans le vin diminue. A ce stade-là, l'oxydation chimique des polyphénols, notamment les flavonols (Cheynier et al., 1989 ; Simpson, 1982) et l'auto-oxydation des catéchines (Oszmianski et al., 1996) jouent un rôle important dans le brunissement oxydatif des vins (Singleton, 1987). Une étude menée en 2000 démontre un nouveau processus d'oxydation qui est basé sur la conversion des flavonols en pigments jaunes de xanthylum. Ce pigment est responsable du brunissement/jaunissement oxydatif du vin blanc (Es-Safi et al., 2000). Ce « brunissement »

oxydatif se traduit par une augmentation de l'absorption dans la plage de longueur d'onde de 400-500 nm (Martinez & Whitaker, 1995).

L'exposition à l'oxygène au fil du temps fait que les vins blancs « s'oxydent » ou deviennent plus foncés, puis plus bruns, comme une pomme tranchée (Zafrilla et al., 2003).

Une étude a examiné la couleur de 98 échantillons de vin qui ont été soumis à un vieillissement de deux mois (Angeles et al., 2006). Ces vins ont été élaborés à partir de cépage blanc Zalema qui est exclusivement cultivé dans le "Condado de Huelva", une zone viticole restreinte, située dans le sud-ouest de l'Espagne. Pour l'étude de la couleur dans ce travail, le système CIE-L*a*b* (1976) a été sélectionné. Cette analyse de la couleur a été mise en corrélation avec l'analyse des polyphénols, détectés par chromatographie liquide à haute performance.

La figure 15 montre la répartition des vins regroupés, selon le temps de stockage, dans le plan (a^* /s b^*). Les points de couleur sont représentés par rapport aux axes vert-rouge ($-a^*$ + a^*) et bleu-jaune ($-b^*$ + b^*). On constate que la plupart des échantillons sont situés à l'intérieur d'une zone qui appartient au jaune moyen, avec une très légère tendance au vert (Tableau 1). L'angle de teinte h_{ab} est compris entre 90° et 120° (Angeles et al., 2006). Aussi, ce groupe de vins se situe dans une zone très proche de l'origine de coordonnées, avec de faibles valeurs de chromaticité et une forte proportion de lumière blanche transmise par les échantillons. La qualité la lumière transmise détermine la couleur finale dans la catégorie du jaune-pâle. Pour les autres points, dont presque la totalité présente un vieillissement de douze mois, on peut observer une augmentation de la chromaticité et une diminution de l'angle de teinte. L'augmentation de la chromaticité et la diminution de la luminosité traduisent une évolution de la couleur pendant le vieillissement du vin. Au cours du vieillissement, une évolution des valeurs des a^* et de b^* est observée. La valeur a^* affiche initialement une réduction de 0,86 à 1,47, mais au cours de deux derniers mois du test, les valeurs atteignent 4,07. Cependant, les valeurs de b^* restent pratiquement constantes au cours du vieillissement jusqu'au 12^e mois où il connaît une forte augmentation, atteignant la valeur 7,77. Par conséquent, le résultat global est une augmentation des valeurs de a^* et de b^* , entraînant un changement de la couleur du vin du jaune-pâle au jaune-brun (Angeles et al., 2006).

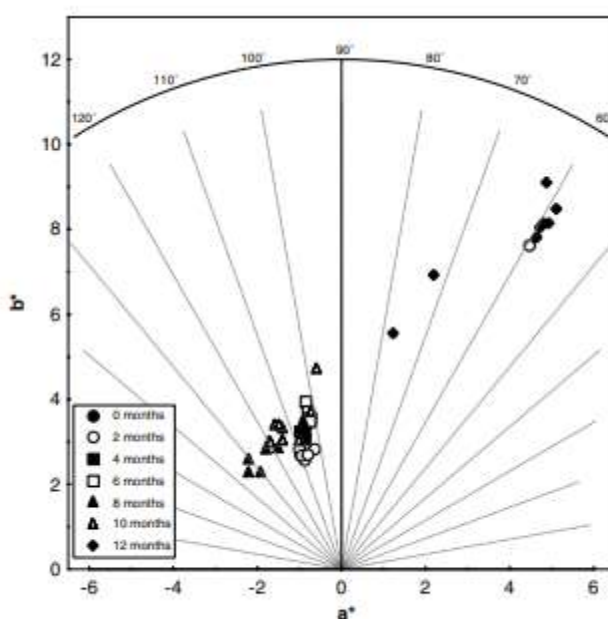


Fig. 1. Colour diagram (a^* , b^*).

Figure 15 : Evolution de la couleur des vins (a^* Vs b^*) au cours du temps de conservation (Angeles et al., 2006).

Tableau 1 : Influence du temps de vieillissement sur les paramètres de couleur (CIELAB) (Angeles et al., 2006).

Source of variation	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}
<i>Storage period (months)</i>					
0	99.76 ^c	-0.86 ^c	3.38 ^c	3.49 ^c	105.71 ^e
2	98.41 ^c	-0.21 ^c	3.32 ^c	3.60 ^c	102.70 ^c
4	98.98 ^c	-0.91 ^c	3.17 ^c	3.29 ^c	107.07 ^c
6	99.28 ^c	-0.77 ^c	3.61 ^c	3.69 ^c	104.11 ^c
8	101.67 ^d	-1.49 ^c	2.45 ^c	2.91 ^c	147.77 ^d
10	99.69 ^c	-1.27 ^c	3.40 ^c	3.67 ^c	112.10 ^c
12	102.95 ^d	4.07 ^d	7.77 ^d	8.81 ^d	63.42 ^f
Significance ^b	***	***	***	***	***

*** : différence très hautement significative avec une valeur $p < 0,001$ selon le test LSD.

5.2 Les polyphénols

Dans des vins espagnols (Angeles et al., 2006), 17 phénols ont été identifiés et quantifiés : des acides hydroxycinnamiques (acide caftarique, le glucoside d'acide p-coumarique, acide fertarique, acide m-coumarique, acide caféique, acide férulique, acide p-coumarique, l'acide m-coumarique, caféate d'éthyle, p-coumarate d'éthyle), acides benzoïques (acide p-hydroxybenzoïque, gallate d'éthyle), des flavonoïdes (catéchine, rutine), du tyrosol, ainsi qu'un composé inconnu (composé 1) présentant un spectre d'absorption similaire à celui de l'acide p-hydroxybenzoïque. Le tableau 2 montre la moyenne des composés phénoliques contenus dans ces vins blancs lors du vieillissement.

Pendant le vieillissement du vin, une diminution significative des polyphénols totaux est notée (Beníteza et al., 2002) dans les 4 derniers mois, et est parfaitement liée à l'évolution de la couleur. La concentration des composés phénoliques diminue au cours du temps, à l'exception du tyrosol, de l'acide caféique, de l'acide férulique, de l'acide p-coumarique et du composé 1. Au cours du vieillissement, des polyphénols peuvent subir des modifications dues à l'hydrolyse, l'oxydation et aux complexations (Zafrilla et al., 2003). La lumière et la température sont d'autres facteurs qui peuvent influencer la modification chimique des composés phénoliques. Après deux mois de vieillissement en bouteilles, les échantillons présentent une forte diminution en composés polyphénoliques par rapport aux valeurs initiales. On peut remarquer que l'acide caftarique, l'acide m-coumarique et le caféate d'éthyle sont des composés qui présentent une réduction plus prononcée que les autres polyphénols identifiés (14,67-9,32 ; 0,58-0,28 et 0,69-0,42 mg/L respectivement). Une diminution de catéchine est également observée pendant les deux derniers mois. La valeur initiale dans le vin est de 1,42 mg/L, alors qu'après 12 mois de vieillissement la catéchine n'est pas identifiée (Angeles et al., 2006). Selon Simpson (1982), il y a une forte corrélation entre le processus du brunissement oxydatif et la teneur en catéchine, parce que les flavan-3-ols peuvent subir une oxydation et après une polymérisation qui est parfaitement liée à l'évolution de la couleur. L'évolution des concentrations de glucoside d'acide coumarique, de l'acide p-hydroxybenzoïque et du gallate d'éthyle semble être similaire (Angeles et al., 2006). Les concentrations de ses composés diminuent au cours du vieillissement du vin, jusqu'à huitième mois. En ce qui concerne l'acide fertarique, on observe une diminution de concentration au cours du vieillissement ; à partir du sixième mois on a une augmentation des concentrations. Les teneurs en acide m-coumarique et en acide p-coumarique diminuent également jusqu'au sixième mois. Après six mois, les valeurs restent stables. La rutine va diminuer très vite pendant le

vieillessement ; à partir du quatrième mois elle n'est pas détectable dans le vin (Angeles et al., 2006).

Tableau 2 : L'influence du vieillissement sur les composés phénoliques (mg/L) (Angeles et al, 2006).

Source of variation	Total polyphenols	Caftaric acid	Coutaric acid glucoside	<i>p</i> -Coutaric acid	Tyrosol	<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	Catechin	<i>m</i> -Coutaric acid	Fertaric acid
<i>Storage period (months)</i>									
0	231.05 ^c	14.67 ^c	1.44 ^c	0.76 ^c	22.60 ^f	1.16 ^c	1.42 ^c	0.58 ^c	1.19 ^f
2	220.00 ^c	11.14 ^c	1.59 ^c	1.83 ^d	8.88 ^d	1.25 ^c	1.30 ^c	0.56 ^{cd}	0.95 ^c
4	244.80 ^d	11.11 ^c	0.56 ^d	1.09 ^d	11.01 ^d	0.72 ^{cd}	1.52 ^c	0.65 ^d	0.93 ^c
6	234.86 ^d	8.33 ^d	0.44 ^d	0.95 ^c	10.78 ^d	0.31 ^c	1.02 ^c	0.32 ^c	0.64 ^d
8	228.60 ^c	8.33 ^d	0.33 ^d	1.36 ^c	10.40 ^d	0.26 ^c	0.98 ^c	0.36 ^c	0.71 ^d
10	216.41 ^c	8.21 ^d	0.37 ^d	1.04 ^c	11.20 ^d	0.41 ^c	1.31 ^c	0.33 ^c	0.68 ^d
12	216.51 ^c	9.32 ^d	0.47 ^d	1.61 ^c	13.21 ^e	0.79 ^{cd}	nd	0.28 ^c	0.85 ^{cd}
Significance ^b	***	***	**	*	*	***	***	***	***
Source of variation	Caffeic acid	Ethyl galate	Ferulic acid	Compound 1	<i>p</i> -Coumaric acid	<i>m</i> -Coumaric acid	Ethyl caffeate	Ethyl <i>p</i> -coumarate	Rutin
<i>Storage period (months)</i>									
0	0.92 ^c	1.73 ^c	0.54 ^c	199.49 ^c	0.06	0.12 ^c	0.69 ^c	0.13 ^c	0.84 ^d
2	1.85 ^c	1.35 ^c	0.76 ^c	189.12 ^c	0.20	0.53 ^d	0.76 ^d	0.36 ^d	0.82 ^c
4	2.51 ^d	1.17 ^d	1.11 ^d	202.44 ^c	0.41	0.28 ^d	0.65 ^c	0.28 ^{cd}	0.75 ^d
6	1.52 ^d	0.99 ^d	0.87 ^{cd}	159.67 ^d	0.30	0.15 ^c	0.53 ^c	0.16 ^{cd}	nd
8	2.19 ^c	1.01 ^d	0.97 ^{cd}	163.72 ^d	0.37	0.21 ^c	0.56 ^c	0.17 ^d	nd
10	2.08 ^c	1.10 ^d	0.91 ^{cd}	162.20 ^d	0.77	0.20 ^c	0.57 ^c	0.17 ^d	nd
12	2.39 ^c	1.22 ^d	2.00 ^c	218.48 ^c	0.20	0.18 ^c	0.42 ^c	0.15 ^d	nd
Significance ^b	**	***	***	***	ns	***	***	***	**

*, **, *** : différences significatives, hautement significatives et très hautement significatives pour des probabilités de différenciation respectivement de $p < 0,05$, $p < 0,01$ et $p < 0,001$, selon le test LSD.

5.3 L'influence de l'oxydation des polyphénols sur les arômes de vieillissement des vins

L'oxydation des polyphénols du vin est associée à la formation des composés carbonylés. Les principaux composés carbonylés qui sont considérés comme marqueurs de vieillissement oxydatif des vins blancs sont le phénylacétaldéhyde et le méthional. Ces aldéhydes sont formés à partir de la dégradation des acides aminés avec les composés carbonylés (Annexe 2). Il y a une hypothèse qui permet d'expliquer que les polyphénols sont impliqués dans la formation du sotolon (3-hydroxy-4,5-diméthyl-2-(5H)-furanone). Cette hypothèse s'explique par le fait que la réaction d'aldolisation de l'acétaldéhyde et de l'acide α -cétobutyrique est une voie possible de la formation du sotolon. Le sotolon est un hétérocycle volatil possédant une intense odeur de curry et de noix dont la contribution à l'arôme de vieillissement défectueux (lorsqu'il n'est pas recherché) des vins blancs secs est aujourd'hui clairement établie (Escudero et al., 2000).

Aujourd'hui, encore très peu d'études concernent l'impact sensoriel des polyphénols sur l'arôme des vins. Cependant, on peut trouver plusieurs études permettant de comprendre l'influence de l'oxydation des polyphénols et des thiols volatils sur l'arôme des vins issus du Sauvignon (Nikolantonaki, 2010). Le Sauvignon est un cépage qui comporte dans sa composition beaucoup des thiols variétaux qui, lors de la fermentation alcoolique, donnent aux vins des arômes spécifiques d'agrumes, de pipi de chat, de bourgeon de cassis. Dans cette étude, il est démontré que certains polyphénols, comme la (+)-catéchine et la (-)-épicatechine, accélèrent la diminution de la teneur en 3SH(3-sulfanylhéxanal-1-ol) (Nikolantonaki, 2010). Cette oxydation entraîne une perte importante des arômes variétaux des vins issus de Sauvignon (Annexe 1). Néanmoins, nous ne pouvons pas nous référer à ces résultats pour notre étude, car les vins qu'on analyse proviennent du Pinot noir, dont la composition en molécules aromatiques soufrées est très différente de celles du Sauvignon.

6 Propriétés antioxydantes des vins

La capacité antioxydante est fortement dépendante de la composition phénolique et de la présence des composés soufrés dans le vin. Les polyphénols présentent un pouvoir antioxydant important. Leur rôle antioxydant dépend en grande partie de l'interaction de ces composés avec l'oxygène par la voie d'oxydoréduction. Pendant le processus d'oxydation, les polyphénols subissent une délocalisation électronique. En effet, le cycle phénolique est considéré comme un très bon donneur d'électrons, c'est-à-dire réducteur (Popovici, 2009). De plus, le SO₂, l'acide ascorbique et glutathion et la cystéine sont aussi des composés antioxydants (Romanet et al. 2019). Cependant leur concentration dans le vin est de l'ordre de la dizaine de mg/L contre plusieurs centaines de mg/L pour les polyphénols. Le glutathion est naturellement présent dans le moût et peut être produit par les levures lors de la fermentation alcoolique (Park et al., 2000). Le glutathion, comme les composés phénoliques, est un bon réducteur. Le glutathion peut agir directement avec l'oxygène, de cette façon, il protège les arômes du vieillissement prématuré (Park et al., 2000).

Ce phénomène antioxydant est plus étudié en relation avec l'impact positif sur la santé humaine, car les polyphénols peuvent piéger les radicaux libres (Artero et al., 2015). Les antioxydants stoppent la réaction d'oxydation en chaîne et empêchent l'oxydation d'autres molécules du vin. En réalité, les polyphénols s'oxydent en premier, se polymérisent et après ce condensent en créant un brunissement oxydatif qui confère au vin une couleur jaune plus soutenue que désirée pour les vins de Champagne. Ce phénomène de brunissement diminue la capacité antioxydante du vin, car l'activité antiradicalaire des polyphénols diminue (Rossi et Singleton, 1966). En effet, plus on a des polyphénols dans le vin blanc, plus le vin est susceptible à s'oxyder. Comme nous l'avons vu dans l'étude de Angeles et al. (2006), la présence des polyphénols dans les vins blancs peut induire un brunissement des vins au cours du vieillissement.

L'élaboration d'un Champagne réside en particulier dans la gestion du potentiel de garde. Pour cela, pour les vins de Champagne, on essaie d'extraire le moins de composés phénoliques possibles, pour obtenir des vins clairs, puis des vins mousseux avec un long potentiel de garde. De plus, en Champagne, on pratique l'hyperoxygénation, une pratique qui consiste à oxyder les moûts avec des doses importantes d'oxygène de l'ordre 40 mg/L afin d'éliminer une partie des polyphénols des moûts (Cheynier et al., 1989). Une étude menée par Remy Romanet (2019), montre que les vins issus des moûts qui ont subi une hyperoxygénation présentent un pouvoir antioxydant plus faible que les vins sans ce traitement. Cela s'explique par le fait que les polyphénols précipitent au fond de la cuve.

En Champagne, les vins de cuvées sont considérés comme les vins qui présentent une qualité supérieure par rapport aux vins de taille. Cependant, les tailles présentent des quantités plus importantes en polyphénols qui pourraient présenter des propriétés antioxydantes. Toutefois, ces polyphénols contribuent à la production de molécules qui sont des marqueurs d'oxydation sensorielle.

Une analyse a été réalisée à IUVV de Dijon pour comprendre les propriétés antioxydantes des vins.

7 Matériels et méthodes

7.1 Prélèvements des jus issus des différents fractionnements

Durant la vendange 2021, les jus furent prélevés au cours du cycle de pressurage dans deux coopératives : Champagne Chassenay d'Arce (Ville-sur-Arce, 10) et Champagne Palmer & Co (site de Mailly-Champagne, 51), sur des pressoirs de 12000 kg et de 8000 kg. Les moûts ont été obtenus à partir du Pinot noir.

Les jus ont été collectés au cours du chargement des grappes de raisin dans le pressoir (auto-pressurage) et au début et à la fin de chaque serre (Figure 16). Les moûts ont été prélevés dans des bouteilles de 1,5 L (moûts sulfités) et de 50 cl (moûts non sulfités). Les sulfitages des jus ont été réalisés en adaptant l'ajout (de 4 à 9 g/hL de SO₂) pour éviter ou limiter au mieux la casse oxydasique. Le volume écoulé cumulé lors de chaque prélèvement a été calculé en % selon les volumes autorisés en Champagne (Figure 17).

Les décalages observés dans les pourcentages de jus extraits, notamment en fin de serre 1, sont dus au fait que les prélèvements ont été réalisés à des paliers différents entre le centre de Mailly-Champagne (Palmer) et le centre de Ville-sur-Arce (Chassenay) (Figure 17).

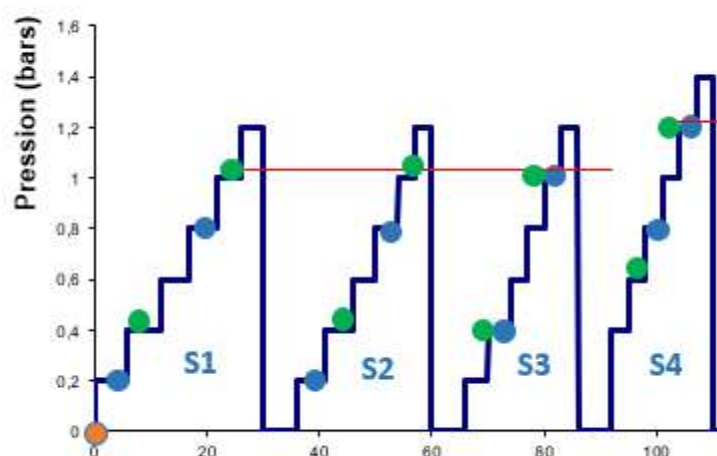


Figure 16 : Cycle de pressurage pour le pressoir de Chassenay, ● - jus d'autopressurage, ● - jus prélevés à différentes pressions pour les Pressoirs (Chass 1 et Chass 2), ● - jus prélevés à différentes pressions pour les Pressoirs (Mailly 1 et Mailly 2)

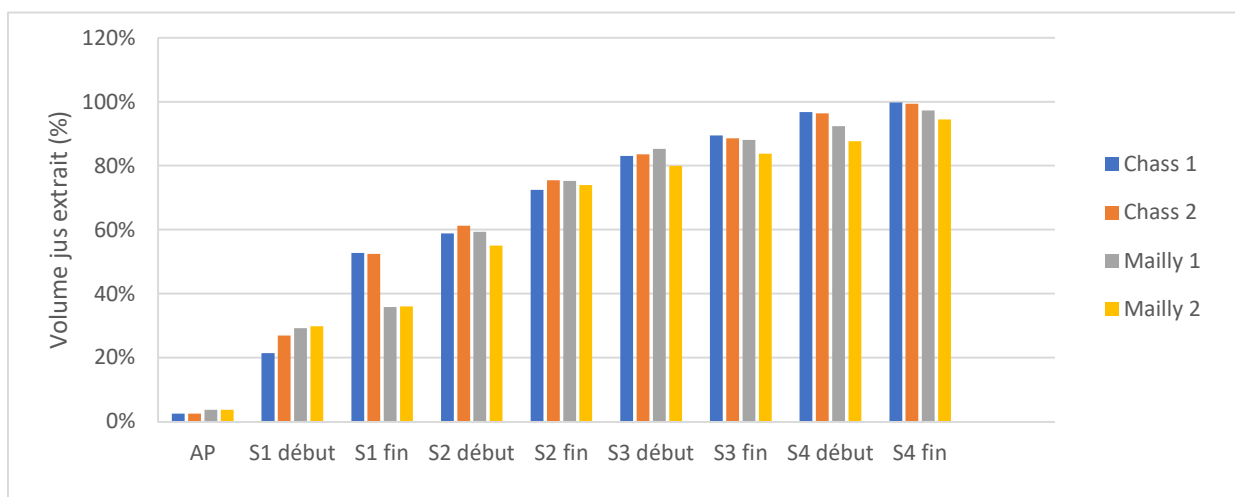


Figure 17 : Volume écoulés cumulés des points de prélèvements des moûts au cours du fractionnement au pressurage

Les moûts ont été ensemencés avec une levure *Saccharomyces cerevisiae* (18-2007). La fermentation a eu lieu dans une chambre climatisée à 20 °C. Après la fermentation alcoolique, les modalités avec sulfites ont été resulfitées avec du bisulfite de potassium aux mêmes doses que celles utilisées sur moût.

7.2 Les analyses courantes

Les méthodes d'analyses courantes utilisées sont les méthodes de référence recommandées par le Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts (OIV, 2016).

Les paramètres des moûts et des vins tels que le pH, l'acidité totale, les acides malique et tartrique, le TAV, l'acide gluconique, les composés azotés fermentescibles (azote ammoniacal et azote alpha aminé, et leur somme - azote assimilable par la levure), ont été déterminés au laboratoire d'analyse de l'IOC à Cormontreuil. La mesure de la conductivité a été réalisée sur les moûts via un conductimètre.

7.3 Analyse de la couleur par la Méthode OIV-MA-AS2-11

7.3.1 Principe :

La couleur de vin est un élément important que le consommateur peut apprécier pendant une dégustation. La couleur est une sensation produit par un rayonnement qu'on perçoit visuellement sur la surface d'un objet. On a une forte corrélation entre la lumière et la couleur. Selon le type de lumière (l'illuminant ou le stimulus lumineux), on va percevoir des couleurs différentes. Le vin absorbe une partie de la lumière (rayons incidents) et réfléchit dans l'espace des rayons diffus que sont captés par l'œil. L'observateur éprouve la sensation de la couleur (Méthode OIV-MA-AS2-11).

7.3.2 Méthode : Détermination des caractéristiques chromatiques selon Cielab

La couleur est définie par trois attributs : sa teinte, sa luminosité (ou luminance) et son chromaticisme.

La teinte désigne la couleur : rouge, jaune, vert ou bleu. La luminosité permet de définir si le vin est plus ou moins lumineux. Le chromaticisme est un attribut qui permet d'identifier l'intensité de la couleur. L'exploitation des trois concepts permet d'identifier les multiples nuances de couleur des vins.

Les caractéristiques chromatiques d'un vin sont définies par les coordonnées colorimétriques : L^* désigne la clarté ($L^* = 0$ noir et $L^* = 100$ incolore), a^* désigne la composante de couleur rouge/vert ($a^* > 0$ rouge, $a^* < 0$ vert) et b^* la composante de couleur jaune/bleu ($b^* > 0$ jaune, $b^* < 0$ bleu), et par grandeur dérivée, on peut calculer la chroma (C^*_{ab}) et le ton (h_{ab}).

Pour effectuer cette analyse, on utilise un spectrophotomètre LICO 960, permettant d'effectuer des mesures avec une longueur d'onde de transmittance comprise entre 300 et 800 nm, avec illuminant D65 et observateur à 10° . Le trajet optique utilisé est de 10 mm, qui est un trajet optique conseillé pour les vins blancs et rosés.

Les coordonnées colorimétriques ($L^* a^* b^*$) sont réalisées par l'appareil, alors que les grandeurs dérivées sont obtenues par les formules suivantes :

Chroma : Le symbole Chroma est C^*_{ab} , défini par la fonction mathématique suivante

$$C^*_{ab} = \sqrt{a^2 + b^2}$$

Ton (l'angle de teinte) : Le symbole du ton est h_{ab} , son unité est le degré sexagésimal ($^\circ$) et il est défini par la fonction mathématique suivante.

$$h_{ab} = \text{tg}^{-1} (b^* / a^*)$$

7.4 Analyse des propriétés antioxydantes par la méthode du DPPH

7.4.1 Principe :

La méthode DPPH est basée sur l'utilisation d'un radical stable 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyl comme le radical cible permettant de classer les échantillons en fonction de leur capacité à réduire cette molécule par échange de proton ou d'électrons (Popovici, 2009). Le DPPH a une couleur violette, mais lors de la réduction la couleur devient jaune. Cette réaction peut être analysée par spectrophotométrie dans la gamme de 515-525 nm. Cependant, certaines études ont montré l'absence de corrélation entre la décoloration du DPPH et la concentration du substrat (Prior et al 2005). Afin d'obtenir une meilleure linéarité, un logiciel statistique a été développé par Locatelli et al. (2009) en utilisant différents modèles de régression (exemple Figure 18). Dans le but de rester dans la plage linéaire, la détermination l'EC₂₀, représentant la quantité d'antioxydant nécessaire pour diminuer la concentration initiale de DPPH de 20 %, a été proposée (Carmona-Jiménez et al., 2014). Le DPPH permet d'analyser les composés hydrophobes, tels que les polyphénols, ainsi que les composés hydrophiles, dont les composés soufrés (SO₂, GSH, cystéine).

7.4.2 Méthode :

Pour permettre d'analyser les composés phénoliques, ainsi que les composés hydrophiles (composés soufrés), la solution de DPPH à 25 mg/L est préparée dans un mélange composé de 40% de tampon citrate phosphate et de 60% de méthanol. Pour obtenir un pH final à 3,6, le tampon est préparé à partir d'acide citrique à 0,1 M et de phosphate dibasique à 0,2 M. Cette expérimentation est réalisée dans une boîte à gants purgée à l'azote, pour créer une atmosphère inerte pour empêcher les réactions d'oxydation dues à l'oxygène de l'air. 100 μ L de la solution à analyser sont ajoutés à 3,9 mL de la solution DPPH tamponnée. Les échantillons sont incubés 4 h à l'obscurité ; après l'absorbance à 525 nm est mesurée (Romanet, 2019)

Pour diminuer la concentration du DPPH de 20%, chaque échantillon est analysé à plusieurs quantités (μ L) qui est noté EC₂₀. Pour cela, les volumes de vin varient de 0 à 100 μ L puis compléter à 100 μ L avec de l'eau sont ajoutés à la solution de DPPH. Les résultats sont normalisés par calcul du volume normalisé $V_{norm} = V * \frac{[DPPH]_{th}}{[DPPH]_{ex}}$. V_{norm} le volume de vin normalisé, V le volume de vin ajouté (μ L), $[DPPH]_{exp}$ la concentration en DPPH expérimentale et $[DPPH]_{th}$ la concentration de DPPH théorique fixée à 25mg/L. L'absorbance mesurée (Abs) est normée (Abs%) par rapport à l'absorbance d'un blanc (eau) tel que : $Abs\% = \frac{Abs}{Abs\ Blanc} * 100$, puis tracée en fonction de V_{norm} . Le SO₂ étant un composé antioxydant et réagissant avec le DPPH, avant analyse 5 mL de vin sont désulfités par bullage au N₂ pendant 5 minutes, afin de ne pas considérer la quantité de SO₂ libre dans l'analyse de la capacité antioxydante (Romanet, 2019). Les analyses ont été faites en duplicata compte-tenu de la forte répétabilité des mesures (Romanet, 2019).

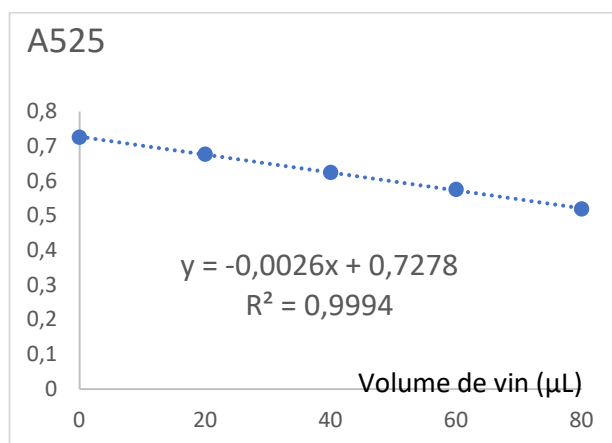


Figure 18 : Résultat obtenu pour l'analyse de la capacité antioxydante du vin d'autopressurage du pressoir Chassenay 1 par DPPH. La droite bleu représente la droite de régression.

7.5 Identification et quantification des polyphénols par HPLC-UV/Visible couplée à la spectrophotométrie de masse

7.5.1 Principe :

La technique HPLC-MS désigne la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse. Il s'agit d'une technique analytique combinant à la fois les performances de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse. L'objectif est d'identifier ou de quantifier précisément de nombreuses substances organiques. Deux blocs principaux composent une unité HPLC-MS : un chromatographe en phase liquide et un spectromètre de

masse. Cependant, la spectrométrie de masse et la chromatographie liquide ne sont apparemment pas compatibles, car la spectrométrie de masse nécessite un vide ultra poussé lorsque la HPLC fonctionne à haute pression. L'incompatibilité *a priori* de la combinaison des deux techniques est idéalement illustrée par la figure. Cette image appelée "LC-MS - the marriage between the bird and the fish" a été proposée pour la première fois par le professeur P. Arpino puis retravaillé par E. Potyrala (Basco G.L 2010) (figure 19) .

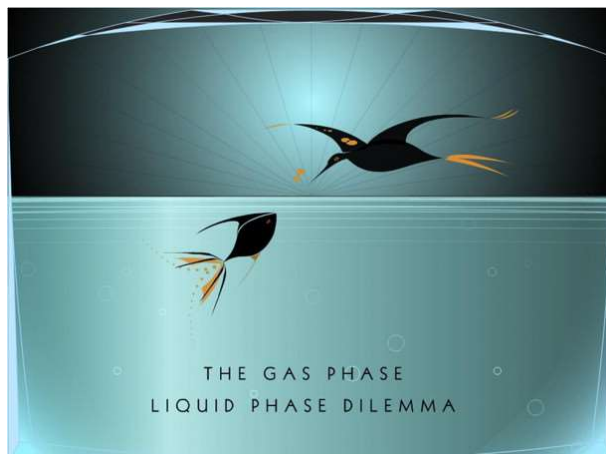


Figure 19 :LC-MS - the « Marriage » between the bird and the fish (Basco G.L 2010).

L'échantillon à analyser doit être le plus homogène et le plus représentatif possible. Dans notre cas, tous les échantillons de vins ont été filtrés avec une membrane de 0,45 μm . Les analyses ont été effectués en duplicata. L'échantillon à analyser est injecté puis est transporté par le système chromatographique. Les composés à séparer sont mis en solution dans un solvant. Ces composés sont pompés sous haute pression par la phase mobile (éluant). Ensuite, ces composés interagissent avec la phase stationnaire qui est appelée la colonne chromatographique. Les molécules se séparent selon la vitesse de migration à travers la colonne, ce qui provoque une séparation. La grande variété de combinaisons de phase stationnaire et de phase mobile permet de personnaliser une séparation en fonction des solutions.

La spectrométrie de masse est une méthode de détection qui repose sur le rapport masse/charge d'un composé préalablement séparé par une chromatographie liquide haute performance. Par suite de la séparation chromatographique, les molécules sont ionisées par une source d'énergie. La source d'ions fait migrer ensuite sous vide les ions qui existent en solution liquide dans la phase gazeuse. La source d'ions convertit et fragmente les molécules de l'échantillon neutres en ions en phase gazeuse qui sont envoyés à l'analyseur de masse. Tandis que l'analyseur de masse applique les champs électriques et magnétiques pour trier les ions en fonction de leur masse, le détecteur mesure et amplifie le courant ionique pour calculer l'abondance de chaque ion résolu en masse. Afin de générer un spectre de masse qu'un œil humain peut facilement reconnaître, le système de données enregistre, traite, stocke et affiche les données dans un ordinateur (Dass, 2007) (Figure 20).

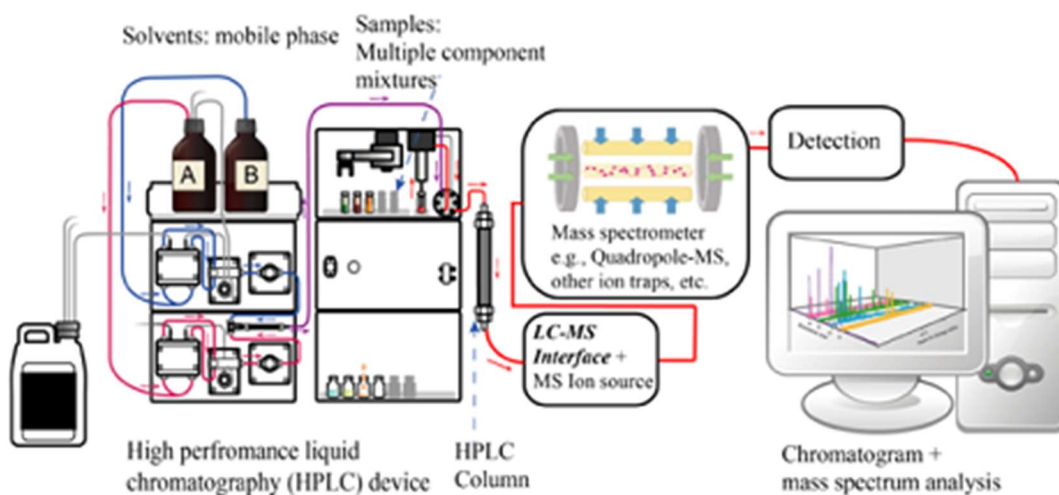


Figure 20 : Schéma d'un système LC-MS (www.technologynetworks.com).

7.5.2 Méthode :

L'identification et la quantification des anthocyanes, des acides phénols et des flavanols (catéchine, épicatechine) ont été réalisées par UPLC-DAD-MS-QTOF. Le système UPLC-DAD-ESI-Qtof utilisé est un système de chromatographie liquide Agilent 1290 Infinity composé d'une pompe binaire (1290 Infinity), d'un compartiment à colonne à thermostat (1290 Infinity Thermostatted Column Compartment), d'un injecteur d'échantillon (1290 Infinity Autosampler) et d'un détecteur à barrette de diodes (1290 Infinity Diode-Array Detector) couplé à une spectrométrie de masse ESI-Q-TOF (Agilent 6530 Accurate Mass).

La séparation chromatographique est effectuée sur une colonne Eclipse Plus C-18 (2,1 x 100 mm, 1,8 μm , Agilent, France). Les solvants utilisés sur ce système sont les suivants : de l'eau acidifiée avec de l'acide formique à 0,1 % pour solvant A et du méthanol acidifié avec de l'acide formique à 0,1 % pour solvant B, avec un débit de 0,3 ml/min. Les conditions du spectromètre de masse ESI-Q-TOF étaient les suivantes : l'ionisateur était en mode négatif, la température et le débit de gaz étaient de 300°C et de 9 L/min respectivement ; la température et le débit de gaz de gainage étaient de 350°C et de 11 L/min respectivement et la tension capillaire était de 3500 V. Le fragmenteur était fixé à 200 V.

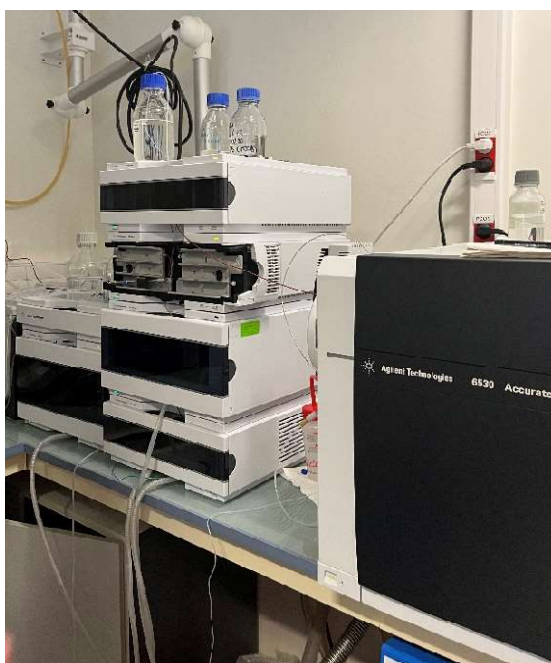


Photo personnelle : Système UPLC-DAD-MS-QTOF

Temps (min)	0	0,50	30	35	40	42
% A	100	100	0	0	90	90
% B	0	0	40	100	100	0

Tableau 3 : Gradient d'élution des solvants pour la séparation par UPLC-DAD-MS-Qtof.

Pour identifier les acides phénols et des flavanols, une gamme d'étalonnage a été réalisée avec l'acide caféique pour les acides phénols et la catéchine, et l'épicatéchine. Les concentrations des échantillons ont été déterminées à partir de l'aire de l'ion moléculaire obtenu en spectrométrie de masse et de l'équation de régression. Les résultats sont exprimés en mg/L, en équivalents acide caféique pour les acides phénols ou en mg/L pour la catéchine, et l'épicatéchine.

Pour identifier les anthocyanes, une gamme d'étalonnage a été réalisée avec 6 concentrations (1, 5, 10, 25, 50, 150 mg/L) de malvidine-3-*O*-glucoside. Les concentrations des échantillons ont été déterminées à partir de l'équation de régression et les résultats sont exprimés en mg/L, en équivalents de malvidine-3-*O*-glucoside.

7.5.3 Test statistique

Afin d'avoir une vision plus claire sur nos résultats, nous avons effectué un Test de Corrélations de Pearson. Le coefficient de Pearson (r) est un indice reflétant une relation linéaire entre deux variables continues. Le coefficient de corrélation varie entre -1 et +1, 0 reflétant une relation nulle entre les deux variables, une valeur négative (corrélation négative) signifiant que lorsqu'une de la variable augmente, l'autre diminue ; tandis qu'une valeur positive (corrélation positive) indique

que les deux variables varient ensemble dans le même sens. Ce test a été effectué pour voir quelles sont les corrélations entre les paramètres des moûts et les paramètres des vins. Le test a été réalisé via XLSTAT.

8 Analyse des resultats :

8.1 Analyse des moûts

8.1.1 Impact du fractionnement au pressurage sur les paramètres oenologieque des moûts :

L'acidité totale initiale des moûts varie de 8,7 à 10,2 g H₂SO₄/L (Figure 21). L'acidité totale des moûts atteint un maximum au début de la S1, pour les deux pressoirs Mailly (8,7 g/L H₂SO₄), et en fin de S1 avec un maximum de 10,1 et 10,2 g/L H₂SO₄ pour respectivement les pressoirs Chass 1 et Chass 2. (Figure 21). Avec l'avancement en pressurage, les valeurs de l'acidité totale diminuent pour atteindre des valeurs minimales à la fin de la S4 entre 6,4 et 7,8 g/L H₂SO₄. Le premier saut analytique, qui permet d'enregistrer un changement de la qualité des moûts, se situe au début de la S2 pour tous les échantillons de la série Chass 1 et Chass 2 et en début de la S3 pour les échantillons Mailly 1 et Mailly 2. Par exemple, pour les échantillons Chass 1, Chass 2 l'acidité totale entre le début de la S1 et le début de la S2 présente une différence de 10 %. De même pour les échantillons Mailly 1 et Mailly 2, la différence d'acidité entre le début de la S1 et le début de la S3 est de 17%. On peut noter donc qu'à partir du début de la S2 (pour Chass 1 et Chass 2) et du début de la S3 (pour Mailly 1 et Mailly 2) la qualité des moûts change en raison de cette perte d'acidité. L'acidité totale est un paramètre qui permet d'entrevoir des éventuels problèmes tels que les contaminations et altérations dues aux micro-organismes. Les principaux acides organiques sont l'acide tartrique et l'acide malique. L'acide tartrique est considéré l'acide majoritaire dans les jus de raisin. Sur la figure 22, nous pouvons observer que l'acide tartrique présente des valeurs plus importantes au début du pressurage (S1) qui varient entre 6,4 et 7,1 mg/L. Cependant, on observe que trois séries d'échantillons montrent un phénomène particulier. Une augmentation marquée de la teneur en acide tartrique est observée entre le moût de l'AP et celui de la S1 (Figure 22). Cette augmentation est surprenante là aussi. Une dilution par l'eau résiduelle du processus de nettoyage ou par l'eau de pluie pourrait partiellement expliquer cette valeur. Néanmoins, on observe ce même phénomène sur des petits pressoirs de 6 kg sans eau de lavage et avec des grappes sans humidité. À la fin du cycle du pressurage, les valeurs d'acide tartrique (S4) se situent entre 5,2 et 6 mg/L. Entre la S1 et la S4 on enregistre une diminution en acide tartrique de 17%, 13%, 14% et de 18%, qui correspondent à Chass 1, Chass 2, Mailly 1 et respectivement au Mailly 2.

Pour l'année 2021, on enregistre en début de pressurage des valeurs très importantes en acide malique qui varient entre 10,5 et 11,8 mg/L selon le pressoir. À la fin du pressurage (S4), la teneur en acide malique se situe entre 8,5 et 10 mg/L (Figure 23). Cependant, dans les années fraîches avec des raisins dont la maturité n'est pas encore atteinte, la teneur en acide malique est plus élevée. A l'inverse, dans les années chaudes et ensoleillées, elle est plus faible.

Le pH des moûts présente une tendance marquée à la hausse au cours du fractionnement au pressurage de la S1 à la fin du pressurage (Figure 24). Les valeurs du pH en début de la S1 se situe dans la gamme de 3 à 3,1, alors qu'à la fin du cycle de pressurage (S4) les valeurs de pH varient de 3,27 et 3,32. A l'inverse, comme nous l'avons décrit ci-dessus, la teneur en acides malique et tartrique des moûts montre une tendance à la diminution de la S1 à la fin du pressurage (S4) (Figure

22 et 23) tout comme l'acidité totale des moûts (Figure 21). Cette évolution du pH est due à la diminution des acides organiques. Cela entraîne une diminution des protons H^+ dans le milieu et donc une augmentation du pH.

L'azote assimilable est constitué d'azote ammoniacal (NH_4^+) et de l'azote alpha aminé ($\alpha-NH_2$). L'azote est un facteur clef pour la multiplication et l'activité physiologique des levures pendant la fermentation alcoolique (Grantes et al, 2006). Sur la figure 25, nous pouvons observer que les valeurs en azote assimilable sont comprises entre (220 et 304 mg/L). Au cours du pressurage, ces valeurs n'évoluent qu'à partir de la fin de la S3. De même, les teneurs en $\alpha-NH_2$ sont relativement stables au cours du pressurage, voire une légère augmentation à la fin de la S3 (Figure 26). En ce qui concerne la teneur en NH_4^+ des moûts, elle tend à diminuer légèrement, particulièrement entre la S2 et la S4 (Figure 27).

Sur l'ensemble des graphiques, on a des valeurs qui fluctuent. Ces oscillations au niveau des graphiques sont dues au retrousses qui consistent à décompacter le marc. Ce processus peut avoir un effet de mélange sur les composés de la pellicule avec ceux de la pulpe du raisin.

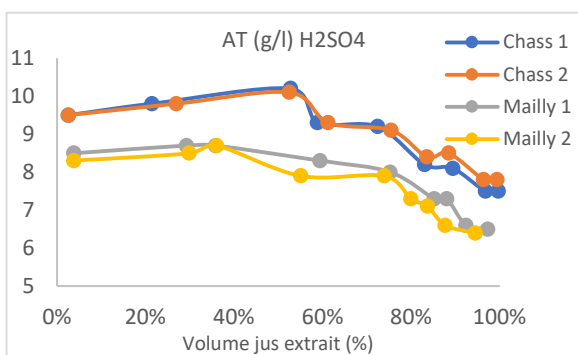


Figure 21 : Evolution de l'acidité totale des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

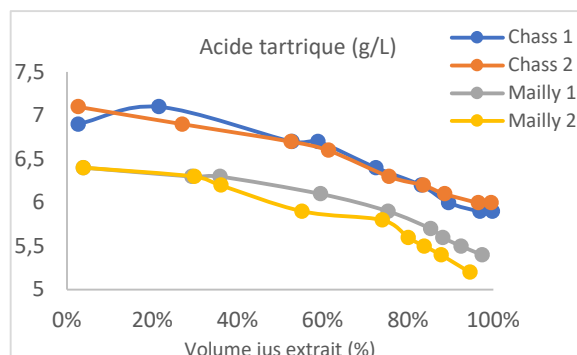


Figure 22 : Evolution de l'acide tartrique des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

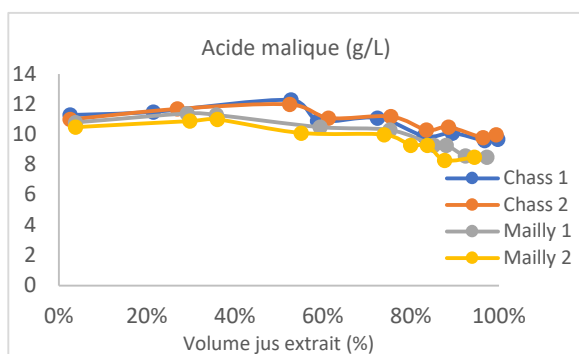


Figure 23 : Evolution de l'acide malique des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

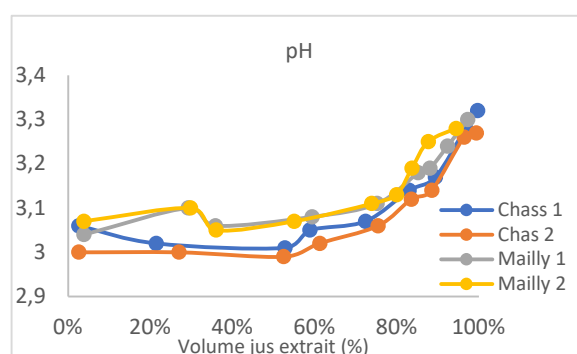


Figure 24 : Evolution du pH des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

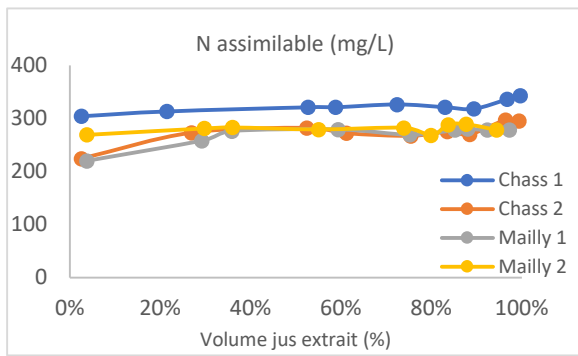


Figure 25 : Evolution de l'azote assimilable des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

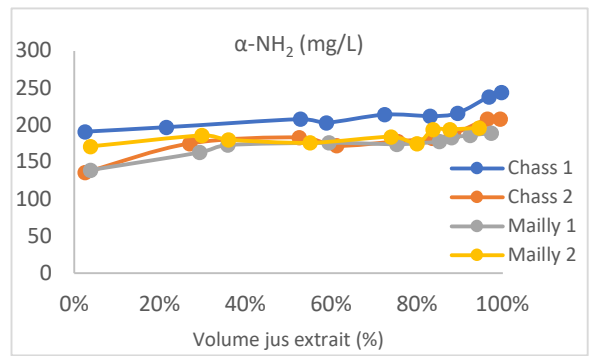


Figure 26 : Evolution de l'azote α -animé des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

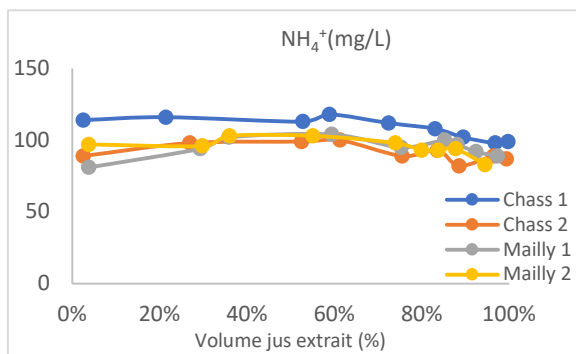


Figure 27 : Evolution de l'azote ammoniacal des moûts issus du fractionnement au pressurage (échantillons non sulfités)

8.1.2 La couleur des moûts au cours du fractionnement au pressurage

La méthode de référence (CIE-L*a*b*) montre que les caractéristiques chromatiques évoluent fortement au cours du pressurage. Le paramètre L*, qui correspond à la clarté et à la luminosité, diminue au cours du pressurage, tandis que les paramètres a* et b* augmentent. Au début du pressurage (S1), les valeurs de la luminosité (L*) varient entre 81 et 85,7 (Figure 28). Ce paramètre baisse de 11 % à partir du début de la S3 pour toutes les séries d'échantillons. À la fin de la S4, les valeurs du L* sont comprises entre 58,9 et 65,5 (Figure 28). Toutefois, l'évolution de ces paramètres présente des valeurs proches pour les trois séries d'échantillons (Chass 1, Chass 2, Mailly 1). Les paramètres a* et b* augmentent respectivement de 22% et de 20,5 % du moût S1 (Chass 1) aux moûts S3 (Chass 1) (Figure 29, 30). Au niveau des échantillons Mailly 2, on peut observer que le paramètre a* présente des valeurs plus importantes que les autres échantillons. Cette évolution des valeurs du paramètre a* traduit une couleur rosée plus intense.

L'évolution des valeurs b* signifie la persistance de la couleur jaune. En effet, le paramètre b* est un marqueur d'oxydation. On voit que plus on avance en cycle du pressurage, plus les moûts vont être oxydés via les polyphénoloxydases et plus la couleur va devenir jaune-brun. La Chroma (C*_{ab}) et la teinte h_{ab}, sont des coordonnées polaires qui sont obtenus à partir des paramètres a* et b*. Le paramètre C*_{ab}, appelé aussi la saturation, augmente au cours du pressurage. Les valeurs C*_{ab} varient entre 21,46 et 26,7 pour la S1, tandis qu'à la fin du cycle du pressurage (S4) les valeurs sont comprises entre 52,8 et 61,8 (Figure 31). Pour tous les pressoirs, le saut de qualité est enregistré au début de la S3. Le paramètre h_{ab} (l'angle de teinte) est défini par l'angle trigonométrique des points a* et b*. La figure 32 montre que l'angle de teinte présente une légère diminution à partir du début de la S3. Au début de la S1 les valeurs du h_{ab} sont comprises entre

51,01 et 61,10, alors qu'à la fin de S4 les valeurs varient de 45,23 à 50,09 (Figure 32). La diminution de l'angle de teinte et l'augmentation de la saturation traduisent une augmentation de la couleur. À partir de la S3, les moûts deviennent « tachés » et nécessitent un traitement par la suite.

La figure 33 montre l'évolution de la conductivité au cours du pressurage. La conductivité des moûts se révèle comme un indicateur bien corrélé à la couleur du moût et à la composition en polyphénols. La conductivité augmente au cours du pressurage en fonction de l'extraction des ions de potassium. Les ions de potassium sont localisés dans la même fraction cellulaire de la pellicule que les polyphénols. Au cours du pressurage, la conductivité reste stable pendant 60 à 80% d'extraction, puis augmente fortement en fin de pressurage, par extraction progressive de jus proches de la pellicule. Cette évolution, concomitante à celle du pH, traduit une extraction homogène et progressive des jus des différentes parties de la baie de raisin.

Ces données confirment que lors du pressurage de raisins noirs, la taille présente une couleur plus prononcée que la cuvée et présentent un risque de subir un brunissement oxydatif marqué (Becker-Tonnellier A et al, 2020). De même que pour la spectrophotométrie UV-visible, les différences de couleurs peuvent s'interpréter comme des différences d'état d'oxydation.

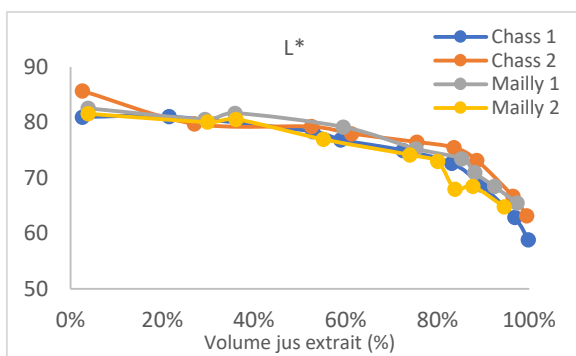


Figure 28 : Evolution du paramètre L* des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

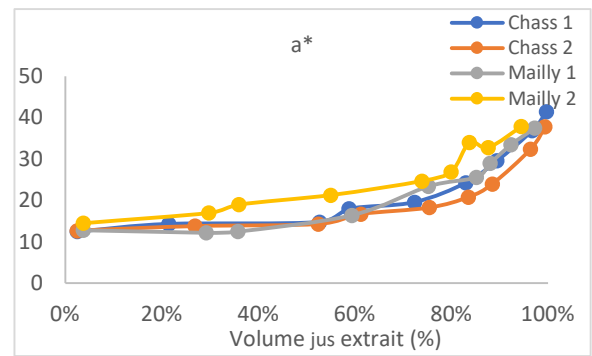


Figure 29: Evolution du paramètre a* des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

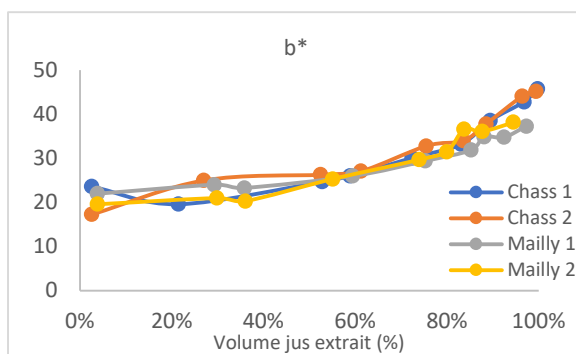


Figure 30 : Evolution du paramètre b* des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

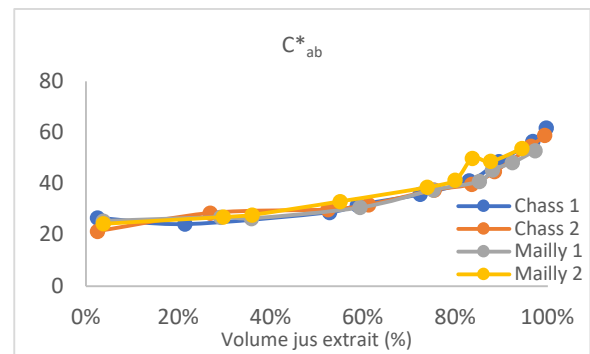


Figure 31 : Evolution du paramètre C* des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

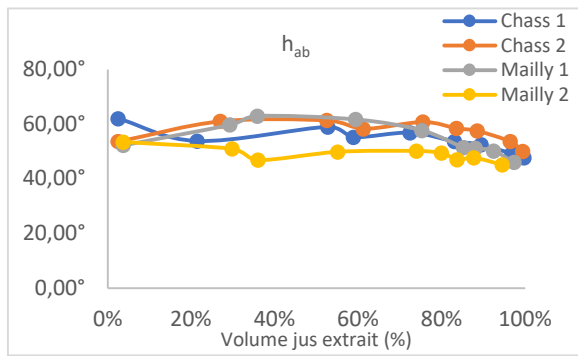


Figure 32 : Evolution du paramètre h_{ab} des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

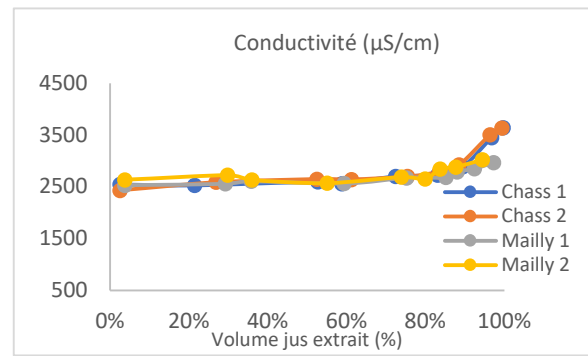


Figure 33 : Evolution de la Conductivité des moûts issus du fractionnement au pressurage, (échantillons non sulfités)

8.1.3 Corrélations de Pearson des paramètres œnologiques des moûts

Le tableau 4 montre les corrélations des paramètres œnologiques au niveau des moûts ainsi que les paramètres de la couleur. On peut observer que le pH présente des corrélations significatives négatives avec l'acidité totale ($r = -0,869$, $p\text{-value} < 0,0001$) et l'acide malique ($r = -0,841$, $p\text{-value} < 0,0001$). L'acidité totale présente des corrélations positives significatives avec l'acide tartrique ($r = 0,929$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,971$, $p < 0,0001$). Cela pourrait être expliqué par le fait que l'acidité totale des raisins dépend essentiellement des acides tartrique et malique, responsables de 90% de cette acidité (Conde et al., 2007).

Lors du pressurage, les valeurs de la conductivité sont fortement corrélées aux paramètres de la couleur. Une forte corrélation positive est observée entre la conductivité et les paramètres a^* ($0,815$, $p < 0,0001$), b^* ($r = 0,889$, $p < 0,0001$) et C^*_{ab} ($r = 0,875$, $p < 0,0001$). Ainsi, la conductivité permet de traduire l'état d'oxydation des moûts par la voie enzymatique. En ce qui concerne la luminosité (L^*), une corrélation négative avec les paramètres a^* ($r = -0,977$, $p < 0,0001$), b^* ($r = 0,947$, $p < 0,0001$) et C^*_{ab} ($-0,987$, $p < 0,0001$) est observée. Le paramètre a^* est corrélé d'une façon positive avec le b^* ($r = 0,899$, $p < 0,0001$) et C^*_{ab} ($r = 0,976$, $p < 0,0001$). De plus, le paramètre a^* présente une corrélation négative avec le paramètre h_{ab} . Cette corrélation entre le a^* , b^* , C^*_{ab} et h_{ab} montre que l'augmentation du caractère oxydé dans cette gamme des moûts se traduit par une augmentation simultanée de a^* et de b^* dans une plus large mesure. Le paramètre b^* et C^*_{ab} , sont des indicateurs à travers lesquels on peut identifier le brunissement oxydatif. Leur évolution est similaire durant le processus du pressurage.

Cette évolution de la couleur et de la conductivité va de pair avec l'évolution du pH et l'acidité totale. On peut observer une forte corrélation positive entre la conductivité et le pH ($r = 0,851$, $p < 0,0001$). Ainsi, une forte corrélation négative entre la luminosité L^* et le pH, ($r = -0,950$, $p < 0,0001$). De plus, on peut remarquer des corrélations positives entre le paramètre b^* et le pH ($r = 0,883$, $p < 0,0001$), ainsi que entre le paramètre C^*_{ab} et le pH ($r = 0,943$, $p < 0,0001$).

Ces résultats permettent de mieux comprendre l'évolution de la qualité des jus tout au long du pressurage, en relation avec la composition de la baie de raisin et ses différents territoires anatomiques. L'acidité totale du moût diminue, ainsi que les concentrations de l'acide malique et de l'acide tartrique. Ces composés évoluent en même temps que les paramètres L^* et h_{ab} . De ce fait, on peut visualiser une forte corrélation entre L^* , l'acidité totale ($r = 0,768$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,761$, $p < 0,0001$). De même, l'angle de teinte h_{ab} est corrélé négativement avec l'acidité totale ($-0,809$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,832$, $p < 0,0001$). Cependant, le

paramètre a^* est corrélé de façon négative avec l'acidité totale ($r = -0,850$, $p < 0,0001$), l'acide tartrique ($r = -0,775$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = -0,852$, $p < 0,0001$). En ce qui concerne le paramètre b^* , on n'observe pas des corrélations importantes avec les composés acides du moût, ce qui est un peu surprenant. Cependant, la saturation qui est définie par le paramètre C^*_{ab} présente des corrélations négatives significatives avec l'acidité totale ($r = -0,771$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = -0,766$, $p < 0,0001$).

L'acide gluconique, la masse volumique, l'azote assimilable et l'azote ammoniacal ne représentent pas des corrélations significatives avec d'autres paramètres œnologiques du vin. En ce qui concerne l'azote alpha-aminé, nous avons des fortes corrélations avec la conductivité ($r = 0,776$, $p < 0,0001$), le paramètre L^* ($r = -0,771$, $p < 0,0001$) et avec l'azote assimilable ($r = 0,947$, $p < 0,0001$).

Le Test de Pearson, permet de corrélérer l'évolution des différents paramètres œnologiques et analytiques au cours du pressurage. Durant le cycle de pressurage, on a observé que les moûts plus colorés, représentant un potentiel d'oxydation plus important, possèdent à la fois des acidités plus faibles et respectivement des pH plus élevés.

Tableau 4 : Coefficients de corrélation de Pearson (r) et niveau de signification (p -value) entre les paramètres œnologiques et chromatiques des moûts.

Variables	Test Paramètres œnologiques moûts														
	Con	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab}	pH	A.T	A.Tar	A.M	A.Glu	MV	A-assi	NH ₄	α-NH ₂
Con	1														
p-value															
L*	-0,876	1													
p-value	<0,0001														
a*	0,815	-0,977	1												
p-value	<0,0001	<0,0001													
b*	0,889	-0,947	0,899	1											
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001												
C* _{ab}	0,875	-0,987	0,972	0,976	1										
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001											
h _{ab}	-0,442	0,669	-0,793	-0,470	-0,638	1									
p-value	0,005	<0,0001	<0,0001	0,003	<0,0001										
pH	0,851	-0,950	0,956	0,883	0,943	-0,704	1								
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001									
A.T	-0,539	0,768	-0,850	-0,660	-0,771	0,809	-0,869	1							
p-value	0,000	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001								
A.Tar	-0,397	0,687	-0,775	-0,609	-0,708	0,739	-0,747	0,929	1						
p-value	0,012	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001							
A.M	-0,489	0,761	-0,852	-0,650	-0,766	0,832	-0,841	0,971	0,889	1					
p-value	0,002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001						
A.Glu	-0,153	0,412	-0,425	-0,392	-0,417	0,401	-0,339	0,488	0,658	0,476	1				
p-value	0,352	0,009	0,007	0,014	0,008	0,011	0,035	0,002	<0,0001	0,002					
M.V	-0,510	0,502	-0,490	-0,631	-0,578	0,202	-0,461	0,465	0,587	0,373	0,523	1			
p-value	0,001	0,001	0,002	<0,0001	0,000	0,218	0,003	0,003	<0,0001	0,019	0,001				
A-assi	0,565	-0,570	0,453	0,515	0,495	-0,226	0,434	-0,112	-0,028	-0,128	-0,264	0,013	1		
p-value	0,000	0,000	0,004	0,001	0,001	0,167	0,006	0,498	0,863	0,436	0,104	0,936			
NH ₄	-0,423	0,398	-0,457	-0,440	-0,464	0,302	-0,496	0,553	0,509	0,491	-0,037	0,593	0,436	1	
p-value	0,007	0,012	0,003	0,005	0,003	0,062	0,001	0,000	0,001	0,002	0,824	<0,0001	0,005		
α-NH ₂	0,776	-0,771	0,664	0,725	0,713	-0,359	0,657	-0,319	-0,212	-0,316	-0,275	-0,194	0,946	0,123	1
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,025	<0,0001	0,048	0,195	0,050	0,090	0,236	<0,0001	0,455	

Con-conductivité, L*-clarté, a*- la composante de couleur rouge/vert, b*- composante de couleur jaune/bleu, C*_{ab} -saturation, h_{ab} – l'angle de teinte, AT-acidité totale (g(H₂SO₄) /L) ,A.Tar-acide tartrique, AM-acide malique, A.Glu-acide gluconique, M.V- masse volumique, A-assi -azote assimilable, NH₄⁺-azote ammoniacal, α-NH₂-azote alpha aminé. **Cases vertes/rouges** indiquant les fortes corrélations respectivement positives/négatives de manière significatives ($|r|>0,75$).

r
0,95 < r < 0,99 corrélacion significative positive
0,75 < r < 0,9 forte corrélacion positive
r < -0,95 corrélacion significative négative
-0,95 < r < -0,75 forte corrélacion négative

Légende indiquant les fortes corrélations selon le test de Pearson

8.2 Analyses des vins après FA :

8.2.1 Impact du fractionnement au pressurage sur les paramètres oenologique des vins :

Comme le montre la figure 34, pour la S1, les valeurs d'acidité totale se situent entre 8 et 8,6 g H₂SO₄/L. A la fin du cycle de pressurage (fin S4), les valeurs sont comprises entre 4,2 à 5,3 H₂SO₄/L, selon le pressoir. Au début du pressurage (début S1) les valeurs du pH se situent entre 2,9s et 2,97, alors qu'à la fin de pressurage (fin S4), on enregistre des valeurs qui varient de 3,19 à 3,38 (Figure 35). Les tendances d'évolution de l'acidité totale et du pH des vins sont très similaires à celles des moûts correspondants (Figure 21 et 24). Au cours du cycle de pressurage l'acidité des moûts et des vins augmente, tandis que les valeurs de pH diminuent.

En ce qui concerne l'acide malique, les valeurs au début de la S1 sont comprises entre 9,1 et 10,8 g/L. Les valeurs obtenues en fin de pressurage (S4) varient entre 0,3 et 7 g/L (Figure 36). Pendant le pressurage les teneurs en acide malique diminuent. De plus, *Saccharomyces cerevisiae* peut dégrader 3 à 45 % de l'acide malique (Saayman et Viljoen-Bloom, 2006). On enregistre une chute importante d'acide malique au début de la S3, pour toutes les séries d'échantillons. On enregistre une diminution de 20 % entre la fin de S1 et le début de la S3 pour les séries d'échantillon Chass 1 et Chass 2. Pour les autres séries d'échantillons (Mailly 1 et Mailly 2) on a enregistré une diminution de 38% et respectivement 26%. Sur la figure 36, on peut observer que le vin du pressoir Mailly, qui provient du moût de la S4 présente une consommation presque totale d'acide malique. Entre le vin de la S1 (9,2 g/L) et le vin de la S4 (0,3 g/L) pour le Mailly 2, on a une diminution de 97 % (Figure 36). Cette diminution d'acide malique est due à un enclenchement de la FML à l'évidence, comme cela se produit régulièrement sur les vins présentant les conditions les plus favorables pour les bactéries lactiques (vins issus des jus de fin de pressurage).

En début du pressurage (S1), l'acide tartrique présente des valeurs qui varient entre 3,2 et 3,9 g/L (Figure 37). L'acide tartrique est un acide qui n'est pas métabolisé par les levures. Cependant, à la fin du pressurage, on peut observer une diminution de l'acide tartrique. À la fin de la S4 les valeurs d'acide tartrique se situent dans la gamme de 1,9 et 2 g/L. Cette diminution est due à la réaction entre l'acide tartrique avec le potassium. Cette réaction induit l'échange des protons (H⁺) de l'acide tartrique avec le cation de potassium (K⁺). Cela produit une précipitation de l'acide tartrique.

Après la fermentation alcoolique et passage au froid, les valeurs du TAV des vins issus des moûts de la S1 se situent entre 10,2 et 9,82% vol. Au cours du pressurage les valeurs de TAV ne présentent pas une évolution significative. Les vins de la S5 présentent des valeurs qui se situent dans la gamme de 9,5 à 9,82 % v/v (Figure 38).

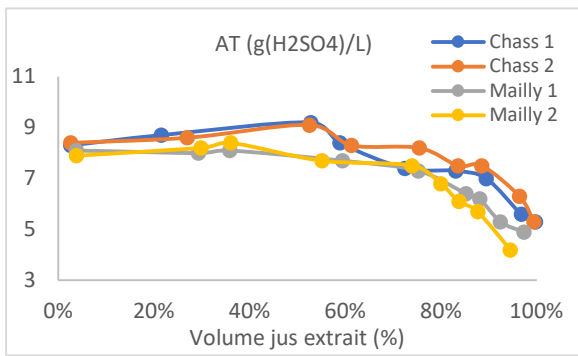


Figure 34 : Evolution de l'acidité totale des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

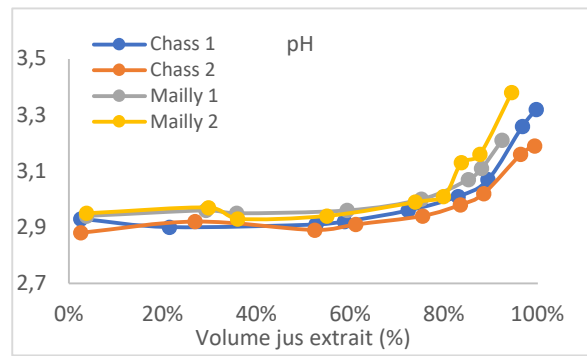


Figure 35 : Evolution du pH des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

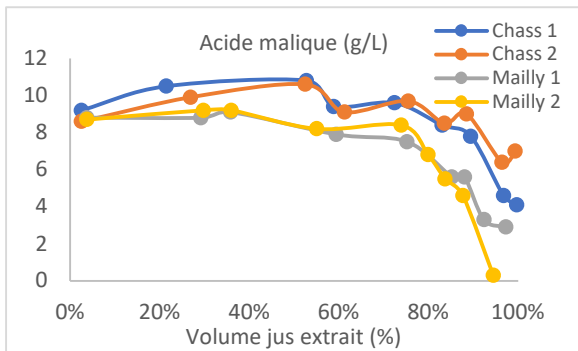


Figure 36 : Evolution de l'acide malique des vins courts du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

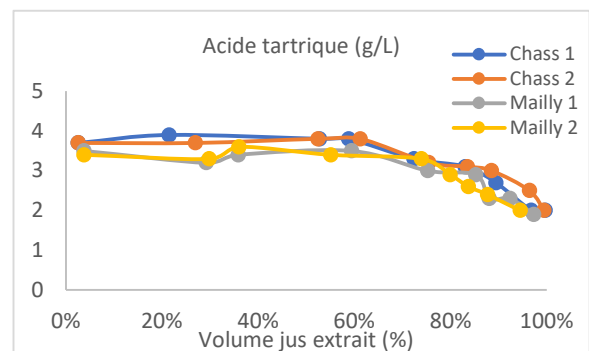


Figure 37 : Evolution de l'acide tartrique des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

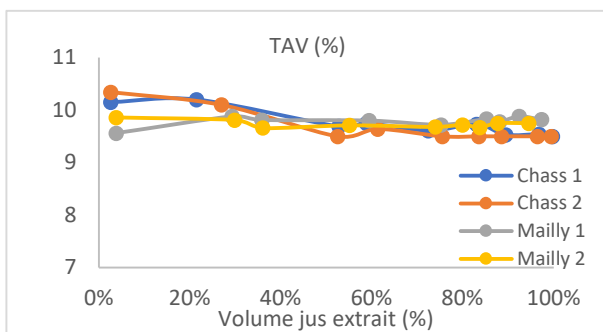


Figure 38 : Evolution du TAV des vins issus du fractionnement au pressurage (échantillons sulfités)

8.2.2 La couleur des vins au cours du fractionnement au pressurage

Après la fermentation alcoolique, les vins perdent de la couleur. Cela s'explique par le rôle de la levure, dont les membranes polysaccharidiques sont capables de fixer de la matière colorante (Becker-Tonnellier et al, 2020). De plus, l'ajout des sulfites permet la décoloration des vins, car il se produit la réduction des composés bruns issus de l'oxydation, comme les quinones.

Aussi, le SO_2 peut jouer un rôle dans le changement de structure des anthocyanes. Comme pour les moûts, le paramètre L^* diminue à partir du début S3. Pour la S1 du vin les valeurs du L^* sont comprises entre 98 et 98,3 (Figure 39). Cependant, la différence de L^* des vins entre la S1 et S3 est moins élevée que pour les moûts. La différence entre le début de S1 et le début de la S3 pour le vin du Chass 1 et Chass 2 est de 2%, alors que pour les vins du pressoir Mailly 1 et Mailly 2 on a une différence de 1 % et respectivement 0,5 % (Figure 39). En ce qui concerne le paramètre a^* , les valeurs du début de la S1 sont comprises entre 0 et 0,4 (Figure 40). Pour les vins de l'autopressurage de Chass 2, les valeurs de a^* sont plus élevées que pour les autres séries. Cela peut s'expliquer par une erreur au niveau de l'ajout des sulfites. Par rapport au moût, les valeurs de a^* pour les vins présentent une diminution importante. L'évolution du paramètre a^* est observée à partir du début de la S3, comme pour le paramètre L^* . Les valeurs du paramètre b^* au début de la S1 sont comprises entre 5,8 et 9 (Figure 41). À la fin du pressurage (fin S4), les valeurs du b^* augmentent et se situent dans la gamme de 8,3 et 9,6 (Figure 41). On peut noter que les vins de taille sont plus oxydés, car la couleur jaune devient de plus en plus intense (Angeles et al, 2006). De plus, on peut remarquer une forte similitude entre les valeurs du paramètre b^* et C^*_{ab} (Figure 41 et 42). En ce qui concerne le paramètre h_{ab} , les courbes présentent une allure linéaire jusqu'au début de la S3 ; après on a une légère diminution des valeurs (Figure 43). Comme pour les autres paramètres, on a une grande différence entre les valeurs des moûts et les valeurs des vins. Par exemple, pour le Chass 1, pour le paramètre h_{ab} on a une différence de 40% entre les valeurs du début de la S1 des moûts et le début de la S1 des vins.

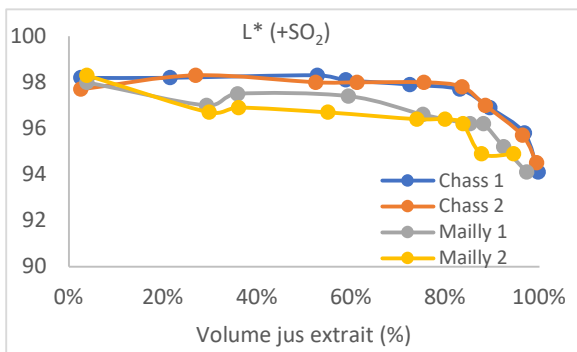


Figure 39 : Evolution du paramètre L^* des vins au cours du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

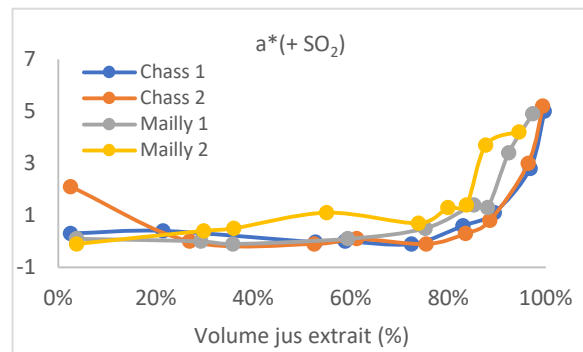


Figure 40 : Evolution du paramètre a^* des vins au cours du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

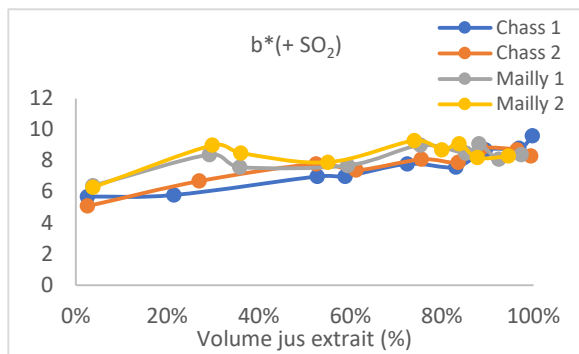


Figure 41 : Evolution du paramètre b^* des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

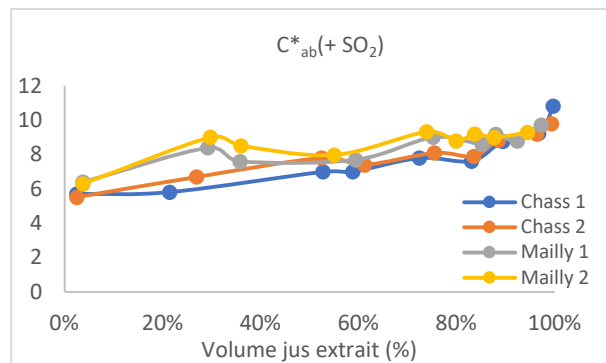


Figure 42 : Evolution du paramètre C^*_{ab} des vins du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

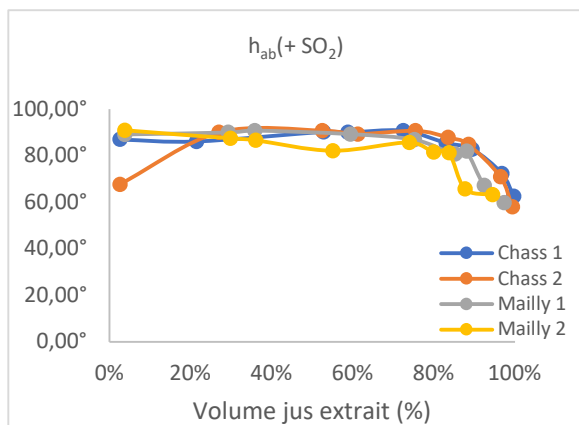


Figure 43 : Evolution du paramètre h_{ab} des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

8.2.3 Corrélations de Pearson des paramètres œnologiques des vins après FA

Les corrélations entre les paramètres œnologiques et les paramètres chromatiques des vins sont similaires à celles des moûts (Tableau 5). Les vins issus des différents fractions de moût présentent des valeurs de pH qui sont corrélées significativement avec l'acidité totale ($r = -0,958, p < 0,0001$), l'acide tartrique ($r = -0,955, p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = -0,887, p < 0,0001$). L'acidité totale présente de fortes corrélations positives avec l'acide tartrique ($r = 0,996, p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,890, p < 0,0001$).

Comme pour les moûts, la luminosité L^* des vins est significativement positivement corrélée avec l'acidité totale ($r = 0,905, p < 0,0001$), l'acide tartrique ($r = 0,903, p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,827, p < 0,0001$). Par ailleurs, le paramètre L^* présente des corrélations significatives négatives avec le pH ($r = -0,940, p < 0,0001$). Comme pour le moût, la luminosité présente des fortes corrélations négatives avec le paramètre a^* ($r = -0,956, p < 0,0001$) et avec le paramètre C^*_{ab} ($r = -0,908, p < 0,0001$). Ces résultats s'expliquent par le fait que plus on avance dans le pressurage, plus les vins issus des moûts pressés vont être chargés en anthocyanes et plus la luminosité va diminuer. De plus, les vins de taille présentent des acidités beaucoup plus faibles que les cuvées (Pertou N., Valade M., 1992). Le paramètre a^* est fortement négativement corrélé avec la saturation (C^*_{ab}) ($r = 0,786, p < 0,0001$) et avec l'angle de teinte (h_{ab}) ($r = -0,983, p < 0,0001$) (Tableau 5). En revanche, le paramètre a^* ne présente pas de corrélation avec le paramètre b^* , comme dans le cas des moûts. Néanmoins, le paramètre b^* , présente des corrélations seulement avec le paramètre C^*_{ab} . En ce

qui concerne les paramètres polaires C^*_{ab} , on retrouve une corrélation significative positive avec le pH ($r = 0,849$, $p < 0,0001$). De plus, ce paramètre, présente deux corrélations significatives négatives avec l'acidité totale ($r = -0,805$, $p < 0,0001$) et avec l'acide tartrique ($r = 0,854$, $p < 0,0001$). Ces résultats expliquent une diminution de l'acidité parmi les vins qui présentent une couleur plus intense, dont plus oxydés. L'angle de teinte présente quant à lui des corrélations significatives positives avec l'acidité totale ($r = 0,873$, $p < 0,0001$), l'acide tartrique ($r = 0,851$, $p < 0,0001$) et l'acide malique ($r = 0,817$, $p < 0,0001$), ainsi qu'une seule corrélation négative avec le pH ($r = 0,895$, $p < 0,0001$) (Tableau 5).

Tableau 5 : Coefficients de corrélation de Pearson (r) et niveau de signification (p-value) entre les paramètres œnologiques et chromatiques des vins.

Test Paramètres œnologiques vins													
Variables	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab}	pH	A.T	A.Tar	A.M	A.Glu	TAV	K ⁺	C ²⁺
L*	1												
p-value													
a*	-0,956	1											
p-value	<0,0001												
b*	-0,644	0,438	1										
p-value	<0,0001	0,005											
C* _{ab}	-0,908	0,786	0,884	1									
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001										
h _{ab}	0,919	-0,983	-0,370	-0,711	1								
p-value	<0,0001	<0,0001	0,020	<0,0001									
pH	-0,940	0,930	0,597	0,849	-0,895	1							
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001								
A.T	0,905	-0,881	-0,597	-0,805	0,873	-0,958	1						
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001							
A.Tar	0,903	-0,868	-0,677	-0,854	0,851	-0,955	0,966	1					
p-value	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001						
A.M	0,827	-0,822	-0,437	-0,678	0,817	-0,887	0,890	0,831	1				
p-value	<0,0001	<0,0001	0,005	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001					
A.Glu	0,131	-0,010	-0,426	-0,327	-0,050	-0,115	0,179	0,101	0,132	1			
p-value	0,428	0,951	0,007	0,042	0,761	0,485	0,276	0,540	0,423				
TAV	0,256	-0,170	-0,649	-0,523	0,099	-0,301	0,282	0,382	0,016	0,288	1		
p-value	0,115	0,301	<0,0001	0,001	0,548	0,063	0,082	0,016	0,925	0,075			
K ⁺	-0,603	0,526	0,625	0,685	-0,455	0,612	-0,554	-0,617	-0,424	-0,190	-0,479	1	
p-value	<0,0001	0,001	<0,0001	<0,0001	0,004	<0,0001	0,000	<0,0001	0,007	0,246	0,002		
C ²⁺	-0,472	0,614	0,034	0,298	-0,623	0,600	-0,528	-0,586	-0,427	0,544	-0,120	0,262	1
p-value	0,002	<0,0001	0,837	0,065	<0,0001	<0,0001	0,001	<0,0001	0,007	0,000	0,466	0,107	

L*-clarté, a*- la composante de couleur rouge/vert, b*- composante de couleur jaune/bleu, C*_{ab} -saturation, h_{ab} – l'angle de teinte, AT-acidité totale (g(H₂SO₄)/L) ,A.Tar-acide tartrique, AM-acide malique, A.Glu-acide gluconique, M.V-masse volumique, K*-potassium, Ca²⁺-calcium **Cases vertes/rouges** indiquant les fortes corrélations respectivement positives/négatives de manière significatives (|r|>0,75).

r
0,95 < r < 0,99 corrélacion significative positive
0,75 < r < 0,9 forte corrélacion positive
r < -0,95 corrélacion significative négative
-0,95 < r < -0,75 forte corrélacion négative

Légende indiquant les fortes corrélacions selon le test de Pearson

9 Les analyses des vins 5 mois après FA

9.1 La couleur des vins au cours du fractionnement au pressurage

Après 5 mois de vieillissement, la couleur des vins reste stable par rapport aux vins après la fermentation alcoolique. Les résultats des paramètres chromatiques des vins peuvent être consultés dans les annexes 3. Les valeurs de tous les paramètres étudiés ne représentent pas une évolution importante (Figure 44).

La figure 44 représente la distribution des vins du Pinot noir dans le plan a^*b^* , 5 mois après la fermentation alcoolique qui sont attribués pour le pressoir Chassenay 1. Les graphiques pour les autres séries d'échantillons peuvent être consultés dans les annexes 4. On constate que la plupart des échantillons correspondant à l'auto-pressurage jusqu'à la fin de la S3 sont situés à l'intérieur d'une zone définie de 90° à 100° . De plus, on observe que ces échantillons se situent dans la zone plus proche de l'origine des axes qui présentent des valeurs de chromaticité faibles (Figure 44). On peut classer ces échantillons dans la gamme de couleur jaune pâle au vert. À partir de la fin de la S3, on voit que la couleur s'intensifie. À la fin du pressurage, les échantillons de la S3 présentent un angle de teinte qui se situe dans la gamme de 70° jusqu'à 90° . La couleur rouge a^* augmente en même temps que la couleur jaune représentée par b^* . On peut donc conclure que le caractère oxydé peut s'interpréter non seulement par un renforcement de la composante jaune, mais aussi par un léger renforcement de la composante rouge (Skouroumounis et al., 2005).

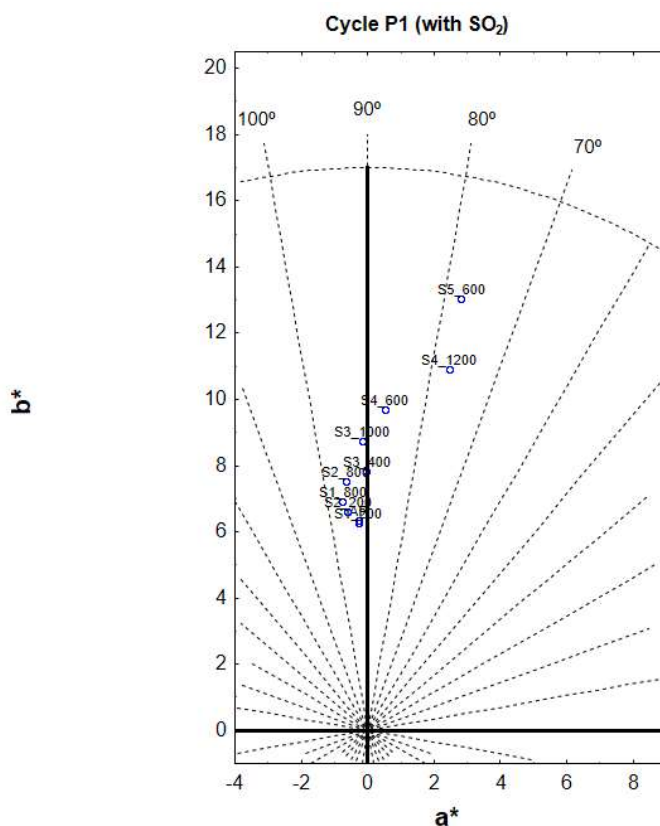


Figure 44 : Distribution des vins du Pressoir Chassenay 1 au cours du pressurage dans le plan a^*b^*

9.2 Analyses des propriétés antioxydants des vins par la méthode DPPH

Les analyses ont été réalisées telles que proposées par Romanet (2019) Nous ne pouvons pas observer les barres d'erreurs sur les données sur le graphique 45, car les deux valeurs mesurées (duplicata) présentent des résultats quasiment similaires, et cela pour tous les échantillons analysés. Dans l'annexe 6, nous avons apporté un exemple de la mesure d'absorbance réalisé en duplicata pour volume de vin (μL) ajouté à la solution contenant le DPPH.

D'après la figure 45, nous pouvons observer que les vins de taille présentent un EC_{20} plus faible que les vins de cuvée. Si les échantillons présentent un EC_{20} faible cela signifie qu'il présente une activité antioxydante plus importante. Les vins d'auto-pressurage révèlent une activité antioxydante plus forte que les vins issus de la S1, dont le EC_{20} varie entre 41 et 52,3 μL . Les valeurs maximales de EC_{20} sont atteintes au début du cycle de pressurage (début de la S1) pour diminuer d'environ 40% à la fin de la S4 pour les séries d'échantillon Chass1, Mailly1 et Mailly 2. Nous observons une légère diminution de la capacité antioxydante des échantillons du pressoir Chass2 à la fin de la S4 qui reste difficile à expliquer. En effet, on peut identifier que les vins de taille présentent une activité antioxydante plus importante que les vins de cuvée. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que ces vins de taille, issus de jus provenant de la pulpe proche de la pellicule de la baie, contiennent des polyphénols en quantités bien plus importantes que dans les vins de cuvée (Romanet et al. 2019). Les polyphénols, présentant un caractère antioxydant, sont donc à la base de réactions d'oxydation dans le vin (Rossi & Singleton, 1966).

En effet, le terme antioxydant en vinification semble un peu ambigu. En recoupant les données de la bibliographie (paragraphe 6) , il semble que la teneur en antioxydants soit plutôt la somme de la teneur en polyphénols du raisin (modulée par toutes les étapes de vinification, élevage, conservation) et des antioxydants endogènes ou ajoutés au cours du process, présents en quantité moins importante que les polyphénols (Romanet et al., 2019).

Lors de la production du Champagne, on cherche à extraire moins des polyphénols possibles pour que les vins soient moins exposés aux réactions d'oxydation. Cependant, même si les tailles présentent un caractère antioxydant plus important, on a vu que les résultats des couleurs traduisent une oxydation plus marquée des vins par rapport aux vins de cuvée. Il faut aussi observer que durant le fractionnement au pressurage les jus de tailles sont plus exposés à l'oxygène que les jus de cuvées. De plus, les tailles présentent un pH plus élevé que les cuvées (Figure 35, paragraphe 8.2.1) qui induit une combinaison du SO_2 avec certains composés du vin (éthanal, monosaccharides, acides cétoniques, acides galacturoniques) (Macris et Markakis, 1974). Cependant, certaines réactions, notamment la réaction entre l'éthanal et le SO_2 , sont irréversibles. Il faut mentionner que seule la forme moléculaire (H_2SO_3) présente des actions antioxydantes pour le vin. De ce fait, on augmente les concentrations en SO_2 jusqu'à 10 mg/L, pour les moûts et les vins de taille afin d'avoir une teneur en SO_2 moléculaire plus élevée (Macris et Markakis, 1974).

On peut donc conclure que la teneur en antioxydants des vins, quelle que soit la méthode de mesure utilisée, est fortement influencée par la teneur en polyphénols. Elle ne renseigne donc pas directement sur la résistance d'un vin à l'oxydation ni sur sa capacité à vieillir.

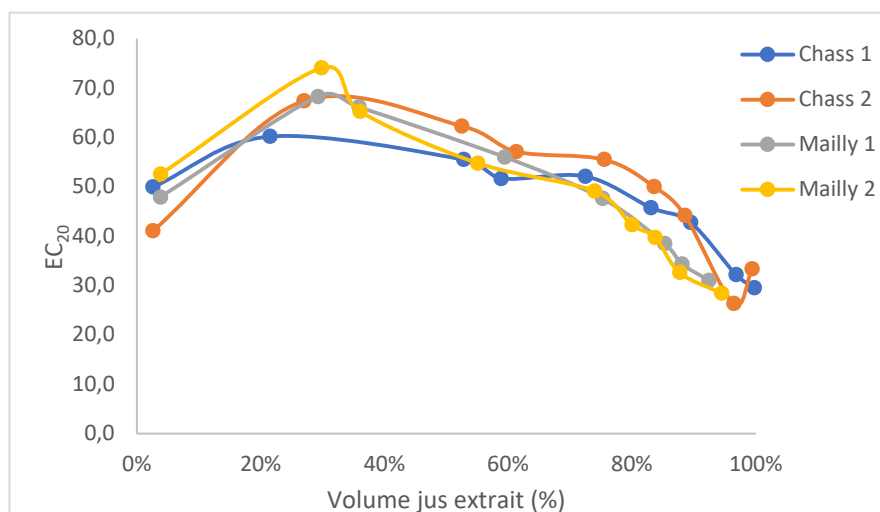


Figure 45 : Evolution du EC_{20} des vins issus du fractionnement au pressurage (échantillons sulfités)

9.3 Analyse des polyphénols des vins 5 mois après FA

Comme on peut l'observer dans les figures 46 à 53, la concentration de chaque composé varie de manière plus ou moins prononcée tout au long du cycle de pressurage. En effet, sur certains graphiques on peut visualiser des pics traduisant des changements nets de concentrations tout au long du cycle de pressurage. Ces pics signifient une différence dans l'intensité de l'oxydation. Comme nous l'avons décrit dans les résultats précédents, ce phénomène est lié à d'importantes variations du débit du moût au cours du pressurage, suite notamment au décompactage du marc lors des retrousses.

Dans notre étude, 10 polyphénols ont été identifiés : le GRP, 4 acides hydroxycinnamiques (acide caftarique, acide *cis*-coutarique, acide *trans*-coutarique, acide fertarique), un acide benzoïque (acide protocatéchique), 2 flavanols (catéchine et épicatechine) et 2 anthocyanes (péonidine et malvidine).

9.3.1 GRP

Sur la figure 46, nous pouvons remarquer que les vins d'auto-pressurage présentent des valeurs plus élevées en GRP que les autres échantillons sauf Chass 1. Les concentrations de GRP en début du pressurage (début S1) présentent des valeurs qui se situent entre 0,69 et 2,25 mg/L. Cependant, pour toutes les séries d'échantillons, on peut observer que les vins d'auto-pressurage présentent une concentration très importante en GRP qui diminue au début de la S1, sauf pour les échantillons Chass 1, qui présente une augmentation de GRP de 4% entre les vins d'auto-pressurage et les vins de la S1. Pour les trois autres échantillons Chass 2, Mailly 2, Mailly 3 on peut observer que les concentrations en GRP diminuent respectivement de 48%, 57% et de 46% entre les vins d'auto-pressurage et les vins de la S1. Toutefois, le vin d'autopressurage de la série Chass 2 présente la valeur la plus importante des toutes les valeurs observées. De plus, les valeurs de GRP de tous les échantillons diminuent tout au long du cycle de pressurage pour arriver à des valeurs comprises entre 0,21 et 0,56 mg/L.

Entre le début du pressurage (S1) et la fin du pressurage (S4), on a une diminution de la teneur en GRP comprise entre 23 et 55%.

Si on se réfère à la bibliographie (paragraphe 4.1) on peut facilement expliquer cette chute de GRP parmi les 3 séries d'échantillons. On rappelle que le GRP est un produit issu de l'oxydation d'acide caftarique par la tyrosinase. Plus précisément, le glutathion réagit avec la quinone issue de l'oxydation de l'acide caftarique via la tyrosinase, en formant le GRP, un produit qui protège le moût contre les autres oxydations (Moutounet et al., 2001). On peut alors supposer qu'il avait plus des tyrosinases et d'acides caftarique dans le jus d'autopressurage, ce qui a permis la formation du GRP.

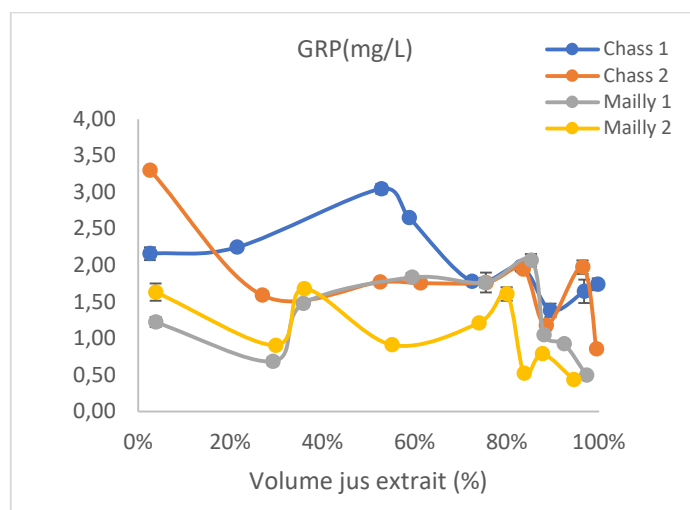


Figure 46 : Evolution du GRP des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

9.3.2 Les acides phénols

Dans le raisin et dans le vin, on retrouve des acides benzoïques et des acides cinnamiques en quantité proche de 100 mg/L dans les vins rouges et de 10 à 20 mg/L dans les vins blancs (Ribéreau-Gayon et al., 2004).

Dans le raisin, on retrouve 7 acides benzoïques (acides p-hydroxybenzoïque, protocatéchique, vanillique, gallique, syringique, salicylique et gentisique). Il faut mentionner que dans le vin, ces acides se trouvent sous forme de combinaison hétérosidique ou sous forme d'esters. Cependant, les acides phénols appartenant à la série des acides cinnamiques sont au nombre de 4 (acides caféïque, p-coumarique, sinapique, férulique). Dans le vin, ces acides se retrouvent surtout sous forme estérifiée par l'acide tartrique (Ribéreau-Gayon, 1995).

9.3.2.1 Les acides hydroxycinnamiques

À la lumière des analyses du GRP, on cherche à regarder l'évolution des concentrations de l'acide caftarique au cours du pressurage. Parmi les polyphénols étudiés, il faut souligner que dans l'ensemble l'acide caftarique domine. Sur la figure 47, on peut observer que les vins issus de l'autopressurage présentent des concentrations plus importantes en acide caftarique (entre 7,10 et 34,7 mg/L selon les échantillons qui proviennent des différents pressoirs) que les vins issus des

Serres 1 à 3. Par ailleurs, on peut remarquer que la teneur en acide caftarique du Chass 2 est plus importante que celles des échantillons provenant des autres trois pressoirs. Les concentrations en acide caftarique n'évoluent entre le début du pressurage (début de la S1 pour les échantillons : Chass 2 $1,15 \pm 0,085$ mg/L, Mailly 1, $0,82 \pm 0,011$ mg/L, Mailly 2 $1,01 \pm 0,052$ mg/L et fin de S1 pour Chass 1 $0,43 \pm 0,043$ mg/L), jusqu'à le début de la S4 pour tous les échantillons : Chass 1 ($3,46 \pm 0,067$ mg/L), Chass2 ($4,30 \pm 0,194$ mg/L), Mailly 1 ($3,14 \pm 0,054$ mg/L) et Mailly 2 ($3,14 \pm 0,024$ mg/L). A la fin du cycle de pressurage, les valeurs d'acide caftarique sont comprises entre 8,08 et 31,09 mg/L. Enfin, à la fin des cuvées, les vins deviennent plus riches en acide caftarique ce qui induit une oxydation du vin et à une formation des quinones qui sont susceptibles de produire un brunissement des vins. Les différences de concentrations (vin issue de AP) restent toutefois difficiles à comprendre.

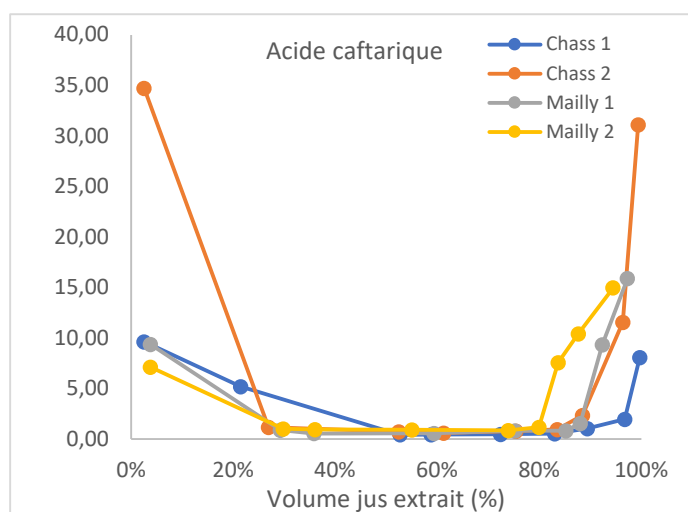


Figure 47 : Evolution de l'acide caftarique des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

Les deux autres acides hydroxycinnamiques analysés sont l'acide *trans*-couterique et l'acide *cis*-couterique. A titre exemple, les figures 48 et 49 montrent l'évolution des acides *cis*-couterique et *trans*-couterique au cours du cycle de pressurage. Ces acides sont des esters formés à partir de l'acide coumarique et de l'acide tartrique. De manière générale, les cinétiques d'évolution de l'acide *trans*-couterique et de l'acide *cis*-couterique au cours du cycle de pressurage sont quasiment similaires. A partir de la S3, la quantité d'acide *cis*-couterique est graduellement plus importante que l'acide *trans*-couterique. Cela voudrait dire que, dans la baie de raisin, la forme *cis* est plus présente que la forme *trans*. Au début du cycle de pressurage (début de la S1), les valeurs de l'acide *cis*-couterique varie entre 0,62 et 1,05 mg/L. Le saut qualitatif est enregistré à la fin de la S3 pour les échantillons Chass 1 et Chass 2 et au début de la S3 pour les échantillons Mailly 1 et Mailly 2. Entre le début de la S1 et le début de la S3, on enregistre une augmentation en acide *cis*-couterique de 66% et 63% respectivement pour Chass 1 et Chass 2 ; alors que pour les échantillons Mailly 1 et Mailly 2, on enregistre une augmentation de 53% et 47% (Figure 48). En ce qui concerne l'acide *trans*-couterique, les valeurs du début de la S1 sont comprises entre 0,39 et 1,72 mg/L. Comme pour l'acide *cis*-coumarique, une augmentation de la concentration est remarquée à la fin de la S3 pour les échantillons de Chass 1 ($0,79 \pm 0,017$ mg/L) et de Chass 2 ($0,90 \pm 0,077$) et au début de la S3 pour les échantillons de Mailly 1 ($1,22 \pm 0,016$ mg/L) et Mailly

2 ($1,61 \pm 0,099$ mg/L). A la fin de la S4, les valeurs sont comprises entre 1,34 et 4,47 mg/L (Figure 49).

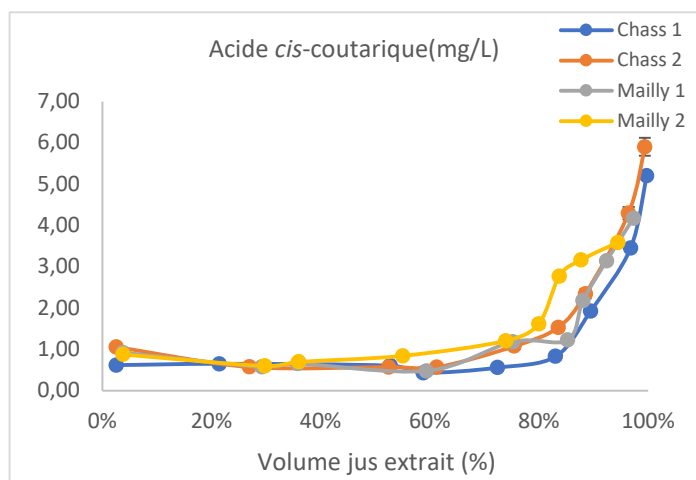


Figure 48 : Evolution de l'acide cis-coutarique des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

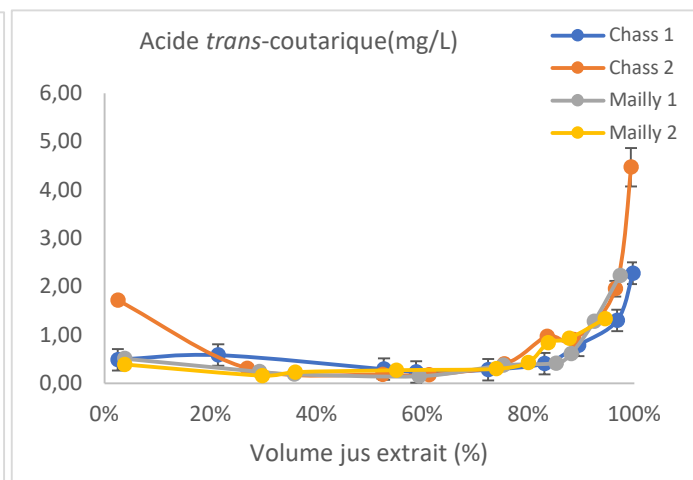


Figure 49 : Evolution de l'acide trans-coutarique des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

L'acide fertarique est un autre acide hydroxycinnamique du vin que nous avons analysé. Comme le montre la figure 50, les valeurs en acide fertarique sont comprises entre 2,68 et 3,83 mg/L. Les valeurs en acide fertarique commencent à augmenter à partir du début de la S3 pour toutes les séries d'échantillons. Si on fait une comparaison entre les valeurs du début du pressurage (début S1) et les valeurs en fin de cuvée (début S3), on remarque une augmentation de 20%, 36%, 28% et 27% respectivement pour les vins de Chass 1, Chass 2, Mailly 1 et Mailly 2. En effet, à la fin du cycle de pressurage, les valeurs en acide fertarique deviennent trois fois plus importantes qu'au début du cycle.

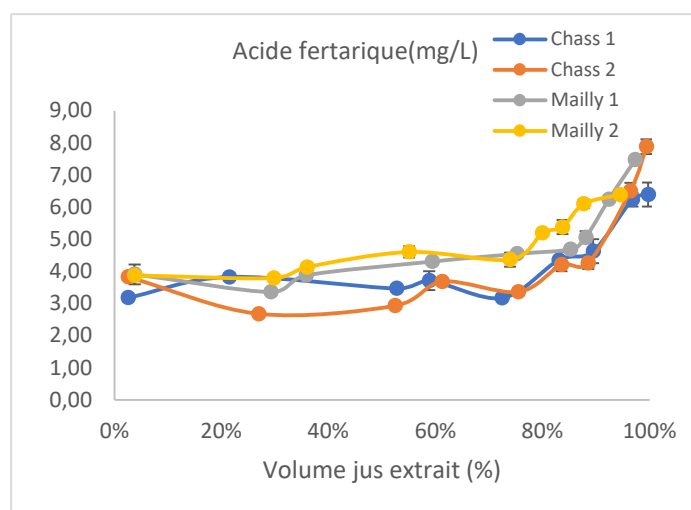


Figure 50 : Evolution de l'acide fertarique dans les vins issus du fractionnement au pressurage (échantillons sulfités)

9.3.2.2 Acide benzoïque

L'acide protocatéchique est le seul acide benzoïque analysé dans notre étude. Sur le graphique 51, nous pouvons observer l'évolution de cet acide dans les vins issus du fractionnement au pressurage. On peut remarquer que les valeurs au début de la S1 sont fort basses et varient peu d'un pressoir à l'autre ; elles sont comprises dans la gamme de 0,04 à 0,13 mg/L. Pour le pressoir Mailly 2, au niveau des échantillons prélevés en début de la S1 et en début de la S3, nous avons des écart-types qui sont plus élevés. Cela peut être dû à une mauvaise intégration des valeurs. Le saut-quantitatif de cet acide se produit très vite, au niveau début la S3 pour les échantillons du Chass 1 ($0,18 \pm 0,010$ mg/L), en fin de S1 pour les échantillons Chass 1 ($0,13 \pm 0,014$ mg/L) et en début de la S1 pour les deux pressoirs Mailly (Mailly 1 : $0,1 \pm 0,004$ mg/L ; Mailly 2 : $0,13 \pm 0,027$ mg/L). A la fin du cycle de pressurage, on enregistre des valeurs comprises entre 0,28 et 0,37 mg/L.

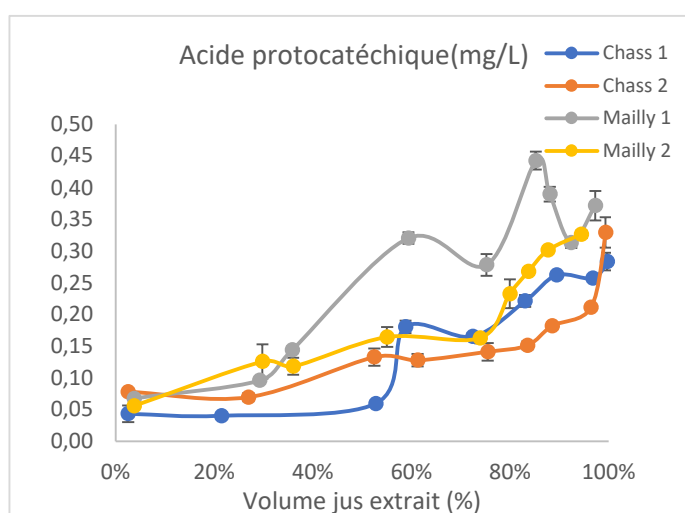


Figure 51 : Evolution de l'acide protocatechique des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

9.3.2.3 Les flavanols/ flavan-3-ol

Les quantités totales de ces deux monomères pour les cépages blancs sont inférieures à 30 mg/L. Pour les vins rouges, les teneurs varient de 49,9 mg/L à 323,8 mg/L (Ribeiro M.T et al., 2006) On rappelle que les vins de bases qu'on a analysés proviennent d'un cépage rouge dont le jus a subi un fractionnement au pressurage. Ce fractionnement a permis de produire des vins avec des teneurs en polyphénols excessivement variables. Sur les figures 52 et 53, nous pouvons observer l'évolution de ces deux monomères au cours du cycle de pressurage. Pour la catéchine, les valeurs au début de la S1 sont comprises entre 0,01 mg/L et 0,04 mg/L. A la fin du cycle de pressurage les valeurs augmentent de 86%, 96 %, 94 % et 89% dans les vins Chass 1 ; Chass 2, Mailly 1, Mailly 2. Le saut qualitatif est enregistré en fin de S3 pour les échantillons Chass 1 ($0,08 \pm 0,000$ mg/L) et Chass 2 ($0,06 \pm 0,006$ mg/L) et en début de la S4 pour les autres deux échantillons Mailly 1 ($0,14 \pm 0,007$ mg/L) et Mailly 2 ($0,15 \pm 0,015$ mg/L). En ce qui concerne l'épicatéchine, les valeurs au début de la S1 sont comprises entre 0,01 et 0,02 mg/L, qui voit une augmentation de 83% au

début de la S4. Les cinétiques d'évolution de l'épicatéchine au cours du cycle de pressurage ressemblent à celles de la catéchine.

De manière générale, on peut observer que même en fin du cycle de pressurage les valeurs en catéchine et épicatechine restent très faibles. Cela peut s'expliquer par une oxydation presque totale de ces monomères, qui ont subi dans un second temps une polymérisation. Cette hypothèse peut être confirmée par les études de Simpson (1982), qui explique que le phénomène de brunissement est en forte corrélation avec la teneur en flavan-3-ol. De plus, comme on l'a vu dans l'étude de Angeles et al. (2006), la catéchine dans les vins blancs peut subir une oxydation totale à partir de 12 mois de vieillissement en bouteille. Dans notre cas, les échantillons ont subi un vieillissement de 5 mois, mais il faut mentionner que ces réactions d'oxydation dépendent aussi d'autres facteurs, comme la température de stockage des vins et la lumière.

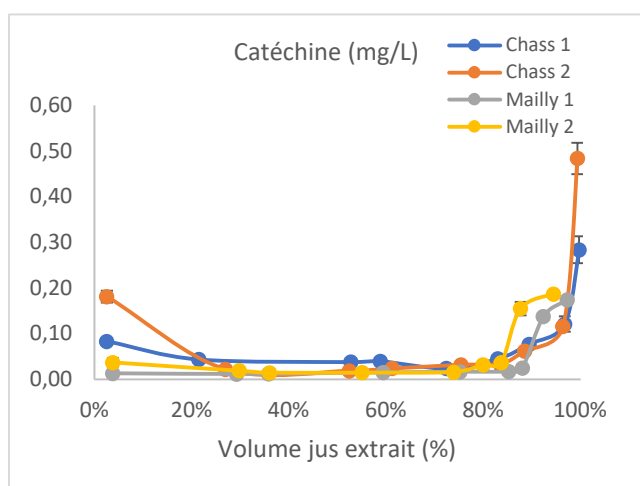


Figure 52 : Evolution de la catéchine des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

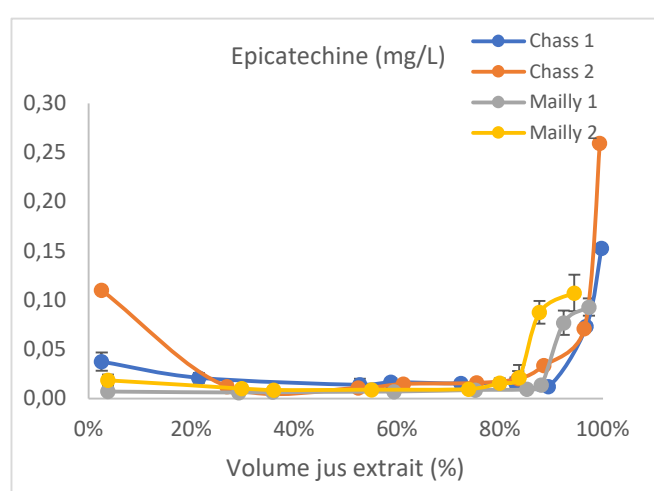


Figure 53 : Evolution de l'épicatéchine des vins issus du fractionnement au pressurage, (échantillons sulfités)

Pour conclure, les polyphénols moins abondants dans les vins analysés sont les flavan-3-ol, parmi lesquels les catéchines et l'épicatéchine. La teneur en catéchine, en fin de cycle de pressurage, sont comprises entre 0,17 et 0,48 mg/L. En ce qui concerne l'épicatéchine, les valeurs de la fin du cycle de pressurage varient de 0,09 à 0,26 mg/L.

Sur l'ensemble des résultats, on peut observer qu'avec l'avancement du pressurage, les concentrations en polyphénols examinées augmentent, sauf pour le GRP qui est l'un des polyphénols le plus sujet de l'oxydation.

9.3.2.4 Les flavonoïdes/ anthocyanes

Sur le tableau 6, nous pouvons observer l'évolution de la péonidine et de la malvidine dans les vins qui ont subi 5 mois de vieillissement. En général, dans les cépages rouges on peut identifier 5 types d'anthocyanes qui se trouve sous forme glucosylée : la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la péonidine et la pétunidine. La péonidine est un pigment de couleur bleu-violet alors

que la malvidine est responsable de la couleur rouge des raisins. Cependant, la malvidine représente 70-90% des anthocyanes du raisin rouge.

Comme le montre le tableau 6, les vins issus de l'autopressurage présentent des concentrations plus importantes en anthocyanes que les vins issus de la S1 et S2. Cela peut être dû à une macération pelliculaire qui est réalisée de la transportation du raisin. On peut observer qu'à partir du début de la S2 les vins présentent déjà des faibles concentrations en malvidine, qui varient de 0,25 à 0,35 mg/L. Par ailleurs, les concentrations en péonidine sont remarquables qu'en début de la S3, qui représente des valeurs comprises entre 0,024 et 0,029 mg/L. Ces résultats sont cohérents avec la littérature qui explique que la malvidine est les anthocyanes majoritaires du raisin et du vin. À la fin du cycle de pressurage, les valeurs en malvidine et péonidine deviennent plus élevées, qui pourront ensuite être responsables d'une oxydation des vins (Torskangerpoll et al., 2005).

En présence d'oxygène, les anthocyanes se dégradent et forment des polymères, qui avec le temps, devient plus volumineux et tendent à précipiter. De plus, les vins provenant du moût issu des tailles présentent un pH plus élevé, qui est responsable d'une dégradation plus accélérée des anthocyanes. L'augmentation du pH a pour l'effet l'ouverture de l'anneau C par une attaque nucléophile donnant la forme héli-acétal dont la réactivité est supérieure à celle de flavylum. Plus le pH est acide, plus les anthocyanes montrent une stabilité vis-à-vis de l'oxydation (Torskangerpoll et al., 2005). Également, comme on l'a vu dans le chapitre 4.2, l'oxydation chimique des anthocyanes induit la formation des quinones qui peut être responsable d'un brunissement oxydatif.

Tableau 6 : Evolution de la péonidine et de la malvidine issue fractionnement au pressurage

	Chass 1					Chass 2						
	Pn (mg/L)			Mv (mg/L)		Pn (mg/L)			Mv (mg/L)			
AP	0,039	±	0,001	0,069	±	0,002	0,034	±	0,001	0,069	±	0,001
S1	<i>tr</i>			<i>Tr</i>		<i>tr</i>			<i>tr</i>			
	<i>tr</i>			<i>Tr</i>		<i>tr</i>			<i>tr</i>			
S2	<i>tr</i>			0,028	±	0,001	<i>tr</i>			0,035	±	0,001
	<i>tr</i>			0,026	±	0,001	<i>tr</i>			0,038	±	0,001
S3	0,028	±	0,001	0,056	±	0,001	0,029	±	0,001	0,054	±	0,001
	0,035	±	0,001	0,063	±	0,002	0,032	±	0,000	0,058	±	0,002
S4	0,072	±	0,002	0,092	±	0,002	0,044	±	0,002	0,086	±	0,002
	0,117	±	0,006	0,227	±	0,007	0,064	±	0,000	0,096	±	0,005
	Mailly 1					Mailly 2						
	Pn (mg/L)			Mv (mg/L)		Pn (mg/L)			Mv (mg/L)			
AP	0,025	±	0,001	0,046	±	0,001	0,028	±	0,001	0,052	±	0,001
S1	<i>tr</i>			<i>tr</i>		<i>tr</i>			<i>tr</i>			
	<i>tr</i>			<i>tr</i>		<i>tr</i>			<i>tr</i>			
S2	<i>tr</i>			0,035	±	0,001	<i>tr</i>			0,025	±	0,001
	<i>tr</i>			0,038	±	0,001	<i>tr</i>			0,028	±	0,001
S3	0,029	±	0,001	0,054	±	0,001	0,024	±	0,001	0,038	±	0,001
	0,032	±	0,000	0,058	±	0,002	0,028	±	0,001	0,043	±	0,001
S4	0,044	±	0,002	0,086	±	0,002	0,032	±	0,001	0,056	±	0,002
	0,064	±	0,000	0,096	±	0,005	0,037	±	0,001	0,076	±	0,002

Pn- péonidine, Mv- malvidine

9.3.3 Corrélations de Pearson entre les polyphénols et les paramètres chromatiques des vins

Afin de mieux comprendre la concordance entre le phénomène d'oxydation et la couleur des vins, nous avons réalisé un test de corrélations de Pearson entre les concentrations des divers polyphénols analysés par LC-MS et les paramètres chromatiques des vins provenant des moûts fractionnés lors du pressurage (Tableau 7). De plus, ce test nous permettra de comprendre la corrélation entre les différents polyphénols retrouvés dans les vins de cette étude. Sur le tableau 6, on peut observer que l'acide caftarique présente des fortes corrélations avec l'acide *trans*-coutarique ($r = 0,787$, $p < 0,001$), la catéchine ($r = 0,786$, $p < 0,001$) et l'épicatéchine ($r = 0,809$, $p < 0,001$). Par ailleurs, l'acide caftarique ne présente pas des corrélations significatives avec les paramètres de la couleur. L'autre acide hydroxycinnamique qui présente des fortes corrélations avec les autres polyphénols étudiés est l'acide *cis*-coutarique. Il est corrélé de façon positive avec l'acide *trans*-coutarique ($r = 0,881$, $p < 0,001$), l'acide fertarique ($r = 0,926$, $p < 0,001$) et les deux monomères identifiés : la catéchine ($r = 0,834$, $p < 0,001$) et l'épicatéchine ($r = 0,838$, $p < 0,001$). En outre, les deux monomères étudiés, la catéchine et l'épicatéchine sont deux polyphénols qui présentent une corrélation hautement significative ($r = 0,993$, $p < 0,001$).

Cependant, l'acide *cis*-coutarique présente des fortes corrélations négatives avec les paramètres L^* ($r = -0,816$, $p < 0,001$) et h_{ab} ($r = -0,816$, $p < 0,001$). En plus des corrélations avec l'acide caftarique et l'acide *cis*-coutarique, la forme *trans* de l'acide coutarique est corrélée d'une manière positive avec l'acide fertarique ($r = 0,792$, $p < 0,001$). Également, on note un coefficient de corrélation avec la catéchine et l'épicatéchine ($r = 0,949$, $p < 0,001$).

En ce qui concerne les propriétés antioxydantes, seules deux corrélations négatives ont été identifiées avec Ec20, il s'agit de l'acide *cis*-coutarique ($r = -0,816$, $p < 0,001$) et de l'acide fertarique ($r = -0,832$, $p < 0,001$). Globalement, tous les acides présentent une corrélation plus ou moins significatives entre eux, à l'exception du GRP et de l'acide protocatéchine.

Dans le cadre de ces essais, nous avons observé aussi que certains paramètres de la couleur montrent des corrélations positives avec les polyphénols étudiés. Par exemple la luminosité L^* est en corrélation négative avec l'acide *cis*-coutarique et l'acide fertarique. Cela traduit le fait que plus le vin gagne en intensité colorante, plus ces deux acides augmentent en concentration. Comme on l'a vu déjà dans le paragraphe 9.2.3, la luminosité des vins après la fermentation diminue en même temps que les paramètres a^* , C^*_{ab} et h_{ab} augmentent. Les analyses de la couleur après 5 mois de vieillissement montrent qu'il y a une forte corrélation négative entre la luminosité L^* et les trois autres paramètres analysés : a^* ($r = -0,942$, $p < 0,001$), b^* ($r = -0,880$, $p < 0,001$) et C^*_{ab} ($r = -0,891$, $p < 0,001$).

Le paramètre a^* , montre de fortes corrélations positives avec 5 polyphénols étudiés : l'acide *cis*-coutarique ($r = 0,916$, $p < 0,001$), l'acide *trans*-coutarique ($r = 0,840$, $p < 0,001$), l'acide fertarique ($r = 0,899$, $p < 0,001$), la catéchine ($r = 0,853$, $p < 0,001$) et l'épicatéchine ($r = 0,865$, $p < 0,001$). En ce qui concerne le paramètre b^* , qui traduit le niveau d'intensité de la couleur jaune du vin, on observe des corrélations significatives avec l'acide *cis*-coutarique ($r = 0,834$, $p < 0,001$) et avec l'acide fertarique ($r = 0,816$, $p < 0,001$). De même, la saturation représente des forts coefficients de corrélation avec ces deux acides (tableau 6).

L'angle de saturation h_{ab} quant à lui présente des corrélations négatives avec : l'acide *cis*-coutarique ($r = -0,896$, $p < 0,001$), l'acide *trans*-coutarique ($r = -0,831$, $p < 0,001$), l'acide fertarique ($r = -0,884$, $p < 0,001$), la catéchine ($r = -0,836$, $p < 0,001$) et l'épicatéchine ($r = -0,805$, $p < 0,001$). Encore une fois, ces résultats expliquent qu'il existe une corrélation entre le phénomène

d'oxydation et le « brunissement » des vins blancs. Comme on l'a expliqué dans le paragraphe 5.1, l'augmentation des paramètres b^* , C^*_{ab} et la diminution du paramètre h_{ab} signifient des réactions d'oxydation des vins blancs.

Tableau 7 : Coefficients de corrélation de Pearson (r) et niveau de signification (p-value) entre les quantités des polyphénols et les paramètres chromatiques des vins.

Variables	Acide.P.Cat	GRP	Acide.caf	Acide.c-c	Acide.t-c	Acide.fer	Cat	EpiCat	EC ₂₀	L*	a*	b*	C* _{ab}	h _{ab}
Acide.P.Cat	1 0													
GRP	-0,413 0,012	1 0												
Acide.caf	0,123 0,476	-0,021 0,902	1 0											
Acide.c-c	0,607 <0,0001	-0,418 0,011	0,551 0,000	1 0										
Acide.t-c	0,404 0,015	-0,197 0,250	0,787 <0,0001	0,881 <0,0001	1 0									
Acide.fer	0,728 <0,0001	-0,469 0,004	0,505 0,002	0,926 <0,0001	0,792 <0,0001	1 0								
Cat	0,373 0,025	-0,171 0,320	0,786 <0,0001	0,834 <0,0001	0,949 <0,0001	0,738 <0,0001	1 0							
EpiCat	0,367 0,028	-0,171 0,319	0,808 <0,0001	0,838 <0,0001	0,949 <0,0001	0,744 <0,0001	0,993 <0,0001	1 0						
EC ₂₀	-0,694 <0,0001	0,202 0,237	-0,504 0,002	-0,816 <0,0001	-0,665 <0,0001	-0,832 <0,0001	-0,611 <0,0001	-0,618 <0,0001	1 0					
L*	-0,651 <0,0001	0,517 0,001	-0,493 0,002	-0,927 <0,0001	-0,760 <0,0001	-0,925 <0,0001	-0,750 <0,0001	-0,752 <0,0001	0,776 <0,0001	1 0				
a*	0,566 0,000	-0,295 0,081	0,672 <0,0001	0,916 <0,0001	0,840 <0,0001	0,889 <0,0001	0,853 <0,0001	0,865 <0,0001	-0,829 <0,0001	-0,942 <0,0001	1 0			
b*	0,670 <0,0001	-0,669 <0,0001	0,143 0,406	0,834 <0,0001	0,570 0,000	0,816 <0,0001	0,534 0,001	0,530 0,001	-0,594 0,000	-0,880 <0,0001	0,701 <0,0001	1 0		
C* _{ab}	0,665 <0,0001	-0,662 <0,0001	0,165 0,336	0,845 <0,0001	0,588 0,000	0,822 <0,0001	0,557 0,000	0,553 0,000	-0,598 0,000	-0,891 <0,0001	0,719 <0,0001	0,999 <0,0001	1 0	
h _{ab}	-0,570 0,000	0,268 0,113	-0,712 <0,0001	-0,896 <0,0001	-0,831 <0,0001	-0,884 <0,0001	-0,836 <0,0001	-0,852 <0,0001	0,849 <0,0001	0,919 <0,0001	-0,990 <0,0001	-0,664 <0,0001	-0,680 <0,0001	1 0

Acide.P.Cat-acide procatechique, GRP- Grape Reaction Product, Acide.caf- acide caftarique , Acide.c-c-acide *cis*-coutarique, Acide.t-c-acide *tras*-coutarique, Acide.fer-acide fertarique, Cat-catechine, EpiCat-Epicatéchine, L*-la luminosité, a*- la composante de couleur rouge/vert, b*- composante de couleur jaune/bleu, C*_{ab} -saturation, h_{ab} – l'angle de teinte, AT-acidité totale (g(H₂SO₄)/L) .Cases vertes/rouges indiquant les fortes corrélations respectivement positives/négatives de manière significatives (|r|>0,75).

10 Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était tout d'abord de mettre en avant le rôle des polyphénols dans les réactions d'oxydation des vins blancs de base champenois. L'intérêt principal était de visualiser comment le fractionnement au pressurage influence l'oxydation des vins blancs issus de raisins de Pinot noir. Deuxièmement, cette étude a permis d'évaluer à la fois l'évolution de la couleur du vin au cours du fractionnement au pressurage, qui est un paramètre clef de l'oxydation, ainsi que les sauts qualitatifs des différents paramètres œnologiques du vin. En ligne de mire de ce travail, il y a donc cette question de maîtrise du phénomène d'oxydation des vins de base de Champagne, qui est une boisson synonyme de luxe et de richesse célébration d'événements importants pour une société (une nation parfois) ou différents groupes de personnes (entreprises, famille, amis, couple, équipe...etc).

Dans un premier temps, à l'aide des analyses par HPLC-MS réalisées à l'ISVV de Bordeaux (Dr. Michaël Jourdes), nous avons pu quantifier les principaux polyphénols responsables de l'oxydation du vin. De plus, l'analyse de la colorimétrie a permis d'analyser différents paramètres de la couleur des moûts et des vins qui proviennent des différentes fractions de pressurage. Ces résultats ont montré que l'intensification de la couleur jaune/rouge/brune des moûts et des vins blancs est due principalement à des réactions chimiques d'oxydation mettant en jeu des composés phénoliques, notamment des dérivés de flavan-3-ol. Également, l'analyse des anthocyanes nous a permis de quantifier la malvidine et la péonidine dans le vin. Les résultats obtenus ont permis de confirmer que les vins de tailles présentent des concentrations plus importantes en anthocyanes que les vins de cuvée.

Pour aller plus loin dans l'étude, une analyse des propriétés antioxydantes par la méthode au DPPH, en collaboration avec l'IUVV de Dijon, a permis de comparer les propriétés antioxydantes des vins de cuvée et des vins de taille, avec un suivi très fin tout au long du cycle de pressurage de fait. Sans surprise, les résultats ont montré que les tailles présentent plus des polyphénols, qui sont susceptibles d'avoir une propriété antioxydante.

Quoique fort mineures pour les vins blancs, ces propriétés antioxydantes des polyphénols du vin peuvent jouer un rôle sur la santé humaine, car ils protègent contre les effets nocifs des radicaux libres. Toutefois, considérés en relation avec le profil sensoriel des vins blancs et leur évolution au cours du vieillissement, les polyphénols des vins de base champenois sont des molécules qui s'oxydent très vite par la présence de métaux comme le fer ou le cuivre. Il résulte de ces réactions une rapide évolution négative des vins de taille issus des jus de fin de pressurage.

Dans un deuxième temps, il a été possible de faire une corrélation entre l'évolution des différents paramètres œnologiques des moûts et des vins au cours du fractionnement au pressurage par le test de corrélations de Pearson. Ces résultats ont montré que les vins de taille présentent à la fois des acidités plus faibles et un fort potentiel à s'oxyder. De plus, ce test a permis de mettre en évidence les étroites corrélations entre les différentes molécules de polyphénols et les paramètres de la couleur qui peuvent traduire un brunissement oxydatif. Ce test a montré qu'il existe une corrélation entre l'évolution des paramètres chromatiques et certains polyphénols seulement.

Au regard des analyses des moûts et des vins, on peut conclure que pour le paramètre de la couleur, le saut qualitatif est enregistré majoritairement en début ou à la fin de la serre 3, ce qui correspond à la fin de la cuvée. En ce qui concerne les polyphénols, le changement de la qualité est enregistré majoritairement à la fin de la S3 et en début de la S4. Cela peut s'expliquer par le fait que

l'extraction de moûts dépend des plusieurs paramètres (maturité des raisins, taille de pressoir, type de pressoir, qualité de la vendange), lesquels variaient d'un suivi de pressurage à l'autre (y compris dans un même centre de pressurage où les pressoirs sont identiques).

En perspective, il serait judicieux de réaliser les mêmes analyses du vin dans six mois, voire douze mois pour savoir si la couleur des échantillons s'intensifie et le brunissement devient plus important. Un point faible de cette étude a été l'absence de dégustations, en raison d'une vendange quantitativement fort réduite en 2021 (les événements météorologiques défavorables se sont cumulés). Il serait pertinent de réaliser la même étude avec des dégustations, comme initialement planifié. Cette approche sensorielle permettrait de quantifier et de différencier les arômes d'oxydation des différents vins. De plus, il serait important d'étudier tous les vins issus de chaque palier de pression au cours du cycle de pressurage. Ceci apporterait à l'évidence une compréhension plus fine de l'évolution de tous les paramètres sur l'ensemble du cycle.

Aussi, le développement d'un outil de vieillissement accélérer du vin, permettra de gagner du temps sur l'analyse de l'évolution du vin, en simulant le vieillissement de vin à différents stades d'élevage. Il sera alors possible de valider l'impact des composés marqueurs sur la stabilité oxydative des vins blancs de Champagne.

Enfin, cette étude fut conduite avec des jus puis des vins de Pinot noir. Une approche avec des jus et des vins de Chardonnay serait aussi nécessaire.

Références bibliographie

1. Artero A, Artero A, Tarín JJ, Cano A (2015), The impact of moderate wine consumption on health. *Maturitas* 80:3-13
2. Angeles F., Recamales ., Ana Sayago., M. Lourdes Gonzalez-Miret., Dolores Hernanz . (2006), The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine. *Food Research International* 39 220–229
3. Arapitsas, P.; Guella, G.; Mattivi, F. (2018), The Impact of SO₂ on Wine Flavanols and Indoles in Relation to Wine Style and Age. *Scientific Reports*, 8 (1), 858. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19185-5>.
4. Bellia S., Douguedroit A., Seguin B (2007), Impact du réchauffement climatique sur les étapes phénologiques du développement du Grenache et de la Syrah dans les côtes du Rhône et les côtes de Provence (1976-2000). Actes du colloque « Réchauffement climatique, quels impacts probables pour les vignobles ? » Dijon-Beaune, 28-30 mars 2007
5. Bessière.A., Dufourcq, T., Roland, A., Dagan L., Favarel JL., Schneider R. (2014), Effet de la protection de l'oxydation des rebêchages au pressurage sur la teneur en thiols variétaux des vins de colombar, *Revue Française des Œnologues*, Mars/Avril 2014, 263, p 13
6. Beníteza,P.; Castroa R., Sanchez Pazob, J.A.,Carmelo G. Barroso (2002), Influence of metallic content of fino sherry wine on its susceptibility to brownin
7. Becker-Tonnellier A, Collas S, Descotes A. (2020), Pole Techniques & Environnement du Comité Champagne, De la tâche des mouts à la couleur des vins. *Vigneron Champenois*
8. Bosco G.L.,(2010), The development of LC-MS. The marriage of the bird and the fish. *Trends Anal. Chem.*, 29 (38), 781-794.
9. Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F. & Kunkee, R. E. (1996), The role of sulfur dioxide in wine. New York: Chapman & Hall 13-14
10. Blanck G., Valade M., (1989), Vinification comparée des différentes fractions, *Vigneron Champenois*, p 275
11. Carmona M.J., Chaib J., Martínez-Zapater J.M. and Thomas M.R., (2008), A molecular genetic perspective of reproductive development in grapevine. *Journal of Experimental Botany*, 59(10), 2579-2596
12. Carmona-Jiménez, Y.; García-Moreno, M.V.; Igartuburu, J.M.; Garcia Barroso, C. (2014), Simplification of the DPPH assay for estimating the antioxidant activity of wine and wine by-products. *Food Chem.* 165, 198–204. [CrossRef] [PubMed]
13. Cheynier, V. & Rigaud, J. (1986), HPLC separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault. *Am J Enol Vitic* 37, 248-252
14. Cheynier, V.F., van Hulst M.W.J., (1988), Oxidation of trans-caftaric acid and 2-S-glutathionylcaftaric acid in model solutions. *J. Agric. Food Chem.*, 36:10–15
15. Cheynier, V., Rigaud, J., Souquet, J. M., Barille' re, J. M., & Moutounet, M. (1989), Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 40, 36–42.
16. Coombe, B.G. (1987), Influence of Temperature on Composition and Quality of Grapes. *Acta Horticulturæ*, 206, 23-35
17. Dass, Chhabil (2007), "Techniques de séparation avec trait d'union". *Fondamentaux de la spectrométrie de masse contemporaine*. John Wiley & Sons, Inc. p. 151-194. doi : 10.1002/9780470118498.ch5 . ISBN 9780470118498.
18. Danilewicz, J.C. (2003), Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper. *Am. J. Enol. Vitic.* 54:73-85.

19. Danilewicz, J. C. (2007), Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: Central role of iron and copper. *Am J Enol Vitic* 58, 53-60.
20. Danilewicz, J. C. & Wallbridge, P. J. (2010), Further studies on the mechanism of interaction of polyphenols, oxygen, and sulfite in wine. *Am J Enol Vitic* 61, 166-175.
21. Diakou, P., Carde, JP. (2001), In situ fixation of grape berries. *Protoplasma* 218, 225–235.
22. Dubourdieu, D., Ollivier, C. & Boidron, J. N. (1986), Incidence des opérations préfermentaires sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins blancs secs. *Conn Vigne Vin* 20, 53-76.
23. Duteurtre, B. (2016), *Le Champagne : De la tradition à la science*. Éditions Lavoisier, Tec & Doc, p 392.
24. Du Toit, W. J., Marais, J., Pretorius, I. S., & Du Toit, M. (2006), Oxygen in must and wine: A review. *South African Journal of Enology and Viticulture*, 27, 76–94.
25. Escudero, A., Cacho, J. & Ferreira, V. (2000), Isolation and identification of odorants generated in wine during its oxidation: A gas chromatography-olfactometric study. *Eur Food Res Tech* 211, 105-110.
26. Es-Safi, N., Guerneve, C. L., Fulcrand, H., Cheynier, V., & Moutounet, M. (2000), Xanthylum salts formation involved in wine colour changes. *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 63–74
27. Fenton, H.J.H. (1894), Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65, 899-910. <http://dx.doi.org/10.1039/ct8946500899>
28. Galet, P. (2000), *Dictionnaire encyclopédique des cépages et de leurs synonymes*. Editions Libre et Solitaire. Hachette, p 1284
29. Giada. R M des Lourdes (2013), *Food Phenolic Compounds: Main Classes, Sources and Their Antioxidant Power*
30. Gunata, Z. Y., Sapis, J. C., & Moutounet, M. (1987), Substrates and carboxylic acid inhibitors of grape polyphenoloxidases. *Phytochemistry*, 26, 1573–1575.
31. Hardy, G (1990), Le pressurage : élément primordial de la qualité des vins de base en méthode champenoise. *Revue des OEnologue*, 55, 17-25
32. Huglin.P, Schneider. C (2ème édition), (1998), *Biologie et écologie de la vigne* p 370
33. Kennedy, T., Naeem, S., Howe, K. et al. (2002). Biodiversity as a barrier to ecological invasion. *Nature* 417, 636–638. <https://doi.org/10.1038/nature00776>
34. Lindsay, R.C. (1996), Food additives. In *Food Chemistry*. 3d ed. O.R. Fennema (Ed.), p. 780. Marcel Dekker, New York. 199-206.
35. Li, H., Guo, A., & Wang, H. (2008), Mechanisms of oxidative browning of wine. *Food Chemistry*, 108, 1–13.
36. Martinez, M. V., & Whitaker, J. R. (1995), The biochemistry and control of enzymatic browning. *Trends in Food Sciences and Technology*, 6, 195–200.
37. Miura, Y.H., I. Tomita, T. Watanabe, T. Hirayama, and S. Fukui. (1998), Active oxygen generation by flavonoids. *Biol. Pharm. Bull.* 21:93-96.
38. Morris, J.R., Cawthon, D.L., and Fleming. J.W (1980), Effects of high rates of potassium fertilization on raw product quality and changes in pH and acidity during storage of Concord grape juice. *American Journal of Enology and Viticulture* 31, 323-328
39. Moutounet M., Mazauric J.P.- (2001), L'oxygène dissous dans les vins. *Revue française d'œnologie* n° 186, 12-15.
40. Morrot , G.; Brochet, F.; Dubourdieu, D. (2001), The color of odors. *Brain Lang.* 79, 309–320.
41. Mpelasoka, B. S., Schachtman, D. P., Treeby, M. T., and Thomas, M. R. (2003), A review of potassium nutrition in grapevines with special emphasis on berry accumulation. *Aust. J. Grape Wine Res.* 9, 154–168.
42. Nikolantonaki. M, (2010), These pour le Doctorat de l'Université de Bordeaux 2, Incidence de l'oxydation des composés phénoliques sur la composante aromatique des vins blancs, p 46-47, 86

43. Oliveira, C. M.; Ferreira, A. C. S.; De Freitas, V.; Silva, A. M. S. (2011) Oxidation Mechanisms Occurring in Wines. *Food Research International*, 44 (5), 1115–1126. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.03.050>.
44. Oszmianski, J., Cheynier, V., & Moutounet, M. (1996), Iron-catalysed oxidation of (+)-catechin in model system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1712–1715
45. Park S.K, Boulton RB., Noble A.C., (2000), Automated HPLC analysis of glutathione and thiol-containing compounds in grappe juice and wine using pre-column derivatization with fluorescence detection, *Food Chemistry*, 68, 475-480
46. Pertou N., Valade M., (1992), Le fractionnement des moûts, *Vigneron Champenois*
47. Popovici, C.; Saykova, I. Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de Génie Industriel* (2009), 4, 25–39
48. Prior, R.L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *J. Agric. Food Chem.* (2005), 53, 4290–4302. [CrossRef] [PubMed]
49. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Dubourdieu, D. & Maujean, A. (1998, 2004), *Traité d'œnologie. Vol.2. Chimie du vin Stabilisation et traitements.* Dunod Paris.
50. Romanet R, Coelho C, Liu Y, Bahut F, Ballester J, Nikolantonaki M, Gougeon R (2019), The Antioxidant Potential of White Wines Relies on the Chemistry of Sulfur-Containing Compounds: An Optimized DPPH Assay
51. Romanet R (2019), These de doctorat de l'établissement universitaire Bourgogne-France-Compte, Contribution à l'étude moléculaire de la stabilité oxydative des vins blancs de Bourgogn, p 25-26, 52
52. Robards, K., Prenzler, P. D., Tucker, G., Swatsitang, P., & Glover, W. (1999), Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chemistry*, 66(4), 401–436.
53. Popovici, C.; Saykova, I. Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH. *Revue de Génie Industriel* (2009), 4, 25–39
54. Rossi, J.A. & Singleton, V.L. (1966), Contribution of grape phenols to oxygen absorption and browning of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 17, 231–239
55. Ribeiro M.T. de Lima, Kelly M.T, Cabanis M.R, Blaise A (2006), *Theneurs en acides phénols, catéchine et épicatechine pour les vins de différentes variétés et millésimes du Portugal continental et Îles des Açores*
56. Torskangerpoll K. & Andersen Ø.M., (2005), Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. *Food Chem.*, 89, 427-440.
57. Saayman, M.; Viljoen-Bloom, M. The biochemistry of malic acid metabolism by wine yeasts - A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* (2006), 27, 113-122.
58. Salgues, M., Cheynier, V., Gunata, Z., & Wylde, R. (1986). Oxidation of grape juice 2-S-glutathionylcaffeoyltartaric acid by *Botrytis cinerea* laccase and characterization of a new substance: 2,5-di-S-glutathionylcaffeoyltartaric acid. *Journal of Food Science*, 51, 1191–1194
59. Sánchez-Ferrer A, Rodríguez-López JN, García-Cánovas F, García-Carmona F. (1995), Tyrosinase: a comprehensive review of its mechanism. *Biochim Biophys Acta.* Feb 22;1247(1):1-11. doi: 10.1016/0167-4838(94)00204-t. PMID: 7873577.
60. Schneider, V. (1998), Must Hyperoxidation: A Review. *Am J Enol Vitic* 49, 65-73
61. Simpson, R. F. (1982), Factors affecting oxidative browning of white wine. *Vitis*, 21(3), 233–239.
62. Singleton, V. L., Timberlake, C. F., & Lea, A. G. H. (1978), The phenolic cinnamates of white grapes and wines. *Journal of Sciences and Food Agriculture*, 29, 403–410.
63. Singleton, V.L. (1987), Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: Observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.* 38:69-77.
64. Singleton, V.L. (1989), Browning and oxidation of must and wines. In *Proceedings 4th Annual Midwest Regional Grape and Wine Conference*. D.V. Peterson et al. (Eds.), pp. 87-93. State Fruit Experiment Station, Southwest Missouri State University, Mountain Grove

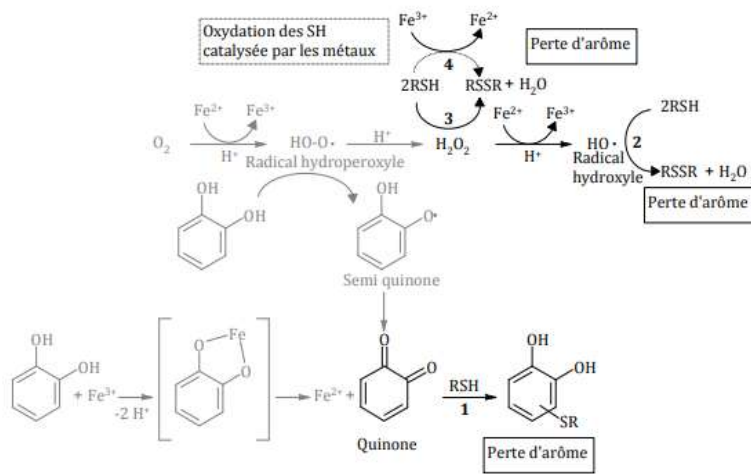
65. Skouroumounis, G.K.; Kwiatkowski, M.J.; Francis, I.L.; Dambergs, B.G.; Oakey, H.; Capone, D.L.; Kleinig, A.; Cozzolino, D.; Duncan, B.; Sefton, M.A. et Waters, E.J. **(2005)**, The effect of ascorbic acid, closure type and storage conditions on the composition, colour, and flavour properties of a Riesling and wooded Chardonnay wine during five years' storage. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 2005, p. 369-377.
66. Valade M., Blanck **(1988)**, et les Services Techniques du CIVC, Le vigneron Champenois
67. Vrigneau C, Salmon T, Soufyani Y, Robillard B, Bécard B, Liu P.H, Heredia F.G, Trosset. J.Y, Marchal R, **(2018)**, Impact of press fractioning on Pinot noir and Pinot meunier grape juice and wine composition and colour 2018 (Poster)
68. Waterhouse, A. L.; Laurie, V. F. **(2006)**, Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.*, 57 (3), 306–313
69. Zafrilla, P., Morillas, J., Mulero, J., Cayuelas, J. M., Martinez-Cacha, A., Pardo, F., et al. **(2003)**, Changes during storage in conventional and ecological wine: phenolic content and antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4694–4700

Sitographie

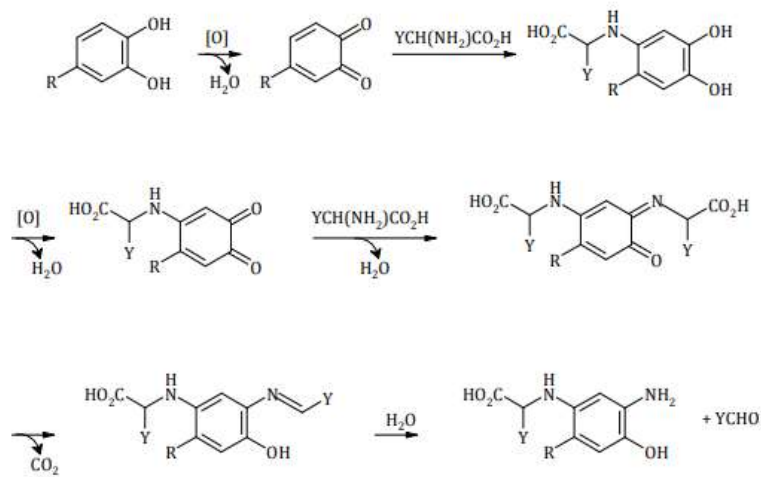
LS-MS-What is LC-MS, LS-MS Analysis and LS-MS/MS, publié le 17/05/2021, mise à jour le 09/05/2022, consulté le 10/05/2022 www.technologynetworks.com,

Annexes :

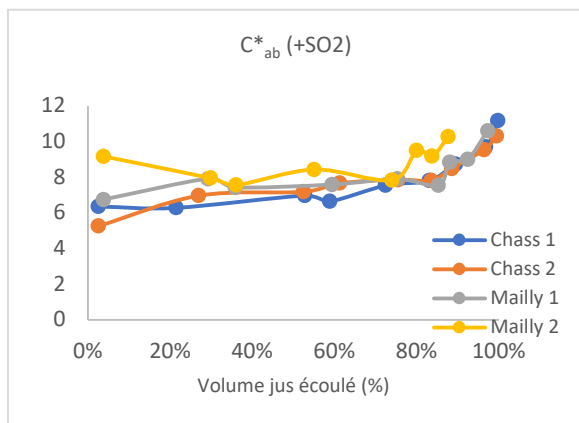
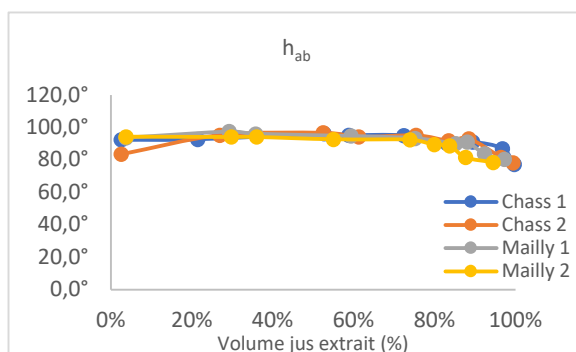
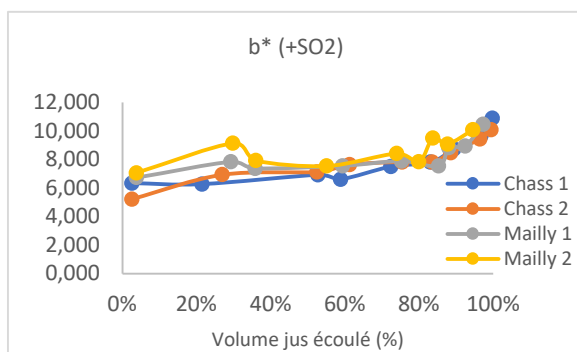
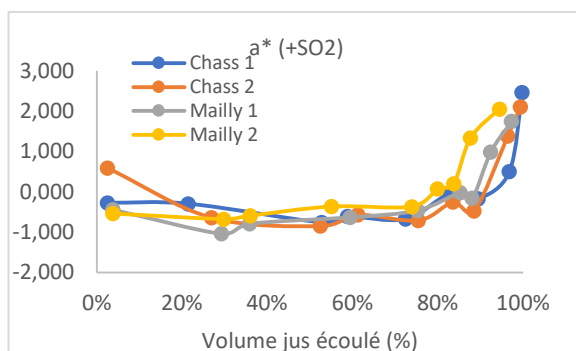
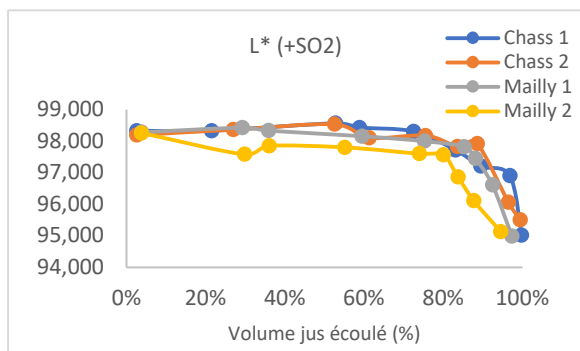
Annexe 1 : Voie hypothétique de la dégradation des thiols volatils (RSH) dans les conditions du vin



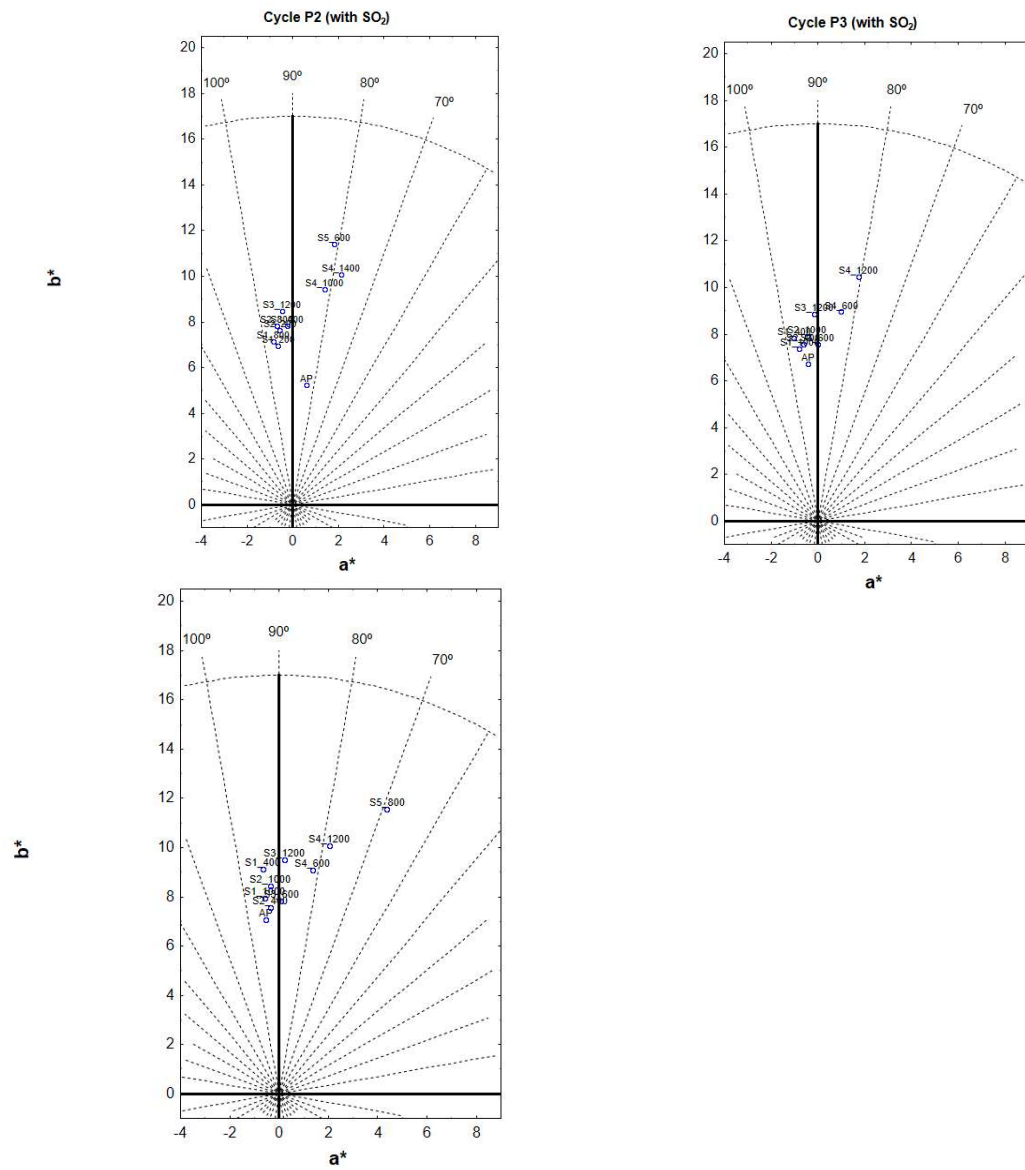
Annexe 2 : Schéma de la dégradation des acides aminés induites



Annexe 3 : Evolution des paramètres chromatiques : L^* , a^* , b^* , C^*_{ab} , h_{ab} au cours du cycle de pressurage des vins 5 mois après FA



Annexe 4 : La distribution des vins du Pressoir (P2 Chass2, P3-Mailly 1, P4- Mailly 3) au cours du pressurage dans le plan a^*b^*



Annexe 5 : Mesure d'absorbance pour volume de vin (μL) ajouté au DPPH (exemple du pressoir Chassenay 1)

Absorbance pour le Volume de vin (μL) ajouté au DPPH				
Vol (μL)	20	40	60	80
3%	0,678	0,626	0,575	0,518
	0,677	0,624	0,576	0,52
21%	0,682	0,639	0,598	0,558
	0,683	0,636	0,599	0,56
53%	0,679	0,632	0,589	0,543
	0,682	0,632	0,588	0,544
59%	0,675	0,625	0,579	0,531
	0,675	0,624	0,577	0,531
72%	0,676	0,627	0,58	0,534
	0,677	0,617	0,579	0,534
83%	0,668	0,613	0,559	0,511
	0,663	0,6	0,559	0,511
89%	0,665	0,603	0,547	0,494
	0,664	0,603	0,545	0,492
97%	0,642	0,563	0,491	0,427
	0,635	0,562	0,489	0,425